

Aznalcóllar, hoy. La contaminación de los suelos a los once años del vertido.

/ CARLOS DORRONSORO

Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada.
Email: cfdorron@ugr.es

EL ACCIDENTE.

Como es sabido, en la noche del 25 de abril de 1998 se produjo la rotura de la presa de la balsa que albergaba los estériles de la mina de pirita que explotaba la empresa Boliden-Arquisa en la localidad sevillana de Aznalcóllar. El yacimiento pertenece a la Faja Pirítica Ibérica. Se trata de sulfuros metálicos, principalmente pirita (83,1%), esfalerita (5,4%), galena (2,1%), calcopirita (1,4%) y arsenopirita (0,9%), según Almodóvar et al. 1998.

Al romperse la presa, las aguas ($3,6 \times 10^5$ m³) y los lodos tóxicos (9×10^4 m³) se vertieron al cauce del río Agrío situado al borde de la balsa pasando posteriormente al río Guadiamar, distribuyéndose por su cauce, alcanzando, aguas abajo hasta 50km las aguas y 40km los lodos, con una anchura media de unos 400m, aunque muy variable, dependiendo de la topografía del cauce. El total de superficie afectada se evaluó en 4.402 ha de terrenos mayoritariamente agrícolas (Simón et al., 1999).

Características de las aguas. Se trataba de aguas fuertemente ácidas (pH de 3,5) con altos niveles de metales pesados disueltos. Zn como principal elemento contaminante (73 mg L⁻¹) y en cantidades mucho menores, alrededor de 1 mg L⁻¹, se encontraban Pb, Co, Ni y Cd.

Características de los lodos. Las concentraciones fueron mucho más elevadas. Los elementos predominantes son Pb (7.996 mg kg⁻¹), Zn (7.187), As

(3.113) y Cu (1.993). En cantidades no tan importantes se encontraron Tl, Cr, Co, Cd y Ni. La granulometría limosa y su densidad aparente de 2,51 (Simón et al., 1999).

LA CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS.

Los suelos quedaron recubiertos por una capa de lodos con un espesor medio de 8 cm.

Se realizó un seguimiento de la contaminación de los suelos muestreándolos en sucesivas fechas. Para los primeros muestreos (a los 10, 25 y 40 días del vertido) se seleccionaron una serie de perfiles en puntos representativos en un transepto longitudinal de la cuenca (Simón et al., 1999) y en los siguientes muestreos (otoño de 1998, 1999, 2001, 2004 y 2009) se realizó una toma de muestras al azar mediante una red de muestreo aleatoria (Aguilar et al., 2004; Simón et al., 2008). En estos muestreos se tomaron 100 puntos a tres profundidades (0-10, 10-30 y 30-50cm) con muestras compuestas.

Características de los suelos.

La mayoría de los suelos presentaron características favorables para neutralizar el impacto, destacando dos propiedades decisivas: pH básico y presencia de carbonatos.

Contaminación Inicial.

Cuando llega el vertido los suelos estaban secos, encontrándose agrietados. Las aguas se infiltran

masivamente a través de los suelos, mientras que los lodos quedan fundamentalmente sobre la superficie de los suelos, recubriéndolos, y sólo una pequeña parte de ellos se introduce en el suelo a través de la macroporosidad.

La contaminación de los suelos fue muy desigual dependiendo de sus características (fundamentalmente estructura, granulometría y porosidad), de su situación en la cuenca y especialmente del microrrelieve. La contaminación quedó reducida a seis elementos tóxicos, Pb, As, Cd, Tl, Cu y Zn con incrementos de 764%, 572%, 360%, 283%, 181% y 180%, respectivamente (tabla 1).

Contaminación secundaria.

Es el resultado de la evolución de los lodos al ir transcurriendo el tiempo. Los lodos, al depositarse sobre la superficie de los suelos, se encontraban saturados en agua por lo que reinaban condiciones reductoras y las partículas de sulfuros eran estables. Su textura limosa y su alta porosidad les confiere una gran capacidad de retención de agua. En los primeros días se produce un proceso de desecación, lo que conduce a la oxidación de parte de los sulfuros que pasan a fase soluble bajo la forma de sulfatos, liberándose los metales pesados y elementos asociados y acidificándose fuertemente el medio (Singer and Stumm, 1970).

Esto se refleja en los intensos incrementos en sulfatos en la fracción soluble de los lodos entre el 4 de mayo y el 20 de mayo junto a un pronunciado

	And	Guad	Cl	CS	RetL	Rem99	Rem01	2004	2009
Zn	56	230,8	647,2	1.439,12	937,46	719,22	505,62	461,73	331,87
Pb	24	41,8	361,1	608,21	385,72	316,18	182,03	169,25	153,79
Cu	24	40,1	152,7	267,17	187,94	159,67	113,59	109,20	95,68
As	10	18,1	121,7	213,24	157,28	123,56	97,04	82,66	71,90
Cd	¿?	0,5	2,3	5,90	2,96	2,28	1,65	1,53	¿?
Tl	¿?	0,6	2,3	3,71	2,74	2,16	1,35	1,20	¿?

Tabla 1. Concentraciones medias en As y metales pesados de los suelos (muestras 0-10 cm) en mg kg⁻¹. Concentraciones en los suelos: And, Andalucía; Guad, cuenca del río Guadiamar no afectados por el vertido; Cl, contaminación inicial; CS, contaminación secundaria; RetL, después de la retirada de los lodos; Rem99, después de las remediaciones del año 1999; Rem01, muestras tomadas en 2001 después de las remediaciones del 2000.

descenso del pH. Como resultado se produce un fuerte incremento de los metales y elementos asociados en la concentración del extracto de los lodos. Con la llegada de las primeras lluvias estas sales solubles retenidas en los microporos de los lodos se movilizan y se infiltran en los suelos produciendo una contaminación secundaria como resultado de la oxidación (Simón et al., 2001). Tanto la contaminación inicial como la secundaria inciden preferentemente en el horizonte superficial de los suelos (muestras de 0-10cm).

La extrema gravedad de esta contaminación oxidativa exigió una intervención inmediata (tabla 1).

REHABILITACIÓN DE LA ZONA

Retirada de lodos.

La primera medida que se tomó fue la retirada de la capa de lodos (además de una parte de los suelos). Con ello la contaminación se rebajó sensiblemente aunque para las muestras de 0-10 cm siguió quedando por encima de los valores medios que produjo la contaminación inicial (tabla 1); las concentraciones en los horizontes de 10-30 y 30-50 quedaron por debajo, aunque siempre más altos que los de los suelos no afectados por el vertido.

Los terrenos afectados se expropiaron y se cercó la zona, delimitándose un Corredor Verde que une las marismas del Guadalquivir con Sierra Morena.

Medidas de remediación realizadas durante 1999 y 2000.

A la vista de los resultados a la retirada de los lodos siguieron otras medidas. La primera acción consistió en relimpiar las zonas que habían quedado más contaminadas. Después, ante la dificultad de eliminar mas contaminantes, se trató de inmovilizarlos añadiendo agentes encalantes (para neutralizar la acidez y aumentar la capacidad de fijación) y otras sustancias mejorantes (con alta capacidad de cambio, como materia orgánica y arcillas ricas en Fe). Finalmente se optó por realizar un arado profundo para diluir las concentraciones del horizonte más superficial que era el que presentaba las mayores concentraciones (Aguilar et al., 2003). Con estas medidas se consiguió que sólo quedara a nivel preocupante el As. La contaminación se rebajó por debajo de la alcanzada en la contaminación

inicial (tabla 1) aunque con valores siempre más altos que los que presentaban los suelos antes del vertido.

ESTADO ACTUAL.

Posteriores seguimientos se llevaron a cabo durante los años 2004 (Simón et al., 2008) y 2009. Los resultados muestran una clara tendencia a disminuir las concentraciones (tabla 1), llegándose a presentar decrecimientos en la muestras de 2009 de hasta un 57% con respecto a las de la contaminación inicial, aunque siempre con valores más altos que los que presentan los suelos no afectados por el vertido, con aumentos desde el 37% para el Pb hasta casi el 300% para el As.

Analizando los percentiles destaca que para el Pb, Cu, Cd y Tl, el 100% de los suelos presentan valores inferiores a los de intervención para suelos de parques nacionales y sólo se supera en un 1% el nivel de intervención en el caso del Zn. Sin embargo, todavía queda el problema del As para el que se superan los máximos admitidos (100 mg kg^{-1}) en un 24% (porcentaje que asciende hasta un 52% en los suelos ácidos y que baja al 20% en el caso de los básicos). No obstante, la efectividad de las medidas tomadas se pone de manifiesto si comparamos estos valores con la situación antes de la retirada de los lodos con unos porcentajes de suelos potencialmente contaminados de el 7% para el Cd, 8% para Cu, 11% para Tl, 26% para Pb, 42% para Zn y 68% para el As (si bien se ha de aclarar que estos últimos valores están referidos a los niveles de intervención para suelos agrícolas, ya que este era el uso de la zona, y que como sabemos son más exigentes).

En lo que respecta a la toxicidad actual del As, el de la fase soluble ha ido disminuyendo con el tiempo quedando ya en las muestras de 2004 el 95 percentil por debajo de los niveles de intervención y del 99 percentil en la fracción bioasimilable (extraída con EDTA).

EVOLUCIÓN SIN INTERVENCIÓN.

¿Fue la retirada de los lodos una decisión correcta? ¿Qué hubiese pasado en la zona de no haberse tomado medidas de rehabilitación? Para responder a estas preguntas hemos muestreado suelos en puntos en los cuales han quedado restos de lodos en

superficie. En todas estas situaciones se ha podido comprobar el desarrollo de una extrema contaminación y una no menos importante alteración de los constituyentes así como de las propiedades de los suelos. Cambios que se manifiestan netamente en la morfología del perfil del suelo, la infiltración de la solución ácida procedente de la oxidación de la capa de lodos superficiales produce una fuerte alteración, apareciendo en la superficie del suelo (inmediatamente debajo de la capa de lodos) una capa gris-blanca (2,5 YR 7/2 Munsell) que llega a alcanzar 3cm de espesor a los nueve años del vertido; se trata de una capa de alteración y contaminación extremas. Debajo de esta capa aparece otro nivel de alteración de color rojo-amarillento (7,5 YR 6/8) que alcanza un espesor de hasta los 35 cm a los 9 años. La coloración rojiza es debida a la oxidación del Fe^{2+} procedente de la capa de lodos y posterior precipitación de formas férricas (Dorronsoro et al., 2002).

La alteración se pone también de manifiesto por un descenso significativo del pH que alcanza valores próximos a 2,0 en los primeros milímetros del suelo y llegando a afectar de forma significativa hasta una profundidad de 50cm en los suelos básicos y dando valores de 3,5 a profundidades de más de 280cm en los ácidos.

En cuanto a la mineralogía, observamos una intensa meteorización de la calcita, que ha desaparecido por completo en los horizontes superiores del suelo (hasta los 80cm en las muestras de nueve años), mientras que el resto de los minerales primarios presentan variaciones importantes, especialmente, los feldespatos y filosilicatos que se reducen de forma significativa.

Los cambios en la mineralogía se reflejan también en la aparición de nuevos minerales, debidos en gran parte a las grandes cantidades de sulfatos disueltas así como del Fe en la solución contaminante. Los sulfatos al reaccionar con el calcio liberado en la meteorización de la calcita se neoforma yeso (Dorronsoro et al., 2002). Por otro lado, el hierro y los sulfatos, junto con el potasio liberado de la alteración de los feldespatos y las micas, forma hidroxisulfatos de hierro tipo jarosita o plumbojarosita en la zona del suelo más fuertemente acidificada (Martín et al., 2008). La mayor parte del hierro tiende a precipitar en formas amorfas. En la parte superior de la capa pardo-rojiza,

encontramos una razón molar Fe/S de 1,3, muy próxima a la de los minerales del grupo de la jarosita (Dold, 2003). A medida que se va descendiendo en la capa pardo-rojiza, la razón molar Fe/S se va incrementando, hasta alcanzar valores superiores a 2,3, lo que puede ser indicativo de la presencia de minerales con mayor contenido en hierro que la jarosita como son la schwertmannita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4]$ y la ferrihidrita $[\text{5Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. La ferrihidrita se forma en medios neutro-alcalinos, mientras que la schwertmannita se forma en medios ácidos, pudiendo coexistir con la jarosita en condiciones de $\text{pH} > 2.8$ (Simón et al., 2002; Dold, 2003).

Por otra parte, la infiltración de la solución tóxica produce una extrema contaminación que progresivamente va invadiendo todo el suelo. En la movilidad de los contaminantes se reconocen dos grupos con comportamientos muy distintos. Por un lado están los solubles que se desplazan intensamente, son el Zn, Cd y Cu y por otro lado tenemos al As, Tl y Pb que son más insolubles. Comparando la movilidad en los suelos ácidos y básicos se ha comprobado que en los primeros los elementos traza analizados son siempre mucho más solubles que en los segundos, por tanto serán aquellos los primeros a proteger.

En los suelos ácidos los metales pesados más solubles (Zn, Cd y Cu) de las muestras tomadas a los nueve años rebasan todo el espesor muestreado (en una ocasión hasta los 280cm) alcanzando el subsuelo y lógicamente los niveles freáticos más superficiales; su concentración muestra un marcado incremento a unos 7cm de profundidad (de hasta 1.491 mg kg^{-1} de Zn en un caso y 860 de Cu) a un pH de 3,83, para luego decrecer, pero quedando con unos valores de cuatro a ocho veces por encima de los que presenta los suelos básicos a esas profundidades para el Zn y de tres a seis para el Cu. En el caso de los suelos básicos, con carbonatos, las concentraciones son más bajas a lo largo del perfil, alcanzando sólo 50cm de profundidad pero con el nivel de máxima acumulación más intenso (1.655 a 2.022 mg kg^{-1}) a un pH de 6,30/6,20 y se presenta a niveles más profundos (13cm); luego decrecen intensamente hasta valores de 35/47 mg kg^{-1} que pueden ser considerados como los niveles de fondo natural. De los menos móviles el As, en los suelos ácidos, alcanza una concentración de 120 a 680 mg kg^{-1} en los primeros milímetros, después se

moviliza en cantidades importantes a las profundidades de 12 a 24cm (de hasta 1.000 mg kg^{-1}) y finalmente va decreciendo hasta una profundidad media de 150cm a partir de la cual las concentraciones decrecen sensiblemente pero quedan en los horizontes más profundos con unos valores de dos a tres veces la concentración de los suelos básicos en estos horizontes. De estas cifras se deduce que también el As ha llegado, al menos a los nueve meses del vertido, a alcanzar el subsuelo de los suelos ácidos. En los básicos el As muestra unas intensas acumulaciones (de 1.800 a 1.900 mg kg^{-1}) en el primer milímetro de suelo y luego decrece drásticamente (33 mg kg^{-1} a los 10cm) alcanzando los niveles de fondo (15 mg kg^{-1}) a tan sólo 60cm de profundidad.

Por su parte el Pb, presenta una distribución parecida a la del As pero aparentemente más móvil, con valores más altos (de hasta 1.356 mg kg^{-1} en la superficie de un suelo) y decreciendo también drásticamente con la profundidad pero superándose también en más del cien por cien los valores de fondo que presenta los suelos básicos, con lo que nuevamente hemos de pensar que este metal está actualmente saliendo de estos suelos ácidos hacia los niveles freáticos (pero, recordemos que estamos analizando los suelos en puntos muy localizados y muy escasos en los que ha quedado la capa superficial de lodos -en ocasiones se ha dejado ex profeso para fines experimentales- y que no reflejan lo que está ocurriendo en la zona remediada). En los suelos básicos la concentración de Pb presenta valores más bajos, tanto en la superficie del suelo como en los horizontes profundos, no afectando la infiltración por debajo de los 50cm.

PERSPECTIVAS FUTURAS.

Desde que se realizó la última medida de remediación en el año 2.000 las concentraciones de los contaminantes han ido descendiendo lentamente. Las causas de este decrecimiento deben ser varias y son difíciles de cuantificar (escorrentías superficial e hipodérmica, erosión, absorción por la vegetación, ...) pero por lo expuesto anteriormente como principal causa pensamos en la infiltración al subsuelo. Las concentraciones del percentil 99 para el As a lo largo de estos años se ajusta a una ecuación de regresión $y = 506,3 - 76,0 \cdot \ln(x)$ con un $r^2=0,97$. Así pues, si la tendencia actual se mantiene se podría esperar que a los 250 años del

vertido el 99% de los suelos tenga una concentración de As por debajo del nivel de intervención de 100 mg kg^{-1} establecido en muchas legislaciones para los suelos de los parques nacionales.

REFERENCIAS.

- Aguilar J., P. Bouza, C. Dorronsoro, E. Fernández, J. Fernández, I. García, F. Martín, I. Ortiz, M. Simón. 2003. Contaminación de los Suelos afectados por el vertido de Aznalcóllar y su evolución en el tiempo (1998-2001). *Edafología* 10-1: 65-73
- Aguilar J., C. Dorronsoro, E. Fernández, J. Fernández, I. García, F. Martín and M. Simón. 2004. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution* 132, 395-401.
- Almodovar, G.R., Saez, R., Pons, J.M. and Maestre, A., 1998. Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Miner Deposita* 33, pp. 111-136.
- Dold, B. 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction. *Appl. Geochem.* 18: 1 531-1 540.
- Dorronsoro, C., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Simón, M., Fernández, E., Aguilar, J. and Fernández, J. 2002. Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *J. Environ. Qual.* 31: 829-835
- Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simón, M. and Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. *Appl. Geochem.* 23: 1152-1165.
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes Andrés, J. and Barettino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain). *Appl. Geochem.* 20: 1320-1356.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *Sci. Total Environ.* 242 (1-3), 105-115.
- Simón, M., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Fernández, J., Fernández, E., Dorronsoro, C. and Aguilar, J. 2001. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a Pyrite mine. *Sci. Total Environ.* 279: 63-74.
- Simón, M., Dorronsoro, C., Ortiz, I., Martín, F. and Aguilar, J. 2002. Pollution of carbonate soils in a Mediterranean climate due to a tailings spill. *Eur. J. Soil Sci.* 53: 1-10.
- Simón, M., García, I., Martín, F., Díez, M., del Moral, F., Sánchez, J.A. 2008. Remediation measures and displacement of pollutants in soils affected by the spill of a pyrite mine. *Sci. Total Environ.* 407: 23-39.
- Singer, P. C. and Stumm, W. 1970. Acid mine drainage: The rate determining step. *Science.* 167: 1121-1123.