

Estudio Isotópico del Origen del Sulfato del Agua Subterránea en la Zona Afectada por el Vertido Minero de Aznalcóllar (SO España)

M. Manzano¹, A. Soler², J. Carrera³ y E. Custodio^{3,4}

- 1.- Dep. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, EUITC. Universidad Politécnica de Cartagena. P^o Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena
- 2.- Dep. Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Universidad de Barcelona. Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona.
- 3.- Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica, Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona 1-3, 08034 Barcelona
- 4.- Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid

Resumen

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^2\text{H}$ en las aguas subterráneas de la zona afectada por el vertido minero de Aznalcóllar indican que buena parte de las mismas, tanto las contaminadas por el vertido de 1998 u otros anteriores, como las no contaminadas, están enriquecidas por fraccionamiento evaporativo respecto al agua de lluvia de la zona. Algunas aguas se han evaporado en la superficie del terreno, lo cual pudo haber ocurrido al agua de riego bien durante el almacenamiento de ésta en balsas, bien sobre el propio terreno, durante los periodos anuales en que éste permanecía sin cultivo. Por otro lado, las aguas isotópicamente más pesadas son también las que tienen contenidos mayores de Zn. Aunque no se dispone de información complementaria de contraste, por su ubicación y por las características de los pozos y sondeos muestreados, muchas de esas aguas podrían proceder de la balsa de estériles, unas a consecuencia directa del vertido de 1998 y otras probablemente por contaminación anterior al vertido. El sulfato disuelto en las aguas del sector estudiado puede tener distintos orígenes: 1) los fertilizantes químicos utilizados en la región, 2) la oxidación de sulfuros minerales, tanto por las aguas -evaporadas- de la balsa de lodos como por la interacción con las aguas superficiales (meteorización) y subterráneas. El objetivo de este trabajo es determinar el origen del sulfato disuelto en las aguas a partir de un estudio multiisotópico ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y δD).

Introducción

En abril de 1998 se rompió la balsa de estériles de la mina de sulfuros polimetálicos de Aznalcóllar (Sevilla, SO de España) ocasionando el vertido de casi 5 hm³ de lodo con sulfuros y agua ácida (pH=2-3) sobre la llanura aluvial de los ríos Agrio y Guadiamar, hasta alcanzar el extremo NE de las marismas del río Guadalquivir, unos 40 km al S de la mina (Figura 1). Una franja de unos 0,1 a 1 km de anchura y 45 km de longitud quedó cubierta de lodo y agua. Este depósito fue retirado en los siguientes seis meses para prevenir la contaminación del suelo y de las aguas (Ayora et al., 2001a).

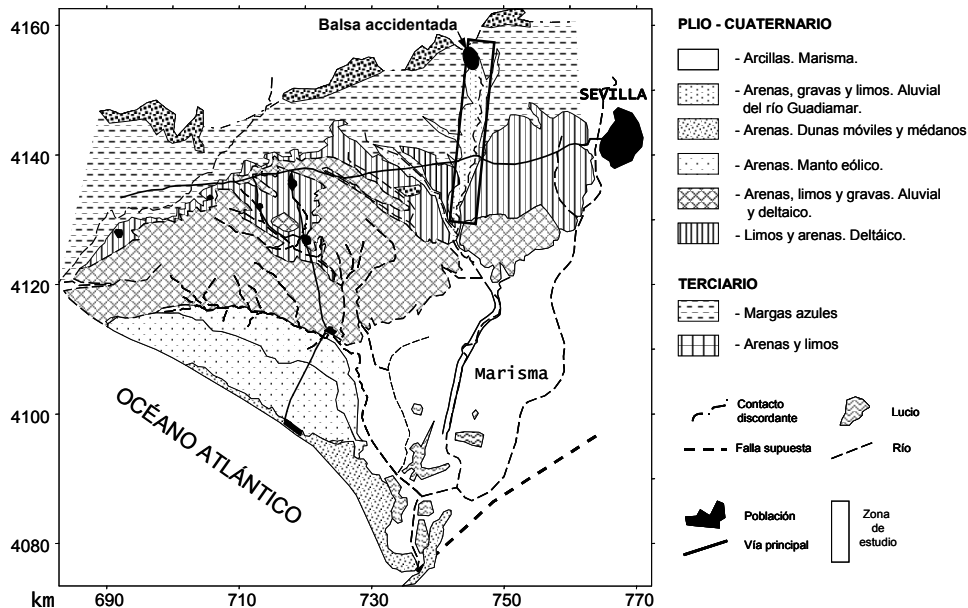


Figura 1.- Marco geológico regional del aluvial de los ríos Agrio y Guadalquivir en el área estudiada.

Para conocer las características de las aguas subterráneas antes del vertido y el posible impacto del mismo sobre los acuíferos afectados se realizaron varios trabajos. Por un lado, el CEDEX (1998) realizó un muestreo de aguas superficiales y subterráneas en la balsa accidentada y en su entorno cercano pocos días después del vertido, determinado en muchas de ellas ^{18}O y ^2H . Por otro lado, dos semanas después del accidente los autores del presente estudio realizaron un exhaustivo muestreo de aguas subterráneas tanto en la zona afectada por el vertido como fuera de ella, en las que se analizó elementos mayoritarios y traza y los isótopos ^{18}O , ^2H y ^3H . Se diseñó una red de muestreo y durante tres años se realizaron 15 campañas de control de la calidad del agua subterránea en unas 1000 muestras. En todas ellas se ha analizado y estudiado la composición química de iones mayoritarios y elementos traza, en la mayoría, además se han analizado los isótopos ambientales ^{18}O , ^2H y ^3H del agua, y ^{34}S y ^{18}O del sulfato disuelto. El presente trabajo se centra en la caracterización isotópica estable de las fuentes de recarga y en el estudio del origen del sulfato disuelto en las aguas a partir de los isótopos $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y δD . Los aspectos hidroquímicos e isotópicos generales se pueden ver en Manzano et al. (2000 y 2001).

Geología e hidrogeología

La zona estudiada está situada en el NO de la cuenca terciaria del río Guadalquivir, en el límite con los materiales paleozoicos que forman el macizo de

Sierra Morena y en los cuales se encuentra el depósito vulcanogénico de sulfuros masivos de Aznalcóllar. Buena parte del complejo minero y la balsa de estériles accidentada están en la margen derecha del río Agrio, unos 2 km aguas arriba de la confluencia de éste con el río Guadiamar.

El valle del río Guadiamar es una estrecha (< 1 km) y poco potente (entre 10 m y 25 m) franja de sedimentos aluviales holocenos discordantes sobre materiales miocenos en su tercio N (limos arenosos y margas) y sobre materiales plio-cuaternarios en el sector medio y S (limos arenosos y arenas). En el extremo S los sedimentos aluviales se intercalan con arcillas holocenas de las marismas del río Guadalquivir, y recubren una potente serie de arenas y limos Plio-cuaternarios que forman parte de la Unidad Hidrogeológica Almonte-Marismas o acuífero de Doñana. El aluvial está formado por tres terrazas de gravas, arenas y limos, y una cuarta –la actual- que es sólo una forma erosiva. Los cantos son de cuarcita, corneana, esquistos y granito. En el sector estudiado del valle del río Agrio las terrazas se disponen de forma escalonada, mientras que en el valle del río Guadiamar las terrazas están parcial o totalmente superpuestas (Salvany et al., 2001).

En la mayor parte del área estudiada la formación aluvial drena las formaciones encajantes (margas miocenas; limos y arenas plio-cuaternarias). Hacia el S, y en las actuales circunstancias piezométricas de esa área, los últimos 2-3 km de aluvial del Guadiamar recargan las arenas y limos del acuífero de Doñana. En condiciones de flujo natural los cauces de los ríos Agrio y Guadiamar drenan a sus respectivos aluviales en casi toda su extensión. Antes del vertido de 1998 el aluvial era intensamente explotado para regadío, invirtiéndose la relación río-acuífero de forma estacional. Desde mayo de 1998 la explotación es nula en el área afectada y mínima en el resto, situación que cabe esperar que prevalezca en el futuro dado que todo el sector afectado se ha convertido en zona protegida (Corredor Verde del Guadiamar). Por tanto, es razonable suponer que el río es y será un dren permanente del acuífero.

La recarga al acuífero aluvial procede tanto de la lluvia como de la transferencia lateral desde las formaciones miocenas y Plio-cuaternarias antes mencionadas. El riego con agua subterránea del propio aluvial (antes del vertido) no suponía recarga neta, sino una pérdida por evaporación y evapotranspiración que ocasionaba un incremento de la salinidad y un enriquecimiento isotópico del agua debido al fraccionamiento evaporativo del agua recirculada. Un pequeño sector no significativo en el conjunto de la cuenca era regado con recursos externos, procedentes en parte de la presa del Agrio aguas arriba de Aznalcóllar y en parte del acuífero Niebla-Posadas, explotado con unos pocos pozos.

Composición química del agua superficial y subterránea

Las aguas subterráneas del aluvial tienen una mineralización entre moderada y alta (conductividad eléctrica entre 0,8 y 5 mS/cm). Desde el entorno de la mina hasta

aproximadamente Sanlúcar la Mayor las aguas del aluvial son mayoritariamente de tipo sulfatado-cálcico; aguas abajo de Sanlúcar y hasta aproximadamente el Vado del Quema son mayoritariamente de tipo bicarbonatado-cálcico, y desde este sector hasta la marisma domina el tipo clorurado-sódico. El agua del acuífero Niebla Posadas es marcadamente clorurada sódica, mientras que las muestras disponibles de las formaciones adyacentes al aluvial, incluyendo el Paleozoico al N de la mina, son todas bicarbonatadas cálcicas (Manzano et al., 2000, 2001; Ayora et al., 2001b).

La profusa existencia de aguas sulfatadas cálcicas en el tercio N de la zona estudiada, sin una justificación litológica (sólo algunas de ellas se pueden atribuir a priori a la influencia de la actividad minera), hizo pensar en una influencia importante de sulfato procedente de los fertilizantes agrícolas, usados intensamente en la región. El presente trabajo se ha realizado con el objetivo de investigar la utilidad del ^{34}S y ^{18}O para determinar el origen del SO_4 disuelto en las aguas.

Composición isotópica de las fuentes de recarga al acuífero

Como se ha dicho antes, las fuentes de recarga del aluvial son dos: la precipitación local y los aportes laterales de agua subterránea desde las formaciones encajantes adyacentes. Antes del vertido de 1998 se bombeaba intensamente el aluvial durante la primavera hasta invertir el gradiente hidráulico, ocasionando así recarga inducida del río al acuífero. Además, probablemente existía infiltración de excedentes de riego y enriquecimiento isotópico por fraccionamiento evaporativo del ^2H y ^{18}O (Gat y Tzur, 1967). El riego del aluvial con aguas externas al mismo era poco significativo cuantitativamente y se realiza con agua de lluvia recogida en balsas. Durante los tres últimos años una pequeña extensión del aluvial, a unos 7-8 km al S de la mina de Aznalcóllar, se riega con una mezcla de agua de lluvia y de agua del acuífero Niebla Posadas extraída localmente mediante pozos profundos (400 m).

Según Manzano et al. (2001), la composición isotópica característica del agua de recarga local (lluvia ponderada) es $\delta^{18}\text{O} = -5,0 \pm 0,3 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H} = -30 \pm 3 \text{ ‰}$ (SMOW). En dicho trabajo se da también la composición del agua de las formaciones laterales, del acuífero Niebla Posadas y de las aguas superficiales.

Composición isotópica de las aguas subterráneas. Implicaciones respecto a la contaminación

Buena parte de las aguas subterráneas más ligeras se agrupan en torno a valores de $\delta^{18}\text{O} = -5,0 \pm 0,3 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H} = -30 \pm 3 \text{ ‰}$ SMOW (Figura 2). Estos valores coinciden con los que se deducen de la relación $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}^-$ y $\delta^2\text{H}-\text{Cl}^-$ para las aguas más dulces de todas las muestreadas, por lo que se interpreta que este es el valor de la precipitación ponderada, es decir del agua de recarga característica de la zona.

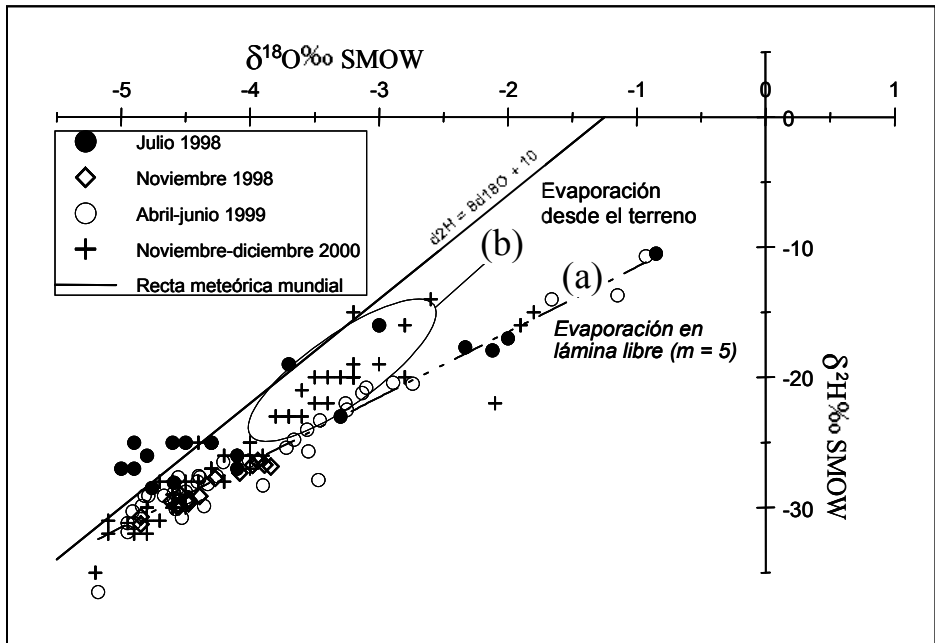


Figura 2.- Valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en todas las muestras disponibles de agua subterránea. Se observa el enriquecimiento isotópico de buena parte de las aguas, unas por evaporación en lámina libre (a) y otras por evaporación desde el terreno (b). Ver más detalles en texto.

La composición isotópica de la molécula del agua de la mayoría de las muestras está por debajo de la Recta Meteórica Mundial (RMM), considerada en los estudios previos como razonablemente representativa de la recta local (Manzano et al., 2001). Se diferencian dos tendencias (Figura 2): A) un buen número de muestras se dispone a lo largo de líneas de pendiente entre 4 y 6 (valor medio $m = 5$), que son valores característicos de procesos de evaporación en lámina libre; B) otro grupo se dispone de forma aproximadamente paralela a la RMM. Para explicar el grupo B se ha propuesto la hipótesis de evaporación desde el terreno de aguas de riego recirculadas y ya enriquecidas en grados diferentes, es decir, con distintas composiciones iniciales (Craig et al., 1963). La alineación del conjunto es un resultado aparente. Para el grupo A hay varias hipótesis en cuanto al lugar donde el agua se evaporó en superficie: 1) recarga de excedentes de riego enriquecidos por evaporación en superficie (proceso frecuente durante el riego por inundación); 2) recarga de aguas previamente evaporadas en embalses. La evaporación en superficie conlleva un incremento de la salinidad, situación que se ha confirmado en todas las muestras del grupo.

Estudiando con detalle las muestras de cada campaña, observando la ubicación de los pozos y comparando los valores disponibles de varios pozos muestreados dos veces en tres años, se obtiene la siguiente información:

- Las aguas de pozos más alejados del río y las de pozos situados en los materiales encajantes a lo largo de los 45 km de aluvial estudiado (sea cual sea su litología), tienen una composición isotópica estable en el tiempo y semejante a la deducida para la precipitación ponderada. Lo mismo ocurre, en general, con las muestras del aluvial situadas al S de la autovía Sevilla-Huelva (a unos 10 km al S de la balsa minera).
- Según los datos del informe del CEDEX (1998), las aguas de la balsa son isotópicamente pesadas por enriquecimiento evaporativo ($\delta^{18}\text{O} = -0,46 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H} = -7,2 \text{ ‰}$ en la parte superior de la balsa y $\delta^{18}\text{O} = -1,74 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H} = -16,4 \text{ ‰}$ SMOW en la parte inferior de la misma).
- Las aguas subterráneas más pesadas encontradas ($\delta^{18}\text{O}$ entre -2 y $-0,9 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H}$ entre -12 y $-10,5 \text{ ‰}$ SMOW) están en los aluviales del Agrío y del Guadiamar, entre la balsa accidentada y unos 5 km al S de la misma. Algunos de los pozos muestreados en 1998 estaban aún inundados por lodo. En ellos la relación $\delta^{18}\text{O}\text{-Zn}$ (y $\delta^2\text{H}\text{-Zn}$) indica que los más contaminados tienden a tener también las aguas más pesadas (pozos marcados con L en la Figura 3). Con respecto a la recta meteórica estos puntos definen rectas típicas de evaporación en lámina libre, con valores más enriquecidos que los presentados por las aguas del embalse del Agrío aguas arriba de Aznalcóllar ($\delta^{18}\text{O} = -3,5 \text{ ‰}$ y $\delta^2\text{H} = -20 \text{ ‰}$ SMOW), por lo que se interpretan como aguas procedentes de la balsa de lodos.
- La misma relación positiva $\delta^{18}\text{O}\text{-Zn}$ y $\delta^2\text{H}\text{-Zn}$ se ha encontrado en todos los sondeos perforados en los últimos tres años en el aluvial del río Agrío aguas abajo de la balsa accidentada, donde tanto el aluvial actual (terrazza T1), como un sector de la terraza T2 sobre la que se apoya la balsa están contaminados por aguas ácidas. Estas podrían proceder no sólo del vertido de 1998, sino de pérdidas por el fondo de la balsa antes y quizá después del mismo (antes de que se construyera la barrera de baja permeabilidad que existe actualmente) (Figura 4a). Las pérdidas históricas por el fondo de la balsa eran perfectamente conocidas y hace algunos años dieron lugar a la construcción de una barrera hidráulica de bombeo entre la balsa y el río.

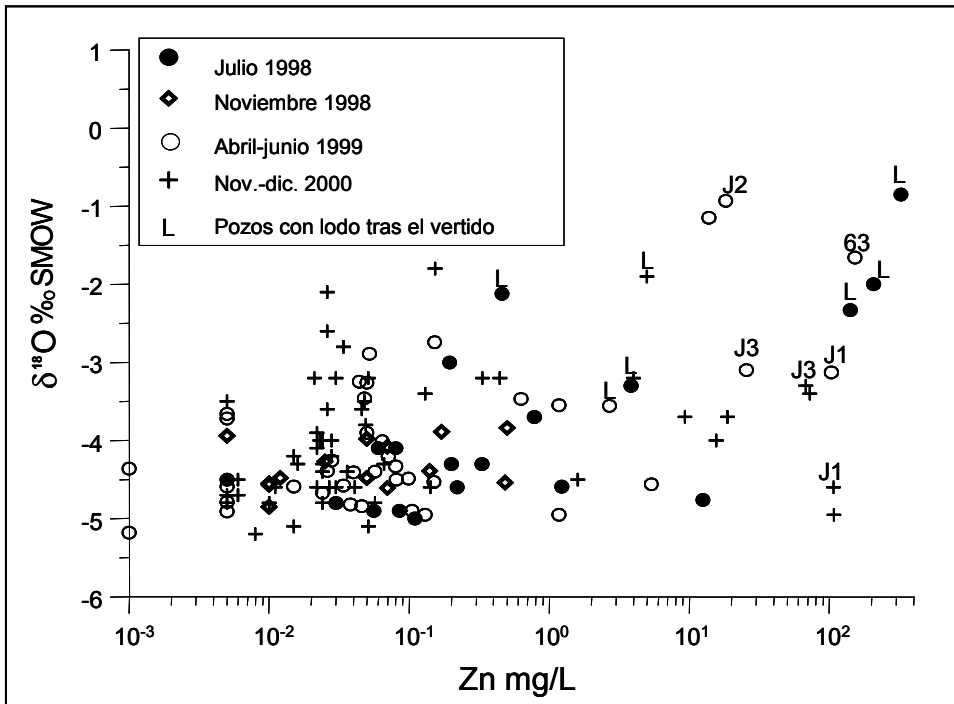


Figura 3.- Relación Zn/ $\delta^{18}\text{O}$ en todas las muestras disponibles. Muchas de las aguas más pesadas son también las más contaminadas en Zn. Los puntos marcados con L son pozos inundados por el vertido de 1998; los puntos identificados con letras y números son pozos y sondeos fuera de la zona afectada por el vertido y situados aguas abajo (pero cerca) de la balsa de estériles

- Dos años después del vertido se muestrearon y volvieron a analizar 7 puntos contaminados y 13 no contaminados. Aunque los resultados deben ser interpretados de forma individual, a grandes rasgos se observa que: a) el agua de los pozos que resultaron inundados por lodo y se limpiaron de forma efectiva experimenta un claro aligeramiento isotópico, paralelo a una disminución de las concentraciones de Zn y de SO_4 , hasta alcanzar niveles similares a los de los pozos no afectados; b) la composición del agua de los pozos no contaminados repetidos varía escasamente en el tiempo ($<0,5 \text{ ‰}$ para el $\delta^{18}\text{O}$ y $<5 \text{ ‰}$ para el $\delta^2\text{H}$) y de forma aleatoria.

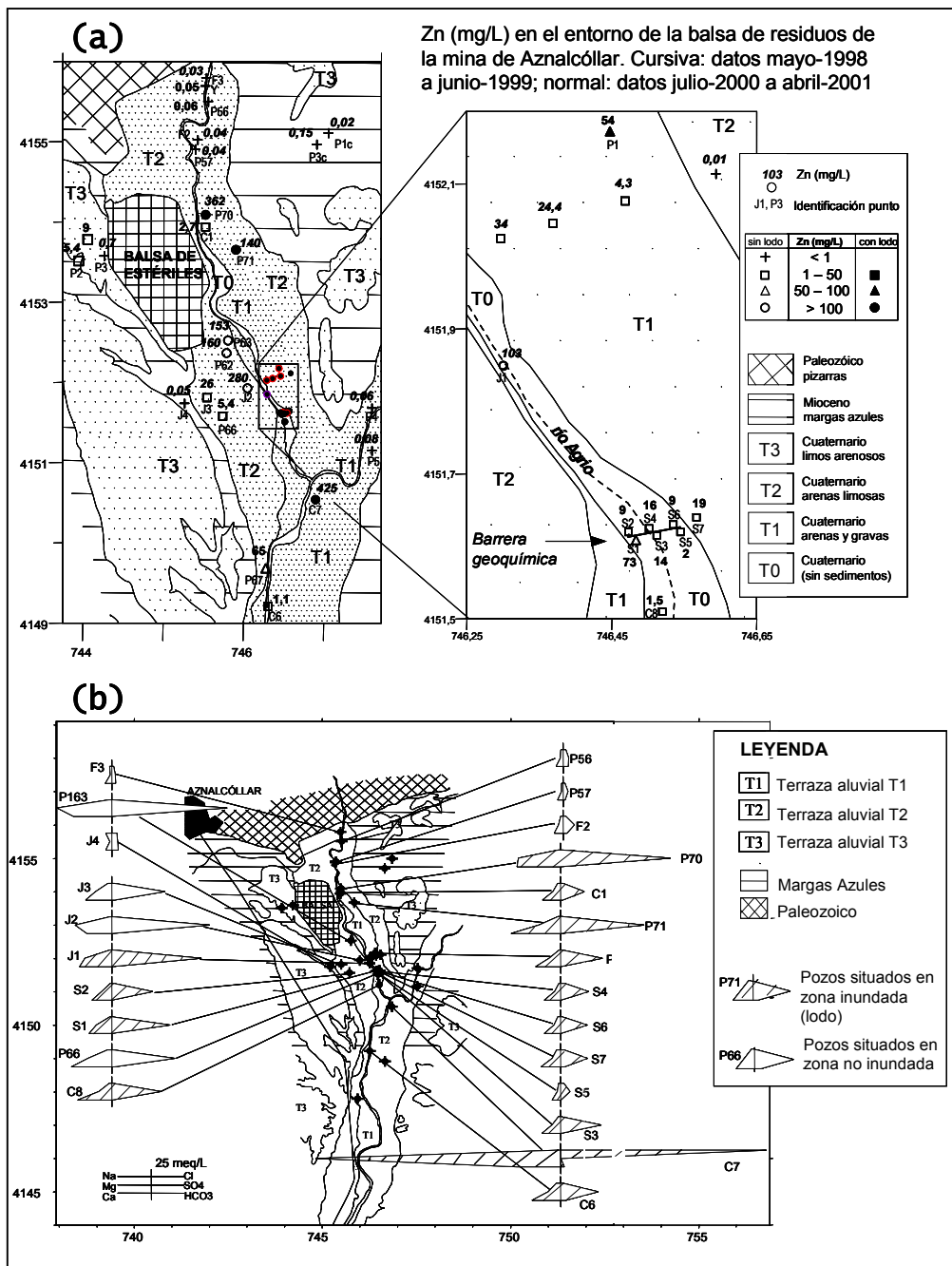


Figura 4. a) Concentraciones de Zn (mg/L) medidas en las aguas de pozos y sondeos del entorno de la balsa de estériles. Se trata de único sector claramente contaminado por metales pesados y aguas ácidas, aunque los procesos de contaminación son variados (ver texto). En la figura de detalle se muestra la ubicación de una barrera geoquímica experimental construida en el aluvial del río Agrio y de los sondeos de seguimiento de la misma (Carrera et al., 2001). b) Diagramas de Stiff de las aguas subterráneas del entorno de la mina de Aznalcóllar. Se observa el predominio del tipo sulfatado-cálcico tanto en zonas que resultaron inundadas por el vertido de abril de 1998 como en zonas no inundadas.

Aportaciones de la geoquímica isotópica del azufre y del oxígeno del sulfato al origen del sulfato del agua subterránea

En las muestras de todas las campañas hay un paralelismo entre la relación ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)-Zn y la relación ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)- SO_4 : las aguas isotópicamente más pesadas son las de mayores contenidos de SO_4 , siendo siempre el Ca el catión dominante cuando domina el SO_4 . Como se ha dicho antes, dado que buena parte de las aguas subterráneas de la cuenca estudiada, tanto dentro como fuera de la zona afectada por el vertido de 1998, son marcadamente sulfatadas-cálcicas (Figura 4b), se decidió investigar la utilidad del ^{34}S y del ^{18}O del sulfato ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) para determinar las distintas fuentes del mismo en el agua subterránea de la zona, cuyo SO_4 debe ser una mezcla de esas fuentes.

No se tienen suficientes datos de la composición química de la lluvia ni del aporte atmosférico en el área considerada, pero cabe esperar que la relación SO_4/Cl sea menor o como mucho próxima a 1 (dos muestras de lluvia tomada en Aznalcázar en septiembre de 1998 y enero de 1999, y cuya representatividad es razonablemente confiable, tienen $\text{SO}_4/\text{Cl} = 0,56$ y $0,15$, respectivamente). Esto se puede reflejar en algunos puntos de agua del aluvial del Guadiamar, pero en la mayoría de los otros existe un notable exceso de SO_4 sobre el Cl, lo que es una clara señal de un origen local del ión sulfato mucho mayor que el aporte atmosférico (Alcalá y Custodio, 2004). Pero aún en aquellos puntos sin un exceso, parte del sulfato podría ser local (véase la Figura 4.10 y Ayora et al., 2001b).

La utilización de fertilizantes agrícolas diversos supone un aporte de SO_4 importante a las aguas del acuífero, aunque no se ha podido cuantificar con datos reales debido a la diversidad de cultivos i fertilizantes empleados, es de destacar que algunos de los fertilizantes agroquímicos utilizados en la región presentan concentraciones en sulfato de hasta el 30% en peso. Para una aplicación de 100 kg/ha/año con un regadío que suponga unos excedentes totales (incluyendo el aporte por la lluvia) al aluvial de 100 mm/año, resultan concentraciones de SO_4 de 100 mg/L. El aporte de Cl se puede estimar razonablemente en 4 (entre 2 y 6) g/m²/año, y para la recarga indicada supone una adición de 40 (entre 20 y 60) mg/L de Cl.

Las fuentes potenciales del sulfato disuelto en las aguas del acuífero aluvial son: 1) oxidación de los sulfuros metálicos del yacimiento de Aznalcóllar, 2) sulfato procedente del uso de fertilizantes agrícolas en la región y 3) sulfato de origen atmosférico, disuelto en la lluvia o particulado (deposición sólida), procedente del mar y también de origen antrópico, como el procedente del polígono industrial de Huelva. En este trabajo esta última fuente se ha considerado cuantitativamente pequeña frente a las otras dos.

Entre 1998 y 2002 se muestrearon 15 pozos ubicados en zonas diferentes y cuyo SO_4 debe proceder, a priori, de fuentes diferentes. Para caracterizar isotópicamente las fuentes de S se muestrearon los fertilizantes agrícolas más usados en la región (un total de 15) y se tomó de la bibliografía (Almodóvar et al., 1998) el valor del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros explotados en Aznalcóllar. Los valores característicos de cada fuente (Tabla 1) se comentan a continuación:

- La $\delta^{34}\text{S}$ del SO_4 de los fertilizantes muestra una gran variación entre $-25,1$ y $8,6$ ‰ VCDT. Este amplio rango, junto con el uso selectivo de diferentes tipos de fertilizantes para distintos tipos de cultivos, hace difícil prever la composición isotópica del sulfato del agua subterránea procedente de los fertilizantes. Por ejemplo, para el cultivo de la vid y de nectarinas y cítricos en la zona se utilizan diversos fertilizantes con un rango de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ entre $-25,1$ y $8,6$ ‰ VCDT, y para el cultivo de cereales se utiliza un fertilizante NPK-8-15-15 con $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -2,0$ ‰ VCDT. Estos valores son coincidentes con los citados en la bibliografía para otros fertilizantes (Vitoria et al., 2004, Mizota y Sasaski, 1996; Montcaster et al., 2000; Robinson y Bottrel, 1997), por lo que finalmente se ha tomado el intervalo de valores entre -2 y 9 ‰, que corresponde a los fertilizantes de uso más frecuente y con mayor contenido en sulfato. La $\delta^{18}\text{O}$ del SO_4 de los fertilizantes muestra una gran variación entre $21,4$ y $7,6$ ‰. El valor más pesado de $21,4$ ‰ corresponde a un nitrato amónico con contenidos en sulfato inferiores al $0,2\%$, mientras que el resto de valores son coincidentes con los citados en la bibliografía (Vitoria et al., 2004 y Robinson y Bottrel, 1997). Teniendo en cuenta los fertilizantes de mayor uso en la región y con contenidos mayores en sulfato, se ha supuesto que la $\delta\text{O}_{\text{SO}_4}$ de los fertilizantes en la zona estudiada puede oscilar entre 7 y $13,3$ ‰ VSMOW.
- La $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros del yacimiento de Aznalcóllar oscila entre $-6,0$ y $4,4$ ‰ VCDT, si bien los sulfuros masivos objeto de explotación suelen presentar valores comprendidos entre $-6,0$ y $0,8$ ‰ VCDT (Almodóvar et al., 1998). La composición isotópica teórica esperable del O del SO_4 formado por oxidación de los sulfuros ha sido calculada de dos formas, en función del lugar donde se haya producido la oxidación: 1) a partir de la composición isotópica del O de la molécula del agua de la balsa, para el caso de oxidación sulfuros en la balsa de residuos (ausencia de O disuelto), y 2) a partir de la composición isotópica de la lluvia media ponderada, para el caso de oxidación in situ por la lluvia (meteorización) o por el agua subterránea. En ambos casos se ha aplicado un factor de enriquecimiento de $+2,6$ ‰ a partir del oxígeno de la molécula del agua, sin ninguna participación del oxígeno disuelto en el agua, de acuerdo con los trabajos de van Everdingen and Krouse (1988) sobre oxidación de sulfuros en aguas ácidas de mina. Al tener las aguas de la balsa

valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ pesados debido a la evaporación, los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ resultantes también son más pesados que los formados a partir de la oxidación de sulfuros en el acuífero o a partir de las aguas de lluvia.

Tabla 1. Composición isotópica de las posibles fuentes de S en las aguas de la zona (sin incluir la lluvia).

	Fertilizantes		Agua balsa	Agua oxidación sulfuros in situ
$\delta^{34}\text{SSO}_4$ ‰ CDT	Más frecuentes: -2 a 9 (medido)	-6,0 a 0,8 (sulfuros masivos Almodóvar et al., 1998)	-6,0 a 0,8 (sulfuros masivos Almodóvar et al., 1998)	-6,0 a 0,8 (sulfuros masivos Almodóvar et al., 1998)
$\delta^{18}\text{OSO}_4$ ‰ SMOW	Más frecuentes 7,0 a 13,3 (medido)		0,86 a 2,14 (calculado, enriquec. 2,6)	-2,3 a -2,5 (calculado, enriquec. 2,6)
$\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$ ‰ SMOW	-3,0 a -4,9 (medido en pozos)		-0,46 a -1,74 (CEDEX, 1998)	-4,9 a -5,1 (agua lluvia ponderada)

En las figuras 4 y 5 se puede observar como la composición isotópica de la mayoría de las muestras estudiadas es coherente con las composiciones resultantes de las dos mezclas conservativas binarias siguientes: a) agua subterránea con SO_4 procedente de fertilizantes + agua procedente de la balsa y b) agua subterránea con SO_4 procedente de fertilizantes + agua subterránea con SO_4 procedente de la oxidación in situ (por la lluvia o por el agua subterránea) de los sulfuros.

Dos de los pozos muestreados fueron elegidos por representar bien dos situaciones extremas conocidas:

- el pozo P3 está en el recinto minero y fue elegido por estar claramente afectado por lixiviados ácidos procedentes de escorrentía de escombreras y acopios dentro de la propia mina;
- el pozo P36 está en el Vado del Quema (40 km al S de la mina, junto a la marisma) y fue elegido por encontrarse en una zona fuera de la influencia minera (o con influencia poco significativa) y al mismo tiempo tener una importante influencia agrícola.

El pozo P3 tiene $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -2,1\text{‰ VCDT}$, coherente con el valor esperado de la oxidación de los sulfuros de la mina. Aunque este valor es coincidente con el de algunos fertilizantes utilizados en la zona, su $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ solo puede corresponder a un SO_4 formado a partir de la oxidación de los sulfuros in situ, no en la balsa. El pozo P36 tiene valores más ligeros ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +5,8 \text{‰ VCDT}$), coherentes con varios de los fertilizantes usados en al región, y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 6,89 \text{‰}$, valor típico de sulfato primario, lo que confirma su origen en los fertilizantes agrícolas. Además, una muestra del río Guadiamar en Gerena (varios km antes de llegar a la unión con el Agrio) tomada por el CEDEX en 1998 tiene una composición muy similar a la del P36, confirmando que la composición de aquél se debe mayoritariamente a los fertilizantes.

En el gráfico $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (Figura 4) casi todas las muestras estudiadas se sitúan entre los dos términos extremos antes definidos: por un lado, sulfatos procedentes de la oxidación de piritas, ya sea a partir de aguas enriquecidas por evaporación (en la balsa) o a partir de lluvia o agua subterránea (oxidación in situ); por otro, los sulfatos primarios de los fertilizantes agrícolas (muestras P36, GG – Guadiamar en Gerena-). Esto confirma que prácticamente todas las aguas estudiadas proceden de la mezcla clara entre estos dos términos extremos; solamente algunas muestras tomadas por el CEDEX en o delante de la balsa parecen ser mayoritariamente agua de la misma, sin aporte significativo de fertilizantes. También la muestra del río Guadiamar en Sanlúcar la Mayor poco después del vertido (GS) tiene SO_4 de origen principalmente mineral.

A pesar del cierto solape existente entre las composiciones isotópicas más pesadas de las aguas con azufre de origen mineral y las composiciones más ligeras de las aguas con sulfato procedente de fertilizantes, en la Figura 4 se puede observar que la mayor parte del SO_4 de un buen número de pozos y sondeos muestreados, así como de las muestras recolectadas por el CEDEX poco después del vertido, son claramente resultado de la oxidación de sulfuros. Estas mismas muestras, en un gráfico ^{18}O del SO_4 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) frente al ^{18}O del H_2O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) se sitúan en el campo de la oxidación de sulfuros definido por Van Stempvoort y Krouse (1994), confirmando su claro origen a partir de la oxidación de sulfuros. Sin embargo el SO_4 de los pozos P36, P5 y P7 y del Guadiamar en Gerena es mayoritariamente de origen primario, como se observa en la Figura 4 y se confirma en la Figura 5. Por otro lado, el SO_4 del pozo P17 parece proceder de la mezcla, en proporciones significativas, de las dos fuentes anteriores, pues presenta una composición isotópica intermedia entre ambos grupos.

La Figura 4 no permite distinguir, dentro de las aguas cuyo SO_4 es de origen mineral, aquellas en las cuales la oxidación se produjo in situ (por meteorización del agua de lluvia o por contacto con el agua subterránea), de aquellas en las que la oxidación se produjo a partir de un agua enriquecida por evaporación en superficie (asimiladas a la balsa). La Figura 5, donde se representa el ^{18}O del SO_4 ($\square^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) frente al ^{18}O del H_2O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) y los rangos de variación de las mezclas

conservativas entre las distintas aguas fuente, sí permite esta distinción para un buen número de muestras. La evaporación en lamina libre del agua en la balsa confiere una marca isotópica característica tanto al O (y al H) de esta agua como al SO₄ formado en la misma por oxidación de los sulfuros a expensas del oxígeno del agua.

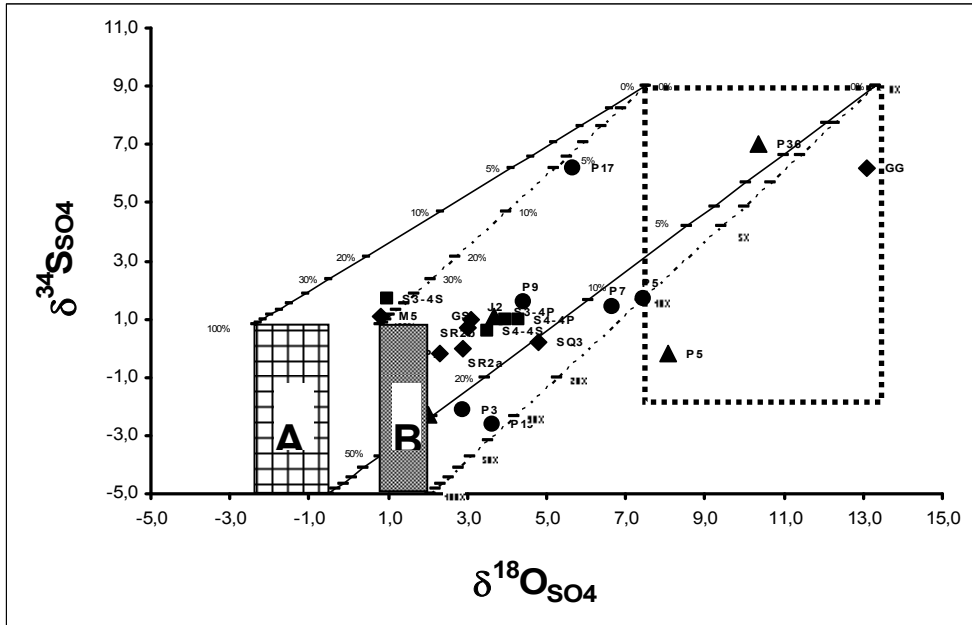


Figura 5.- Representación de la composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) de las tres posibles fuentes de SO₄ mencionadas en el texto: A) agua con SO₄ procedente de la oxidación de sulfuros in situ (por meteorización del agua de lluvia o por contacto con el agua subterránea); B) agua con SO₄ procedente de la oxidación de sulfuros por parte de agua enriquecida isotópicamente por evaporación (en la balsa) y C) agua con SO₄ procedente de los fertilizantes agrícolas. La procedencia de todos los valores se puede ver en la Tabla 1. También se representan los rangos de variación de las mezclas binarias conservativas entre las aguas A y C (líneas continuas) y B + C (líneas discontinuas), calculadas de forma ponderada a la concentración de sulfato (los números representan el % de mezcla). Por último, se sitúan los valores medidos en las aguas de pozos y sondeos y en las tomadas por el CEDEX (1998) pocos días después del vertido. Obsérvese que en la mayor parte de las muestras de agua subterránea el SO₄ procede principalmente de la oxidación de sulfuros minerales, aunque el gráfico no permite distinguir cómo y dónde ocurrió la oxidación. Leyenda: ● pozos muestreados en la campaña de 1998-2001, ▲ pozos muestreados en la campaña de 2002, ◆ muestras CEDEX 1998, ■ muestras procedentes de la barrera geoquímica, campaña 2002. Ver más comentarios en el texto.

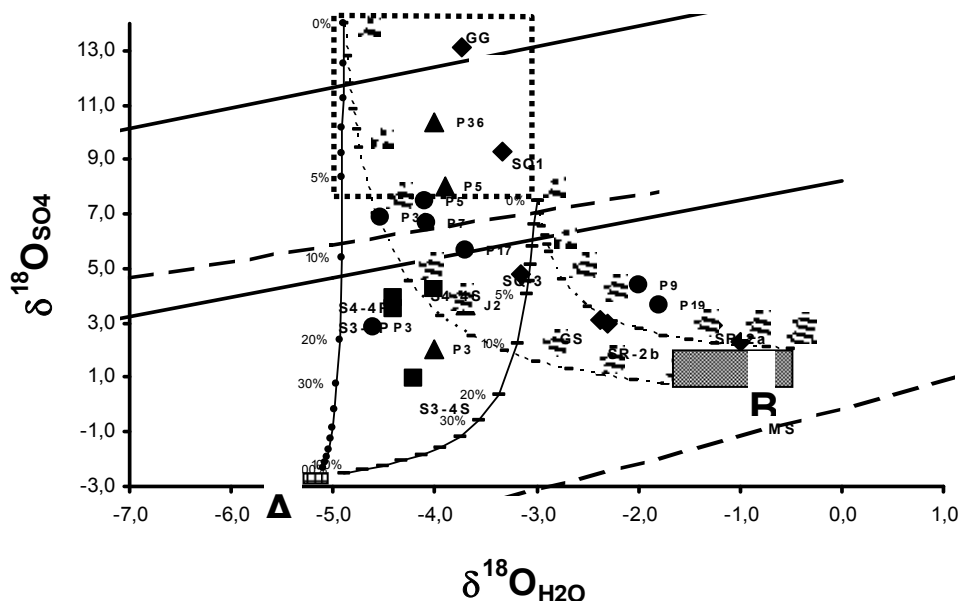


Figura 6.- Representación de la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) de las tres posibles fuentes de SO_4 mencionadas en el texto (Tabla 1), de los rangos de variación de las mezclas binarias conservativas explicadas en el pie de la Fig. 5 y de los valores medidos en las aguas de pozos y sondeos y en las tomadas por el CEDEX (1998) pocos días después del vertido. Obsérvese que la mayor parte de las muestras se puede explicar a partir de la mezcla entre estos tres términos. El sector delimitado entre las dos líneas continuas representa el campo de existencia de los sulfatos primarios y de los formados a partir de la oxidación abiótica del SO_3^{2-} en la atmósfera; el sector comprendido entre las dos líneas discontinuas representa el campo de los sulfatos generados a partir de la oxidación abiótica o bacteriana de minerales sulfurados. Ambos fueron definidos por Van Stempvoort y Krouse (1994). Ver leyenda en Figura 5, y más comentarios en el texto.

En la Figura 5 se ve claramente que las muestras recolectadas por el CEDEX en y alrededor de la balsa, y también en el río Guadiamar en Sanlúcar (GS) días después del vertido, se ubican en o cerca del campo de valores de la mezcla entre las aguas de la balsa y la de los fertilizantes, y no pueden ser explicadas a partir de la oxidación de sulfuros por las aguas más ligeras del acuífero. Si bien las muestras de los pozos P9 y P19 también se ubican cerca de la misma mezcla, se trata de pozos

situados unos km al S de la balsa pero que fueron inundados por el lodo del vertido de 1998, lo que explica su composición isotópica similar a la de la balsa. Las muestras del pozo P3, que como ya se ha indicado muestra una clara afección minera a partir de aguas superficiales que han interactuado con los sulfuros de las escombreras, se ubican cerca del polo de los sulfatos formados a partir de la oxidación de sulfuros en ambientes de aguas poco o nada evaporadas.

La mayor parte del SO_4 de las aguas de los pozos P5, P7 y P36 procede de los fertilizantes químicos utilizados en la región.

El resto de muestras, no obstante, se ubica en una zona donde no es posible distinguir si la oxidación de sulfuros tuvo lugar a partir de las aguas pesadas de la balsa o bien a partir de las aguas de lluvia o subterráneas, más ligeras.

Conclusiones

Tanto la distribución espacial de los valores isotópicos medidos en todo el valle como la relación de estos valores con el contenido de Zn, de SO_4 y también el pH (los pH más bajos corresponden a las aguas más pesadas) indican claramente dos cosas: 1) que todas las muestras contaminadas, ya sea las tomadas poco después del vertido en pozos inundados por el lodo, ya las tomadas en pozos y sondeos no afectados por el vertido pero ubicados en el entorno contaminado de la mina, están claramente enriquecidas en ^{18}O y ^2H por evaporación; 2) que las aguas más ligeras y con composición similar a la de la lluvia ponderada corresponden tanto a pozos y sondeos ubicados en la zona afectada por el vertido pero que no resultaron inundados por el vertido, como a pozos situados en las formaciones laterales fuera de la zona afectada.

Las aguas más pesadas son las más contaminadas en Zn. Aunque no se dispone de información complementaria de contraste, por su ubicación se propone que algunas de estas aguas proceden de flujo subterráneo desde la balsa de estériles, quizá antes del vertido de 1998.

El uso conjunto de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ permite interpretar el sulfato presente en el acuífero como resultado de mezclas entre aguas con SO_4 de origen distinto: 1) un agua con SO_4 procedente de la oxidación de los sulfuros minerales de la faja pirítica (pozos P3, P9 y P19; sondeos S3-4S, S3-4P, S4-4S y S4-4P y muestras recolectadas por el CEDEX en la balsa y su entorno cercano pocos días después del vertido), y 2) otra con SO_4 de origen primario, probablemente procedente de fertilizantes (pozos P36, P5, P7). El uso conjunto de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ha permitido poner de manifiesto que la oxidación de los sulfuros a sulfatos en el agua muestreada en algunos pozos (P9 y P19) es posterior al proceso de evaporación que muestran los pares $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Por tanto el uso conjunto de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ permitiría, a priori, diferenciar aquellos sulfatos formados por oxidación de sulfuros a partir del oxígeno de un agua enriquecida isotópicamente por evaporación en lámina libre (asimilada a la balsa de lodos), de aquellos formados por oxidación a partir de aguas isotópicamente más ligeras (lluvia, superficiales, subterráneas). No obstante, debido a que buena parte de las aguas subterráneas del aluvial contaminado del río Agrio están enriquecidas por evaporación en mayor o menor grado, en muchos de ellos no es posible determinar, sólo con estas herramientas, si el SO_4 procede del agua de la balsa o no, y debería buscarse otro trazador alternativo para conocer la zona afectada por pérdidas subterráneas de la balsa anteriores al vertido de 1998. Finalmente, el uso conjunto de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ del SO_4 disuelto en las aguas presenta un buen potencial como indicador del origen del sulfato en las aguas en zonas donde hay fuentes minerales y agrícolas.

Agradecimientos

El trabajo se ha realizado con una ayuda inicial del Ministerio de Medio Ambiente y con las obtenidas en el marco de los proyectos FEDER-CICYT *1FD97-0765* y *1FD97-1867*, coordinados conjuntamente por el Instituto Geológico y Minero de España y por la Unidad Asociada de Hidrología Subterránea del Institut Jaume Almera (CSIC) y la Universidad Politécnica de Cataluña en Barcelona, con la colaboración del grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente de la Universidad de Barcelona (2001SGR-00073). Forma parte de los estudios de caracterización, cuantificación y remedio del impacto del vertido minero de Aznalcóllar sobre las aguas y los suelos de la zona. Se agradece a A. Plata y a L. Araguás el haber facilitado el acceso a la información del informe CEDEX (1998).

Referencias

- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, J.M., Maestre A., Toscano, M. y Pascual, E. (1998) Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineral. Deposita.*, 33 (1-2), 111-136.
- Alcalá, F. y Custodio, E. (2004) Nuevos datos sobre el aporte de cloruro al terreno por deposición total en España. 4ª Asamblea Luso-Portuguesa de Geodesia y Geofísica. Figueira da Foz: 731-732.
- Ayora, C., Baretino, D., Carrera, J., Manzano, M. y Mediavilla, C. (2001a) Las aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero (Vol. Especial)*; Madrid, 1-294.
- Ayora, C., Bernet, O., Bolzicco, J., Carrera, J., Domènech, C., Cerón, J.C., Fernández, I., Gómez, P., Jaén, M., Mantecón, R., Manzano, M., Martín Machuca, M., Mediavilla, M., Moreno, L., Navarrete, P., y Salvany, J.M. (2001b). Hidrogeología del valle del Guadiamar y zonas colindantes. Funcionamiento del sistema acuífero. En: Ayora et al. (2001b) *Las Aguas y los Suelos tras el accidente de Aznalcóllar*: 69-92.

- Carrera, J., Ayora, C., Bolzicco, J., Alcolea, A., Bernet, O., Cortina, J.L., Coscera, G., de Pablo, J., Doménech, C., Galache, J., Gibert, O., Knudby, C., Mantecón, R., Manzano, M., Saaltink, M. y Silgado, A. (2001) Diseño, construcción y resultados preliminares de la barrera geoquímica de Aznalcóllar. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XXIV: 281 – 293.
- CEDEX 1998. Caracterización hidrogeológica en las proximidades de la balsa de estériles de la mina de Aznalcóllar. Informe interno, 120 pp.
- Craig, H., Gordon, L.I. y Horibe, Y. (1963) Isotope exchange effects in the evaporation of water- 1. Low temperature experimental results, *J. Geophys. Res.* 68, 5079.
- Gat, J.R. y Tzur, Y. (1967) Modification of the isotopic composition of rainwater by processes which occur before groundwater recharge. *Isotopes in Hydrology*, Proc. Symp. Vienna, 1966. IAEA, Vienna, 49-60.
- Manzano, M., Custodio, E., Ayora, C. y Navarrete, P. (2000) Contamination of the Guadiamar river Aquifer after the Aznalcóllar mine accident, SW Spain. *Boletín Geológico y Minero*, 111(6), 93-106.
- Manzano, M., Soler, A., Carrera, J. y E. Custodio 2001. Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{34}\text{S}$) de las aguas del área afectada por el vertido minero de Aznalcóllar (SO España). En A. Medina, J. Carrera y L. Vives (Editores) *Las Caras del Agua Subterránea. Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas*, Nº 1. IGME, Madrid, 477-487.
- Mizota, C. A. y Sasaski, A. (1996) Sulfur isotope composition of soils and fertilizers: Differences between Northern and Southern hemispheres. *Geoderma*, 71, 77-93.
- Moncaster, S.J., Bottrell, S.H., Tellam, J.H., Lloyd, J.W. y Honhauser, K.O. (2000) Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43, 147-163.
- Robinson, B. W y Bottrell, S. H. (1997) Discrimination of sulphur sources in pristine and polluted New Zealand catchments using stable isotopes. *Appl. Geochem.*, 12, 305-319.
- Salvany, J. M., Mediavilla, C., Mantecón, R. y Manzano, M. (2001) Geología del valle del Guadiamar y áreas colindantes. En: *Las Aguas y los Suelos tras el Accidente de Aznalcóllar. Boletín Geológico y Minero*, edición especial, 112, 57-67.
- Van Everdingen, R. O. y Krouse, H. R. (1988) Interpretation of isotopic compositions of dissolved sulfates in acid mine drainage. U.S. Bureau of Mines, circular 9183: Mine drainage and surface mine reclamation, 147-156.
- Van Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994) Controls on $\delta^{18}\text{O}$ in sulphate: Review of experimental data and application to specific environments. En C. N. Alpers y D.W. Blowes (Editores) *Environmental Geochemistry of sulphide oxidation*. (Ed.). Symposium series 550, American Chemical Society, Washington, DC. 446-480.

Vitoria, L, Otero, N., Soler, A. y Canals, A. (2004) Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C and Sr). *Environmental Science & Technology* 38, 12, en prensa.

Referencia de este artículo:

Manzano, M., Soler A., Carrera J., y Custodio E. (2004): Estudio Isotópico del Origen del Sulfato del Agua Subterránea en la Zona Afectada por el Vertido Minero de Aznalcóllar (SO España). En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía* (ISSN: 1698-5478), 1, 71-88.