

Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de ácido fosfórico

CSN



Colección
Informes Técnicos
29.2011

Estudio y evaluación del impacto
radiológico producido por las
actividades de diversas
industrias no nucleares del sur
de España

Industrias de ácido fosfórico

Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de ácido fosfórico

Autores: Universidad de Sevilla
(Física Nuclear Aplicada)

Rafael García-Tenorio
(codirector)

Guillermo Manjón

José María Abril

Santiago Hurtado

José Luis Más

María Villa

Juan Mantero

Universidad de Huelva
Física de las Radiaciones y
Medio Ambiente

Juan Pedro Bolívar
(codirector)

Federico Vaca

Enrique Gutiérrez San Miguel

Juan Luis Aguado

José Luis Más

Juan Pedro Pérez

Manuel Gázquez

Consejo de Seguridad Nuclear
José Luis Martín Matarranz (supervisión)

Colección
Informes Técnicos
29.2011



Colección Informes Técnicos
Referencia INT-04-25

© Copyright 2011, Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
Pedro Justo Dorado Dellmans, 11
28040 - Madrid-España
www.csn.es
peticiones@csn.es

Maquetación: Pilar Guzmán
Impresión: Tintas & Papel

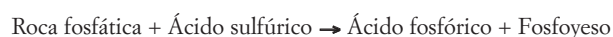
Depósito legal: M-38054-2011

Impreso en papel



Desde hace aproximadamente 40 años, en las proximidades de la ciudad de Huelva y más concretamente en los márgenes de la ría formada en la confluencia de las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel, se localiza un gran complejo de industria química básica que incluye, entre otras, diversas plantas dedicadas a la producción de ácido fosfórico a partir del tratamiento de roca fosfática importada, mayoritariamente de origen sedimentario marino. El ácido fosfórico producido es utilizado principalmente para la posterior fabricación de fertilizantes fosfatados, polifosfatos sódicos para detergentes y otras aplicaciones.

El proceso de producción de ácido fosfórico en dichas plantas se basa en el ataque de la roca fosfática con ácido sulfúrico al 70%, reacción que origina ácido fosfórico, y como subproducto, un sólido denominado fosfoyeso (FY), compuesto mayoritariamente por sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$). De forma muy simplificada, la reacción química producida es:



Las mencionadas plantas son actualmente las mayores productoras de ácido fosfórico en el ámbito de la Unión Europea. En ellas se procesan anualmente aproximadamente unos dos millones de toneladas de roca fosfática para la producción de un millón de toneladas de ácido fosfórico al 54% y la generación de unos tres millones de toneladas de fosfoyeso seco.

Hasta finales de 1997, la gran mayoría del fosfoyeso generado (el 80%) fue apilado en balsas situadas en las marismas del río Tinto, en las cercanías de las plantas de producción, mientras que el restante 20% se vertía directamente al canal principal de la Ría del Odiel. Asimismo, todo el agua utilizada para su bombeo en suspensión (20% de fosfoyeso y 80% de agua marina), desde las fábricas hasta las balsas, se liberaba hacia el medio acuático. A partir del año 1998, las dos fábricas de producción de ácido fosfórico (Foret y Fertiberia) comenzaron a trabajar en ciclo cerrado, de manera que en la actualidad, los vertidos líquidos son prácticamente despreciables en relación al sistema de gestión anterior.

Las industrias de producción de ácido fosfórico, son un ejemplo típico de industrias denominadas NORM (acrónimo de Naturally Occurring Radioactive Material). Las industrias NORM se caracterizan por, o bien utilizar materia prima que presenta la particularidad de contener concentraciones elevadas de radionucleidos naturales, o bien, y debido a las características de su proceso de producción, por generar productos comerciales y/o subproductos o residuos enriquecidos en los mencionados radionucleidos. En ellas, y atendiendo al Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes actualmente vigente en nuestro país (título VII), se deben realizar los estudios necesarios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición recibida por los trabajadores o los miembros del público que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica. A la vista de los resultados obtenidos en dichos estudios, el Consejo de Seguridad Nuclear definirá las actividades laborales que deben ser objeto de especial atención y sujetas a control, y establecerá, cuando sea necesario, las medidas correctoras destinadas a reducir las exposiciones y/o la aplicación de medidas de protección radiológica.

La roca fosfática utilizada como materia prima en las plantas de producción de ácido fosfórico de Huelva proviene fundamentalmente de Marruecos y contiene concentraciones de actividad en torno a $1,5 \cdot 10^3$ Bq/kg de ^{238}U en equilibrio secular con todos sus descendientes (Bolívar *et al.*, 1996). Esta concentración es un factor 30-50 superior a los valores típicos encontrados en suelos de nuestro país, lo que convierte a la industria de producción de ácido fosfórico en una de las actividades laborales típicas, en las cuales los estudios indicados en el mencionado título VII del Real Decreto sobre Pro-

tección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes deben ser realizados.

Por otra parte, en el proceso de producción utilizado en las plantas onubenses, el contenido radiactivo originalmente presente en la roca fosfática, experimenta un fraccionamiento selectivo. En este sentido, la gran mayoría de los isótopos de uranio experimentan su disolución en el proceso, acompañando por tanto al ácido fosfórico producido, mientras que por el contrario el 90% o más del ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po (presentes originalmente en la roca fosfática) terminan asociados al fosfoyeso (Bolívar *et al.*, 1996; Bolívar *et al.*, 1998). Concentraciones medias de ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po en torno a los $7 \cdot 10^2$ Bq/kg son encontradas en los fosfoyesos generados (Más *et al.*, 2006), pero con una amplia variabilidad (se han medido valores superiores o inferiores de hasta un factor 3).

Por tanto, y atendiendo a los contenidos radiactivos naturales presentes en la materia prima y en el subproducto generado, ha sido necesario realizar los estudios pertinentes para evaluar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o del público que no pueda considerarse despreciable tanto en el interior de las plantas, donde se realiza el proceso de producción, como en la gestión que se realiza del fosfoyeso generado. Los estudios anteriormente indicados, y la evaluación correspondiente, a la luz del título VII del Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes se recogen en esta publicación. Adicionalmente, se ha realizado una evaluación sobre el impacto radiológico ambiental ocasionado por la actividad laboral bajo consideración, que también será detallada y discutida en la parte final de este estudio.

Sumario

Introducción	5
Resumen del proyecto	9
Análisis radiométrico de muestras colectadas en el proceso industrial	11
Balance radiactivo en el interior de la fábrica	23
Evaluación radiológica en el interior de la fábrica.	27
Diagnóstico de las actividades realizadas en el interior de la fábrica	37
Descripción y caracterización radiológica de la zona de apilamiento de los fosfoyesos	41
Evaluación radiológica asociada a la gestión de los fosfoyesos generados	53
Diagnóstico de las actividades asociadas a la gestión de los fosfoyesos	63
Impacto radiológico ambiental en la ría de Huelva	65
Diagnóstico ambiental en el entorno del Polo Químico de Huelva	75
Resumen y conclusiones finales	79
Referencias bibliográficas	81

Las normas básicas de protección radiológica de la Unión Europea, fueron revisadas mediante la Directiva 96/29/Euratom, aprobada el 13 de mayo de 1996. Dentro de las modificaciones más importantes introducidas en dichas normas, se encuentra la extensión del ámbito de su aplicación a actividades profesionales que impliquen una exposición a fuentes naturales de radiación, Este aspecto se encuentra desarrollado en el título VII, Incremento significativo de la exposición debida a fuentes naturales de radiación.

El contenido de la Directiva 96/29/Euratom se incorporó a la legislación española en el Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes (Real Decreto 783/2001 de 6 de julio), y el aspecto de exposición de los trabajadores a las fuentes naturales de radiación, se recogió en este Reglamento en su título VII, Fuentes naturales de radiación.

Con objeto de desarrollar en nuestro país los requerimientos de este título VII, identificando aquellos puestos de trabajo donde los trabajadores pudieran estar expuestos a unos niveles de radiación significativos, el CSN lanzó un plan de actuación para el control de la exposición a las fuentes naturales de radiación que fue aprobado por el Pleno en su reunión de 17 de noviembre de 2001. Este plan considera básicamente dos aspectos generales: la identificación de lugares de trabajo donde pueda existir un riesgo incrementado de exposición y el desarrollo de normativa.

En este marco y dentro de un proyecto de I+D financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear, titulado *Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España*. Los grupos de investigación de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla y Física de las Radiaciones y Medio Ambiente de la Universidad de Huelva, llevaron a cabo el estudio de dos industrias: una de producción de ácido fosfórico y fertilizantes y otra dedicada a la producción de dióxido de titanio.

En estas industrias se utilizan enormes cantidades de materias primas (fosforita para la producción de

P_2O_5 , ilmenita para la producción de TiO_2) que presentan en ambos casos la particularidad de tener elevadas concentraciones de actividad de radionucleidos naturales. Por ello, en los procesos de producción de estas industrias se ponen en juego actividades muy elevadas de radiactividad natural.

En este proyecto se ha pretendido fundamentalmente evaluar el impacto radiológico producido por estas industrias (tanto ocupacional como al público que desarrolla sus actividades en su entorno). Los resultados obtenidos han sido analizados a la luz del título VII del Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes (RPSRI), con lo que se pretende dotar a las industrias mencionadas de los elementos imprescindibles para, si es necesario, adecuar sus actividades a la citada normativa, tanto desde el punto de vista ocupacional como ambiental. Se ha pretendido además que el desarrollo de este proyecto, contrastado en dos tipos de industrias susceptibles de verse afectadas por la normativa ya citada, pueda servir en nuestro país como experiencia piloto

para su posterior aplicación en otras actividades industriales análogas.

El informe final de este proyecto ha sido dividido en dos partes independientes. Esta memoria se centra en la evaluación realizada en relación con la industria dedicada a la producción de ácido fosfórico.

Vista aérea de la fábrica de ácido fosfórico analizada



ANÁLISIS RADIOMÉTRICO DE MUESTRAS
COLECTADAS EN EL PROCESO INDUSTRIAL

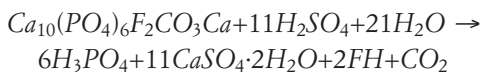


Con la inestimable colaboración de los gestores de una de las industrias implicadas en el estudio (Fertiberia-Fábrica de Huelva), y basándonos en la experiencia previa que poseía el grupo de investigación ejecutor de este proyecto, se realizó en primer lugar un estudio exhaustivo del proceso industrial de producción de ácido fosfórico en una de sus plantas del Polo Químico de Huelva. Este estudio sirvió de base para la recogida y análisis de un elevado número de muestras del proceso industrial, centrado en la determinación de isótopos de uranio, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po y diversos emisores gamma. El número de muestras recogidas, a través de diversos muestreos, se acercó al centenar. Con este estudio, se pretendía cubrir dos objetivos:

1. Tener un conocimiento exhaustivo sobre el contenido radiactivo de la materia prima, producto final y subproductos o residuos generados en el proceso.
2. Obtener una información (muy útil posteriormente para la evaluación radiológica) sobre las rutas o caminos seguidos a lo largo del proceso por los diversos radionucleidos naturales involucrados.

El fundamento operacional de las plantas de producción de ácido fosfórico por la vía húmeda de sulfato, que es la utilizada por las plantas de Huelva (Fertiberia tiene cuatro plantas gemelas, trabajando en paralelo, mientras que Foret posee una, también muy similar en características y producción a las anteriores) consiste en lo siguiente.

El ácido fosfórico (H_3PO_4) se produce mediante el ataque de la materia prima (roca fosfática, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{CO}_3\text{Ca}$) con ácido sulfúrico al 70% siguiendo la reacción:



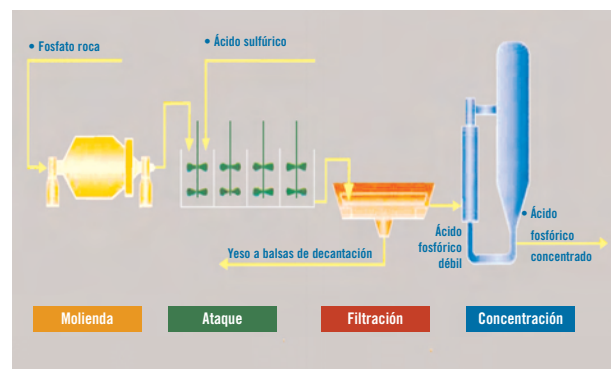
Se observa que como subproducto de la reacción se forma sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado comúnmente fosfoyeso. En las plantas de Fertiberia y Foret actualmente se tratan unos dos millones de toneladas de roca fosfática al año, produciéndose como consecuencia cerca de un millón de tonela-

das de ácido fosfórico y unos tres millones de toneladas de fosfoyeso al año.

Este fosfoyeso, se transporta actualmente mediante bombeo en suspensión acuosa a unas balsas, situadas en las marismas del río Tinto, donde se decanta. Las aguas utilizadas para su transporte, siguen por otra parte un circuito cerrado para evitar la contaminación del entorno medioambiental, de tal forma que desde las balsas de fosfoyesos las aguas retornan a las factorías para entrar de nuevo en el proceso industrial.

De una forma algo más detallada, se puede indicar que el proceso industrial consta de cuatro etapas, tal y como queda reflejado esquemáticamente en la figura 1.1. Estas etapas, descritas de una forma muy simplificada, son las siguientes:

Figura 1.1. Esquema de las cuatro etapas principales del proceso industrial de producción de ácido fosfórico



1. *Etapas de molienda:* se procede a moler la materia prima, ya beneficiada en origen, hasta un tamaño de grano lo suficientemente pequeño para que el ataque vía húmeda con ácido sulfúrico en la siguiente etapa sea lo más efectivo posible.
2. *Etapas de ataque ácido:* se ataca la roca fosfática con ácido sulfúrico en unos digestores para la obtención de ácido fosfórico.
3. *Etapas de filtración y lavado:* se procede, a través de una serie de filtrados y lavados en serie, a la separación del fosfoyeso del ácido fosfórico.

4. *Etapa de concentración:* el ácido fosfórico producido mediante el ataque ácido es finalmente concentrado (por pérdida de agua).

Se recogieron inicialmente unas 50 muestras correspondientes a las cuatro etapas indicadas anteriormente, y las que eran heterogéneas se filtraron, midiéndose por separado las fracciones líquidas y sólidas. Las medidas radiométricas, junto a los balances de masa proporcionados por la empresa, permitieron obtener información detallada del flujo de radionucleidos en el interior de las fábricas, e identificar la posibilidad de que existan “puntos calientes” dentro del proceso industrial que actúen como trampas o sumideros de radionucleidos naturales. Las incertidumbres de todos los datos que se indican en este estudio se dan a un nivel de significación del 68%, o sea, a un nivel 1 sigma.

En la tabla 1.1, se muestran los resultados obtenidos en el análisis de tres muestras recogidas en la etapa de molienda. Estas muestras se corresponden con:

- Fosfato roca bruto (tal y como llega a la planta para su procesamiento).
- Fosfato roca obtenido durante el proceso de molienda.
- Fosfato roca ya completamente molido, justo antes de ser trasladado a la sección de digestión o ataque.

Este fosfato roca tiene origen sedimentario, y procede de Marruecos.

Los resultados pusieron de manifiesto las elevadas concentraciones de actividad en radionucleidos de la serie del uranio (^{238}U) en este tipo de muestras (1,6-1,8 kBq/kg), lo que da sentido al estudio realizado, e indican la existencia en las tres muestras de equilibrio secular entre el ^{238}U y su descendiente, el ^{226}Ra . Por el contrario, las concentraciones de actividad del ^{228}Ra , radionucleido de la serie del torio (^{232}Th), fueron similares, o incluso inferiores a las determinadas en suelos típicos no perturbados (10-40 Bq/kg). Por último, no se observó ninguna variación significativa en las concentraciones de cada uno de los radionucleidos determinados a lo largo del proceso de molienda, hecho esperable, al ser el proceso simplemente físico, sin fraccionamiento de la muestra original.

Con base en los resultados obtenidos en los análisis radiométricos de estas muestras de fosfato roca, se puede indicar que anualmente en el proceso de producción de ácido fosfórico en las factorías de Huelva entran con la materia prima un total de unos 3,0 TBq de ^{238}U , así como cantidades idénticas de sus descendientes en equilibrio secular.

En este estadio es necesario mencionar que la roca fosfática procesada en las factorías de Huelva se corresponde mayoritariamente con roca de origen sedimentario procedente de Marruecos. Los resultados mostrados

Tabla 1.1. Concentraciones de actividad (Bq/kg) determinadas para radionucleidos de la serie del uranio (^{238}U , ^{226}Ra) y de la serie del torio (^{228}Ra) en muestras recogidas en la etapa de molienda de una de las plantas de Fertiberia Huelva (Incertidumbres = 1 sigma)

Muestras de la sección de molienda. Roca originaria de Marruecos			
Concentraciones de actividad (Bq/kg)			
Tipo de muestra	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra
Fosfato roca bruto	1.840 ± 130	1.560 ± 80	22 ± 2
Fosfato roca molido	1.640 ± 90	1.722 ± 90	20 ± 2
Fosfato roca antes de ataque	1.630 ± 90	1.780 ± 90	22 ± 2

en la tabla 1.1 son pues representativos de los típicamente involucrados en el proceso industrial. Sólo de forma bastante esporádica y excepcional, se procesa en las factorías de Huelva roca de origen ígneo procedente de Kola que presenta niveles de radiactividad claramente inferiores a la procedente de Marruecos.

Dada la utilización casi anecdótica de la roca ígnea de Kola en el proceso industrial analizado, los resultados que a continuación se muestran en otras etapas se corresponden a los obtenidos cuando se procesaba roca sedimentaria procedente de Marruecos.

En la tabla 1.2, se presentan los resultados obtenidos en el análisis de dos muestras recogidas en la etapa de ataque o reacción. Estas muestras, obtenidas en el digestor donde la roca fosfática es atacada por el ácido sulfúrico, se corresponden con:

- Fracción líquida del reactor, formada esencialmente por el ácido fosfórico resultante de la reacción (muestra conocida como pulpa líquida).
- Fracción sólida del reactor formada por una mezcla de fosfoyeso y ácido fosfórico remanente, así como una proporción de fosfato roca sin reaccionar (muestra conocida como pulpa sólida).

En los resultados obtenidos, se observa ya el fraccionamiento que ocurre en el proceso de producción de ácido fosfórico por la vía húmeda. En este proceso, los isótopos de U, muy soluble, tienden a asociarse a la

fracción de ácido fosfórico mientras que los isótopos de radio tienden a seguir a la fracción de fosfoyeso (Bolívar *et al.*, 1996).

Ello se pone de manifiesto, particularmente, en los resultados obtenidos en la muestra de pulpa líquida (alto valor de ^{238}U , muy pequeña la concentración de ^{226}Ra), mientras que en la muestra de pulpa sólida se obtiene una concentración de ^{238}U no despreciable frente a la de ^{226}Ra porque adicionalmente al fosfoyeso quedan remanentes de ácido fosfórico no suficientemente separados (enriquecidos en ^{238}U) y restos de roca fosfática que no han experimentado su ataque y fraccionamiento.

En la tabla 1.3, se recopilan los resultados obtenidos en el análisis radiométrico de dos muestras de agua tomadas también en la etapa de ataque del proceso industrial:

- *Agua 1*: alícuota del agua procedente de un embalse de la Confederación Hidrográfica del Guadiana, que se introduce en el proceso para compensar en el circuito cerrado las pérdidas de esta materia que se producen fundamentalmente por evaporación.
- *Agua 2*: muestra del agua utilizada en el proceso de ataque para diluir, hasta una concentración del 70%, el ácido sulfúrico utilizado para atacar la roca molida, y con ello maximizar la eficiencia del ataque. Es una mezcla del *agua 1* con los condensados obtenidos en el proceso de ataque y con aguas procedentes de las balsas de almacenamiento de fosfoyeso.

Tabla 1.2. Concentraciones de actividad (Bq/kg) determinadas para diversos radionucleidos de la serie del uranio (^{238}U , ^{226}Ra) y de la serie del torio (^{228}Ra) en muestras de la etapa de ataque ácido de una de las plantas de Fertiberia en Huelva

Muestras de la sección de ataque ácido. Roca originaria de Marruecos			
Concentraciones de actividad (Bq/kg)			
Tipo de muestra	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra
Pulpa líquida	1.340 ± 90	5 ± 1	< 1,1
Pulpa sólida	950 ± 60	811 ± 42	14 ± 2

Tabla 1.3. Concentraciones (Bq/m³) de ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th y ²¹⁰Po en muestras de aguas recogidas en la etapa de ataque del proceso industrial de Fertiberia, cuando se procesaba en su interior roca fosfática procedente de Marruecos

Muestras de la sección de ataque ácido. Roca originaria de Marruecos				
Concentraciones de actividad (Bq/kg)				
Tipo de muestra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²¹⁰ Po
Agua 1	54 ± 4	51 ± 4	N.D.	2,0 ± 0,1
Agua 2	440 ± 20	450 ± 20	27 ± 10	130 ± 5

Los resultados obtenidos para el agua procedente del embalse, son los esperados (típicos de aguas superficiales no afectados por aportes antropogénicos de radiactividad natural), mientras que de los resultados obtenidos en el análisis del *agua 2*, se infiere, que debido a los procesos de recirculación, una cantidad no despreciable de radiactividad acompaña al ácido sulfúrico cuando éste se mezcla con la roca fosfática ya molida para producir su reacción y la formación del ácido fosfórico. Este *agua 2* se encuentra enriquecida fundamentalmente en ²³⁸U, por los motivos que se explicarán cuando se analice el proceso de transporte del fosfoyeso desde las plantas de producción a sus balsas de apilamiento, y permite explicar el uranio en exceso respecto a su descendiente ²²⁶Ra existente en el proceso de digestión.

En la tabla 1.4, se muestran los resultados obtenidos en el análisis de las muestras relativas a la etapa de filtración. En esta etapa del proceso industrial, la pulpa

sólida procedente del reactor es lavada y filtrada varias veces, para la separación y aprovechamiento del ácido fosfórico remanente en ella. Por ello las muestras analizadas se corresponden con:

- Fosfoyeso procedente del reactor antes de ser sometido a los sucesivos lavados (prácticamente se corresponde con la muestra de pulpa sólida recogida en la etapa anterior, ver tabla 1.2).
- Fosfoyeso obtenido después de ser sometido al primer proceso de lavado y filtración.
- Fosfoyeso obtenido después de ser sometido al segundo proceso de lavado y filtración.
- Fosfoyeso sometido ya a todos los procesos de lavado y filtración programados, y recogido justo antes de ser mezclado con agua dulce para su traslado a las balsas de apilamiento.

Tabla 1.4. Concentraciones de actividad (Bq/kg) determinadas para diversos radionucleidos de la serie del uranio (²³⁸U, ²²⁶Ra) y de la serie del torio (²²⁸Ra) en muestras recogidas en la etapa de filtración de una de las plantas de Fertiberia

Muestras de la sección de filtración. Roca originaria de Marruecos			
Concentraciones de actividad (Bq/kg)			
Tipo de muestra	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra
a) Yeso antes de lavado	810 ± 50	880 ± 40	14 ± 2
b) Yeso después del primer lavado	460 ± 30	1.040 ± 50	15 ± 2
c) Yeso después del segundo lavado	450 ± 30	1.000 ± 50	17 ± 2
d) Yeso justo antes de su salida a las balsas	310 ± 20	900 ± 50	14 ± 2

Los resultados obtenidos mostraron en primer lugar las elevadas y uniformes concentraciones de ²²⁶Ra en las muestras de fosfoyeso, con independencia de la etapa de lavado en que se hubieran muestreado y una disminución gradual y sistemática de la concentración de uranio a lo largo de toda esta etapa. Ello pone de manifiesto:

- a) La fuerte asociación del radio existente originalmente en la roca fosfática a la fracción de fosfoyeso (para comprender y correlacionar las concentraciones de este elemento obtenidas en los fosfoyesos con las presentes originalmente en la roca fosfática hay que tener en consideración que en valor medio por cada gramo de roca fosfática tratada se forma 1,5-1,6 gramos de fosfoyeso),
- b) La presencia de una considerable fracción del ²³⁸U detectado en los yesos antes de su lavado, en asociación con el P₂O₅ remanente en ellos. Conforme

estos yesos son sucesivamente lavados y filtrados, la fracción de P₂O₅ disminuye, y con ello la cantidad de uranio (Bolívar *et al.*, 1998).

En la tabla 1.5, se recopilan, por otra parte, los resultados obtenidos en el análisis de cinco muestras de ácido fosfórico, con una riqueza que oscila entre el 5 y el 54%, y que fueron recogidas en diversas etapas del proceso (filtración, concentración) cuando en el interior de la fábrica se trataba roca fosfática procedente de Marruecos. Es de reseñar la especial dificultad encontrada para el tratamiento radioquímico de estas muestras, lo que confiere especial valor a los resultados obtenidos.

Estos resultados ratifican la tendencia del uranio (²³⁸U, ²³⁴U) originalmente presente en la roca fosfática a ser solubilizado y estar presente en disolución en el ácido, mientras que, por el contrario esa tendencia es prácticamente nula en el caso del ²²⁶Ra y bastante pequeña para el ²¹⁰Pb.

Tabla 1.5. Concentraciones máxicas (Bq/kg) de ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb y ²²⁸Ra determinadas en muestras de P₂O₅ de distinta riqueza, recogidas cuando se procesaba roca fosfática procedente de Marruecos en una de las plantas de Fertiberia

Tipo de muestra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁸ Ra	⁴⁰ K
H ₃ PO ₄ 5%	289 ± 19	290 ± 19	4,2 ± 0,3	1,8 ± 0,2	<135	<1,5	6,3 ± 1,3
H ₃ PO ₄ 12%	464 ± 37	466 ± 37	80 ± 11	6,1 ± 0,5	<225	<1,9	13,2 ± 2,1
H ₃ PO ₄ 27%	1.072 ± 113	1.091 ± 115	229 ± 27	5,6 ± 0,5	78 ± 15	<1,8	9,7 ± 2,2
H ₃ PO ₄ 32%	1.303 ± 68	1.321 ± 73	–	3,6 ± 0,3	<135	<0,9	7,3 ± 0,9
H ₃ PO ₄ 54%	1.833 ± 180	1.807 ± 177	–	7,9 ± 0,5	109 ± 14	<1,0	13,3 ± 1,3

La asociación prácticamente total y uniforme del uranio a la fracción de ácido fosfórico queda por otra parte de manifiesto observando la perfecta correlación existente entre las concentraciones de ²³⁸U y ²³⁴U y el grado de riqueza del P₂O₅ analizado (coeficiente de regresión superior a 0,98), así como la existencia de cocientes de actividad ²³⁴U/²³⁸U iguales a la unidad en todas las muestras de P₂O₅ analizadas.

Finalmente, en la tabla 1.6, se han recopilado los resultados obtenidos analizando diversos fertilizantes fosfatados producidos, utilizando ácido fosfórico generado en las plantas de Huelva, así como algunas materias primas (potasa, urea) utilizadas para la producción de estos fertilizantes.

Las muestras de fertilizantes fosfatados se corresponden con:

Tabla 1.6. Concentraciones máscas (Bq/kg) de ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra y ^{40}K determinadas en muestras de fertilizantes fosfatos producidos por Fertiberia, así como en materias primas utilizadas en la producción de dichos fertilizantes (ver texto)

Tipo de muestra	MAP	DAP	NPK 15/15/15	NPK 8/24/8	Potasa	Urea
^{238}U	1.783 ± 169	1.680 ± 149	539 ± 35	862 ± 57	15 ± 2	15 ± 1
^{234}U	1.773 ± 68	1.789 ± 158	547 ± 35	862 ± 50	15 ± 2	14 ± 1
^{230}Th	14 ± 1	–	290 ± 13	535 ± 23	21 ± 2	7 ± 1
^{226}Ra	48 ± 2	45 ± 2	8 ± 1	32 ± 2	$< 1,0$	$< 1,3$
^{210}Pb	60 ± 16	247 ± 30	< 230	< 230	< 165	–
^{228}Ra	$< 1,6$	$< 2,3$	$< 3,2$	8 ± 1	$< 2,7$	$< 1,0$
^{40}K	13 ± 3	14 ± 3	4.000 ± 200	2.200 ± 110	15.700 ± 800	< 11

- Fosfato monoamónico (MAP) constituido por un 10% de nitrógeno amoniacal y 51,5% de fósforo como P_2O_5 .
- Fosfato diamónico (DAP) constituido por 18% de nitrógeno amoniacal y 46% de fósforo como P_2O_5 .
- Fertilizante NPK 15/15/15, constituido por un 15% de nitrógeno amoniacal (NH_3), un 15% de fósforo como P_2O_5 y un 15% de potasio como K_2O .
- Fertilizante NPK 8/24/8.

En cuanto a las materias primas adicionales, se han analizado

- Potasa (cloruro potásico) con una concentración mínima de óxido potásico del 59,5%.
- Urea, formada por una concentración mínima del 46% de nitrógeno.

Los resultados obtenidos para los fertilizantes fosfatos fueron totalmente coherentes con los obtenidos previamente analizando las muestras de ácido fosfórico, pues mostraron el elevado enriquecimiento en isótopos de uranio, en clara correlación con el porcentaje de P_2O_5 en su composición. Por el contrario, las concentraciones de ^{226}Ra y ^{210}Pb fueron claramente inferiores al haberse asociado estos radionucleidos con anterioridad mayoritariamente al subproducto fosfo-

yeso. Es de reseñar también las altas concentraciones de ^{40}K en los fertilizantes NPK, en justa correspondencia con la proporción de potasio presente en su composición. Las materias primas adicionales analizadas (potasa, urea) presentaron concentraciones muy bajas de los radionucleidos de la serie del uranio y del torio, reflejando la actividad de ^{40}K en la potasa la proporción de K_2O presente en dicha muestra, validando de esta forma el método de medida por espectrometría gamma.

Obviamente, con los datos mostrados hasta ahora en este apartado, es posible obtener una información significativa de la distribución de diversos radionucleidos naturales en el interior de una de las plantas que tiene la fábrica de Fertiberia en Huelva dedicada a la producción de ácido fosfórico. Se posee además una elevada cantidad de resultados adicionales, que no se incluyen en este informe por jugar un papel menor o secundario en el flujo de radionucleidos, aunque sí merece mencionarse a continuación, los especiales esfuerzos realizados para la identificación y posterior análisis de muestras correspondientes a lo que podemos denominar “puntos calientes” (desde el punto de vista radiactivo) del proceso.

En este sentido:

- Se recogieron y analizaron radiométricamente dos muestras de limos (*sludges*) procedentes del tanque de decantación del ácido fosfórico situado en la

factoría analizada. La primera de las muestras correspondía a los limos decantados en el fondo del tanque, mientras que la segunda era de limos flotantes en su superficie. Ambas muestras, antes de

las determinaciones radiométricas, fueron filtradas, con la consiguiente obtención de dos fracciones: fracción líquida y fracción sólida. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 1.7 y 1.8.

Tabla 1.7. Concentraciones de actividad (Bq/kg) determinadas para diversos radionucleidos de la serie del uranio (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{210}Pb) en las fracciones líquida y sólida de una muestra de limos (*sludges*) recogida del fondo del tanque de almacenamiento de P_2O_5 de una de las plantas de Fertiberia en Huelva

Concentraciones (Bq/kg) en limos del fondo del tanque de P_2O_5				
Fracción	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb
Líquida	2.100	1.250	7,5	45
Sólida	1.250	2.000	4.300	2.000

Tabla 1.8. Concentraciones de actividad (Bq/kg) determinadas para diversos radionucleidos de la serie del uranio (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{210}Pb) en las fracciones líquida y sólida de una muestra de limos (*sludges*) recogidos en la superficie del tanque de almacenamiento de P_2O_5 de una de las plantas de Fertiberia en Huelva

Concentraciones (Bq/kg) en limos que flotan en el tanque de P_2O_5				
Fracción	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb
Líquida	1.250	250	4,5	85
Sólida	900	900	1300	1.400

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto las concentraciones muy elevadas observadas para todos los radionucleidos analizados de la serie del uranio en las fracciones sólidas de estos limos, con un especial enriquecimiento en ^{226}Ra y ^{210}Pb , mientras que las fracciones líquidas asociadas destacan por las elevadas concentraciones de uranio y, en menor medida, de ^{230}Th .

Estos resultados, claramente asociados a los obtenidos previamente en las etapas de ataque y filtración (tablas 1.2 y 1.3), indican que la fracción líquida de estos limos debe estar formada fundamentalmente por ácido fosfórico de producción o enriquecido, mientras que la fracción sólida se debe corresponder con partículas sólidas de fosfoyeso con un

tamaño lo suficientemente pequeño para poder haber pasado el proceso de filtración, y con una elevada afinidad (por su muy alta relación superficie/volumen) al ^{226}Ra y el ^{210}Pb . Estas fracciones sólidas presentan además la particularidad de poseer una elevada fracción de materia orgánica y un elevado contenido de fósforo. Este fósforo trata de ser recuperado al máximo en el proceso, reciclando los limos generados en los depósitos mediante su traslado e introducción en los digestores, donde se mezcla con roca fosfática y experimenta el ataque ácido. Estos limos o lodos, no pueden considerarse por lo tanto como residuos del proceso que necesiten un protocolo de gestión bien para su almacenamiento en lugares permitidos, bien para su tratamiento e inertización por empresas especializadas.

Tabla 1.9. Valores medios de concentraciones de actividad (Bq/kg) en muestras correspondientes a “puntos calientes” del proceso industrial

Fracción	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb
Telas de filtros	290	–	3.300	2.300
Residuos en filtros	570	–	2.100	1.000
Costras (<i>scales</i>)	980	–	1.400	2.000

b) Se recogieron muestras de costras (*scales*) de algunas tuberías (durante el proceso de mantenimiento de la factoría), así como muestras de telas utilizadas en el proceso de filtrado del fosfoyeso. Los valores medios obtenidos en el análisis de estas muestras se encuentran compilados en la tabla 1.9, y ponen de manifiesto la acumulación fundamentalmente de ^{226}Ra y ^{210}Pb en costras y telas del proceso de filtración, y la necesidad de realizar, con gran precaución desde el punto de vista radiológico, las labores de mantenimiento y limpieza en el proceso industrial (el cambio periódico de las telas de filtrado y la eliminación de costras que pueden obturar el sistema de tuberías dando lugar a exposiciones directas y a dosis por inhalación que necesitan ser controladas). La presencia de incrustaciones o *scales* recubriendo las paredes interiores de algunas tuberías, principalmente en la zona de filtración, es un hecho común en este tipo de plantas (IAEA, 2007) y tienen su origen fundamentalmente en la precipitación y adhesión a las superficies de elementos alcalinotérreos asociados a cambios de variables físicas (presión, temperatura) que afectan a su solubilidad.

En este estadio es necesario volver a mencionar que la roca fosfática procesada en las factorías de Huelva, se corresponde mayoritariamente con roca de origen sedimentario procedente de Marruecos. Los resultados mostrados hasta ahora son pues representativos de los típicamente involucrados en el proceso industrial. Sólo, como se indicó con anterioridad, y de forma bastante esporádica y excepcional, se procesa en las factorías de Huelva roca de origen ígneo procedente de Kola, la cual presenta niveles de radiactividad claramente inferiores a la procedente de Marruecos.

Determinaciones radiométricas realizadas en el laboratorio sobre varias alícuotas de roca fosfática procedente de Kola han permitido observar la existencia de equilibrio secular entre los radionucleidos de las distintas series naturales, y determinar los siguientes valores medios de concentraciones:

Radionucleidos de la serie del uranio: 70 Bq/kg

Radionucleidos de la serie del torio: 110 Bq/kg

Potasio-40: 30 Bq/kg

Dada la utilización casi anecdótica de la roca ígnea de Kola en el proceso industrial analizado, el estudio de la distribución de los radionucleidos cuando este tipo de roca estaba siendo procesada ha sido menos exhaustivo, aunque sí se ha analizado un conjunto de muestras clave, recogidas en las zonas de molienda, ataque y filtración. Los resultados obtenidos se encuentran recopilados en la tabla 1.10.

De forma resumida, es posible destacar los siguientes comentarios:

a) Las concentraciones de los radionucleidos de la serie del uranio en la roca ígnea de Kola son claramente inferiores que en la roca fosfática sedimentaria, tal y como era esperado, aunque, por otra parte, son un factor 3 superiores a los valores típicos encontrados en suelos no perturbados. Por el contrario, las concentraciones de ^{228}Ra en dicha roca, indican la presencia en ella de los radionucleidos de la serie del torio en unos niveles claramente superiores a los encontrados en las rocas de origen marroquí.

Tabla 1.10. Concentraciones máscas (Bq/kg) de ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{228}Ra determinadas en diversas muestras recogidas en el proceso industrial de Fertiberia, cuando en su interior se procesaba roca fosfática proveniente de Kola

Tipo de muestra	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra
Molienda						
Roca de Kola	72 ± 5	73 ± 5	89 ± 9	69 ± 4	61 ± 8	102 ± 6
Ataque						
Pulpa líquida	174 ± 12	173 ± 12	38 ± 4	$0,95 \pm 0,02$	$12,2 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,5$
Pulpa sólida	–	–	67 ± 7	44 ± 2	56 ± 9	47 ± 3
Filtración						
Yeso antes del lavado	142 ± 9	152 ± 9	118 ± 7	44 ± 2	40 ± 8	38 ± 2
Yeso 1 ^{er} lavado	49 ± 3	46 ± 3	43 ± 3	43 ± 2	40 ± 8	38 ± 2
Yeso 2 ^o lavado	38 ± 3	37 ± 3	44 ± 4	46 ± 2	–	43 ± 3

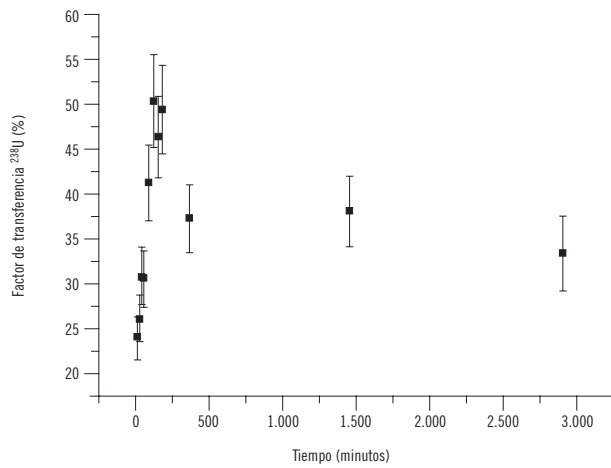
b) Se observa, en similitud también a lo obtenido con la roca fosfática procedente de Marruecos, un fraccionamiento en la zona de ataque, con la presencia de la mayoría del ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{210}Pb en la pulpa sólida (mayoritariamente fosfoyeso), y la presencia del uranio fundamentalmente en la pulpa líquida (mayoritariamente P_2O_5). Por otra parte, no han de extrañar los elevados valores de ^{238}U y ^{234}U encontrados en la pulpa líquida, pues adicionalmente a la tendencia del uranio presente en la roca a asociarse a esta fracción, hay que tener presente la entrada en el proceso de cantidades apreciables de U con el ácido sulfúrico diluido al 70% utilizado en la reacción de ataque. En este mismo informe se muestra que para la dilución de este ácido sulfúrico se utilizan aguas enriquecidas en estos isótopos por estar formadas, una fracción de ellas, por aguas del circuito cerrado utilizado para el transporte del fosfoyeso a sus balsas de apilamiento.

c) Finalmente, se observa también la eficacia de los sucesivos lavados aplicados en la etapa de filtrado del proceso, reflejado en la disminución progresiva de las concentraciones de los isótopos de uranio en los yesos. Ello indica la extracción de remanentes de ácido fosfórico en los sucesivos lavados.

Por el contrario, las concentraciones de ^{226}Ra y ^{210}Pb en los yesos permanecen inalterables con los sucesivos lavados, este hecho indica la fuerte asociación de estos radionucleidos a este subproducto y su consiguiente baja solubilidad. Esta baja solubilidad se pone de manifiesto, por ejemplo, en que la concentración de saturación del ^{226}Ra en las aguas que recirculan desde las balsas a la fábrica es muy uniforme y unas 200 veces inferior a la obtenida para el U (sobre 1 Bq/l y 200 Bq/l, respectivamente).

Estos últimos resultados, ratifican conclusiones obtenidas previamente en experimentos de laboratorio de lixiviación realizados por el grupo de investigación, en los que mezclando yeso con agua dulce en la proporción utilizada por las fábricas para bombear los fosfoyesos a las balsas se observó que la fracción de uranio presente originalmente en el yeso y solubilizada era mucho mayor que en el caso del ^{226}Ra . Factores de transferencia yeso-agua de hasta el 50% (porcentaje del radionucleido inicialmente asociado al yeso que pasa a disolución) fueron obtenidos para el caso del ^{238}U , tal y como se observa en la figura 1.2, mientras que en el caso del ^{226}Ra estos factores de transferencia no superaron el 3% (Aguado *et al.*, 2005).

Figura 1.2. Factores de transferencia yeso-agua en función del tiempo para el ^{238}U , cuando el fosfoyeso fresco procedente de las factorías es mezclado con agua dulce en una proporción másica yeso-agua de 1:20 (Aguado *et al.*, 2005)



Se puede finalizar este apartado destacando que para la determinación apropiada de los radionucleídos naturales objeto de estudio en el tipo de matrices complejas obtenidas en el proceso industrial, algunos de los métodos radioquímicos a aplicar tuvieron que ser mejorados o adaptados. En particular, se puede indicar que el método utilizado convencionalmente para la determinación de ^{210}Po , la técnica tradicional de autodeposición sobre soportes de plata, que ocasionalmente daba lugar a la formación de unos depósitos con un elevado espesor con las consecuencias derivadas en el deterioro de la resolución de los picos alfa obtenidos en el espectro, ha sido sustituida por una versión no convencional de autodeposición que impide la formación de depósitos gruesos y permite la obtención de resoluciones típicas de 30 keV (Hurtado *et al.*, 2003).

BALANCE RADIATIVO EN
EL INTERIOR DE LA FÁBRICA

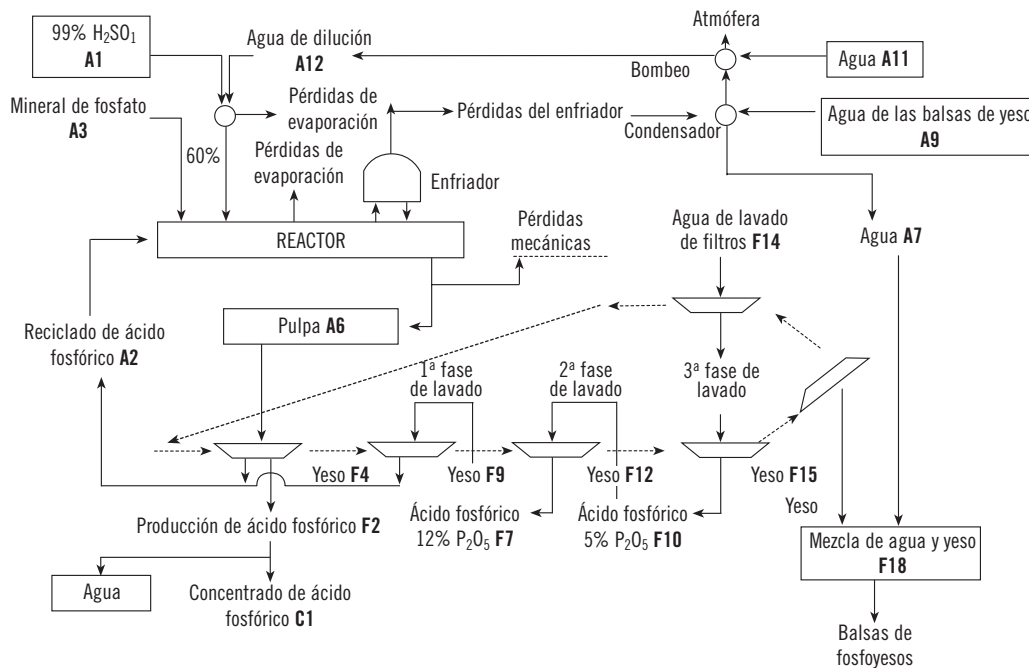


A partir de los resultados obtenidos en el análisis radiométrico de las muestras recogidas en el proceso industrial, y conociendo el flujo de materia en las diversas etapas de dicho proceso, es posible realizar una evaluación del flujo de radionucleidos naturales en la factoría de producción de ácido fosfórico (Bolívar *et al.*, 2008a). Esta evaluación en detalle no es ni mucho menos sencilla, dada la complejidad del proceso industrial (ver esquema más detallado del proceso en figura 2.1), y exige para su realización de una forma

precisa, poseer información radiactiva de una gran cantidad de muestras.

No obstante, los análisis radiométricos realizados en un conjunto de muestras que podemos denominar “claves” o “representativas” del proceso, permitieron realizar una estimación simplificada (a grosso modo) de estos flujos. En definitiva, realizar un balance radiactivo del proceso. Estas estimaciones, se presentan a continuación.

Figura 2.1. Esquema detallado del proceso de producción de ácido fosfórico en las plantas de Fertiberia sitas en el polo industrial de Huelva



En la figura 2.2, y de una forma esquemática se expone la estimación del balance radiactivo realizado para ^{238}U (resultados totalmente extrapolables al ^{234}U). Un total de 3,0 TBq de ^{238}U entran anualmente en las factorías de Huelva acompañando a la roca fosfática, y 3,3 TBq entran también disueltos con las aguas utilizadas durante el proceso. De estas cantidades, un total de 2,4 TBq finalmente se asocian al ácido fosfórico producido, mientras que un total de 4,1 TBq acompañan al fosfoyeso y a las aguas que son enviadas a las balsas de apilamiento de este Úresido.

Puede llamar la atención la muy elevada cantidad de uranio que entra en el proceso asociado a las aguas

utilizadas fundamentalmente para el transporte de fosfoyesos a las balsas. No obstante, el dato es claramente entendible, si se tiene en cuenta:

- La enorme cantidad de agua involucrada en todo el proceso.
- Las elevadas concentraciones de uranio en las aguas utilizadas, las cuales recirculan, siguiendo un circuito cerrado, a lo largo del proceso industrial.

En el proceso de transporte del fosfoyeso a las balsas mediante bombeo, restos de ácido fosfórico con uranio pasan a disolución, incrementando así las concentraciones de este elemento en las aguas.

Figura 2.2. Diagrama simplificado que expone el balance anual del ^{238}U en las factorías de Huelva dedicadas a la producción de ácido fosfórico

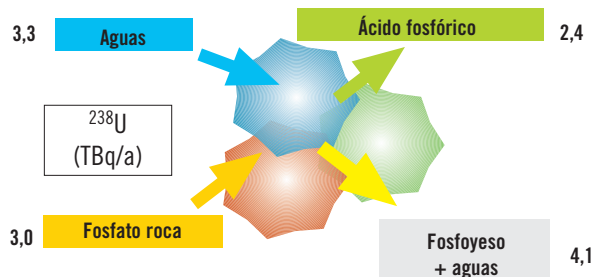


Figura 2.3. Diagrama simplificado que expone el balance anual del ^{226}Ra en las factorías de Huelva dedicadas a la producción de ácido fosfórico

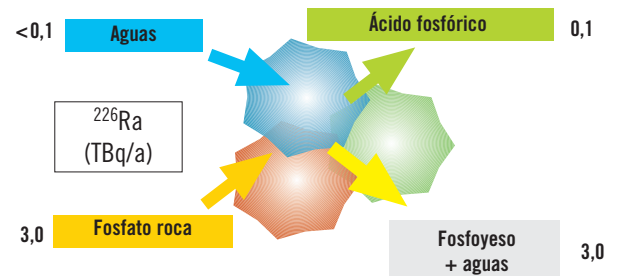


Tabla 2.1. Valores medios de las concentraciones de actividad (Bq/l) en aguas del circuito cerrado de transporte del fosfoyeso

^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Po	^{232}Th	^{228}Th	^{235}U	^{40}K
200	2,5	0,8	5	1	2,5	9	8

Este último comentario queda totalmente ratificado observando los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de diversos radionucleidos naturales en aguas colectadas en el circuito cerrado utilizado para el transporte del fosfoyeso (tabla 2.1).

Se ha obtenido un valor medio de 200 Bq/l de ^{238}U en las aguas del circuito, mientras que las cantidades de otros radionucleidos de la misma serie son claramente inferiores. Radionucleidos como el ^{226}Ra y el ^{210}Po , presentes en elevadas concentraciones en el fosfoyeso, tienen unas concentraciones en las aguas claramente inferiores a las de uranio ^{238}U , ^{234}U , indicando su menor transferencia a las aguas del circuito durante el proceso de transporte del fosfoyeso, tal y como se indicó en el apartado previo.

Los resultados obtenidos en estas aguas de recirculación, explican los resultados de las aguas empleadas en

la dilución del sulfúrico concentrado utilizado en la etapa de ataque del mineral (resultados mostrados previamente en la tabla 1.3).

En la figura 2.3 se muestra el esquema simplificado del balance radiactivo estimado para el ^{226}Ra , que fue construido siguiendo el mismo formalismo que el mostrado previamente para el ^{238}U . En dicho esquema, se observa que adicionalmente a los 3,0 TBq anuales que entran en el proceso asociados a la roca fosfática (misma cantidad que ^{238}U , al estar en la materia prima estos elementos en equilibrio secular), sólo entran menos de 0,1 TBq de ^{226}Ra asociados a las aguas debido a la ya comentada muy inferior concentración de ^{226}Ra de éstas en el circuito cerrado de transporte. Por otra parte, del esquema se observa la nula afinidad del ^{226}Ra por el ácido fosfórico, y su tendencia a incorporarse (casi al 100%) al fosfoyeso que se deposita en las balsas.

Esquemas similares a los mostrados en las figuras 2.2 y 2.3, fueron realizados para otros dos radionucleidos de la serie del ^{238}U : ^{230}Th y ^{210}Pb . En las siguientes líneas se exponen los resultados correspondientes a dichos esquemas.

^{230}Th

Entradas: con la roca fosfática: **3,0 TBq/y** y con las aguas: **0,3 TBq/y**

Salidas: con el ácido fosfórico: **0,45 TBq/y** y con el fosfoyeso+agua: **2,85 TBq/y**

^{210}Pb

Entradas: con la roca fosfática: **3,0 TBq/y** y con las aguas: **0,3 TBq/y**

Salidas: con el ácido fosfórico: **0,20 TBq/y** y con el fosfoyeso+agua: **3,00 TBq/y**

A partir de estos últimos resultados, es posible deducir un comportamiento para el ^{210}Pb similar al del ^{226}Ra , mientras que el comportamiento del ^{230}Th es intermedio entre el observado para el ^{238}U y el observado para el ^{226}Ra , aunque algo más cercano a este último.

EVALUACIÓN RADIOLÓGICA
EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA



3

Atendiendo a las actividades laborales que se realizan en el interior de las plantas de producción de ácido fosfórico, a las características del proceso de producción y a los radionucleidos involucrados en el proceso, para la realización de una apropiada evaluación radiológica en el interior de las fábricas de producción de ácido fosfórico de Huelva se consideraron, tras su apropiado análisis, las siguientes vías de impacto:

- a) Irradiación externa.
- b) Inhalación de material particulado enriquecido en radionucleidos naturales.
- c) Inhalación de ^{222}Rn y descendientes.

Otras vías de exposición, como la ingestión o la deposición de material sobre la piel, fueron consideradas como de nula trascendencia radiológica en el caso que nos ocupa.

1. Irradiación externa

En primer lugar se realizó un estudio riguroso y sistemático de las tasas de dosis absorbida por irradiación externa a lo largo de todo el proceso industrial, en una de las cuatro plantas gemelas que conforman la fábrica de Fertiberia (Bolívar *et al.*, 2008b). Estas medidas se llevaron a cabo en dos campañas: la primera se realizó cuando se estaba procesando roca fosfática sedimentaria procedente de Marruecos (situación más usual), mientras que la segunda se realizó en una situación más excepcional cuando se trataba roca fosfática ígnea procedente de Kola.

Estas medidas de tasas de dosis absorbida por irradiación externa se realizaron con un monitor Berthold Umo LB 123, diseñado especialmente para bajas tasas de dosis, equipado con una sonda que trabaja en régimen proporcional y que permite la medida de tasa de dosis y de dosis integrada. Este sistema es sensible en el rango energético 30-2.000 keV y para la correcta interpretación de sus resultados es necesario sustraer del valor marcado, la contribución debida a la radiación cósmica así como la contribución debida al ruido electrónico.

En la tabla 3.1, se muestran los resultados obtenidos en las determinaciones de las tasas de dosis absorbida por

irradiación externa en diversos puntos de la factoría, expresando los incrementos observados en cada punto de medida respecto a un valor medio de fondo medido en las puertas de entrada del complejo industrial (similar al determinado en diversos puntos de la ciudad de Huelva). A partir del análisis de estos resultados, y de una forma resumida, podemos realizar los siguientes comentarios (Bolívar y García-Tenorio, 2006):

- a) Se ha obtenido un amplio rango de valores en los incrementos de tasas de dosis absorbidas, con una muy clara correlación entre su magnitud y la zona del proceso industrial monitorizada. En este sentido, los mayores incrementos respecto al fondo en las tasas de dosis absorbidas se obtuvieron en algunos puntos correspondientes a la etapa de filtración, mientras que los menores o nulos incrementos fueron obtenidos en las habitaciones más aisladas o protegidas de la instalación (laboratorio químico, sala de control del proceso, etc.).
- b) No se han observado diferencias sistemáticas en los incrementos de tasa de dosis absorbida obtenidos al cambiar el tipo de roca fosfática procesada. En general, los resultados en los mismos puntos de medida en las dos campañas fueron diferentes en un factor variable que oscila entre 0,5 y 2.
- c) La magnitud de las diferencias observadas al cambiar el tipo de roca procesada puede parecer en un principio sorprendente, si tenemos en consideración que la roca fosfática de Kola posee unas concentraciones de los radionucleidos de la serie del ^{238}U muy inferiores a las medidas en la roca fosfática de Marruecos. Sin embargo, los resultados obtenidos pueden ser explicados si se tiene en cuenta las dos consideraciones siguientes:
 - 1) La roca fosfática de Kola está enriquecida, en comparación con las de Marruecos, en radionucleidos de la serie del ^{232}Th . Consecuentemente, es posible que se produzca una compensación parcial de la disminución esperada en la tasa de dosis absorbida debida a las bajas concentraciones de los radionucleidos de la serie del ^{238}U , con un incremento debido a una mayor contribución de los radionucleidos de la serie del ^{232}Th .

Tabla 3.1. Incrementos, respecto al fondo de la zona, de las tasas de dosis absorbidas por irradiación externa (mSv/a) en diversos puntos del interior de la factoría de Fertiberia. Estos incrementos han sido determinados, en dos situaciones: a) mientras se procesaba roca fosfática de Marruecos, y b) mientras se procesaba roca fosfática procedente de Kola

Tasa de dosis absorbida por irradiación externa (mSv/a) dentro de la factoría (incrementos sobre fondo)	Marruecos	Kola
Almacenes de fertilizantes		
Dentro de un almacén de fertilizantes fosfatados	0,25	0,25
Zona de molienda		
Dentro de un silo de roca fosfática	2,20	0,60
A 1 metro (exterior) del silo	0,35	1,50
A 1 metro de un apilamiento de roca fosfática	0,40	–
Cabina del operador de la molienda	0,25	0,45
A 1 metro de la tubería de succión de la roca pulverizada	0,80	–
Zona de reacción y ataque		
Sobre los compartimentos 3 y 4 del reactor	0,90	0,95
A 2 metros de los compartimentos 4 y 5 del reactor	0,10	–
Sobre los compartimentos 4 y 5 del reactor	0,10	0,45
Zona de filtración (sobre los filtros, zona no accesible a los trabajadores)		
A 1 metro entre la entrada de la pulpa y el primer lavado	6,75	4,20
A 1 metro del primer lavado	9,20	8,95
A 1 metro entre el primer y el segundo lavado	6,40	4,90
A 1 metro del segundo lavado	8,65	9,90
Zona de filtración (alrededor del filtro, zona accesible a los trabajadores)		
Entre la entrada de la pulpa y el primer lavado	1,50	1,05
Entre el primer y segundo lavado	1,50	1,20
Entre el segundo y tercer lavado	1,05	1,05
Zona de concentración		
A 2 metros de la zona de concentración	0,10	–
Encima del tanque de decantación del ácido fosfórico	1,85	–
Otras zonas		
Laboratorio de Química	0,00	0,00
Habitación de control del proceso	0,10	0,00
Antigua habitación de control	0,00	–

2) La roca fosfática de Marruecos es la materia prima predominantemente utilizada en las factorías de Huelva. El uso de roca fosfática de Kola es bastante minoritario y esporádico. Por ese motivo, los depósitos, tuberías y diferentes partes de la instalación monitorizada pueden estar afectados, justo durante el procesado de roca fosfática de Kola, por lo que podemos denominar “efecto de memoria” debido a la presencia de una importante cantidad de radionucleidos en partes de las instalaciones con origen en el material de Marruecos previamente tratado. En otras palabras, las determinaciones dosimétricas por irradiación externa realizadas cuando se estaba procesando material de Kola, pueden estar afectadas por la existencia de una contaminación previa de fondo debida al tratamiento continuado de material marroquí en la factoría. Es decir, hemos interpretado que las tasas de dosis medidas durante el uso de roca fosfática de Kola proceden fundamentalmente de incrustaciones de material sólido muy fino sobre las paredes de tuberías, en los filtros, condensadores, etc. o de acumulación de limos enriquecidos radiactivamente en los depósitos, y no del propio material que circula a lo largo de la planta.

d) Para una apropiada interpretación de los resultados de la tabla 3.1 a la luz del Real Decreto 783/2001 que recoge el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes, y en definitiva para la determinación de las tasas de dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por irradiación externa, se consideraron dos trabajadores tipo:

- El primero de ellos realiza sus labores fundamentalmente en la zona de almacenamiento de la roca (500 horas/año), en la zona de molienda (500 horas/año) en la zona de ataque de la roca (400 horas/año), y en las zonas comunes (600 horas/año).
- El segundo realiza sus labores fundamentalmente en la zona de ataque de la roca (400 horas/año), en la zona de filtración sobre los filtros (100 horas/año), en la zona de filtración alrededor de los filtros (500 horas/año), en la zona de concentra-

ción (400 horas/año) y en las zonas comunes (600 horas/año).

Los dos trabajadores tipo trabajan ocho horas diarias, cinco días a la semana y 50 semanas al año (2.000 horas/año) y pueden considerarse representativos de los trabajadores que realizan sus labores en Fertiberia, Huelva.

Por otra parte, y tomando una postura claramente conservadora, se realizaron las estimaciones dosimétricas bajo las siguientes suposiciones:

- Durante todo el año se procesa roca fosfática sedimentaria.
- Se consideró para cada una de las zonas estudiadas de la fábrica el valor máximo de la tasa de dosis absorbida determinada en su interior.

Tabla 3.2. Tasas de dosis efectivas por irradiación externa (mSv/año) recibidas por dos trabajadores tipo que realizan sus labores en la fábrica de Fertiberia de Huelva¹

Tasa de dosis efectiva por irradiación externa (mSv/año)	Trabajador tipo I	Trabajador tipo II
Zona de almacenamiento roca	0,015	–
Zona de molienda	0,135	–
Zona de reacción y ataque	0,050	0,050
Zona de filtración sobre los filtros ⁽¹⁾	–	0,105
Zona de filtración alrededor filtros ⁽²⁾	–	0,090
Zona de concentración	–	0,090
Zonas comunes ⁽³⁾	0,007	0,007
TOTAL	0,207 mSv/año	0,342 mSv/año

(1) Zona prácticamente inaccesible a los trabajadores. Tiempo de ocupación considerado para el trabajador tipo II tomado de forma muy conservadora.
 (2) Parte de la zona de filtración accesible a los trabajadores.
 (3) Laboratorios, salas de control, talleres, zonas exteriores, etc.

¹ Estas tasas de dosis fueron estimadas de una forma muy conservadora, y por lo tanto los valores obtenidos tienen que ser interpretados como límites superiores de las dosis que pueden recibir los trabajadores vía irradiación externa.

Teniendo presente que en cada una de las zonas estudiadas las tasas de dosis son muy variables dependiendo del punto exacto de determinación, los valores de dosis efectivas que se determinaron deben ser considerados como valores límites, prácticamente imposibles de ser superados por ningún trabajador en condiciones normales de operación de la fábrica.

En la tabla 3.2, se presentan los resultados obtenidos en la estimación de las dosis efectivas por irradiación externa, para los dos trabajadores tipo considerados. En ambos casos, esas tasas de dosis son claramente inferiores a 1 mSv/año, por lo que se puede indicar que atendiendo a la irradiación externa las actuaciones a tomar son prácticamente nulas.

Las determinaciones de las tasas de dosis efectivas por irradiación externa se complementaron con determinaciones realizadas considerando la vía de inhalación de material particulado (Bolívar *et al.*, 2007). Los resultados obtenidos se muestran y discuten a continuación.

2. Inhalación de material particulado

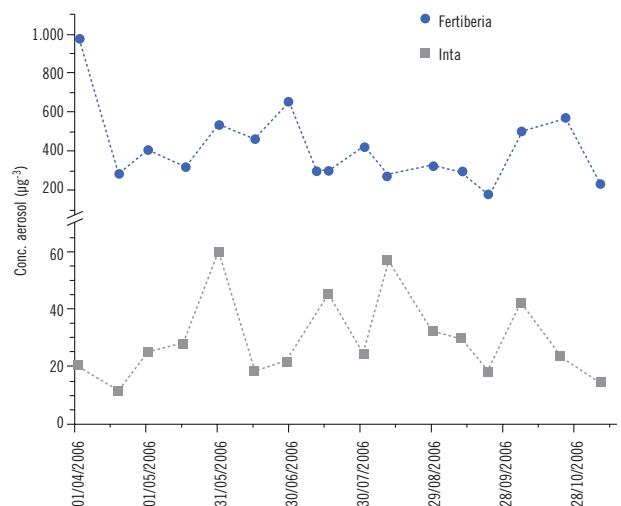
Para la estimación de las tasas de dosis por inhalación, susceptibles de ser recibidas por los trabajadores de Fertiberia, se procedió a tomar muestras de polvo atmosférico (TSP = *Total Suspended Particles*) en dos localizaciones: la primera de ellas situada en el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, ubicado a 10 km del Parque Nacional de Doñana, y a unos 30 km de la factoría analizada y que se utilizó como estación de referencia o fondo, y una segunda situada al aire libre pero en el interior del recinto industrial de producción de ácido fosfórico, Fertiberia). En cada localización, durante más de un semestre del año 2006 (1 de abril a finales de octubre), se recogió una muestra con periodicidad quincenal y una captación de aire de 48 horas.

Para la recogida de filtros se utilizaron captadores de alto volumen de la marca MCV con cabezal para captación TSP. Se recogieron filtros rectangulares de microfibras de cuarzo (22,5 x 30,0 cm²) de la marca Schleicher and Schuell QF20, ya que el cuarzo es muy adecuado para análisis de elementos traza y radionucleidos debido a su bajo fondo.

Antes del muestreo, los filtros son secados al menos durante 24 horas a 200 °C para eliminar compuestos volátiles y restos de materia orgánica, y se taran en una balanza de precisión 0,1 mg. Una vez recogida la muestra de aerosol durante 48 horas, se seca durante cinco días hasta peso constante para determinar la masa de material particulado depositado.

En los filtros se determinaron las concentraciones de ²¹⁰Pb y ⁷Be por espectrometría gamma de alta resolución (Pérez-Moreno *et al.*, 2001; Sanmiguel *et al.*, 2002), mientras que los emisores alfa de semivida larga (isótopos de U, isótopos de Th, isótopos de Ra y ²¹⁰Po) también se determinaron por espectrometría alfa con detectores de semiconductor de implantación iónica mediante el método secuencial del TBP y resinas de intercambio iónico (Bolívar, 1995). Especial énfasis se puso en desarrollar una nueva metodología para el análisis del contenido radiactivo de los filtros recogidos, donde se combinan varias técnicas radiométricas (espectrometrías alfa y gamma) con la aplicación de métodos radioquímicos especialmente diseñados para el análisis de filtros atmosféricos.

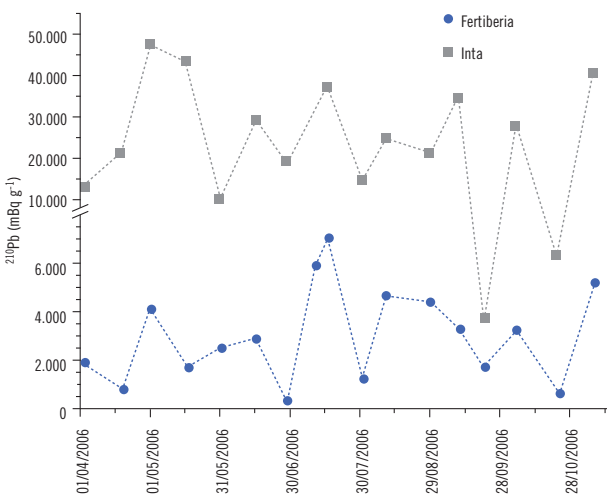
Figura 3.1. Concentraciones de material particulado total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en aire de interiores del recinto de las instalaciones industriales (Fertiberia) y en la estación elegida como referencia o fondo (INTA)



Comparando los resultados obtenidos en ambas estaciones de muestreo, lo primero que se observa es que en las instalaciones de Fertiberia existe un claro

incremento en la concentración de material particulado en relación al fondo de la zona de Huelva (ver figura 3.1), siendo sus valores medios y las incertidumbres de éstos $414 \pm 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $26 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Las causas de este incremento son varias, aunque la mayoría de ellas asociadas a la actividad industrial desarrollada en el interior de la fábrica (resuspensión de fosfato roca en forma particulada en el interior de la fábrica, molienda del mineral, etc.). En el interior de la fábrica, pues, existe una elevada cantidad de material “resuspendido” con un origen claramente “antropogénico”, entendiendo este último término como material en suspensión provocado por las actividades industriales y con origen en estas actividades.

Figura 3.2. Concentraciones de actividad de ^{210}Pb por unidad de masa (mBq/g) en el interior de la instalación industrial (Fertiberia) y en la estación elegida como referencia o fondo (INTA)

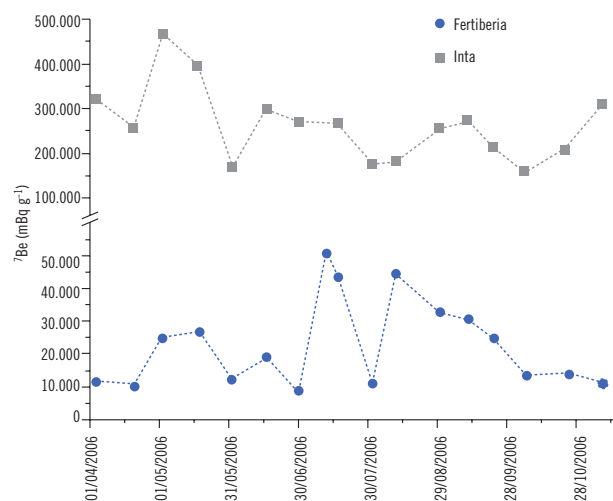


La presencia de una cantidad significativa de material “antropogénico” en la atmósfera de la factoría queda ratificada al analizar las concentraciones máscas de actividad de ^{210}Pb obtenidas en las dos localizaciones de muestreo (ver figura 3.2), cuyos valores medios son $23,9 \pm 2,8 \text{ kBq}/\text{g}$ (INTA, localización de referencia) y $3,0 \pm 0,5 \text{ kBq}/\text{g}$ (Fertiberia). Estos valores indican una reducción de la concentración máscas de ^{210}Pb en la factoría de fertilizantes debido a la existencia de material “antropogénico” con niveles de ^{210}Pb inferiores a los existentes en el material particulado natural. La fuente dominante de ^{210}Pb predominante en los filtros recogidos en el interior de la fábrica es pues natural,

con origen en la desintegración radiactiva del ^{222}Rn existente en la atmósfera.

Ahora bien, expresado en concentraciones volumétricas, se observa un aumento moderado del ^{210}Pb en el interior de la fábrica respecto a la localización de referencia, debido al ^{210}Pb extra asociado al material antropogénico recogido (valor medio incremento, $0,238 \text{ mBq}/\text{m}^3$). Si, en base a los datos determinados, se estima el incremento medio máscas de TSP en la fábrica en relación al fondo natural ($387 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y el incremento medio correspondiente en la concentración volumétrica de actividad de ^{210}Pb ($0,238 \text{ mBq}/\text{m}^3$), se obtiene que la concentración máscas de ^{210}Pb en el aerosol con origen no natural es unos $0,615 \text{ Bq}/\text{g}$, valor similar al encontrado en el fosfoyeso de estas plantas y del mismo orden que las concentraciones de ^{238}U y descendientes existentes en la fosforita o mineral utilizado ($1-1,5 \text{ Bq}/\text{g}$). Similares conclusiones se obtienen si se analizan los datos correspondientes a otros radionucleidos naturales como los isótopos de uranio (^{238}U , ^{234}U) o el ^{226}Ra .

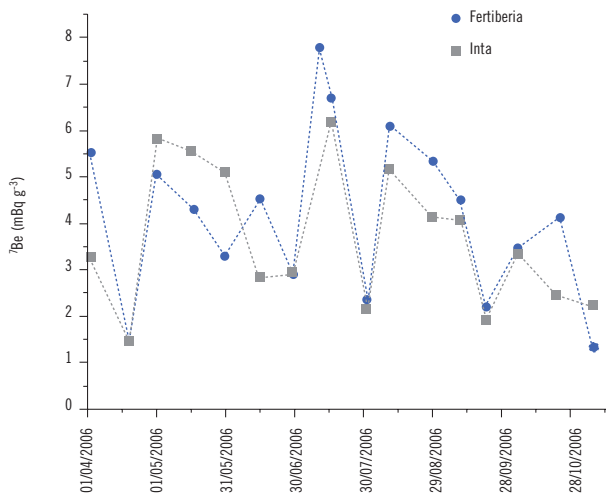
Figura 3.3. Concentraciones de actividad de ^7Be por unidad de masa (mBq/g) en interiores de las instalaciones industriales (Fertiberia) y en la estación elegida como referencia o fondo (INTA)



La hipótesis de que en la fábrica de Fertiberia existe resuspensión artificial de material particulado utilizado o producido en ella, ha sido ratificada por los resultados obtenidos para ^7Be (ver figura 3.3). La concentración media por unidad de masa de este radionucleido

de origen totalmente cosmogénico, formado en la baja estratosfera y en la troposfera libre, es en el INTA la típica de zonas no alteradas, mientras que en Fertiberia es un orden de magnitud inferior al valor de fondo si la expresamos por unidad de masa. Ahora bien, cuando ésta se expresa por unidad de volumen, las concentraciones de este radionucleido en Bq/m^3 son similares en ambos puntos de muestreo (figura 3.4). Ello es coherente con el hecho esperable de que el material “antropogénico” presente en la atmósfera de la fábrica esté libre en ${}^7\text{Be}$.

Figura 3.4. Concentraciones de actividad de ${}^7\text{Be}$, por unidad de volumen en mBq/m^3 , en interiores de las instalaciones industriales (Fertiberia) y en la estación elegida como referencia o fondo (INTA)

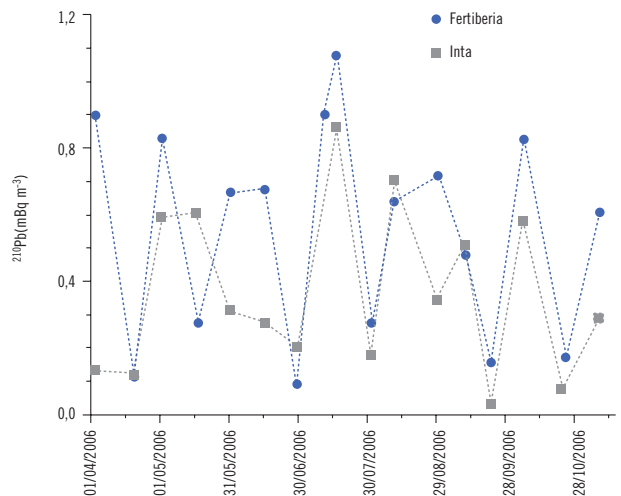


Es decir, la aportación modesta de la actividad industrial se observa en relación al ${}^{210}\text{Pb}$ y otros radionucleidos de la serie del ${}^{238}\text{U}$, ya que los niveles de estos radionucleidos por unidad de volumen (figura 3.5) son, en general algo superiores en Fertiberia que en el lugar seleccionado como fondo, hecho que no se observa para el caso del ${}^7\text{Be}$ (figura 3.4).

En cuanto a las implicaciones radiológicas de este incremento de radiactividad procedente de los radionucleidos de la serie del ${}^{238}\text{U}$ y descendientes en los aerosoles recogidos en la fábrica de producción de ácido fosfórico, se han estimado considerando el caso más pesimista: aquel en el que la concentración de ${}^{238}\text{U}$ (y descendientes en equilibrio secular) en el aerosol extra inhalado sea similar a la del mineral utilizado en la fábrica ($1,5 \text{ Bq}/\text{g}$) y la cantidad extra de aerosol inhalado

sea $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aún en este caso, la dosis efectiva comprometida que recibiría un trabajador a jornada completa (20% de factor de ocupación en la factoría) es inferior a $0,10 \text{ mSv}/\text{año}$. Estas estimaciones han sido realizadas utilizando los factores de conversión (Sv/Bq) recogidos en el Real Decreto 783/2001 Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes, y asumiendo equilibrio secular en el material particulado entre todos los miembros de la serie del uranio.

Figura 3.5. Concentraciones de actividad de ${}^{210}\text{Pb}$, por unidad de volumen, en interiores de las instalaciones industriales (Fertiberia) y en la estación elegida como referencia o fondo (INTA)



Por tanto, y en relación al impacto radiológico sobre los trabajadores mediante inhalación de aerosoles en el interior de la fábrica, éste se puede considerar muy por debajo de los límites que pudieran implicar la adopción de medidas de protección radiológica.

3. Inhalación de ${}^{222}\text{Rn}$

Con independencia de los estudios dosimétricos previos, se realizó también un estudio de las dosis adicionales que podían recibir los trabajadores por la posible inhalación de elevadas concentraciones de ${}^{222}\text{Rn}$. Teniendo presente que en el proceso industrial se manejan enormes cantidades de materia prima enriquecida en radionucleidos de la serie del ${}^{238}\text{U}$, resulta conveniente analizar la acumulación o no de este elemento gaseoso perteneciente a dicha serie en algunas de las zonas o instalaciones de las factorías.

Estas determinaciones se realizaron aplicando dos técnicas de medida diferentes pero complementarias: en primer lugar determinaciones cuasi-puntuales en el tiempo (máximo tiempo de medida diez días) utilizando para ellos detectores activos: tipo Doseman y Alphaguard, y posteriormente, y por un tiempo bastante más prolongado (cuatro meses, desde noviembre 2005 hasta marzo 2006), se realizaron medidas utilizando detectores pasivos (detectores de traza CR-39).

Estas medidas se llevaron a cabo en colaboración con el Grupo Radón de la Cátedra de Física Médica de la Universidad de Cantabria, liderado por el profesor Luis Quindós Poncela, quien estaba desarrollando un proyecto de investigación centrado en la determinación de los niveles de ^{222}Rn en lugares de trabajo e industrias NORM.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de ambas técnicas de medida (detectores activos y pasivos) permitieron llegar a un conjunto de conclusiones muy claras, con independencia de la diferencia existente entre ellas en el tiempo de medida.

1. Se puede afirmar que los niveles de concentración de ^{222}Rn en el interior de la fábrica de Fertiheria-Huelva son bajos (generalmente inferiores a 100 Bq/m^3) y son también relativamente uniformes a lo largo de las diversas zonas de la fábrica. Estos resultados no son sorprendentes, atendiendo a estudios previos realizados en plantas similares y al hecho de que este tipo de plantas se encuentran suficientemente ventiladas.

2. Se descarta pues al ^{222}Rn como posible problema desde el punto de vista radiológico asociado al desarrollo de esta actividad industrial.

En la figura 3.6, y simplemente como un ejemplo, se muestran los resultados obtenidos en continuo por un detector activo tipo Doseman, que fue colocado en la sala de control, situada en el entorno de las zonas de ataque y filtración de la fábrica.

En esta figura puede observarse que en algunos intervalos temporales las concentraciones de ^{222}Rn fueron tan bajas que no superaron los límites de detección de estos detectores ($30\text{-}40\text{ Bq/m}^3$), mientras que su valor medio para los 10 días de medida fue del orden de 50 Bq/m^3 . Los valores puntuales máximos observados, no superaron los 150 Bq/m^3 , valor bastante alejado de los valores límites (1.000 Bq/m^3) que el OIEA fija como umbral a partir del cual sería necesaria la adopción de medidas de intervención, y bastante alejado del valor 400 Bq/m^3 que recomienda la UE a sus Estados miembros como nivel de intervención para iniciar acciones de remedio en viviendas.

Adicionalmente, en la tabla 3.3, se han recopilado los valores de concentración de ^{222}Rn (Bq/m^3) determinados a través de las medidas cuatrimestrales realizadas con los detectores tipo traza. Un total de doce detectores CR-39 se distribuyeron a lo largo de la fábrica (almacenes de fertilizantes, zona de molienda, zonas de ataque y filtración, salas de control, etc), obteniéndose unos valores bajos (en todos los casos inferiores a 100 Bq/m^3) y bastante uniformes (en torno a 60 Bq/m^3) en las concentraciones de ^{222}Rn .

Figura 3.6. Niveles de concentración de ^{222}Rn (Bq/m^3), representados en función del tiempo, determinados en el interior de Fertiheria-Huelva, con un detector activo tipo Doseman. Las determinaciones fueron realizadas de forma continua del 4 al 15 de noviembre de 2005

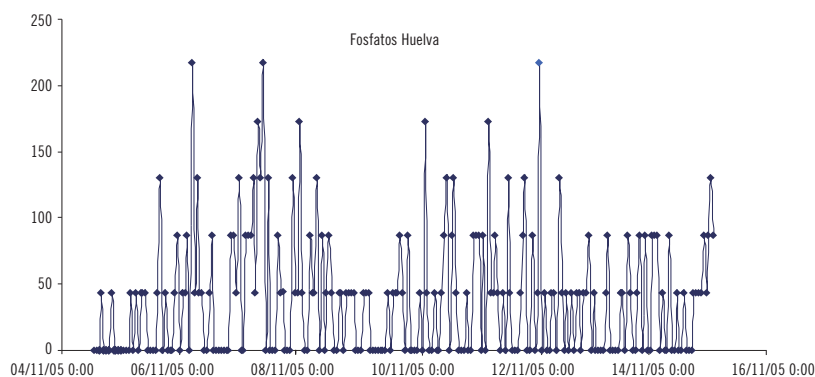


Tabla 3.3. Niveles de concentración de ^{222}Rn (Bq/m^3) en diversas localizaciones de la instalación de Fertiberia-Huelva, determinados con detectores pasivos de traza CR-39. Todos los detectores estuvieron expuestos desde el 4 de noviembre de 2005 hasta el 23 de febrero de 2006

Número detector	Localización	^{222}Rn (Bq/m^3)	Número detector	Localización	^{222}Rn (Bq/m^3)
D-1	J. PROD.	65	D-7	J.PROD.	90
D-2	D.A.P.	50	D-8	C.M.A.	45
D-3	AF $1/2$	60	D-9	C.M.A.	59
D-4	AF $3/4$	57	D-10	Almacén	49
D-5	D.A.P.	57	D-11	Almacén	58
D-6	AF $3/4$	61	D-12	AF $1/2$	55

DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS
EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA



A la vista de los resultados mostrados en los capítulos anteriores, se puede indicar como principal conclusión del estudio realizado en el interior de las plantas de producción de ácido fosfórico por vía húmeda (cuando en ella se procesa materia prima de origen sedimentario), lo siguiente (García-Tenorio y Bolívar, 2007):

El impacto radiológico ocupacional asociado al desarrollo de las actividades laborales en el interior de estas fábricas, bajo condiciones normales de operación, es bastante limitado, encontrándose el incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores, por debajo de 1 mSv/año.

Esta conclusión se fundamenta en los siguientes hechos:

- a) Los incrementos en las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por irradiación externa, no superan los 0,35 mSv/año, incluso bajo hipótesis bastante conservadoras. Aunque en el interior de la fábrica se procesan rocas fosfáticas claramente enriquecidas en radionucleidos de la serie del ^{238}U , los incrementos de tasas de dosis efectivas por irradiación externa son bastante moderados, bien por el efecto de blindaje ejercido por las propias instalaciones de la fábrica, o bien por el bajo factor ocupacional en las zonas donde las tasas de dosis instantáneas por irradiación externa son más altas.
- b) Aunque se ha comprobado experimentalmente la existencia de un incremento no despreciable en la concentración de aerosoles y materia particulada en la atmósfera del interior del recinto de la fábrica respecto a valores de fondo, y que este material extra posee concentraciones másicas de los radionucleidos de la serie del ^{238}U compatibles con los presentes en la materia prima y subproducto involucrado en la fabricación de ácido fosfórico, el incremento de las dosis efectivas por inhalación susceptibles de ser recibidas por los trabajadores es muy moderado, no superando incluso bajo hipótesis conservadoras los 0,10 mSv/año.
- c) Las concentraciones de ^{222}Rn en el interior de la fábrica son muy bajas y muy uniformes, no supe-

rando el valor medio en ningún punto los 100 Bq/m³. Estos resultados son explicables atendiendo al hecho de que el proceso de producción de ácido fosfórico es un proceso bastante abierto, con instalaciones muy ventiladas, implicando que los trabajadores no reciben un incremento de dosis apreciable debido a este radionucleido en el ambiente de trabajo.

La clara conclusión obtenida debe no obstante ser matizada en los dos puntos siguientes:

- a) Tal y como explícitamente se indica en la conclusión remarcada en cursiva, ésta es aplicable única y exclusivamente cuando la fábrica se encuentra bajo condiciones normales de operación. Tal y como se ha detallado convenientemente con anterioridad en este informe, dentro de la instalación, y esencialmente en la zona de filtración, existen una serie de “puntos calientes” donde la acumulación de ^{226}Ra y descendientes es elevada, y aunque en condiciones normales de operación su impacto radiológico es limitado, tanto por la acción de blindaje ejercida por las tuberías o por la maquinaria en que se acumulan, como por el hecho de que se encuentran en zonas no frecuentadas por los trabajadores, hay que tener presente el posible incremento en su impacto radiológico cuando en la fábrica se proceda a realizar labores de mantenimiento.

Efectivamente, en las labores de mantenimiento de la fábrica se procede al cambio de las telas utilizadas en el sistema de filtración, a la limpieza de los filtros de mangas y a la eliminación de aquellas costuras o *scales* en tuberías que pudieran disminuir el flujo de materia y la efectividad del proceso. En este caso, los operarios encargados de realizar estas labores de mantenimiento podrán estar expuestos durante un tiempo limitado a altas tasas de dosis por irradiación externa, y, pueden, si no se toman medidas apropiadas, inhalar material resuspendido muy enriquecido en ^{226}Ra y descendientes.

No fue posible realizar determinaciones dosimétricas experimentales durante algunas de las labores de mantenimiento de la factoría analizada. No obstante, conviene indicar que durante las labores de

mantenimiento se deben tomar medidas de precaución para minimizar las dosis por inhalación (mediante el uso de mascarillas) y, al menos hasta obtener un conjunto significativo de datos, realizar un control de la exposición externa de los trabajadores con dosímetros personales. Adicionalmente, y en las zonas en las que las exposiciones por irradiación externa son más altas bajo condiciones normales de operación, la empresa tiene que tomar las medidas necesarias para asegurar que no exista en un futuro un incremento radical en los factores de ocupación que actualmente son muy bajos, pues ello podría suponer un incremento de las dosis efectivas por irradiación externa recibidas por los trabajadores.

Por el contrario, las dosis adicionales susceptibles de ser recibidas por los trabajadores, debido a los limos y lodos generados en los tanques de almacenamiento de ácido fosfórico, pueden considerarse prácticamente nulas, pues su proceso de gestión es muy simple y prácticamente sin intervención de operarios.

Los lodos indicados¹ poseen elevadas concentraciones de radionucleidos naturales y de fósforo, por lo que periódicamente y durante las labores de mantenimiento se transfieren desde los depósitos donde se van acumulando hasta el reactor o digestor donde son reciclados en el proceso de producción

en su etapa inicial, sin ninguna intervención directa de los operarios.

De una forma que se puede considerar indirecta, el contenido radiactivo presente originalmente en estos lodos, finalizará fundamentalmente asociado al material transferido a las balsas de almacenamiento, ya que no son directamente almacenados o gestionados como residuos y consecuentemente no producen ningún impacto a la población ni al medio ambiente.

- b) La conclusión obtenida sobre el impacto radiológico ocupacional en la fábrica de producción de ácido fosfórico estudiada, no es directamente extrapolable a otras fábricas similares. El tipo de materia prima utilizada, los factores de blindaje establecidos por la propia instalación, los factores ocupacionales de los trabajadores, y la concentración de materia particulada en resuspensión puede ser diferente, lo que puede acarrear tasas de dosis efectivas ocupacionales distintas. No obstante, y con la gran experiencia e información obtenida en el estudio de la fábrica de Fertilberia de Huelva, el estudio que en un principio tendrían que realizar empresas similares se puede simplificar de manera sustancial. Únicamente en el caso de que en este estudio simplificado se llegue a la conclusión de que las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentren en torno a 1 mSv/año o puedan superar ese valor, sería necesario realizar un estudio más exhaustivo.

¹ Estos lodos son lodos húmedos por lo que la posibilidad de resuspensión de aerosoles con contenido radiactivo es prácticamente nula.

DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA
DE LA ZONA DE APILAMIENTO DE LOS FOSFOYESOS



Una vez finalizada la evaluación radiológica en el interior de la fábrica, se exponen a continuación los resultados y principales conclusiones obtenidas en la evaluación radiológica asociada a la gestión de los fosfoyesos generados en la producción de ácido fosfórico: con este fin, se comenzó desarrollando las siguientes etapas previas:

- a) Recopilación de información sobre la evolución histórica en la política de gestión de este subproducto, llevada a cabo por las compañías productoras en Huelva, junto con la obtención de información actual *in situ* sobre la situación de las zonas que bien han servido históricamente o bien están sirviendo en la actualidad para el apilamiento de fosfoyesos.
- b) Caracterización radiactiva tanto de los fosfoyesos almacenados como de los materiales utilizados, en su caso, en las restauraciones realizadas en las zonas de apilamiento.

1. Evolución histórica y estatus actual de la zona de apilamientos

La producción de ácido fosfórico en las plantas de Huelva comenzó hace 40 años, en 1968, alcanzándose muy rápidamente una generación de prácticamente 3 millones de toneladas de fosfoyeso anuales. Desde los comienzos de su producción y hasta el año 1997, el 20% del fosfoyeso generado era directamente vertido en la desembocadura del río Odiel, mientras que el 80% restante era apilado en grandes balsas, hasta una altura de unos 5 metros, situadas en las marismas cercanas de la desembocadura del río Tinto. A estas balsas, el fosfoyeso era transportado, mediante bombeo, en suspensión al 20% con agua de mar.

A comienzos de 1998 cambia la política de gestión de los fosfoyesos generados, siendo prohibidos los vertidos directos al medio marino. Desde entonces, el 100% del fosfoyeso generado es transportado para su apilamiento a las marismas de la desembocadura del río Tinto, pero ahora utilizando agua dulce para su transporte en suspensión, y siguiendo esas aguas, tras la decantación del fosfoyeso en las balsas, un ciclo cerrado, y retornar a las plantas de producción para su

reutilización en el transporte de nuevo fosfoyeso generado. Con esta nueva política de gestión del fosfoyeso se minimizó su interacción con el estuario, disminuyendo muy notablemente su impacto en el ecosistema acuático que lo rodeaba (Villa *et al.*, 2005).

Por otra parte, y de forma paralela al cambio en la política de gestión de residuos, desde 1990 se ha procedido a restaurar dos grandes zonas que fueron utilizadas antes de 1998 para el apilamiento de fosfoyesos generados. Estas zonas han sido cubiertas con una capa de suelo, en algún caso sobre residuos inertes, para minimizar su impacto visual y, también, su posible impacto radiológico.

En la actualidad, se puede indicar que la zona de apilamiento de fosfoyesos en las marismas de la desembocadura del río Tinto cubre una extensión de unas 1.200 hectáreas y en ellas se acumulan unos 80 millones de toneladas de fosfoyeso. Una extensión de algo más del 50% ha sido restaurada por las administraciones autonómicas y locales

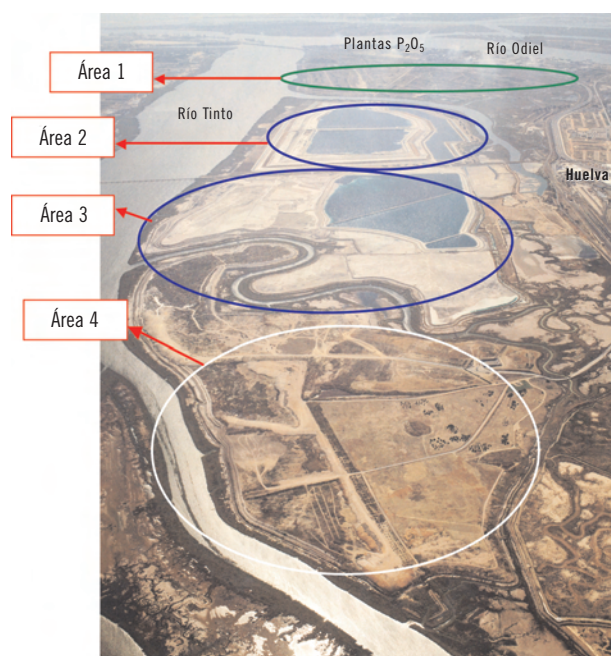
En la figura 5.1, se muestra una fotografía aérea de la zona utilizada históricamente para el apilamiento de los fosfoyesos. En ella se han señalado las cuatro zonas, cuya suma totaliza las 1.200 hectáreas antes mencionadas.

El *Área 1*, se corresponde con la zona más antigua de las balsas de fosfoyesos, formadas con anterioridad al cambio de la política de gestión de residuos. Esta zona ha sido restaurada mediante su recubrimiento con una capa de suelo de unos 40 cm de espesor, es la que se encuentra más cercana al casco urbano de Huelva y se estima que en su día se ubicaron en ella unos doce millones de toneladas de fosfoyeso. Además, se depositaron residuos urbanos y cantidades relativamente importantes de cenizas y lodos de pirita, así como otros tipos de residuos industriales no claramente catalogados.

El *Área 2* es donde en la actualidad se realizan los vertidos, concretamente desde el cambio de la política de gestión de los fosfoyesos. Es la zona que podemos denominar como *activa* y está formada por dos balsas para la decantación y almacenamiento de yesos en

altura, un pequeño embalse regulador (donde se enfrían las aguas utilizadas para el transporte del fosfoyeso antes de ser reenviadas de nuevo a las plantas de producción) y un canal perimetral para la recogida de filtraciones y lixiviados. Cada una de estas balsas tiene una extensión de 75 Ha y posee unos muros de cerramiento de 10 metros de cota. Se dispone de dos balsas de decantación para que mientras una de ellas se encuentre en operación, la otra permanezca en reserva y sometida a las labores de mantenimiento y ordenación de los vertidos requerida. En esta zona se está procediendo a un apilamiento en altura de fosfoyesos, para la formación de una estructura piramidal de este residuo. Actualmente, tal y como se observa en las figuras 5.2 y 5.3, este apilamiento en altura se encuentra en fase bastante avanzada y de hecho está previsto que en el plazo de unos cuatro años, este apilamiento alcance la altura máxima autorizada por la administración (30 m).

Figura 5.1. Mapa aéreo de la zona de las marismas del río Tinto utilizada desde 1968 para el apilamiento de fosfoyesos. Se marcan las cuatro zonas en que se ha dividido la extensión total



El Área 3 está situada al norte del área 2 y en ella, además de un embalse adicional de regulación de las aguas de las balsas del área 2, existe una zona de bal-

sas desnudas de fosfoyeso donde este subproducto se acumuló con anterioridad a 1997 hasta una altura de 5-8 metros. Estas balsas están totalmente inactivas, en la actualidad no existe ningún plan a corto plazo para su restauración

Figura 5.2. Fotografía aérea (realizada a finales del 2005) de la zona actual de apilamiento de fosfoyesos (área 2). En la fotografía se han marcado las dos balsas de decantación (1), el embalse regulador (2), el canal perimetral (3), la ciudad de Huelva (4) y la localización de la estación de bombeo (5), desde donde se impulsa el retorno de las aguas utilizadas en el transporte del fosfoyeso a las plantas de producción



Figura 5.3. Fotografía más detallada de las balsas activas (área 2) donde se observa como el apilamiento está creciendo en altura y cómo los taludes están siendo cubiertos con una capa de suelo y revegetados



Finalmente, el *Área 4* es la zona más al norte de las plantas de producción, y en ella recientemente se han finalizado las labores de restauración, pues los terrenos inicialmente ocupados por fosfoyesos han sido cubiertos con diferentes residuos y finalmente recubiertos con una capa de suelo.

Tras la restauración de las zonas previamente mencionadas y el cambio radical en la gestión de los fosfoyesos llevada a cabo hace 10 años, se puede adelantar que el impacto radiactivo de estos apilamientos en la ría del Tinto ha disminuido muy notablemente. Obviamente, esta clara disminución está íntimamente ligada con el hecho de que desde la balsa actualmente activa no se están produciendo lixiviaciones a la ría, pues el transporte del fosfoyeso siguiendo un circuito cerrado, y la existencia de un canal perimetral rodeando a la

balsa activa, evitan su interacción con el medio ambiente de su entorno.

2. Caracterización radiactiva del material almacenado en las balsas de fosfoyeso

A continuación se muestran los resultados más relevantes obtenidos analizando la distribución espacial de los radionucleidos en las balsas de apilamiento de los fosfoyesos, teniendo presente los diferentes materiales almacenados en ellas y las labores de restauración hasta ahora realizadas.

En la tabla 5.1 se presentan los valores promedio de las concentraciones de actividad, en Bq/kg, de los radionucleidos medidos en las muestras de suelos y fosfoyesos recogidas en las cuatro zonas en que hemos clasificado la extensión ocupada por los depósitos.

Tabla 5.1. Concentraciones promedio de radionucleidos en cada una de las zonas de apilamiento de fosfoyeso estudiadas (Bq kg⁻¹)

	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	^{234,238} U	²²⁸ Th
Suelos zona 1 (restaurada)	21 ± 7	22 ± 3	< 0,4	291 ± 57	24 ± 9	20 ± 8	21 ± 2
Fosfoyesos zona 1	620 ± 73	11 ± 4	< 0,7	10 – 30	437 ± 44	101 ± 56	13 ± 7
Suelos zona 2	23 ± 5	28 ± 6	< 0,7	360 ± 118	20 ± 5	19 ± 5	27 ± 7
Fosfoyesos zona 2	674 ± 52	9 ± 2	< 0,8	6 – 30	517 ± 58	222 ± 170	8,2 ± 1,8
Fosfoyesos zona 3	623 ± 78	9,4 ± 1,8	< 1	< 13	495 ± 62	102 ± 34	10 ± 4
Fosfoyesos zona 4	634 ± 37	15,7 ± 1,6	< 0,08	13,4 ± 3,7	442 ± 21	17,9 ± 4,5	12,1 ± 2,6

Suelos de la zona 1

Los datos correspondientes a los suelos con los que se ha restaurado la zona 1 muestran que las concentraciones de los radionucleidos de las tres series naturales (²³⁸U, ²³⁵U y ²³²Th) son similares, o algo inferiores, a los valores publicados para suelos típicos. Así, mientras que la concentración media de ²³⁸U y descendientes está en torno a 20 ± 8 Bq/kg (aproximadamente 1,6 ppm de U), el valor medio de suelos típicos es de 30 Bq/kg, con un rango que va de 5 Bq/kg hasta 80 Bq/kg (Unsear, 1988; 1993).

También se puede resaltar el hecho de que en los suelos todos los radionucleidos de las series del uranio ²³⁸U y del torio ²³²Th se encuentran en equilibrio secular en todas las muestras medidas. Obsérvese que los valores medios de ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ²³⁴U (todos ellos isótopos de la serie del ²³⁸U) son similares dentro del rango que indican las incertidumbres de los valores experimentales. Este resultado ratifica el carácter natural y no perturbado de los suelos utilizados en la restauración de la zona 1.

El ⁴⁰K es un radionucleido natural, aunque no forma parte de ninguna serie radiactiva, y da información del

substrato rocoso a partir del cual se ha formado el suelo. La concentración media obtenida para este isótopo (291 ± 57 Bq/kg) indica que los suelos de la zona 1 presentan un contenido promedio de potasio natural (K) del 0,90%, aproximadamente la mitad del valor típico de los suelos agrícolas, que está en torno al 2%. Esto se debe al alto contenido en arena encontrado en los suelos de la cubierta, siendo conocido en la literatura el bajo contenido en radiactividad natural que presenta el componente arenoso de los suelos; unos 150 Bq por kg de arena pura o SiO₂ (González-Labajo *et al.*, 2000).

Por otro lado, ninguno de los suelos superficiales que sustentan la cubierta vegetal de la zona 1, contiene ¹³⁷Cs (radionucleido artificial) en cantidades detectables ($< 0,4$ Bq/kg). Se sabe que todo el radiocésio presente en suelos naturales no perturbados, tiene procedencia atmosférica y está concentrado en los primeros centímetros de suelo (0-50 cm). Las bajas concentraciones de ¹³⁷Cs en los suelos de la zona 1 muestran que éstos proceden de canteras y que nunca han estado expuestos a la deposición atmosférica de este radionucleido.

La conclusión anterior se ratifica por los resultados de ²¹⁰Pb, radionucleido que tiene dos orígenes en suelos superficiales y sedimentos recientes, formados en los últimos 200 años. Una primera fracción procede del ²²⁶Ra presente en el suelo (denominada *²¹⁰Pb en equilibrio*), por lo que su actividad específica (Bq/kg) será similar a la del ²²⁶Ra, ya que se genera por desintegración casi directa de éste. La segunda fracción del ²¹⁰Pb procede del ²¹⁰Pb (formado por desintegración del ²²²Rn atmosférico) que cae por deposición asociado con los aerosoles atmosféricos, por lo que se denomina *²¹⁰Pb en exceso*. Así, es esperable que en suelos y sedimentos superficiales no perturbados la actividad específica del ²¹⁰Pb sea superior a la de su progenitor el ²²⁶Ra. Este hecho no ocurre en los suelos de la cubierta de la zona 1, lo que avala la conclusión anterior de que proceden de otro lugar y no se encontraban originariamente en la capa superficial, tal y como fueron recogidos en el muestreo.

2.1. Fosfoyesos de la zona 1

Con respecto a los resultados obtenidos en los fosfoyesos de la zona 1, tabla 5.1, se debe señalar que los diversos radionucleidos de las series naturales no se encuentran en equilibrio secular. Tal y como indican diversos trabajos (Bolívar *et al.*, 1993; Bolívar, 1995; Bolívar *et al.* 1996; Rutherford *et al.*, 1994; Guimond y Hardin, 1989), las mayores concentraciones de los descendientes del ²³⁸U se encuentran para el ²²⁶Ra y el ²¹⁰Pb (²¹⁰Po). Esto se debe, como se ha reflejado ya en esta memoria en el estudio detallado del proceso de producción, a que el comportamiento químico de estos dos elementos, Ra y Pb, es muy similar al del calcio, y por tanto tienden a coprecipitar con el fosfoyeso, cuyo componente mayoritario es CaSO₄. Por el contrario, otros radionucleidos como el ²³⁴U y el ²³⁸U tienden a quedar disueltos en el ácido fosfórico. Este hecho se explica por la alta solubilidad del uranio en medio ácido, cuando se encuentra en estado oxidado +6, que es en el que se encuentra durante el proceso de formación del ácido fosfórico.

Por otra parte, el valor medio más elevado corresponde al ²²⁶Ra (620 ± 73 Bq/kg), y es un valor muy similar al medido en otros trabajos (Egmasa, 1996; Cancio *et al.*, 1998). Por otra parte, se obtiene un valor inferior en un 30% para el ²¹⁰Pb (437 ± 44 Bq/kg), dato que es esperable, ya que la tendencia del Pb a coprecipitar con el fosfoyeso es inferior a la del Ra.

Las concentraciones de los radionucleidos naturales de la serie del torio en los fosfoyesos de la zona 1 son similares o inferiores a los encontrados por otros autores en suelos típicos. Los radioisótopos de la serie del torio (²²⁸Ra, ²²⁸Th) presentan unas concentraciones, valor medio de 13 Bq/kg, prácticamente la mitad de los valores encontrados en los suelos utilizados para su cubrimiento. Respecto al ⁴⁰K, se han medido unas concentraciones inferiores a los 30 Bq/kg, lo que indica que tanto la materia prima utilizada (la concentración de potasio en el fosfato roca comercial es inferior al 0,1%) como el fosfoyeso tienen muy bajos contenidos de potasio. Esto conlleva que, de entre todos los radionucleidos naturales de semivida relativamente

larga (superior a 10 años), sea el ^{226}Ra el que requiere de un mayor control radiológico ya que es el radionucleido que en mayor concentración se encuentra en el fosfoyeso y también el de mayor radiotoxicidad.

2.2. Fosfoyesos zonas 2, 3 y 4

Por otra parte, y como cabría esperar, los resultados obtenidos para los fosfoyesos recogidos en las zonas 2, 3 y 4 son similares a los obtenidos en la zona 1, por lo que sólo se comentan las diferencias más relevantes.

El valor medio obtenido para el ^{210}Pb en la zona de apilamiento actual (zona 2) es el más alto de todas las zonas estudiadas (517 ± 58). La explicación de este hecho no está aún clara, y dos son las posibles hipótesis para su explicación. La primera podría ser los cambios realizados en el proceso industrial en 1997, ya que éste se adaptó a la utilización de agua dulce; una segunda explicación es el diferente tiempo de exposición a la lixiviación que ha sufrido el fosfoyeso de las diferentes zonas estudiadas. Se sabe que el plomo presenta un mayor grado de lixiviación por el agua que el radio (Aguado, 2003). Así, los fosfoyesos de la zona 2, los que menos tiempo de contacto han estado con las aguas, serían los menos lixiviados.

Es también interesante resaltar que la concentración de ^{238}U en las zonas 1, 3 y 4 (zonas antiguas no activas) se encuentra en torno a los 100 Bq/kg, mientras que en la zona activa es de 200 Bq/kg. Probablemente este hecho se deba a que el uranio es más soluble en el agua marina de bombeo que antes se utilizaba para transportar el fosfoyeso, que en agua dulce debido a la alta fuerza iónica del agua de mar. Este resultado se ha dado también en experimentos de laboratorio de lixiviación forzada realizados con el fosfoyeso (Aguado, 2003).

Respecto de la zona 3, área mayor sin restaurar (unas 300 Ha), la dispersión en concentraciones es la esperable, con valores medios similares a los medidos en otras zonas. La caracterización en dicha zona se completó también con el análisis de un conjunto de testigos en profundidad. Testigos de 90 cm de longitud, fueron divididos en tres intervalos (0-30 cm) (30-60 cm) y (60-90 cm), con el objetivo de, por una parte, estudiar la distribución en profundidad de las concentraciones de ^{226}Ra , ^{210}Po e isótopos de uranio, y

por otro lado, evaluar la posible movilidad de estos radionucleidos, una vez depositados en las balsas (Abril *et al.*, 2006).

Algunos de los resultados obtenidos en los testigos en profundidad recogidos en la balsa inactiva (área 3), se muestran en las figuras 5.4 y 5.5, para ^{238}U y ^{210}Po , respectivamente.

Figura 5.4. Concentraciones de ^{238}U en los diferentes estratos de tres testigos (cada testigo identificado con un color) recogidos en la balsa de fosfoyeso inactiva caracterizada radiactivamente (zona 3)

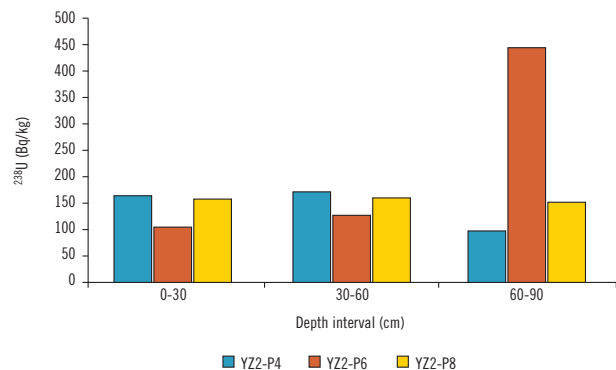
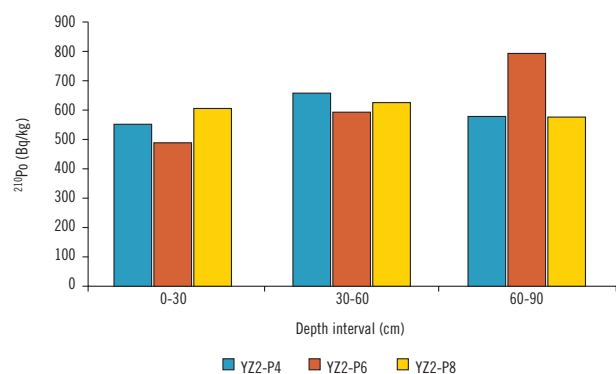


Figura 5.5. Concentraciones de ^{210}Po en los diferentes estratos de tres testigos (cada uno identificado con un color) recogidos en la balsa de fosfoyeso inactiva caracterizada radiactivamente (zona 3)



Los resultados obtenidos en los testigos ponen de manifiesto la buena homogeneidad en profundidad observada en las concentraciones de ^{210}Po (también se ha observado para el ^{226}Ra) en correspondencia con la fuerte fijación de estos elementos a la matriz de fosfo-

yeso, mientras que en el caso de los isótopos de uranio (mucho más móviles en esa matriz, ver en apartados previos los estudios de lixiviación forzada) es posible observar en algunos casos el enriquecimiento en las capas más profundas de los testigos analizados.

Ello implica que el posible impacto de las balsas en los acuíferos de su subsuelo se produciría, en su caso, fundamentalmente por isótopos de uranio, con unas implicaciones radiológicas muy limitadas. No obstante, y por la posibilidad de que adicionalmente se pueda producir la incorporación a estos acuíferos de algún metal con alta toxicidad procedente de las balsas de fosfoyeso, como el Cd, se está realizando un estudio elemental y radiactivo de aguas subterráneas tomadas de pozos situados en el entorno de las balsas de fosfoyeso. Este estudio no se encontraba inicialmente planificado en el proyecto, siendo una investigación posterior, ahora en fase de desarrollo, consecuencia del conocimiento hasta ahora adquirido.

2.3. Suelos zona 2

Sobre los suelos que se están utilizando para cubrir los taludes del actual área de apilamiento de fosfoyeso (zona 2) solo comentar que las actividades específicas de los radionucleidos de las series del ^{238}U y del ^{232}Th son muy similares a los de la zona 1, (resultados típicos de suelos no perturbados) aunque pueden corresponderse probablemente con suelos más superficiales, debido a que algunas de estas muestras poseen cantidades detectables de ^{137}Cs .

2.4. Zona 4: suelos y productos para su restauración

Por último, se comentan los resultados de la zona 4, área restaurada por la empresa Egmasa y el Ayuntamiento de Huelva. Ésta fue la zona donde de forma accidental se depositaron las cenizas de Acerinox contaminadas con ^{137}Cs , siendo dos las localizaciones donde se realizaron estos vertidos de cenizas. En la primera localización, código "CZ-A", se tomaron las muestras de suelo CZ1 y CZ2, en la segunda zona ("CZ-B") se tomaron las muestras de suelo CZ3 y CZ4. Cuando se realizó el muestreo estas zonas estaban ya selladas por Enresa, por lo que únicamente se

recogieron dos muestras de suelos adyacentes a cada una de estas zonas, con objeto de verificar la posible dispersión de material radiactivo contaminado con ^{137}Cs .

En primer lugar se observó que la dispersión de ^{137}Cs en la zona CZ-A era muy baja; sólo se detectó ^{137}Cs en la muestra CZ2 (30 Bq/kg), con una concentración unas cinco veces superior a la de un suelo típico superficial de este área geográfica. Por el contrario, la dispersión de cenizas contaminadas fue superior en la zona CZ-B, área en la que midió una concentración máxima de unos 235 Bq/kg de ^{137}Cs (unas 50 veces superior a lo existente en suelos típicos de esta zona).

Para terminar esta sección se comentan a continuación las medidas realizadas en los materiales utilizados para la restauración de la zona 4. Comenzando desde la superficie libre del fosfoyeso hacia arriba, esta zona se ha recubierto de la siguiente forma. Sobre la superficie del fosfoyeso se depositaron unos 100 cm de residuos de demolición de construcción (RDC). Encima de éstos se añadieron unos 120 cm de yesos rojos (YR) procedentes de la planta de producción de dióxido de titanio (TiO_2). Sobre éstos últimos se añadieron 60-100 cm de inertizado de palos (IP) y, para terminar la cubierta, se depositó una capa final de tierra vegetal de unos 30-50 cm.

Mientras que las muestras de RDC, YR y tierra vegetal presentaban concentraciones de los radionucleidos naturales del mismo orden de las determinadas en suelos típicos de la zona no contaminados, la muestra de inertizado de la planta de Palos de la Frontera presentó concentraciones, tanto de la serie del ^{238}U como de la del ^{232}Th , significativamente superiores a las de los otros materiales utilizados en la restauración. Llamó la atención las elevadas actividades específicas obtenidas para los isótopos de Th y especialmente para los isótopos de Ra (^{226}Ra , ^{228}Ra). Parece obvio, pues el origen de este inertizado: se corresponden con los lodos inatacados generados en la planta de producción de dióxido de titanio, que son inertizados en la planta de Palos mencionada. Estos lodos, resultan de la digestión del mineral (ilmenita) con ácido sulfúrico, produciéndose un fraccionamiento radiactivo que los enriquece especialmente en Ra.

Se obtuvieron concentraciones para el ^{228}Ra en este inertizado de unos 650 Bq/kg y 230 Bq/kg para el ^{226}Ra . También se observa que el ^{228}Th (semivida 1,9 años y descendiente casi directo del ^{228}Ra) no se encuentra en equilibrio secular con el ^{228}Ra , pues su concentración 215 ± 12 Bq/kg, es un tercio de la del ^{228}Ra , su progenitor. Esto demuestra que, en el proceso donde se genera este residuo, es el radio el radioelemento que precipita predominantemente con este desecho sólido. No obstante, debido a la ley de desintegración radiactiva, al cabo de unos 6-8 años el ^{228}Th se encontrará en equilibrio secular con su predecesor el ^{228}Ra .

2.5. Exhalación de Rn en la zona 3

A través de un total de cuatro campañas de muestreo, se realizó una evaluación con una muy alta resolución de la exhalación de radón en una de las zonas de la balsa de fosfoyeso desnuda e inactiva (Abril *et al.*, 2007). Dicha zona de estudio se encuentra situada en

la denominada área 3, en las proximidades de la balsa activa que se utiliza actualmente para el apilamiento de los fosfoyesos, y colindante con el embalse realizado como medida de seguridad. En cada punto de muestreo se situaron tres trampas de radón de carbón activo durante 24 horas para la realización de estas determinaciones. Dichas trampas de carbón activo fueron medidas por espectrometría gamma. En la figura 5.6, se muestra una fotografía de la balsa analizada, con los puntos de muestreo.

La zona estudiada se dividió en tres zonas diferentes, atendiendo a las condiciones en que se encontraba la balsa. Se definió así una zona I, caracterizada porque su superficie se encontraba roturada (ver figura 5.7) debido a prácticas previas de extracción de este subproducto para su uso agrícola; una zona II, no roturada, y caracterizada por presentar una superficie seca y compacta, y una zona III formada por los taludes laterales de la balsa activa.

Figura 5.6. Fotografía de la balsa de fosfoyeso inactiva donde se realizaron los estudios de exhalación de ^{222}Rn . Se indica la localización de los puntos de muestreo

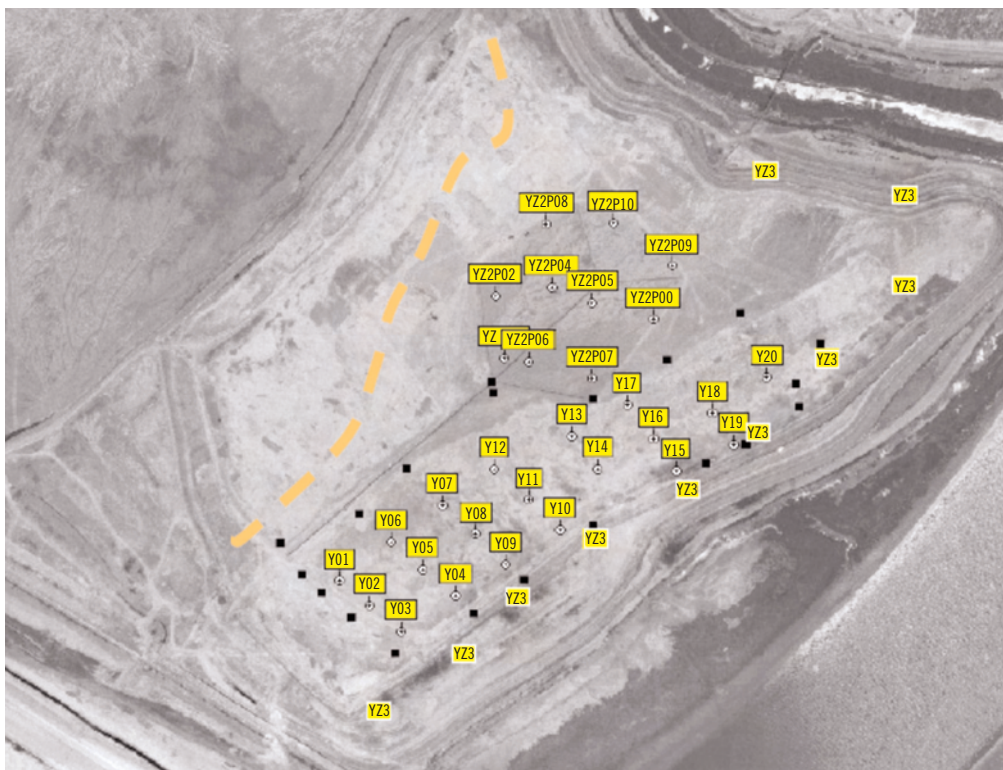


Figura 5.7. Imagen de la balsa de fosfoyeso analizada que muestra la distinción de las zonas I y II. La zona III (no mostrada en la foto) corresponde a los taludes de la balsa



En la tabla 5.2 se recopilan los valores medios de exhalación de ^{222}Rn determinados en las tres zonas analizadas de la balsa de fosfoyeso. Se deduce de estos valores, la alta dispersión en las tasas de exhalación medidas a lo largo de la balsa, dispersión que se ha comprobado que existe incluso a escala cuasi-puntual (los valores de las tres trampas situadas en cada punto de muestreo dan generalmente valores no uniformes, ver tabla 5.3). Además, los valores medios obtenidos son claramente superiores (un orden de magnitud) a los referenciados en la literatura para exhalación de ^{222}Rn de suelos con concentraciones típicas en los radionucleidos de la serie del uranio. Este hecho era esperable, debido a las elevadas concentraciones de ^{226}Ra presentes en los fosfoyesos.

Tabla 5.2. Tasa de exhalación de ^{222}Rn . Valores medios para las tres zonas diferenciadas en la balsa de yeso analizada

Zona	Puntos muestreo	Exhalación ^{222}Rn ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
Zona I	20	610 ± 470
Zona II	10	120 ± 150
Zona III	10	360 ± 170

Tabla 5.3. Tasas de exhalación de ^{222}Rn ($\text{Bq}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) determinadas en cada una de las tres trampas en diez puntos de una de las zonas analizadas (zona I)

Muestra	Tasa exhalación	Error	Media punto	Desv. estad.
YZ1-P11	413	21	712	472
YZ1-P12	467	23		
YZ1-P13	1.255	61		
YZ1-P21	303	16	277	210
YZ1-P22	55	6		
YZ1-P23	473	24		
YZ1-P31	234	12	913	917
YZ1-P32	549	27		
YZ1-P33	1.956	94		
YZ1-P41	2.291	110	1.018	1.103
YZ1-P42	381	19		
YZ1-P43	381	19		
YZ1-P51	418	21	923	455
YZ1-P52	1.048	51		
YZ1-P53	1.302	63		
YZ1-P61	684	33	508	153
YZ1-P62	436	21		
YZ1-P63	405	20		
YZ1-P71	203	10	482	323
YZ1-P72	408	20		
YZ1-P73	835	41		
YZ1-P81	87	4	150	61
YZ1-P82	155	8		
YZ1-P83	208	11		
YZ1-P91	527	26	479	352
YZ1-P92	105	6		
YZ1-P93	805	39		
YZ1-P101	234	12	673	804
YZ1-P102	1.600	77		
YZ1-P103	184	9		
Media			613	559

Por otra parte, los valores más uniformes e inferiores determinados en la zona II respecto de la zona I se pueden asociar a la superficie seca y compacta que presentan las balsas en esa zona. En las balsas desnudas, y en el proceso de secado, se forma como una costra superficial que no ha sido destruida por roturación en la

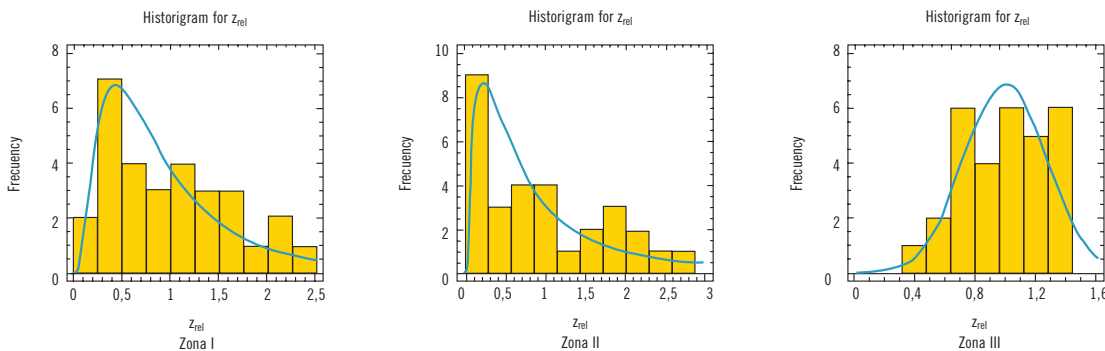
zona II y que inhibe en una determinada proporción la exhalación de ^{222}Rn . Es por lo tanto aconsejable mantener las superficies de las balsas inactivas sin roturación, en el caso de que estas se mantengan desnudas

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en todas las trampas de carbón activo analizadas, se resume en la tabla 5.4 y en la figura 5.8. En dicha figura, el parámetro z_{rel} para cada trampa, se define como el cociente entre la exhalación medida en ella y el valor medio de la exhalación determinada en el punto en que se situó esta trampa.

Tabla 5.4. Tasa de exhalación de ^{222}Rn para las tres zonas diferenciadas en la balsa de fosfoyeso. AM corresponde a los valores medios ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), n es el número de medidas, SD la desviación estadística, CV el coeficiente de variación y GM la media geométrica

	Zona I	Zona II	Zona III
N	60	30	30
AM	607	123	361
SD	468	151	174
CV%	92	123	48
GM	358	62	318
GSD	2,3	3,2	1,7

Figura 5.8. Histograma de frecuencias en función de z_{rel} para las tres zonas de la balsa de fosfoyeso. Se observa que las zonas I y II siguen una distribución LogNormal, mientras que en la zona III, la distribución es Normal



A modo de conclusión práctica, se puede indicar que el único límite que se ha encontrado en relación a tasas de exhalación, es el valor guía propuesto por USEPA (United States Environmental Protection Agency) para la retirada de fosfoyeso apilado en balsas para su potencial uso agrícola u otros usos (USEPA, 1992). Dicho límite es $2.660 \text{ Bq}/\text{m}^2 \text{ h}$. Si se analiza la tabla 5.2, el valor medio más alto se obtuvo en la zona 1 ($610 \text{ Bq}/\text{m}^2 \text{ h} \pm 470 \text{ Bq}/\text{m}^2 \text{ h}$), por lo que se puede asegurar que el valor medio de la tasa de exhalación es siempre inferior al límite establecido por USEPA.

En la figura 5.9 se representa mediante un mapa de colores, obtenido por interpolación a partir de los datos experimentales, los valores esperables de tasas de exhalación para las diferentes zonas del área estudiada. El origen de las diferencias observadas entre las

distintas zonas no se conoce, pero probablemente esté relacionado con la forma de ir construyendo el depósito a lo largo del tiempo: variabilidad de concentraciones de radionucleidos, cambios temporales en las propiedades físicas del fosfoyeso, diferentes técnicas de apilamiento a lo largo de la colmatación de la balsa, etc.

Es también interesante remarcar que para descartar cualquier error o cualquier fuente de variabilidad atribuible al manejo de las trampas de carbón activo (utilizadas para la determinación de las tasas de exhalación de ^{222}Rn), se ha considerado necesario e interesante contrastar este método de determinación de la tasa de exhalación frente a un método clásico validado y muy contrastado como el fundamentado en la

utilización de una cámara de exhalación. Este trabajo de validación se ha realizado en colaboración con el Instituto de Biofísica de la Universidad de Salzburgo, al que fueron enviados unos 150 kg de fosfoyeso obtenidos de las balsas 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 quedó sellado, de modo que el Rn sólo puede ser exhalado por la cara superior de la columna. Una cámara de exhalación cubre la columna de fosfoyeso, como se indica en la figura 5.10.

El proceso de validación consistió en la determinación, en primer lugar, de la exhalación de Rn a partir del crecimiento de la actividad de ^{218}Po en la cámara

de exhalación, y posteriormente en la determinación de la exhalación con el método de la trampa de carbón activo, colocando esas trampas adosadas sobre la superficie superior y libre de la columna de fosfoyeso. El acuerdo entre los resultados obtenidos por ambos métodos fue excelente, y aunque las condiciones de humedad y estructura del fosfoyeso no se corresponden con las condiciones en la balsa de Fertiberia, la tasa de exhalación determinada en el experimento de laboratorio, que varía entre 200 y 500 $\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}$ para los distintos espesores estudiados, fue bastante concordante con la determinada *in situ* sobre las balsas. Los resultados parecen demostrar que solo el horizonte superficial (con espesor de varias decenas de cm) de las balsas de fosfoyeso está contribuyendo de manera efectiva a la tasa de exhalación de ^{222}Rn .

Figura 5.9. Distribución espacial de la tasa de exhalación de ^{222}Rn en la zona I de la balsa de fosfoyeso analizada. Los puntos corresponden a las localizaciones de muestreo

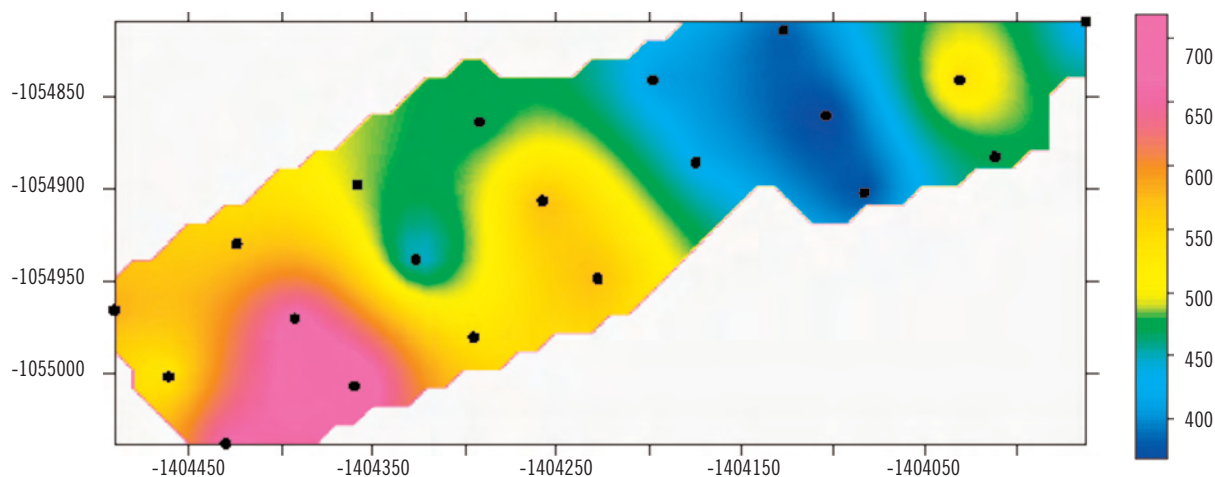
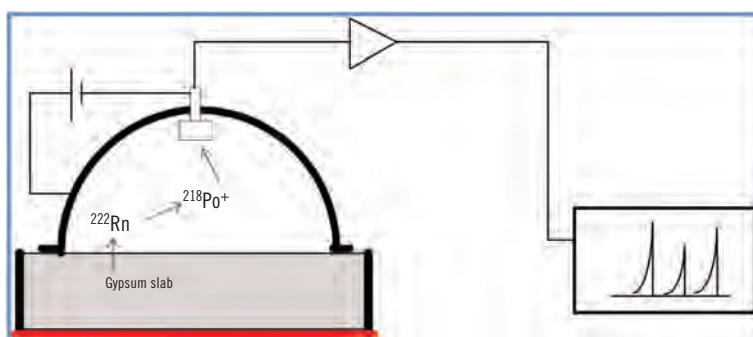


Figura 5.10. Esquema del dispositivo experimental utilizado para el estudio de la exhalación de ^{222}Rn en columnas de fosfoyeso mediante el uso de una cámara de exhalación (experimento realizado en la Universidad de Salzburgo)



EVALUACIÓN RADIOLÓGICA ASOCIADA
A LA GESTIÓN DE LOS FOSFOYESOS GENERADOS



Atendiendo a las características de la zona de apilamiento de los fosfoyesos, y los radionucleidos involucrados (contenidos), se han considerado tres vías posibles de impacto radiológico sobre los trabajadores que desempeñan su labor en el mantenimiento y formación ordenada de estos apilamientos:

1. Irradiación externa.
2. Inhalación de material particulado resuspendido desde las balsas.
3. Inhalación del ^{222}Rn exhalado desde las balsas.

Otras vías de impacto como la ingestión o la deposición de material sobre la piel no han sido ni serán analizadas al considerarse de nula trascendencia radiológica en el caso que nos ocupa.

1. Irradiación externa

Los estudios dosimétricos se comenzaron mediante la realización de un conjunto de determinaciones de las tasas de dosis absorbida por irradiación externa en las áreas 1 y 4 anteriormente mencionadas (áreas restauradas). Para estimar correctamente la contribución de la radiación procedente del suelo, se restó a las determinaciones realizadas el aporte debido a la radiación cósmica y el debido al ruido del equipo de medida. Los resultados obtenidos indican que los valores de la componente terrestre de la tasa de dosis absorbida por irradiación externa en las áreas restauradas no superan el valor de fondo medido en el entorno de Huelva, el cual fue determinado en zonas no perturbadas y no afectadas por deposición de residuos de la zona de fosfoyesos. Ello pone de manifiesto el blindaje efectivo ejercido por la capa de suelo utilizada en la restauración y la efectividad de la restauración llevada a cabo para la disminución hasta niveles inapreciables del impacto por irradiación externa de las grandes cantidades de fosfoyeso ahora cubiertas.

Por el contrario, valores claramente superiores a los valores de fondo fueron obtenidos en el área 2 donde se realizaron diversas determinaciones a lo largo del camino que rodea a las balsas de apilamiento y en diversas zonas accesibles de éstas. No obstante, los in-

crementos respecto al valor de fondo de tasas de dosis absorbida observados en el área 2 son siempre inferiores a 3 mSv/año (ver tabla 6.1). Estos valores han sido convertidos en dosis efectivas mediante la estimación del nivel de ocupación o número de horas anuales que dedican los trabajadores a realizar las labores de mantenimiento y conservación en las balsas.

Tabla 6.1. Incremento (sobre valores de fondo de la zona) de la tasa de dosis absorbida determinada a 1 m de altura en diversas localizaciones del área 2

Punto de muestreo	Incremento tasa de dosis absorbida (mSv/año)	Punto de muestreo	Incremento tasa de dosis absorbida (mSv/año)
1	2,69	10	1,20
2	1,23	11	1,24
3	1,05	12	1,06
4	2,13	13	1,38
5	1,31	14	1,47
6	1,31	15	1,38
7	1,63	16	1,51
8	1,08	17	1,25
9	1,52	18	0,85

Atendiendo a la información facilitada por los gestores de Fertiberia-Huelva, se puede estimar en unas 800 horas anuales el tiempo dedicado por los trabajadores a realizar labores de acondicionamiento y mantenimiento en las balsas. De acuerdo con este factor de ocupación y con los valores de tasas de dosis absorbidas determinadas en diversos puntos de la balsa activa, ya reflejados en la tabla 6.1, se han podido estimar los valores de dosis efectivas por irradiación externa que se encuentran reflejados en la tabla 6.2 (estimación realizada de una forma conservadora, pues gran parte de su actividad laboral la realizan los trabajadores en el interior de maquinaria pesada que ejerce una función notable de blindaje).

Tabla 6.2. Incremento (sobre valores de fondo de la zona) de la tasa de dosis efectiva por irradiación externa en diversas localizaciones del área dedicada al apilamiento actual de los fosfoyesos

Punto de muestreo	Incremento tasa de dosis efectiva (mSv/año) sobre fondo	Punto de muestreo	Incremento tasa de dosis efectiva (mSv/año) sobre fondo
1	0,24	10	0,11
2	0,11	11	0,11
3	0,10	12	0,10
4	0,19	13	0,13
5	0,12	14	0,13
6	0,12	15	0,12
7	0,15	16	0,14
8	0,10	17	0,11
	0,14	18	0,08

Los valores de la tasa de dosis absorbida por irradiación externa en la zona 2 (tabla 6.1) son algo inferiores a los determinados en las balsas desnudas (área 3) formadas previamente al cambio de la política de gestión de residuos realizado en 1998 (Más *et al.*, 2006).

Sin embargo las dosis efectivas por irradiación externa en el área 3 son claramente inferiores a las determinadas en la tabla 6.2 pues el factor ocupacional es claramente inferior (en las balsas inactivas los trabajadores sólo realizan labores bastante esporádicas para acondicionamiento y/o extracción de fosfoyeso para posterior uso agrícola). Los valores ligeramente inferiores de la tasa de dosis absorbida en la balsa activa (área 2) respecto de las balsas inactivas desnudas (área 3) se explican por la acción de blindaje que en las balsas actualmente activas ejerce el agua acumulada en ellas y utilizada para el transporte del fosfoyeso desde la fábrica a la zona de apilamiento.

Se puede pues concluir indicando que *incluso los trabajadores que realicen sus labores conjuntamente en las dos áreas analizadas (áreas 2 y 3) no experimentan un*

incremento en la tasa de dosis efectiva por irradiación externa superior a los 0,3 mSv/año.

En relación con los resultados obtenidos en la estimación de las tasas de dosis efectiva por irradiación externa, mostrados y discutidos en los párrafos previos, se puede, adicionalmente, indicar lo siguiente. La Agencia Internacional de la Energía Atómica, en su Safety Report titulado *Assessing the need for radiation protection measures in work involving minerals and raw materials* (IAEA 2007), y en su apéndice III, expone los resultados obtenidos en la aplicación de un modelo que proporciona las dosis efectivas por irradiación e inhalación recibidas por los trabajadores que estén expuestos a grandes cantidades de materiales (grandes apilamientos) con contenidos elevados de radionucleidos naturales. En particular, muestra las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por un trabajador cuando se encuentra expuesto, en una balsa de fosfoyeso, a radiación externa durante 800 horas al año, así como cuando inhala material particulado de esas balsas durante 2.000 horas al año. Estas dosis efectivas, fueron calculadas en función de la concentración media de ^{226}Ra en la balsa modelada, teniendo presente que este radionucleido y sus descendientes son los radionucleidos que primordialmente (> 95%) contribuyen a la irradiación externa, y son los que juegan también un papel esencial en las dosis recibidas por inhalación.

Los resultados dosimétricos obtenidos mediante la aplicación del mencionado modelo a una balsa de fosfoyeso se presentan en la figura 6.1.

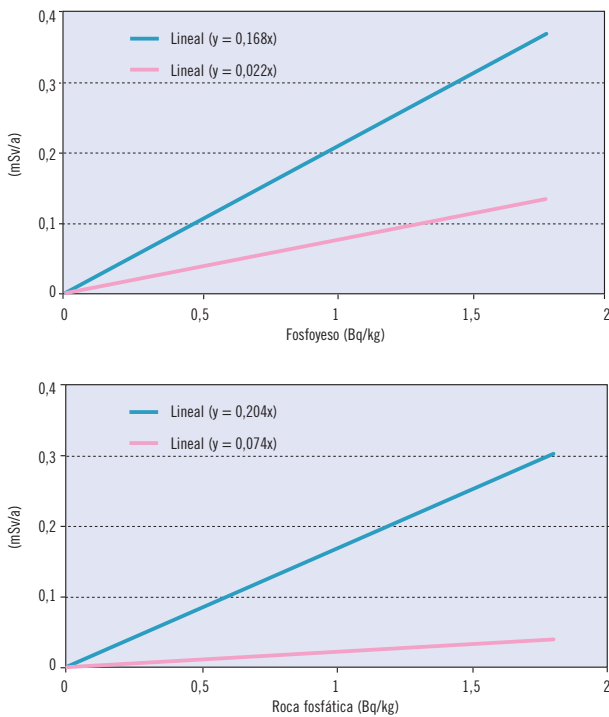
A partir de dicha figura, se puede realizar una estimación de las dosis por irradiación externa recibidas por los trabajadores en la balsa analizada de Huelva (área 2), a través del modelo. Efectivamente, teniendo presente que la concentración media de ^{226}Ra en dicha balsa, se puede considerar que es de $0,7 \pm 0,2$ Bq/g, de la figura se puede deducir que la dosis efectiva por irradiación externa se encontraría en el rango 0,10-0,16 mSv/año.

Dicha estimación es bastante coincidente con los resultados que experimentalmente, y mediante determinación *in situ*, se obtuvieron en el marco de este

proyecto (ver tabla 5.3). Esta concordancia avala la metodología experimental utilizada para la determinación de las dosis por radiación externa.

En la figura 6.1, se muestran también las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por un trabajador expuesto a irradiación externa y a inhalación de material particulado en un gran almacenamiento de roca fosfática de origen sedimentario. De esta figura queremos reseñar en particular los valores de las dosis por inhalación estimados mediante esta modelización, y su gran concordancia con los valores determinados experimentalmente en el interior de la fábrica.

Figura 6.1. Dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por un trabajador expuesto a irradiación externa (color azul) y a inhalación de material particulado (color rosa) en función de la concentración de ^{226}Ra presente en una balsa de fosfoyesos (figura superior) y en un gran apilamiento de roca fosfática de tipo sedimentario (figura inferior)



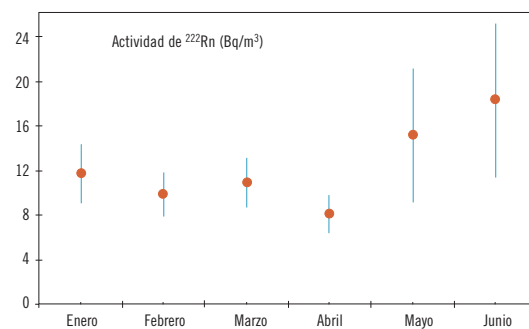
Varios de los investigadores que participan en este proyecto desarrollaron hace ocho años un modelo dosimétrico para el cálculo de dosis externas de un sistema multicapa plano de extensión infinita que es

claramente aplicable a un sistema como el de una balsa de fosfoyesos (Más *et al.*, 2001). Las dosis efectivas obtenidas en las zonas donde este modelo ha sido aplicado (áreas 1 y 3) concuerdan también muy bien con los resultados experimentales dentro del margen de incertidumbre de los mismos.

2. Inhalación de ^{222}Rn (concentración en aire superficial)

Los elevados valores de las tasas de exhalación de ^{222}Rn desde las balsas, pueden llevar a pensar en unas elevadas concentraciones de ^{222}Rn en su entorno, con sus correspondientes implicaciones radiológicas. No obstante, un análisis crítico de la serie temporal de datos de concentraciones de ^{222}Rn en aire de los alrededores de la zona actual de apilamiento de fosfoyesos (se corresponden con medidas continuadas realizadas durante seis meses, ver figura 6.2) nos indica que éstas son indiscernibles de los valores de fondo esperables en la zona (unos 15 Bq/m^3).

Figura 6.2. Concentraciones mensuales medias de ^{222}Rn (Bq/m^3) determinadas en las inmediaciones de las balsas de apilamiento de fosfoyeso activas (área 2)

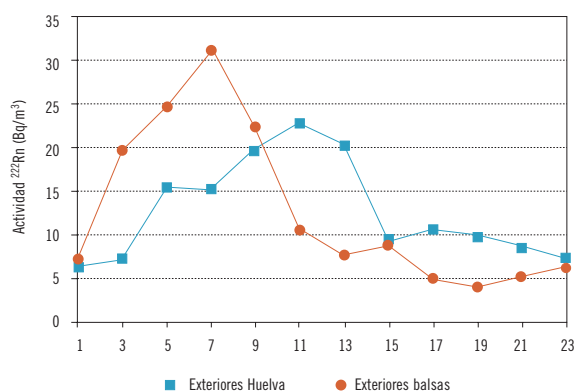


Estas bajas concentraciones de ^{222}Rn , por otra parte, no deben considerarse sorprendentes (de hecho son concordantes con la información que puede encontrarse en la bibliografía especializada correspondiente a zonas de apilamiento de fosfoyesos análogas) y pueden explicarse por el fuerte efecto de dilución del radón exhalado en las masas de aire, así como por el régimen de brisas que domina la zona costera donde se encuentran las balsas. Ello hace despreciable su posible

impacto radiológico sobre los trabajadores que realizan su labor en el entorno de las balsas y sobre el público que vive en sus cercanías (es necesario recordar que la zona de apilamiento de los fosfoyesos se encuentra situada en los límites de la ciudad de Huelva, a pocos centenares de metros de zonas altamente habitadas).

En la figura 6.3, y como información adicional se muestra el patrón medio horario (a lo largo de un día) de las concentraciones de ^{222}Rn en la balsa estudiada. En dicha figura se observa cómo la evolución horaria del ^{222}Rn en las balsas de fosfoyeso presenta cierto desfase con respecto al observado en la ciudad de Huelva, presentando valores máximos al amanecer y mínimos a última hora de la tarde. También se observa que las concentraciones máximas determinadas no superan los 30 Bq/m^3 , ratificando todos los comentarios previos sobre las nulas implicaciones radiológicas asociadas a este elemento radiactivo.

Figura 6.3. Patrón horario medio de las concentraciones de ^{222}Rn en las balsas de fosfoyeso de Fertiberia y su comparación con el patrón horario determinado en la ciudad de Huelva



3. Inhalación de material particulado resuspendido desde las balsas

También se realizó la colección de muestras de aerosoles (TSP) sobre la balsa activa de fosfoyeso (donde los factores ocupacionales de los trabajadores son mayores), así como su análisis radioquímico y radiométrico, para evaluar las posibles dosis por inhalación de material particulado que pueden recibir los trabajadores encargados de su mantenimiento. En vista de los resul-

tados obtenidos, se puede resaltar el despreciable impacto radiológico que reciben los trabajadores por esta vía (Borrego *et al.*, 2007). Para comparación y también fijar un nivel de referencia de fondo, se realizó también la colección de muestras de aerosoles (TSP) en una zona natural costera situada a 30 km de las balsas de fosfoyeso.

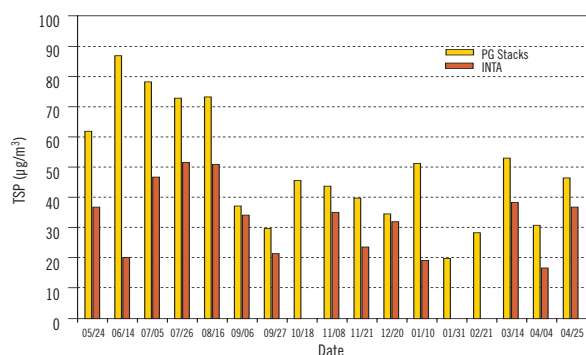
La colección de las muestras de aerosoles (TSP) se realizó sobre filtros de fibra de vidrio utilizando un sistema de filtración de alto volumen ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Cada muestra de aerosol fue recogida durante tres semanas, aunque el tiempo efectivo de colección fue de una semana. El muestreo fue realizado utilizando períodos de 80 minutos, seguidos de un período de parada de 175 minutos, con el fin de solventar condicionantes técnicas y operativas sin desvirtuar el objetivo perseguido. El período total de muestreo en ambas localizaciones se extendió durante más de un año.

La masa depositada en cada uno de los filtros, fue determinada gravimétricamente utilizando balanzas de precisión, para posteriormente proceder a la determinación de los radionucleidos de largo período de semidesintegración mediante la aplicación de técnicas radiométricas (espectrometría alfa y gamma). Las concentraciones de ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th fueron determinadas por espectrometría alfa de alta resolución, mientras que las concentraciones de ^{226}Ra y ^{210}Pb lo fueron por espectrometría gamma con detector de Ge y ventana delgada sensible a fotones de baja energía.

Se muestran en primer lugar, en la figura 6.4, los resultados obtenidos en ambas localizaciones para las concentraciones máxicas de TSP colectadas. Se puede observar en esta figura una clara correlación entre los conjuntos de datos obtenidos en ambas localizaciones (balsa activa y localización de fondo), pues en ambos casos los valores más altos se obtuvieron durante el verano, reflejando que condiciones meteorológicas típicas en esa estación (poca o nula lluvia, menor humedad, mayores temperaturas y mayor estabilidad atmosférica) favorecen la formación de aerosoles. Por otra parte, en el caso de las balsas activas, la concentración máxica media de TSP ($49,1 \pm 19,0 \mu\text{g/m}^3$) fue similar a la determinada previamente en la ciudad de Huelva (Querol *et al.*, 2002), pero se puede indicar

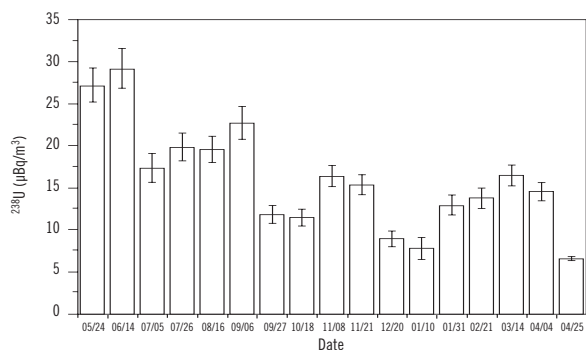
que es superior al valor determinado en la localización de fondo ($33,1 \pm 11,3 \text{ mg/m}^3$), sobre todo si se tiene en cuenta que los datos individuales en las balsas fueron siempre sistemáticamente superiores a los obtenidos en la localización de fondo en cada período de muestreo. Estos resultados indican la existencia de una fuente local de aerosoles que incrementa los valores de TSP en las balsas, aunque esta fuente es bastante modesta y debe ser relacionada con el entorno industrial y urbano en el que se encuentran las balsas de fosfoyeso y no sólo con contribuciones directas provenientes de las balsas, como se verá a continuación.

Figura 6.4. Concentraciones máscas de aerosoles ($\mu\text{g/m}^3$) colectadas en la balsa activa de fosfoyeso (PG stacks) y en la localización de fondo o referencia (INTA) durante el año de muestreo



En la figura 6.5, se muestran los resultados obtenidos en la determinación de ^{238}U en las muestras de aerosoles recogidas en las balsas de fosfoyeso. Los resultados obtenidos de ^{234}U no se muestran, al ser prácticamente idénticos a los de ^{238}U por la existencia de un claro equilibrio secular entre ellos.

Figura 6.5. Concentraciones volumétricas de actividad ($\mu\text{Bq/m}^3$) de ^{238}U en los aerosoles recogidos sobre la balsa activa de fosfoyeso durante el año de muestreo



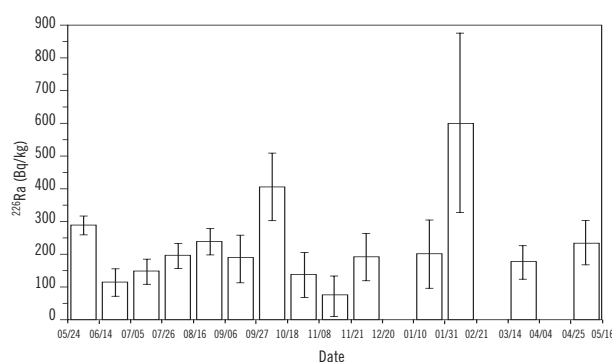
Las concentraciones de actividad volumétrica de ^{238}U se encuentran en el intervalo de 6,6 a $29,2 \text{ } \mu\text{Bq/m}^3$ con un valor medio de $16,0 \pm 6,1 \text{ } \mu\text{Bq/m}^3$. Estas concentraciones de actividad, ahora expresadas por unidad de masa, se encuentran en el rango de 141 a 653 Bq/kg , con un valor medio de $354 \pm 145 \text{ Bq/kg}$.

Las concentraciones de actividad máscas encontradas para ^{238}U son claramente superiores a las determinadas en suelos típicos de nuestro país (Unsear, 1998), superiores a las encontradas en aerosoles muestreados en la ciudad de Huelva, y muy superiores a las determinadas en la localización de fondo. En esta última localización las concentraciones de actividad de ^{238}U se encuentran sistemáticamente por debajo del límite de detección de la técnica radiométrica utilizada (unos 5 Bq/kg). Todo ello pone de manifiesto la contribución a los aerosoles recogidos en las balsas, de uranio con origen en las propias balsas o en las fábricas de producción de ácido fosfórico situadas en sus inmediaciones. Este uranio puede tener su origen no sólo en la resuspensión de fosfoyeso apilado en las balsas desnudas, sino también en su incorporación como aerosoles líquidos desde las aguas usadas para el transporte de fosfoyeso desde las plantas de producción o en las emisiones gaseosas de las cuatro plantas de la fábrica de producción de ácido fosfórico. En relación a este último hipotético origen es necesario indicar que es bien conocido el hecho de que las emisiones gaseosas desde las plantas de producción contienen una fracción significativa de ácido fosfórico residual, el cual está enriquecido en uranio.

Las concentraciones máscas de actividad máscas para ^{238}U fueron encontradas en septiembre y febrero, meses en los que por otra parte las concentraciones máscas de aerosoles (TSP) fueron mínimas. No se observó por otra parte un incremento en las concentraciones de actividad volumétrica cuando se incrementaban las concentraciones máscas de TSP en los filtros. Ello refuerza la teoría de que el uranio determinado en los aerosoles de la balsa activa no tiene su único origen en la resuspensión desde ella de fosfoyeso, sino en los aerosoles líquidos asociados al sistema de recirculación del agua usado para el transporte del fosfoyeso o a las emisiones de las plantas de producción.

En la figura 6.6, se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones máxicas de actividad, en Bq/kg, para el ^{226}Ra , que se encuentran en el rango de 64 a 600 Bq/kg ($2,8$ a $18 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$) con una concentración media de $221 \pm 135 \text{ Bq}/\text{kg}$ ($10,3 \pm 4,1 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$). Estas concentraciones de actividad son claramente superiores a las correspondientes de suelos típicos de nuestro país, y son también claramente más elevadas que las determinadas en los aerosoles muestreados en la localización de fondo (en este último punto, las concentraciones máxicas de ^{226}Ra fueron sistemáticamente inferiores al límite de detección de la técnica radiométrica utilizada para su medida, que es de $100 \text{ Bq}/\text{kg}$).

Figura 6.6. Concentraciones máxicas de actividad (Bq/kg) de ^{226}Ra en los aerosoles colectados sobre la balsa activa de fosfoyeso durante el año de muestreo



Los resultados obtenidos de ^{226}Ra , permiten reafirmar la imposibilidad de que las elevadas concentraciones obtenidas de ^{238}U y ^{226}Ra fueran debidas exclusivamente a la resuspensión de fosfoyeso desde las balsas, pues mientras que el cociente $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ en el fosfoyeso es aproximadamente cinco, es claramente inferior (en torno a la unidad) en los aerosoles recogidos. Indican también la imposibilidad de que exclusivamente su origen estuviera asociado a los aerosoles líquidos procedentes del sistema de recirculación del agua usado para el transporte del fosfoyeso o a las emisiones de las plantas de producción, pues en ese caso se deberían haber obtenido unos cocientes $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ claramente inferiores a la unidad (en estos aerosoles líquidos las concentraciones de ^{226}Ra serían al menos un orden de magnitud inferiores a las de ^{238}U).

La hipótesis más plausible es que el ^{238}U y ^{226}Ra encontrado en exceso en los aerosoles muestreados en las balsas, respecto al encontrado en la localización de fondo tenga un doble origen: una fracción proceda de aerosoles líquidos asociados al sistema de recirculación del agua usado para el transporte del fosfoyeso o de las emisiones de las plantas de producción, y otra fracción se corresponda con material particulado sólido resuspendido desde las balsas de fosfoyeso, y sea responsable del incremento moderado de material encontrado sobre las balsas en relación con la localización de fondo.

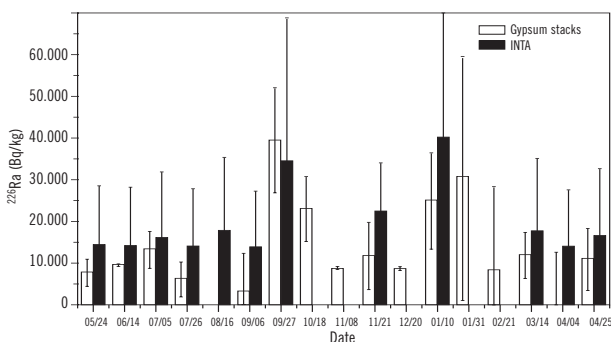
Llegado a este punto conviene comentar que las concentraciones volumétricas determinadas para ^{226}Ra sobre las balsas de fosfoyeso son del mismo orden de magnitud de las obtenidas en la ciudad de Sevilla, en las cercanías de su puerto industrial (en dicha localización se vio que las concentraciones volumétricas de ^{226}Ra en aerosoles se encontraban en el rango $2\text{-}20 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$), lo que da ya una clara idea sobre la magnitud del posible impacto radiológico de los incrementos observados de ^{238}U y ^{226}Ra en las balsas respecto a la localización de referencia. Tiene su explicación en el hecho de que la concentración de material muestreado en la ciudad de Sevilla es bastante superior al muestreado sobre la balsa activa de fosfoyeso, lo que se ve compensado por el hecho de que las concentraciones máxicas de ^{226}Ra sean bastante inferiores.

Puede llamar la atención la relativa baja resuspensión de material particulado desde las balsas de fosfoyeso. En este sentido es necesario volver a remarcar que en el caso de la balsa activa, esta resuspensión se ve inhibida fundamentalmente por el hecho de que la gran mayoría del yeso apilado está cubierto por agua, mientras que en el caso de las balsas desnudas inactivas (área 3), esta resuspensión se ve grandemente inhibida por la formación durante el secado de las balsas de una costra superficial dura y compacta que adicionalmente inhibe parcialmente la exhalación de radón.

Finalmente, en la figura 6.7, se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones máxicas de actividad del ^{210}Pb . Una vez traducidos esos datos a concentraciones volumétricas, se puede indicar que las concentraciones de ^{210}Pb en los aerosoles colectados sobre las

balsas ($0,6 \text{ mBq/m}^3$) son parecidos a los referenciados en la literatura para regiones con similar latitud (Carvalho, 1995), con los determinados por los autores de este trabajo en la ciudad de Sevilla (rango $0,2-1,2 \text{ mBq/m}^3$) y con los encontrados incluso en la localización de fondo, cuyas concentraciones se encuentran en el rango $0,2-0,9 \text{ mBq/m}^3$ (el ^{210}Pb , a diferencia del ^{238}U y el ^{226}Ra , resulta perfectamente detectable en esta localización de referencia). Estos resultados indican la no existencia de un aporte mensurable de ^{210}Pb en los aerosoles muestreados en la balsa activa con respecto a los valores de fondo, puesto que el posible aporte de este radioisótopo con origen en el material de fosfoyeso resuspendido o en los aerosoles líquidos queda totalmente enmascarado con las elevadas concentraciones naturales de este radionucleido debidas al decaimiento del ^{222}Rn natural presente en la troposfera. Este último comentario queda ratificado indicando que las concentraciones máxicas de ^{210}Pb determinadas tanto en la balsa activa como en la localización de fondo son generalmente superiores a 5.000 Bq/kg , más de un orden de magnitud superiores a las concentraciones máxicas determinadas para ^{238}U y ^{226}Ra y por lo tanto un orden de magnitud superiores a las esperadas si los únicos aportes de ^{210}Pb fueran la resuspensión de fosfoyesos y los mencionados aerosoles líquidos.

Figura 6.7. Concentraciones máxicas de actividad (Bq/kg) de ^{210}Pb en los aerosoles colectados sobre la balsa activa de fosfoyeso (*gypsum stacks*) y en la localización de fondo (INTA) durante el año de muestreo



Se puede concluir indicando, que los incrementos observables en las concentraciones volumétricas de los diversos radionucleidos de la serie del ^{238}U en los ae-

rosoles muestreados sobre las balsas, aunque mensurables para muchos radionucleidos, son muy moderados y no superan en ningún caso los $30 \mu\text{Bq/m}^3$. Si bajo hipótesis muy conservadoras se asume el mencionado incremento para todos los elementos de la serie, desde el ^{238}U hasta el ^{226}Ra (se asume como nulo el incremento de ^{210}Pb y ^{210}Po por su total enmascaramiento por las oscilaciones en sus concentraciones de origen natural), y si se asume que el volumen de aire respirado por una persona estandar es de $8.760 \text{ m}^3/\text{a}$, y que el número de horas al año sobre las balsas de los trabajadores es de 800, se puede determinar recurriendo a los factores de conversión de dosis (Sv/Bq) fijados para cada radionucleido en la legislación española, la dosis por inhalación susceptible de ser recibida por los trabajadores. Esa dosis es aproximadamente $5 \mu\text{Sv/año}$, y por lo tanto con unas implicaciones radiológicas nulas.

Los resultados obtenidos en la evaluación de los posibles incrementos de las dosis recibidas por inhalación por los trabajadores realizando sus labores en las balsas de fosfoyeso, quedan por otra parte ratificados observando en la figura 6.1 los resultados obtenidos mediante modelización para esta vía de exposición cuando se consideraba una gran superficie de fosfoyeso. Para las concentraciones específicas de ^{226}Ra determinadas en las balsas onubenses, los resultados de modelización indican un posible incremento de las dosis efectivas por inhalación del orden de la centésima del mSv/a .

Nota: la determinación de concentraciones medibles de ^{238}U y ^{226}Ra en los aerosoles tomados en las balsas activas se debe a un doble hecho: la utilización de sistemas de captación de alto flujo, y la utilización de técnicas radiométricas muy sensibles. Las concentraciones volumétricas medidas son sin embargo extremadamente pequeñas y, tal como ha quedado demostrado, con nulas implicaciones radiológicas

Finalmente, para cerrar esta última línea de trabajo, y para evaluar las condiciones extremas de posible inhalación de material particulado de fosfoyeso, se procedió a la toma específica de aerosoles cuando en una finca experimental de la marisma del Guadalquivir se realizaba la aplicación de este material como enmienda agrícola (3 toneladas de fosfoyeso por hectárea). Se realizó este estudio, al ser el proceso de aplicación extremadamente polvoriento.

Los datos obtenidos indican que en los diversos filtros tomados durante la aplicación del fosfoyeso se acumularon concentraciones volumétricas de material particulado dos órdenes de magnitud superiores a las que se encuentran en condiciones normales a nivel del suelo, mientras que las concentraciones de actividad de ^{226}Ra en dichos filtros oscilaron entre

$1,8 \times 10^{-4}$ y $3,8 \times 10^{-4}$ Bq/m³, al menos un orden de magnitud por encima de los valores encontrados en aerosoles en entornos rurales no afectados por actividades antropogénicas.

A partir de los datos mencionados, se procedió al cálculo de dosis por dos vías: ingestión de polvo (tragando saliva) e inhalación. En el primer caso, la dosis resultante oscilaba entre 5,5 y 11 $\mu\text{Sv/a}$, habiendo supuesto para dichos cálculos una permanencia de 8 horas diarias durante 100 días en el año. En el segundo caso, la dosis resultante fue de 56 $\mu\text{Sv/a}$, suponiendo la tasa de respiración estandar previamente indicada, con la misma permanencia. La conclusión fue clara: incluso en las condiciones extremas estudiadas, las dosis resultantes no fueron significativas en ninguna de las dos situaciones analizadas (Abril *et al.*, 2006).

DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES ASOCIADAS
A LA GESTIÓN DE LOS FOSFOYESOS



A la vista de los resultados mostrados en el capítulo anterior, se puede indicar como principal conclusión del estudio radiológico realizado en las balsas de fosfoyeso y su entorno la siguiente:

- *El impacto radiológico ocupacional asociado a las actividades laborales llevadas a cabo en relación con la gestión, almacenamiento y mantenimiento del fosfoyeso generado en las fábricas de producción de ácido fosfórico, es bastante limitado, encontrándose el incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por debajo de 1 mSv/año.*

Esta conclusión se fundamenta en los siguientes hechos:

- a) Los incrementos máximos anuales en las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por irradiación externa, no superan los 0,30 mSv, incluso bajo hipótesis bastante conservadoras. Aunque el fosfoyeso almacenado se encuentra claramente enriquecido en algunos de los radionucleidos de la serie del ^{238}U (particularmente en ^{226}Ra y ^{210}Pb), bien el efecto de blindaje ejercido por las aguas en las balsas donde se almacena, bien el bajo factor ocupacional, inducen a la obtención de incrementos de tasas de dosis por irradiación externas muy moderadas.
- b) El incremento anual máximo de la dosis efectiva por inhalación de material particulado suspendido en el aire superficial, recibida por los trabajadores es muy moderado, no superando incluso bajo hipótesis muy conservadoras los 0,01 mSv. La forma de almacenamiento actual, en la que el fosfoyeso se encuentra en su mayor parte cubierto por agua, y el hecho de que en las balsas antiguas se forme una costra en su parte superficial, inhibe prácticamente la resuspensión de material particulado desde las balsas y su posible impacto radiológico en los tra-

bajadores. Incluso se ha comprobado experimentalmente que bajo condiciones excepcionales en las que se provocara una elevada resuspensión de fosfoyeso (por ejemplo en su transporte para su apropiado almacenamiento) las dosis susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por inhalación serían bastante moderadas.

- c) Las concentraciones de ^{222}Rn en aire superficial sobre las balsas activas de fosfoyeso, así como en su entorno son bastante bajas, muy uniformes, e indiscernibles de los valores de fondo obtenidos en otros ambientes costeros similares, aunque las tasas de exhalación de ^{222}Rn sean un orden de magnitud superior que las que suelen darse en suelos típicos. Esta conclusión, aunque pueda parecer sorprendente, se explica por el alto factor de dilución atmosférica que experimenta el radón exhalado de las balsas en la capa de mezcla troposférica.

La conclusión marcada en cursiva en esta página no obstante debe ser matizada, ya que no es directamente extrapolable a otras localizaciones donde se proceda a una gestión de fosfoyeso similar a la realizada en Huelva. Las razones son varias: el contenido radiactivo de la materia almacenada, los posibles factores de blindaje asociados a la forma de almacenamiento practicada, los factores ocupacionales de los trabajadores, y la concentración de materia particulada en resuspensión pueden ser diferentes, lo que puede acarrear tasas de dosis efectivas ocupacionales distintas. No obstante, y con la gran experiencia e información obtenida en el estudio de las balsas de fosfoyeso de Huelva, el estudio que en un principio tendrían que realizar empresas similares se puede simplificar enormemente. Únicamente en el caso de que en este estudio simplificado, se llegue a la conclusión de que las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentran en torno a 1 mSv/año o puedan superar ese valor, se procedería a realizar un estudio más exhaustivo.

IMPACTO RADIOLÓGICO AMBIENTAL
EN LA RÍA DE HUELVA



Asociado a esta línea de trabajo se finalizó durante el primer año de implementación de este proyecto, año 2004, la compilación y análisis conjunto del inmenso banco de datos que desde 1988 poseían nuestros grupos de investigación, relativo a las concentraciones de diversos radionucleidos naturales en varios compartimentos ambientales de la ría de Huelva. Esta compilación se encuentra ya plasmada en una tesis doctoral defendida en la Universidad de Sevilla (Absi, 2005), y su objetivo fue evaluar la magnitud y evolución del proceso de limpieza que el ecosistema estuarino situado en el entorno de las fábricas de producción de ácido fosfórico y en el entorno de las balsas de apilamiento de los fosfoyesos está experimentando desde comienzos de 1998 debido a las mejoras evidentes realizadas por las industrias involucradas en su política de gestión de los fosfoyesos. Las principales conclusiones de este estudio fueron expuestas en una ponencia oral en el X Congreso Nacional de la Sociedad Española de Protección Radiológica (Manjón *et al*, 2005).

Desde 1989 hasta 2002 se realizaron una serie de campañas de muestreos de aguas y sedimentos superficiales, siempre en las mismas localizaciones del estuario, lo que ha permitido realizar en la zona un estudio detallado de la evolución de la contaminación por radionucleidos naturales. La localización de los puntos de muestreo habituales en todas las campañas de muestreo se presentan en la figura 8.1. Se colectaron muestras de aguas y sedimentos superficiales tanto en los ríos Tinto y Odiel como en el canal común formado por las desembocaduras de ambos ríos.

En esta publicación, en las figuras 8.2 y 8.3, y sólo como ejemplo, se muestra la evolución de las concentraciones de actividad de ^{226}Ra en aguas y sedimentos recogidos a lo largo del río Odiel (antes de su confluencia con la desembocadura del Tinto).

En dichas figuras se observa, en primer lugar, el claro impacto radiológico producido durante los años en que se realizaban vertidos directos de fosfoyeso a este río (en el entorno de los puntos O3 y O4) y como esa contaminación se dispersaba y afectaba incluso a puntos de muestreo situados río arriba (O2) de la zona de vertidos por la acción de las mareas. Posteriormente, y después del cambio en la política de gestión de resi-

duos y el cese de vertidos directos de fosfoyeso (realizado a partir de finales de 1997), se observa en las mismas figuras cómo las concentraciones de ^{226}Ra tanto en aguas como en sedimentos disminuyen drásticamente hasta alcanzar en las aguas valores que se pueden considerar incluso como naturales. Sólo en los sedimentos superficiales se sigue observando en las zonas más cercanas a donde se realizaban los vertidos, remanentes de contaminación que se prevé continuarán diluyéndose con el tiempo, bien por la propia dinámica del estuario que induce a la dispersión de la materia contaminada, bien por la sedimentación de nueva materia libre de esta contaminación sobre los sedimentos contaminados.

Figura 8.1. Mapa del estuario formado por la confluencia de las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel. El estuario estudiado ha sido dividido en tres zonas: zona Odiel (color azul), en cuyo entorno se sitúa el complejo industrial donde se localizan las plantas dedicadas a la producción de ácido fosfórico, zona Tinto (color verde) en cuyo entorno se ubican las balsas formadas para el apilamiento de fosfoyeso, y, zona canal común (color morado)

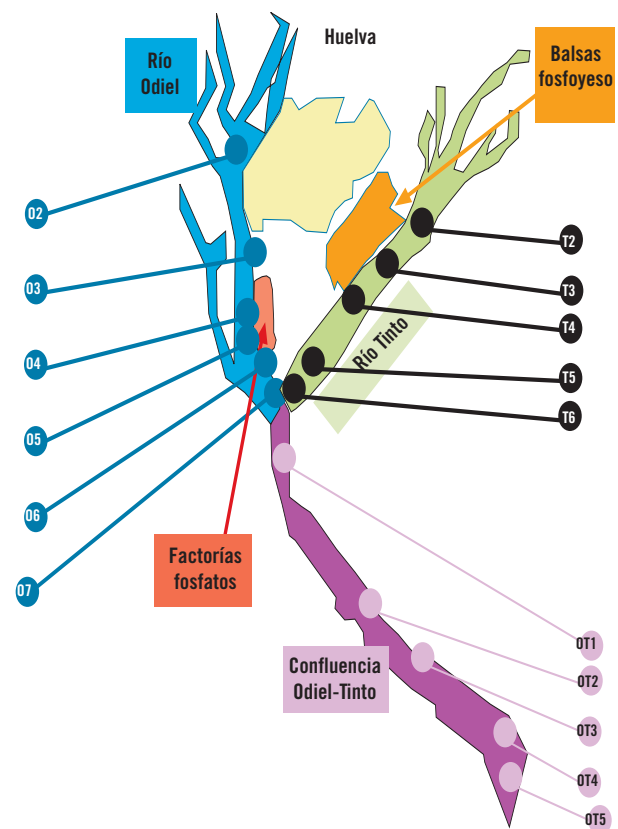


Figura 8.2. Concentraciones de actividad de ^{226}Ra (mBq/l) en muestras de agua del río Odiel. Se comparan los resultados obtenidos en muestreos realizados en 1990, 1991, 1999, 2001 y 2002 (para identificación de los puntos de muestreo ver figura 8.1)

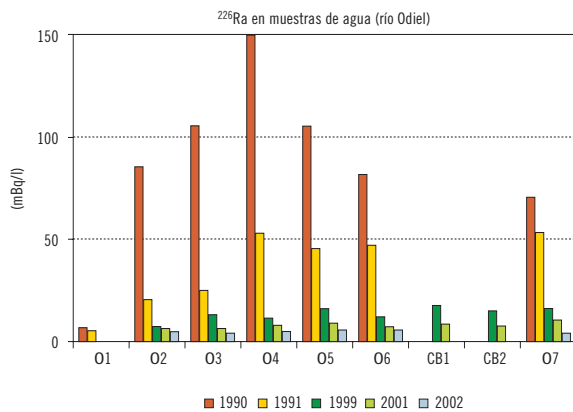
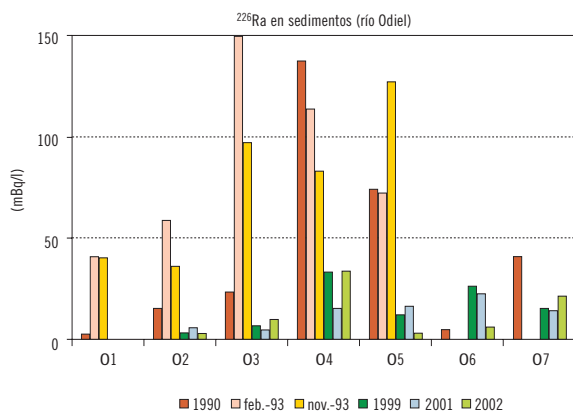


Figura 8.3. Concentraciones de actividad de ^{226}Ra (Bq/kg) en muestras de sedimento del río Odiel. Se comparan los resultados obtenidos en muestreos realizados en 1989, 1993, 1999, 2001 y 2002 (para identificación de los puntos de muestreo, ver figura 8.1)



Precisamente para corroborar las previsiones comentadas al final del párrafo previo, o, dicho en otras palabras, para analizar la evolución que está experimentando el estuario desde el punto de vista radiactivo hacia su restauración natural a partir del cambio en la política de gestión de residuos, se procedió a realizar en la zona, la campaña de muestreo correspondiente al año 2005, dentro del marco de este proyecto. Para ello contamos con la inestimable ayuda de la Consejería de Pesca de la Junta de Andalucía que puso a nuestra disposición la logística necesaria. Un total de 15 muestras

de agua y 15 de sedimentos superficiales fueron recogidas en los puntos de muestreo habituales (ver figura 8.1). En las muestras sedimentarias se determinaron las concentraciones de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{238}U y ^{232}Th mediante la aplicación de diversas técnicas radiométricas, mientras que, como novedad, se determinaron en las aguas las concentraciones de 15 elementos estables mediante la aplicación de la técnica ICP-MS (Mantero *et al.*, 2006).

En la figuras 8.4 y 8.5 se muestran los resultados para ^{210}Pb y ^{226}Ra obtenidos analizando los sedimentos superficiales colectados a lo largo del estuario en 2005. En ambas figuras se observa que con excepción de las muestras recogidas en el entorno de las fábricas de producción de ácido fosfórico (muestras O4 y O5) y las situadas en el entorno de las balsas de fosfoyeso, los valores son típicos de sedimentos de estuario no afectados por actividades antropogénicas.

Figura 8.4. Concentraciones de ^{210}Pb (Bq/kg) determinados en sedimentos superficiales colectados a lo largo del estuario de Huelva (muestreo 2005)

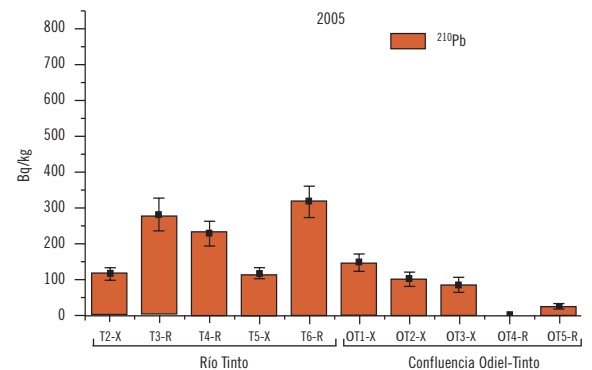
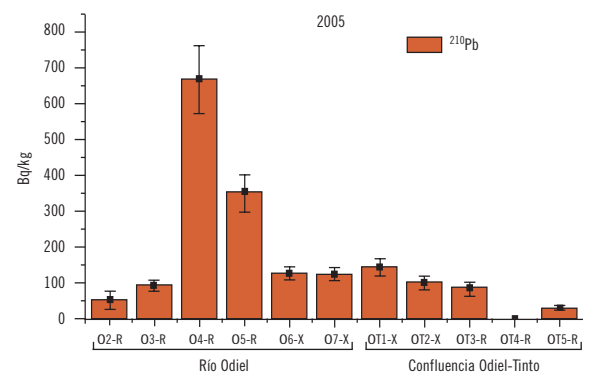
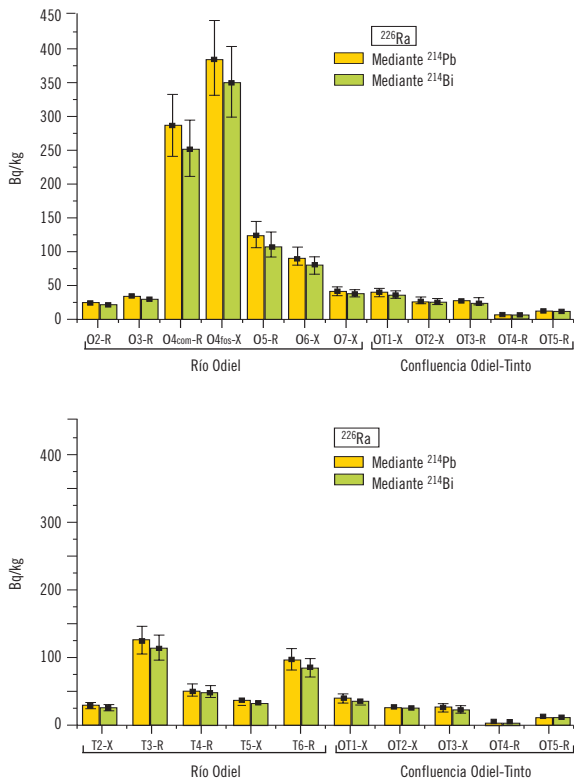


Figura 8.5. Concentraciones de ^{226}Ra (Bq/kg) determinados en sedimentos superficiales colectados a lo largo del estuario de Huelva (muestreo 2005)

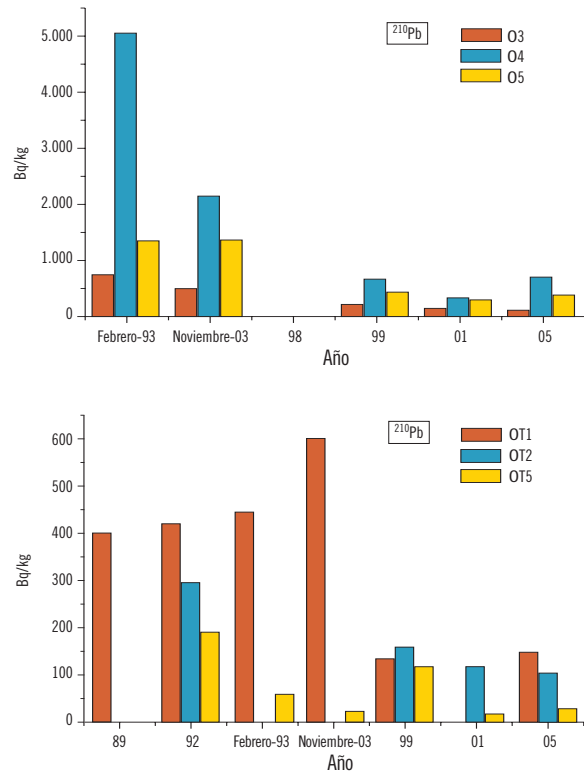


Los valores elevados obtenidos en O4 y O5, muestran la permanencia en esa zona de remanentes de contaminación con origen en los vertidos directos de fosfoyeso que se realizaban en la zona hasta 1998, mientras que los valores algo elevados en las muestras recogidas en el entorno de las balsas de fosfoyeso ponen de manifiesto la existencia de cierta lixiviación desde las balsas antiguas.

Por otra parte, es de reseñar que los resultados obtenidos en este muestreo analizando las concentraciones de ^{210}Pb y ^{226}Ra en sedimentos superficiales del estuario, vuelven a poner de manifiesto la tendencia de este ecosistema a recuperar, desde el punto de vista radiológico, sus condiciones naturales, una vez finalizados los vertidos directos y una vez disminuidos drásticamente los indirectos asociados al funcionamiento de las plantas. Como queda nuevamente reflejado como ejemplo en la figura 8.6, una vez aplicado a principios de 1998 el cambio en la política de gestión del fosfoyeso producido

(cese de vertidos directos, apilamiento en pila estanca funcionando en circuito cerrado), se ha producido una disminución continua y significativa de las concentraciones de ^{210}Pb y ^{226}Ra en el compartimento sedimentario de la ría, tendiendo a una distribución espacial más uniforme (influencia de homogeneización mareal) y a unos valores cada vez más cercanos a los naturales.

Figura 8.6. Evolución temporal de la contaminación por ^{210}Pb (Bq/kg) de los sedimentos superficiales del estuario de Huelva. Nótese la disminución abrupta en los niveles de este radionucleido a partir de comienzos de 1998, cuando se produjo el cambio en la política de gestión de los fosfoyesos



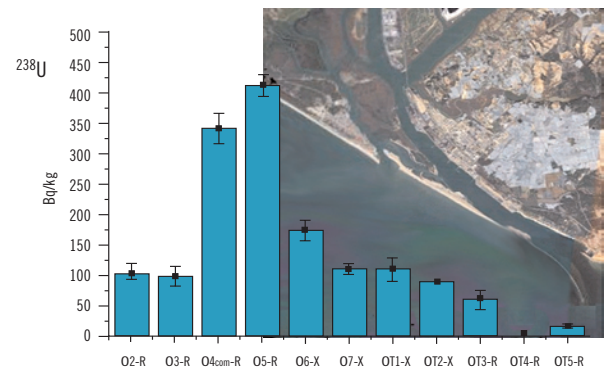
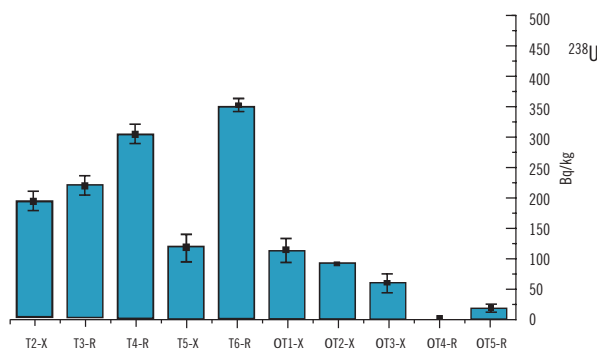
Especial mención merecen los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de ^{238}U en los mismos sedimentos superficiales (muestreo de 2005). Tal y como se observa en la figura 8.7, esas concentraciones alcanzan valores superiores a los 200 Bq/kg en algunos puntos de muestreo del Odiel, y prácticamente en todos los puntos del Tinto situados en el entorno de las balsas. Teniendo presente que este elemento se encuentra en concentraciones claramente inferiores a las de ^{210}Pb y

^{226}Ra en los fosfoyesos, su presencia en los niveles encontrados en la actualidad debe tener un origen distinto al mencionado para el ^{226}Ra y para el ^{210}Pb .

Esta presencia se debe, por una parte, a aportes de este elemento procedentes de las cabeceras de los ríos Tinto y Odiel, pues al ser ríos mineros y acidificados lo transportan en disolución en sus aguas hasta el estuario donde debido al cambio abrupto de pH y salinidad experimentan su precipitación. Y por otra parte (en el caso del río Tinto) su presencia se debe también a su lixiviación desde las balsas de fosfoyeso formadas con anterioridad al cambio en la política de gestión de

residuos y que se encuentran en contacto y clara interacción con el ecosistema acuático adyacente. Tal y como se ha indicado previamente, experimentos de laboratorio realizados por nuestro grupo de investigación ponen de manifiesto que aunque los niveles de uranio en el fosfoyeso acumulado en dichas balsas es claramente inferior a los niveles de ^{226}Ra y ^{210}Pb , este elemento experimenta un elevado grado de lixiviación en contacto con las masas de agua del estuario tendiendo a pasar a éstas en una elevada proporción (Aguado *et al.*, 2005). Esta lixiviación es claramente inferior en el caso del ^{210}Pb y el ^{226}Ra , tendiendo estos radionucleidos a permanecer fijados a la matriz de fosfoyeso.

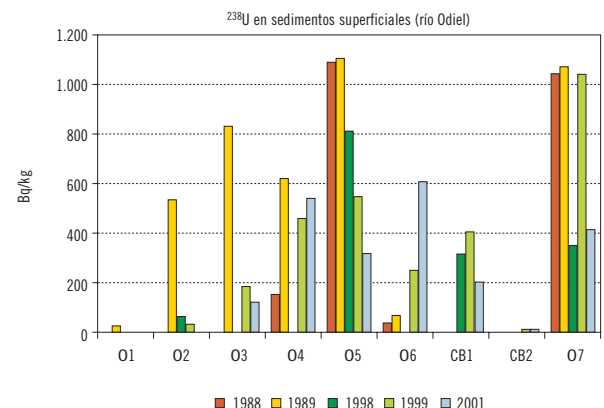
Figura 8.7. Concentraciones de ^{238}U (Bq/kg) determinados en sedimentos superficiales colectados a lo largo del estuario de Huelva



El doble origen del uranio acumulado en los sedimentos del estuario conformado por las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel, queda ratificado observando que desde el cambio de la política de gestión de los fosfoyesos en 1998 no se ha producido una disminución notable en las concentraciones de este radioelemento en los sedimentos (ver figura 8.8), a diferencia de lo observado para el ^{210}Pb y el ^{226}Ra .

Una clara reconstrucción histórica de la influencia, tanto de las actividades mineras como de los vertidos realizados por las fábricas de producción de P_2O_5 , en la evolución de las concentraciones de los isótopos de uranio en el estuario de Huelva se ha realizado a través del estudio de las variaciones de estas concentraciones en profundidad en un testigo sedimentario de 1 m de longitud. Dicho testigo fue colectado en 1998 en las marismas del estuario del río Odiel, concretamente en

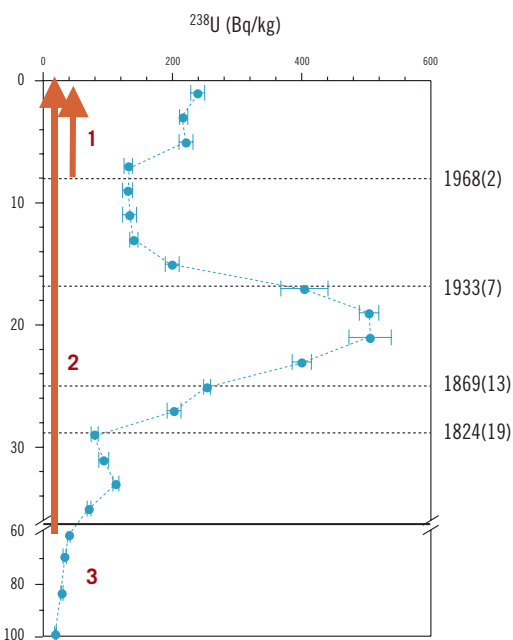
Figura 8.8. Concentraciones de actividad de ^{238}U (Bq/kg) en sedimentos superficiales del río Odiel. Se comparan los resultados obtenidos en muestreos realizados en 1988, 1989, 1998, 1999 y 2001



las cercanías de los puntos donde desde 1968 hasta 1997 se realizaban los vertidos de fosfoyeso por las factorías de fertilizantes, y ha podido ser datado en nuestro laboratorio mediante la aplicación del método de fechado por ^{210}Pb y otras técnicas isotópicas radiactivas (San Miguel, 2001). Ello ha permitido obtener una información única sobre la evolución temporal de las concentraciones de U durante los últimos 200 años en la zona sedimentaria de donde el testigo fue colectado.

El perfil de ^{238}U obtenido en el análisis de dicho testigo se presenta en la figura 8.9. En dicha figura, en su eje vertical derecho se muestra la cronología establecida en el testigo mediante la aplicación de técnicas radiométricas, asociándola en cada caso mediante una línea discontinua con su correspondiente profundidad en centímetros (así, por ejemplo, podemos indicar que el material sedimentario situado a 8 cm de profundidad en el testigo fue formado en el año 1968).

Figura 8.9. Perfil de ^{238}U obtenido en el análisis de un testigo sedimentario colectado en las marismas del estuario del río Odiel. La cronología establecida mediante la aplicación de técnicas radiométricas se detalla en el eje vertical derecho. En el perfil del testigo se remarcan en rojo tres zonas de la columna sedimentaria: (1) zona afectada por la actividad industrial en el estuario (vertidos de fosfoyeso), (2) zona afectada por las actividades mineras realizadas en las cabeceras de los ríos Tinto y Odiel, y (3) zona natural



Atendiendo a los resultados obtenidos, el testigo sedimentario fue dividido para su análisis en tres grandes zonas.

La primera zona, que se corresponde con la más profunda del sedimento (y marcada en la figura con el número 3) se caracteriza por presentar concentraciones de ^{238}U similares o ligeramente superiores a las normales en sedimentos de estuario, lo que es explicable si indicamos que los estratos que conforman esta zona fueron formados con anterioridad a 1800, cuando las actividades mineras en las cabeceras de los ríos Tinto y Odiel se encontraban prácticamente abandonadas o con una mínima actividad.

La segunda zona, abarca a los estratos situados entre las profundidades 30 y 8 cm y se corresponde cronológicamente con los estratos formados entre 1824 y 1968. Se observa en esta zona, y a partir de la cronología establecida, cómo desde mediados del siglo XIX las concentraciones de ^{238}U en los estratos correspondientes experimentan un nítido y pronunciado incremento hasta alcanzar valores máximos en el último cuarto del siglo XIX y primer cuarto del siglo XX, en clara correlación con el auge de las actividades mineras en las cabeceras de los ríos Tinto y Odiel durante esa época, fundamentalmente a través de compañías inglesas y alemanas (esas actividades mineras alcanzaron su máxima producción entre 1880 y 1930). Posteriormente, y desde la guerra civil española, las labores mineras en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel experimentaron un continuo y pronunciado declive, lo que queda reflejado en nuestro testigo sedimentario en una disminución nítida y pronunciada de las concentraciones de uranio desde 1930, hasta alcanzar unos valores mínimos a mediados del siglo XX.

Finalmente, la tercera y última zona abarca los 8 cm más superficiales del testigo sedimentario que se corresponden cronológicamente con los estratos formados entre 1968 y la fecha de colección del sedimento (1998). En esta zona se observa un incremento de las concentraciones de uranio respecto a los valores mínimos observados a mediados del siglo XX. Estos incrementos en las concentraciones de uranio se empiezan a observar cronológicamente justo después del comienzo de las actividades de las plantas de producción

de ácido fosfórico (1968) por lo que pueden ser fácilmente correlacionados con los vertidos directos e indirectos realizados desde entonces y hasta 1997 por ellas, y sus valores son claramente inferiores a las concentraciones máximas observadas en los estratos formados a finales del siglo XIX y principios del XX, lo que permite evaluar la importancia del aporte minero en su época de máximo esplendor.

Debido a la fecha de colección de este testigo sedimentario (1998), no puede quedar reflejado en sus estratos superiores el cambio de política de gestión de residuos de las fábricas dedicadas a la producción de P_2O_5 .

Se finaliza el análisis del impacto radiológico remanente en el estuario de Huelva, indicando que las concentraciones de ^{232}Th determinadas en los sedimentos superficiales colectados en el muestreo realizado en el año 2005 son bastantes uniformes y concordantes con las encontradas en otros estuarios no afectados por actividades antropogénicas (ver figura 8.10). Ello no es sorprendente, pues el impacto radiactivo histórico experimentado por el estuario onubense se ha circunscrito a radionucleidos pertenecientes a la serie del ^{238}U que son los que se encuentran en concentraciones enriquecidas en la materia prima y en los residuos utilizados y/o generados en la producción de ácido fosfórico.

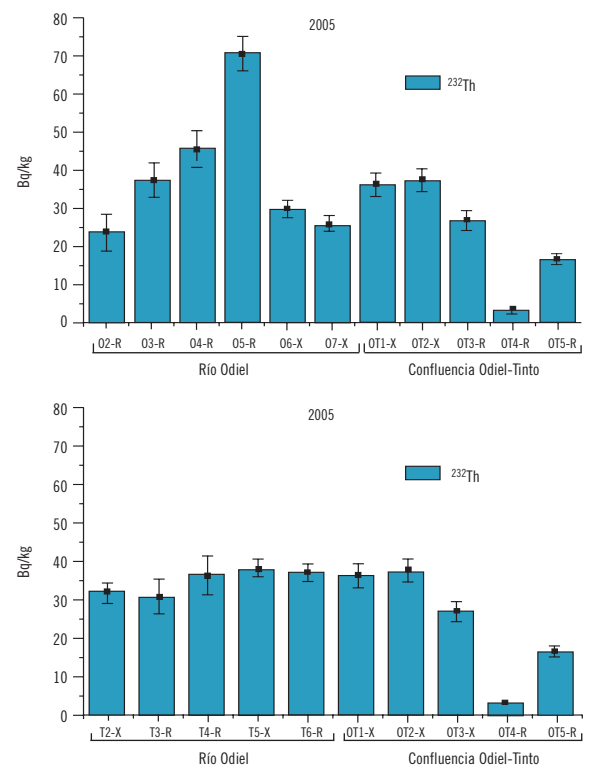
Adicionalmente a las determinaciones radiométricas ya mostradas, el estudio medioambiental en el estuario se completó determinando las concentraciones de 15 elementos estables en aguas superficiales colectadas simultáneamente a las muestras sedimentarias y en los mismos puntos de muestreo. Estas aguas, fueron analizadas mediante la aplicación de la técnica ICP-MS y los elementos cuantificados en cada una de las muestras fueron los siguientes: Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Tl, Pb, Th y U. Para la realización de estas determinaciones fue necesaria la adaptación y puesta a punto de un protocolo de medida que impidiera el colapso del sistema debido a la presencia de una elevada concentración de sales en las aguas a analizar.

No se analizan todos los resultados, al quedar ese análisis fuera de los objetivos de este informe. Simplemente se han analizado los resultados obtenidos para

un conjunto de elementos metálicos clave. Estos elementos son:

- Al, Cu y Zn cuya presencia en las aguas del estuario históricamente se puede asociar tanto a su transporte en disolución desde las cabeceras de los ríos Tinto y Odiel (ambos ríos, son ríos mineros y en sus márgenes se ha producido históricamente la explotación de piritas enriquecidas en estos elementos), como a los vertidos realizados por industrias químicas del Polo Químico de Huelva situadas en el estuario (industrias de extracción de cobre, de producción de ácido sulfúrico, de producción de dióxido de titanio, etc.).
- As y Cd, cuya presencia histórica en la ría en niveles superiores a los naturales se ha debido fundamentalmente a los vertidos antropogénicos realizados por las industrias localizadas en el estuario.

Figura 8.10. Concentraciones de ^{232}Th (Bq/kg) determinadas en sedimentos superficiales colectados a lo largo del estuario de Huelva (muestreo 2005)



Teniendo presente que el cambio de gestión de residuos realizado por la industria dedicada a la producción de ácido fosfórico en 1998 no fue una actuación

puntual, sino que formaba parte de un plan integral para reducir drásticamente el impacto medioambiental en el estuario, producido por las actuaciones de todas las industrias situadas en su entorno (se tomaron un conjunto amplio de medidas que afectaban a todas las industrias situadas en el Polo Químico), el objetivo de este análisis complementario era examinar la efectividad de ese plan mediante la comparación de los niveles de los elementos metálicos clave escogidos antes y después de su aplicación.

En la tabla 8.1 se muestran los rangos de concentraciones de Al, Cu, Zn, As y Cd hemos determinado en el muestreo de 2005 en las tres zonas (Odiel, Tinto y canal común) en el que convencionalmente se dividió

el estuario. Esos rangos de concentraciones se comparan con los obtenidos en muestreos realizados con anterioridad a 1998.

Con independencia de que el compartimento analizado (agua) sea muy dinámico y no se puede realizar una comparación rigurosa al depender las concentraciones medidas de factores tales como el volumen de caudal aportado por los ríos al estuario, el estado mareal durante la recolección de las muestras, etc., es evidente, a partir de los resultados mostrados, que los niveles de contaminación de los elementos clave discutidos ha descendido notablemente, lo que pone de manifiesto la efectividad del plan de gestión de residuos actualmente en aplicación.

Tabla 8.1. Rango de concentraciones (ng/ml) de Al, Cu, Zn, As y Cd en las aguas colectadas a lo largo del estuario de Huelva en 2005. Esos rangos de valores son comparados con los obtenidos también en aguas superficiales colectadas en el mismo estuario con anterioridad a la entrada en aplicación del nuevo plan de gestión de residuos

Rango de concentraciones (ng/ml)	Río Tinto (T2-T6)		Río Odiel (O2-O7)		Canal común (OT1-OT5)	
	1996	2005	1996	2005	1996	2005
Al	10.000-150.000	400-3.000	2.000-7.0000	100-200	100-1.000	100-300
Cu	2.000-28.000	100-1.600	200-9.000	50-90	5-200	30-40
Zn	5.000-1.20000	600-2.000	1.000-25.000	400-800	60-500	400-500
As	300-3.000	40-60	2-100	40-60	2-100	25-35
Cd	30-400	10-25	20-100	7-25	15-25	15-25

Un estudio más detallado de los resultados obtenidos y de su distribución espacial a lo largo de la ría para los elementos metálicos clave (ver figuras 8.11 y 8.12) permite afirmar que en el muestreo del año 2005 los principales aportes de Al, Cu y Zn en el estuario del Tinto provenían de las aguas acidificadas aportadas por su cabecera (el muestreo de las aguas en este tramo del estuario se realizó en condiciones de marea baja). Ello queda claramente reflejado en la disminución significativa de las concentraciones de estos elementos conforme nos acercamos a la confluencia de su desembocadura con el Odiel (figura 8.11), es decir, conforme aumenta la proporción de agua de mar en las aguas analizadas. Por el contrario, las concentraciones

de As y Cd a lo largo del río Tinto son bastante bajas y uniformes atendiendo a su origen fundamentalmente antropogénico industrial, pues sus aportaciones se encuentran minimizadas en la actualidad con el plan vigente de gestión de residuos en el estuario.

Comportamientos muy similares, pero mucho menos pronunciados, se observan para los elementos metálicos clave Al, Cu, y Zn en las aguas analizadas de la zona del Odiel (figura 8.12). Un factor esencial influye en la disminución de las concentraciones de Cu y Zn conforme nos acercamos a la desembocadura: el muestreo en esta zona del estuario se realizó cuando la marea estaba subiendo, lo que

implica una menor contribución de las aguas procedentes de la cabecera del río Odiel, y una mayor contribución de agua marina. Esto, por otra parte, explica el porqué los niveles de concentración determinados para estos elementos (Al, Cu, Zn) son claramente inferiores en las aguas del Odiel respecto a las del Tinto.

En cuanto a los resultados de As y Cd a lo largo de la zona del Odiel podemos indicar que sus concentraciones son bajas, uniformes y totalmente concordantes con las obtenidas en la zona del Tinto, lo que ratifica la ausencia actual de aportes antropogénicos significativos de estos elementos al estuario procedentes de las industrias situadas en su entorno.

A la vista pues de todos los resultados obtenidos y mostrados en este apartado, se puede concluir afirmando, que el plan de gestión de residuos vigente desde el año 1998 en el polo industrial situado en el estuario de Huelva, ha sido enormemente efectivo para disminuir el impacto tanto radiológico como el debido a diversos metales pesados en el estuario de Huelva. De una forma rápida y continua este estuario está experimentando una regeneración o restauración natural, tendiendo a las condiciones existentes con anterioridad a la implantación en su entorno del Polo Químico Industrial.

Figura 8.11. Concentraciones de Al, Cu, Zn, As y Cd (ng/ml) en aguas superficiales colectadas en el año 2005 a lo largo del río Tinto (localización de los puntos de muestreo indicada en figura 8.1)

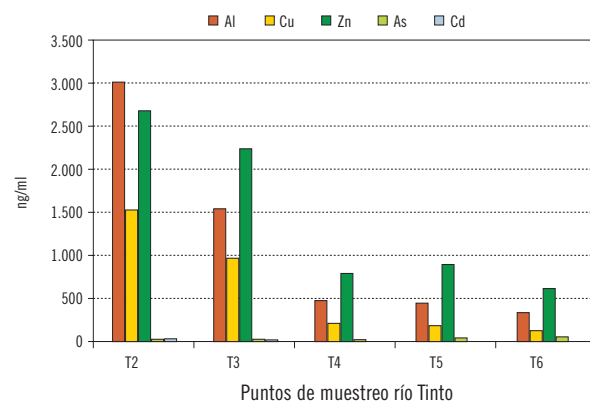
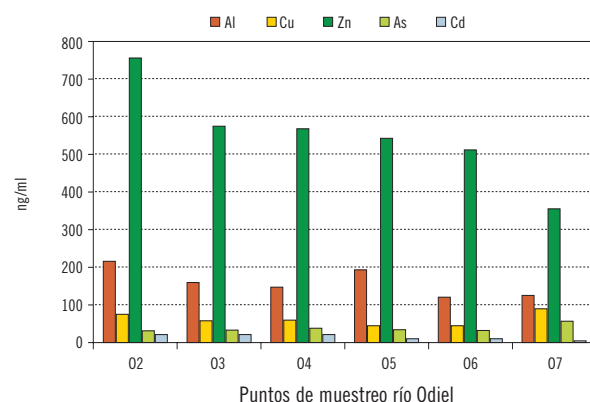


Figura 8.12. Concentraciones de Al, Cu, Zn, As y Cd (ng/ml) en aguas superficiales colectadas en el año 2005 a lo largo del río Odiel (localización de los puntos de muestreo indicada en figura 8.1)



DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EN EL ENTORNO
DEL POLO QUÍMICO DE HUELVA



A partir de los estudios realizados en el estuario formado por la confluencia de las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel, y los también realizados directamente tanto en las balsas de fosfoyesos como en la fábrica de producción de ácido fosfórico, se puede concluir lo siguiente:

a) *El impacto radiológico en el público debido a las actividades de producción de ácido fosfórico por Fertiberia y Foret de Huelva y debido a la gestión que realizan del subproducto que genera, y que se almacena en las marismas del río Tinto, es prácticamente nulo, y por lo tanto muy por debajo de los límites fijados en la legislación vigente.*

Esta conclusión se fundamenta en los siguientes hechos y datos:

- 1) En el proceso de producción de ácido fosfórico por la vía húmeda no existe ninguna emisión de elementos radiactivos a la atmósfera que provoque unas concentraciones apreciables en ésta,
- 2) Al producirse el almacenamiento del fosfoyeso (mediante balsas de apilamiento) en zonas no accesibles o no frecuentadas por el público, los incrementos de dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por esta vía de irradiación externa son prácticamente nulos,
- 3) Al ser prácticamente nula la resuspensión de aerosoles desde las balsas de fosfoyeso, por los motivos indicados en esta publicación, los incrementos de dosis susceptibles de ser recibidas por el público vía inhalación de material particulado es despreciable.
- 4) No existen incrementos discernibles del fondo en las concentraciones de ^{222}Rn en el entorno de las balsas de fosfoyeso debido a la exhalación de este elemento radiactivo desde ellas,
- 5) La interacción de las nuevas balsas de fosfoyeso con su entorno en el estuario es prácticamente nula desde el cambio de la política de gestión de residuos y el consecuente transporte del fosfoyeso desde la fábrica hasta las balsas de apilamiento en circuito cerrado. Esto hace que la posible transfe-

rencia a través de las aguas de elementos radiactivos a la cadena trófica pueda evaluarse en la actualidad como nula, y, como consecuencia, que el posible impacto radiológico de las balsas de fosfoyeso en el público vía ingestión sea despreciable. En este sentido, conviene recordar que, incluso antes del cambio en la política de gestión de residuos, y cuando la ría presentaba una clara contaminación radiactiva por los vertidos directos y por las lixiviaciones desde las balsas, se evaluó de una forma muy conservadora que la dosis por ingestión susceptible de ser recibida por el grupo crítico de consumidores era inferior a $60 \mu\text{Sv/año}$ (Cancio *et al.*, 1998).

b) *La nueva política de gestión de los fosfoyesos, llevada a cabo desde 1998, ha provocado el cese de aportes de elementos radiactivos al estuario de Huelva. Dicho estuario, por otra parte, ha experimentado desde el cambio en la política de gestión de los fosfoyesos una regeneración desde el punto de vista radiactivo, habiendo recuperado prácticamente en la actualidad los mismos niveles de radionucleidos que al comienzo de las actividades de las industrias de producción de ácido fosfórico, que datan desde 1968.*

El transporte del fosfoyeso desde 1998 en circuito cerrado y la actuación del canal perimetral rodeando a la balsa activa desde entonces (que recoge todas las filtraciones desde la balsa) evitan de forma efectiva la posible transferencia de elementos radiactivos a la ría de Huelva. A ello hay que unir el cese total de vertidos directos de fosfoyeso al río Odiel desde la misma fecha. Esto ha hecho en definitiva que el término fuente de radiactividad natural en la ría haya desaparecido prácticamente y que ésta haya experimentado un proceso de limpieza y regeneración hasta la obtención de niveles prácticamente naturales. Únicamente persiste, pero de una forma bastante limitada, la lixiviación, fundamentalmente de isótopos de uranio, al estuario del río Tinto desde las balsas de fosfoyeso generadas con anterioridad al cambio en la política de gestión de este residuo.

El despreciable impacto radiológico ocasionado en el público por la gestión del fosfoyeso generado en Huelva se puede hacer extensible incluso en el caso

de que se utilice este subproducto en agricultura como enmienda de suelos salino-sódicos. En un detallado trabajo de investigación financiado por la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía y Enresa, y llevado a cabo por nuestro grupo de investigación se llegó a esta conclusión, lo que abre

un mercado muy interesante para la valorización del fosfoyeso. Para un análisis más detallado de la investigación realizada en esta línea de trabajo, se remite al lector a la publicación realizada por Enresa que contiene sus principales resultados y conclusiones (Abril *et al.*, 2006).

RESUMEN Y
CONCLUSIONES FINALES



10

Se finaliza esta publicación recopilando las principales conclusiones obtenidas en el estudio y evaluación del impacto radiológico asociado a las actividades de las industrias de producción de ácido fosfórico, sitas en Huelva. Estas conclusiones son las siguientes:

- El impacto radiológico ocupacional asociado al desarrollo de las actividades laborales en el interior de estas industrias, bajo condiciones normales de operación, es bastante limitado y el incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentra por debajo de 1 mSv/año.
- El impacto radiológico ocupacional asociado a las actividades laborales llevadas a cabo en relación con la gestión, almacenamiento y mantenimiento del fosfoyeso generado en las fábricas de producción de ácido fosfórico, es también bastante limitado. El incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores también se encuentra por debajo de 1 mSv/año.
- El impacto radiológico en el público producido por las actividades asociadas a la producción de ácido fosfórico en Huelva y a la gestión que realiza del subproducto que genera, y que se almacena en las marismas del Tinto, es prácticamente nulo.
- La nueva política de gestión de los fosfoyesos, llevada a cabo desde 1998, ha provocado el cese de aportes de elementos radiactivos al estuario de

Huelva. Dicho estuario, por otra parte, ha experimentado, desde el cambio en la política de gestión de los fosfoyesos, una regeneración desde el punto de vista radiológico, habiendo recuperado prácticamente en la actualidad la situación previa al comienzo de las actividades de las industrias de producción de ácido fosfórico, que datan desde 1968.

A la vista de estas conclusiones, se estima que dicha industria no deberá estar sometida a control, y que no es necesario adoptar medidas correctoras destinadas a reducir las exposiciones y/o la aplicación de medidas de protección radiológica.

Únicamente, tal y como se ha indicado en la memoria, durante las labores de mantenimiento en las plantas se recomienda tomar medidas de precaución para minimizar las dosis por inhalación susceptibles de ser recibidas por los trabajadores (mediante el uso de mascarillas) y, al menos hasta obtener un conjunto significativo de datos, realizar un control con dosímetros personales de los trabajadores. Adicionalmente, y en las zonas en las que las exposiciones por irradiación externa son más altas bajo condiciones normales de operación la empresa tiene que tomar las medidas necesarias para asegurar que no exista en un futuro un incremento radical en los factores de ocupación hasta ahora seguidos, que actualmente son muy bajos, pues ello podría acarrear un incremento de las dosis efectivas por irradiación externa susceptibles de ser recibidas por los trabajadores.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS



(ABSI, 2005). ABDESALAM ABSI. *Evolución del impacto radiactivo ambiental en la Ría de Huelva tras el cambio en la gestión de los residuos de las industrias de producción de ácido fosfórico*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2005.

(ABRIL *et al.*, 2006). J. M. ABRIL, M. GARCÍA-LEÓN, R. GARCÍA-TENORIO *et al.* *Evaluación de la seguridad alimentaria y radiológica en la aplicación del fosfoyeso como enmienda de suelos agrícolas recuperados en las marismas del Guadalquivir*. Publicaciones Técnicas Enresa, 210 pp, diciembre 2006, ISSN: 1134-380X.

(ABRIL *et al.*, 2007). J. M. ABRIL, R. GARCÍA-TENORIO, S. HURTADO, I. VIOQUE y J. MANTERO. "Extensive ^{222}Rn exhalation measurements in phosphogypsum stacks from South-West of Spain using charcoal canisters". *5th International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM V)*, Sevilla, marzo 2007.

(AGUADO, 2003). J. L. AGUADO. *Aplicaciones de la espectrometría alfa en la caracterización de isótopos de Ra y U en residuos industriales y matrices ambientales*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2003.

(AGUADO *et al.*, 2005). J. L. AGUADO, J. P. BOLÍVAR, E. G. SAN MIGUEL y R. GARCÍA-TENORIO. "A sequential extraction procedure to determine Ra and U isotopes by alpha-particle spectrometry in selective leachates". En el libro: *The Natural Radiation Environment VII*. Proceedings VII Natural Radiation in The Environment Conference, mayo 2002, Rodas, Grecia. Elsevier (2005) Eds: J. P. McLaughlin, E. S. Simopoulos y F. Steinhausler.

(BOLÍVAR *et al.*, 1993). J. P. BOLÍVAR, A. MARTÍNEZ-AGUIRRE y R. GARCÍA-TENORIO. "Radioactivity involved in the production of fertilizers: radioecological impact". En proceedings *European Meeting on Chemical Industry and Environment*, pp. 311-320, Servicio de Publicaciones Universidad de Girona, 1993.

(BOLÍVAR, 1995). J. P. BOLÍVAR. *Aplicaciones de la espectrometría alfa y gamma al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1995.

(BOLÍVAR *et al.*, 1996). J. P. BOLÍVAR, R. GARCÍA-TENORIO y M. GARCÍA-LEÓN. "On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method". *Journal of Radioanal. and Nucl. Chem. Letters* 214 (1996) 77-88.

(BOLÍVAR *et al.*, 1998). J. P. BOLÍVAR, R. GARCÍA-TENORIO y J. L. MÁS. *Radioactivity of phosphogypsum in the South-West of Spain*. *Radiation Protection Dosimetry* 76 (1998) 185-189

(BOLÍVAR *et al.*, 2007). J. P. BOLÍVAR, T. TERÁN, E. G. SAN-MIGUEL y R. GARCÍA-TENORIO. "Radiactividad natural en aerosoles en una industria NORM: implicaciones radiológicas". *Radioprotección* 53, vol XIV (2007) 328-331.

(BOLÍVAR *et al.*, 2008a). J. P. BOLÍVAR, J. E. MARTÍN, R. GARCÍA-TENORIO, J. P. PÉREZ-MORENO y J. L. MÁS. "Behaviour and fluxes of natural radionuclides along the production process of a phosphoric acid plant". Artículo en prensa.

(BOLÍVAR *et al.*, 2008b). J. P. BOLÍVAR, J. E. MARTÍN, J. L. MÁS y R. GARCÍA-TENORIO. "External exposures in a phosphoric acid plant". Artículo en prensa.

(BOLÍVAR y GARCÍA-TENORIO, 2005). J. P. BOLÍVAR y R. GARCÍA-TENORIO. "Occupational exposures and distribution of natural radionuclides in the phosphoric acid production by the wet process (Spain)". *Proceedings 9th European Alara Network Workshop on "Occupational exposures to Natural Radiation"*. Augsburg, Alemania.

(BORREGO *et al.*, 2007). E. BORREGO, J. L. MÁS, J. E. MARTÍN, J. P. BOLÍVAR y F. VACA. "Radioactivity levels in aerosols particles surrounding a large TENORM waste repository after application of preliminary restoration tasks". *Science of the Total Environment* 377 (2007) 27-35.

(CANCIO *et al.*, 1998). D. CANCIO, J. GUTIÉRREZ, J. C. SÁEZ y J. PALOMARES. *Revisión de la situación radiológica en la zona de vertidos de la industria de fosfatos en Huelva*. Informe del Ciemat para CSN, 1998.

- (CARVALHO, 1995). F. P. CARVALHO. "Origins and concentrations of ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic Edge of the European Continental Landmass". *Atmospheric Environment* 29 (1995) 1809-1819.
- (Egmasa, 1996). *Evaluación radiológica de las balsas de fosfoyeso recuperadas*. Informe final Egmasa, 1996.
- (GARCÍA-LEÓN *et al.*, 1995)
- M. GARCÍA-LEÓN, A. MARTINEZ, R. PERIÁÑEZ, J. P. BOLÍVAR y R. GARCÍA-TENORIO. "Levels and behaviour of natural radioactivity in the vicinity of phosphate fertilizers industries". *J. Radioanal and Nucl. Chem.* 197 (1995) 174-184.
- (GARCÍA-TENORIO y BOLÍVAR, 2007). R. GARCÍA-TENORIO y J. P. BOLÍVAR. "Experiences in the phosphate industry dealing with NORM in Spain". *European Alara Network Workshop*, Dresden Alemania, noviembre 2007.
- (GONZÁLEZ-LABAJO *et al.*, 2000). J. GONZÁLEZ-LABAJO, J. P. BOLÍVAR y R. GARCÍA-TENORIO. "Determinación de isótopos de Uranio y Po-210 en arenas por espectrometría alfa. Influencia del proceso de disolución de la matriz". *Anales de Física*, serie B 95 (2000) 20-25.
- (GUIMOND y HARDIN, 1989). R. J. GUIMOND y J. M. HARDIN. "Radioactivity released from phosphate-containing fertilizers and from gypsum". *Radiation Physics and Chemistry* 34 (1989) 309-315.
- (HURTADO *et al.*, 2003). S. HURTADO, R. GARCÍA-TENORIO y M. GARCÍA-LEÓN. "Pb-210 determination in lead shields for low-level gamma-spectrometry applying two independent radiometric techniques". *Nuclear Instruments and Methods A* 497 (2003) 381-388.
- (IAEA, 2007). "Assessing the need for radiation protection measures in work Involving minerals and raw materials". *IAEA Safety Reports Series No 49*, 2007, IAEA, Viena.
- (MANJÓN *et al.*, 2005). G. MANJÓN, R. GARCÍA-TENORIO, A. ABSI, M. VILLA, H. P. MORENO y R. PERIÁÑEZ. "Estudio de la influencia del cambio en la política de gestión de residuos por fábricas de producción de ácido fosfórico en la disminución de la contaminación por radionúclidos naturales en la ría de Huelva". *Radioprotección* 45 (2005) 236-240.
- (MANTERO *et al.*, 2006). J. MANTERO, A. CALLEJA J. L. MÁS, S. HURTADO, G. MANJÓN, R. GARCÍA-TENORIO y M. GARCÍA-LEÓN. "Natural radioactivity and trace elements in the Huelva estuary". Contribución a *Vth International Workshop on Natural Radiation and Environment*, Valladolid, julio 2006.
- (MÁS *et al.*, 2001). J. L. MÁS, J. P. BOLÍVAR, R. GARCÍA-TENORIO, J. L. AGUADO, E. G. SAN MIGUEL y J. GONZÁLEZ. "A dosimetric model for determining the effectiveness of soil covers for phosphogypsum waste piles". *Health Physics* 80 (2001) 34-40.
- (MÁS *et al.*, 2006). J. L. MÁS, E. G. SAN MIGUEL, J. P. BOLÍVAR, F. VACA y J. P. PÉREZ. "An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain". *Science of the Total Environment* 364 (2006) 55-66.
- (PÉREZ-MORENO *et al.*, 2001). J. P. PÉREZ-MORENO, J. P. BOLÍVAR, R. GARCÍA-TENORIO, E. G. SANMIGUEL, J. L. AGUADO, J. L. MÁS y F. VACA. "A simple method for efficiency calibration of Ge detectors in gamma-spectrometric measurements". *Radiation Physics and Chemistry* 61 (2001) 437-438.
- (QUEROL *et al.*, 2002). X. QUEROL, A. ALASTUEY, J. DE LA ROSA, A. SÁNCHEZ DE LA CAMPA, F. PLANA y C. R. RUIZ. "Source apportionment análisis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in Southwestern Spain". *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3113-3125.
- (RUTHERFORD *et al.*, 1994). P. M. RUTHERFORD, M. J. DUDAS y R. A. SAMEK. "Environmental impacts of phosphogypsum". *The Science of the Total Environment* 149 (1994) 1-38.
- (SANMIGUEL, 2001). E. G. SANMIGUEL. *Aplicación del método de fechado por Pb-210 en sistemas acuáticos de Andalucía Occidental*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2001.

(SANMIGUEL *et al.*, 2002). E. G. SANMIGUEL, J. P. PÉREZ-MORENO, J. P. BOLÍVAR, R. GARCÍA-TENORIO y J. E. MARTÍN. "Pb-210 determination by gamma-ray spectrometry in voluminal samples (cylindrical geometry)". *Nuclear Instruments and Methods*, A 493 (2002) 111-120.

(Unsear, 1988). United Nations Committee on the Effects of Atomic Radiation Sources. *Effects and Risks of Ionizing Radiation*. Report to the General Assembly with annexes. United Nations sales publication. New York, 1988.

(Unsear, 1993). United Nations Committee on the Effects of Atomic Radiation Sources. *Effects and Risks of Ionizing Radiation*. Report to the General Assembly

with annexes. United Nations sales publication. New York, 1993

(Usepa, 1992). *Potential uses of phosphogypsum and associated risks*. Background information document for 40 CFR 61 Subpart R. Ntl. Emission Standards for radon emissions from PG stacks. USEPA 402-R92-002. USEPA, Washington D.C.

(VILLA *et al.*, 2005). M. VILLA, A. ABSI, G. MANJÓN, H. P. MORENO, R. GARCÍA-TENORIO y R. PERIÁÑEZ. "Natural restoration of a Spanish estuary affected by anthropogenic input of NORM". En el libro: *Natural Occurring Radioactive Materials (NORM IV)* IAEA-TECDOC 1472, IAEA, Viena.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	5
SUMARIO	7
RESUMEN DEL PROYECTO	9
1. ANÁLISIS RADIOMÉTRICO DE MUESTRAS COLECTADAS EN EL PROCESO INDUSTRIAL	11
2. BALANCE RADIATIVO EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	23
3. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	27
1. Irradiación externa	28
2. Inhalación de material particulado	31
3. Inhalación de ^{222}Rn	33
4. DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	37
5. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE LA ZONA DE APILAMIENTO DE LOS FOSFOYESOS	41
1. Evolución histórica y status actual de la zona de apilamientos	42
2. Caracterización radiactiva del material almacenado en las balsas de fosfoyeso.	44
2.1. Fosfoyesos de la zona 1	45
2.2. Fosfoyesos zonas 2, 3 y 4	46
2.3. Suelos zona 2	47
2.4. Zona 4: suelos y productos para su restauración	47
2.5. Exhalación de Rn en la zona 3	48
6. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA ASOCIADA A LA GESTIÓN DE LOS FOSFOYESOS GENERADOS	53
1. Irradiación externa	54
2. Inhalación del ^{222}Rn (concentración en aire superficial)	56
3. Inhalación de material particulado resuspendido desde las balsas	57
7. DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES ASOCIADAS A LA GESTIÓN DE LOS FOSFOYESOS ...	63
8. IMPACTO RADIOLÓGICO AMBIENTAL EN LA RÍA DE HUELVA	65
9. DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EN EL ENTORNO DEL POLO QUÍMICO DE HUELVA	75
10. RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	79
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de ácido fosfórico

Colección Informes Técnicos
29.2011