



ESTUDIO DE LA AFECCIÓN DEL VERTIDO DE AZNALCÓLLAR A LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

M. MANZANO¹, C. AYORA², J. CARRERA², E. CUSTODIO³ Y C. MEDIAVILLA⁴

1 DEPT. DE INGENIERÍA MINERA, GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA, Pº ALFONSO XIII 52, 30203 CARTAGENA

2 INSTITUT JAUME ALMERA, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, LLUIS SOLÉ SABARÍS S/N, 08028 BARCELONA

3 DEPT. DE INGENIERÍA DEL TERRENO, GEOLÓGICA Y CARTOGRÁFICA, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA, JORDI GIRONA S/N, 08034 BARCELONA

4 INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA, PLAZA DE ESPAÑA, TORRE N, 40013 SEVILLA

Resumen

Como consecuencia del vertido de Aznalcóllar de 1998 se realizaron los primeros estudios geológicos, hidrogeológicos e hidrogeoquímicos existentes sobre el origen, la estructura y el funcionamiento de los acuíferos de los ríos Guadiamar y Agrio y de sus relaciones con los otros acuíferos. Los trabajos comenzaron días después del vertido minero y se extendieron en su mayor parte hasta finales de 2001. Durante ese período se observó que no se había producido una contaminación generalizada de las aguas subterráneas de los acuíferos afectados, en gran medida debido a la rapidez en la retirada de los lodos vertidos. La existencia localizada de residuos de lodo en los suelos del aluvial permite prever posibles episodios difusos de contaminación, aunque el funcionamiento hidráulico del acuífero aluvial entre la mina y la marisma también prevé una neutralización y dilución de esos lixiviados aguas abajo por mezcla con los aportes hídricos de tipo bicarbonatado cálcico desde las formaciones encajantes. El cese del seguimiento en 2002 por parte de este grupo no ha permitido observarlo.

Este funcionamiento hidráulico favorece el transporte de solutos hacia el sur, bien a través del acuífero o a través

del cauce tras descargar las aguas subterráneas al mismo. Desde el Vado del Quema hacia el sur las formaciones aluviales del Guadiamar ceden agua a las formaciones permeables del acuífero Almonte-Marismas, debido a la depresión piezométrica en estas últimas por los intensos bombeos agrícolas. Con el régimen de explotación existente en 1998 un contaminante conservativo tardaría aproximadamente cuatro años en llegar a los pozos agrícolas desde el contacto entre ambos acuíferos, aunque buena parte de la contaminación quedaría confinada en las gravas y arenas intercaladas con arcillas.

El aluvial del Agrio ubicado bajo la balsa accidentada estaba hasta el año 2002 contaminado, por distintas causas, con aguas ácidas y elevadas concentraciones de Zn. En esta zona buena parte de las aguas del aluvial descargan al cauce o fluyen hacia el sur a través de la parte central del aluvial. La barrera geoquímica experimental construida aguas abajo de la balsa muestra la eficacia de la disolución de calcita para eliminar acidez, Al, Zn y Cu del agua en el corto tiempo de contacto (1-2 días) para el cual se diseñó la barrera.

Palabras clave: Agua subterránea, contaminación, barrera geoquímica reactiva, modelo de flujo, río Guadiamar, río Agrio, acuífero Almonte-Marismas

Introducción

Durante los cuatro años siguientes al vertido de Aznalcóllar un consorcio de varios grupos de investigación pertenecientes a distintos organismos desarrolló varios estudios geológicos, hidrogeológicos y geoquímicos para conocer el impacto del vertido sobre los acuíferos del área afectada por el mismo. Aunque la principal motivación del inicio de los trabajos fue la posible afección del vertido al acuífero de Doñana, ubicado unos 50 km al S de la mina de Aznalcóllar, enseguida se hizo patente la necesidad de extender los trabajos des-

de la zona más próxima a la balsa de residuos hasta Doñana, o sea hasta el tramo final del río Guadiamar.

Los trabajos comenzaron pocos días después del vertido del 28 de abril de 1998 y terminaron en 2002. Se iniciaron por acuerdo interno entre un pequeño grupo de investigadores de la Unidad Asociada de Hidrología Subterránea formada por el Departamento de Ingeniería del Terreno, Geológica y Cartográfica de la Universidad Politécnica de Cataluña y el Institut Jaume Almera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona (Unidad Asociada UPC/IJA-CSIC), e in-

As a consequence of the 1998 Aznalcóllar tailing spill, the first geological, hydrogeological and hydrogeochemical studies on the origin, structure and functioning of the Guadamar and Agrio rivers aquifers were performed. The works started a few days after the spill and extended to 2002. A generalized contamination of groundwater in the aquifers affected by the spill was not observed during that period, mostly due to the fast recovery of the pyritic mud from the alluvial surface. The local existence of mud remnants in the soil allowed forecasting diffuse contamination episodes in the future, although if they were produced the polluted groundwater would have been neutralised by the calcium-carbonate groundwater entering the alluvial aquifer from the adjacent formations. Nevertheless, the end of the studies in 2001 impeded the observation of these episodes.

The hydraulic functioning of the alluvial aquifers favours solute transport to the south, either as groundwater flow or as surface flow after groundwater discharges to the river. Around the Vado del Quema area

the alluvial formations make contact with the permeable formations of the Almonte-Marismas aquifer, which are here intensively pumped for agriculture. Thus, in this area groundwater is transferred from the Guadamar formations to the Almonte-Marismas ones. Using the pumping scheme prevailing in 1998, it was modelled that a conservative contaminant would delay around 4 years to reach the main agricultural wells. However, most of the polluted water would remain confined in the sand and gravel bodies interlayered with clays.

Up to the year 2002 the Agrio river alluvial aquifer was polluted with acid groundwater and high Zn concentrations. In this area most of the groundwater flow takes place through the central part of the aquifer, including the riverbed. The experimental reactive barrier constructed in the aquifer downward the tailing dam showed the effectiveness of calcite dissolution to eliminate acidity, Al, Zn and Cu in groundwater in the short time span to which the barrier was designed (1-2-days).

Key words: Groundwater, contamination, reactive barrier, flow model, Guadamar river, Agrio river, Almonte-Marismas aquifer

investigadores del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) de Madrid y Sevilla. Alrededor del pequeño grupo inicial se formó en poco tiempo un grupo de trabajo más grande e interdisciplinar formado por investigadores de los siguientes organismos: UPC/IJA-CSIC, IGME, CIEMAT; Universidad de Córdoba (UCO), Instituto de Recursos Naturales-CSIC de Sevilla (IRNASE-CSIC), UPC-Ingeniería Química (UPC-IQ); Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Universidad de Huelva (UHU), Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG) y Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía (CA-JA), a los que se unió más tarde la Oficina

Técnica del Corredor Verde del Guadamar de la Junta de Andalucía (CVG-JA).

Los trabajos realizados por el consorcio comenzaron a ejecutarse con recursos propios del IGME y de la asociación UPC/IJA-CSIC. A las pocas semanas, la Secretaría de Estado de Aguas y Costas del Ministerio de Medio Ambiente proporcionó apoyo económico, a través de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, para los estudios hidrogeológicos, de seguimiento de la contaminación y de un ensayo piloto de barrera reactiva subterránea. En los dos años siguientes los traba-

jos del consorcio continuaron gracias a la financiación de sendos y sucesivos proyectos FEDER-CICYT (1FD97-0765 y 1FD97-1867). El estudio del funcionamiento de la barrera reactiva continuó durante los años 2001 a 2003 por el grupo UPC/IJA-CSIC con la financiación del proyecto europeo PIRAMID (EVK1-CT-1999-21). Después de 2001 algunos grupos de organismos concretos fueron finalizando sus trabajos con financiación propia o de la Junta de Andalucía a

través del programa de investigación Corredor Verde del Guadamar, pero no se han realizado más estudios ni de conocimiento básico ni de seguimiento por parte del consorcio. Como responsable de la gestión, la CHG ha debido continuar sus trabajos de seguimiento de la contaminación del acuífero aluvial de los ríos Agrio y Guadamar. Los trabajos que se describen a continuación fueron desarrollados entre los años 1998 y 2002.

O B J E T I V O S

Antes del vertido minero de 1998 no existían estudios geológicos ni hidrogeológicos del entorno de la mina de Aznalcóllar ni de los aluviales de los ríos Agrio (donde estaba emplazada la balsa minera) y Guadamar (al cual desemboca el Agrio pocos kilómetros aguas abajo de la mina y que desemboca, a su vez, en la marisma NE de Doñana). Tampoco se conocía la relación del acuífero aluvial del río Guadamar con el acuífero de Doñana, las características químicas naturales de ambos en la zona ni las posibles modificaciones de calidad esperables debido al vertido. Los estudios realizados como consecuencia del vertido fueron los primeros en la zona. Los objetivos prioritarios de conocimiento y los principales estudios realizados fueron los siguientes:

- Objetivo inmediato: conocer el posible impacto del vertido sobre la calidad del agua subterránea.
- Objetivos a medio-largo plazo: 1) conocer la estructura (geología y geometría) y el funcionamiento del acuífero aluvial y su relación con las formaciones adyacentes; 2) conocer la hidroquímica natural del acuífero y su posible modificación por el vertido; 3) evaluar el riesgo de contaminación de los acuíferos por meteorización de lodos residuales en el terreno; 4) diseñar, poner en marcha y contrastar medidas de remediación tales como una barrera reactiva subterránea piloto.

Para cubrir esos objetivos se realizaron los siguientes trabajos: perforación de sondeos, estudios sedimentológicos y geológicos; ensayos de bombeo y de trazador; medición y estudio de piezometrías; modelación numérica del flujo de agua subterránea en el entorno de la mina, el aluvial del río Agrio y la zona de contacto aluvial del Guadamar-acuífero de Doñana; cartografía de detalle de los depósitos de lodos y de la efectividad de la retirada de los mismos en zonas concretas mediante teledetección; estudios de meteorización de los lodos en columnas de laboratorio, en parcelas experimentales y en lisímetros, y determinación de la cinética de las reacciones químicas; estudio de la composición química natural del agua subterránea y de su grado de contaminación; modelo numérico de transporte de solutos entre el aluvial del Guadamar y el acuífero de Doñana; diseño, construcción y seguimiento de una barrera geoquímica reactiva en el aluvial del río Agrio; seguimiento de la eficacia de la limpieza de los pozos inundados por lodos y construcción de un modelo regional de flujo de agua subterránea del acuífero Almonte-Marismas. Una recopilación detallada de los trabajos realizados hasta mediados de 2001 puede verse en Ayora et al. (2001). Aquí se resumen los principales resultados del estudio del funcionamiento hidrogeológico de los acuíferos afectados, de la hidroquímica natural y la contaminación de las aguas subterráneas. Los resultados del seguimiento de la barrera geoquímica reactiva no se habían publicado hasta ahora.

ESTRUCTURA Y FUNCIONAMIENTO HIDROGEOLÓGICO DE LOS ACUÍFEROS AFECTADOS

M A T E R I A L E S Y M É T O D O S U S A D O S

Entre los trabajos hidrogeológicos realizados destacan la perforación por la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG) de 44 sondeos de gran diámetro dispuestos en perfiles transversales a los aluviales del Agrio y del Guadamar; un estudio geológico detallado de los aluviales de los ríos Agrio y Guadamar y de la conexión de éste con los materiales de Almonte-Marismas; un buen número de ensayos de bombeo en los nuevos sondeos y

de ensayos de trazador en 6 de los mismos, además de la reinterpretación de los ensayos de bombeo realizados por el IRYDA para el estudio del Plan Regable Almonte-Marismas; varias campañas piezométricas y diversos modelos numéricos de flujo de agua subterránea (entorno de la mina, aluvial del Agrio, zona de contacto aluvial del Guadamar/Almonte-Marismas y acuífero regional de Almonte-Marismas).

R E S U L T A D O S Y D I S C U S I Ó N

G E O L O G Í A

Se realizó un estudio litoestratigráfico, geométrico y geocronológico de los aluviales de los ríos Agrio y Guadamar hasta su conexión con los sedimentos de las marismas del Guadalquivir. Este consistió en una cartografía superficial y en la confección y correlación de una veintena de secciones geológicas apoyadas en casi un centenar de sondeos perforados tras el accidente y en unos 200 registros de sondeos perforados mayoritariamente durante la década de 1970 para el Plan Regable Almonte Marismas. Además, se realizaron varias dataciones absolutas (¹⁴C) de restos de madera encontrados durante la perforación del primer conjunto de sondeos.

El modelo sedimentario obtenido establece la existencia de tres terrazas aluviales con registro sedimentario (T3, T2, T1) y otra erosiva (terrazza actual o T0) (Figura 1, página siguiente). En el río Agrio las terrazas se disponen de

forma escalonada y simétrica a ambos lados del cauce, con cotas progresivamente más bajas cuanto más modernas (predomina el encajamiento). La terraza T3 está por encima y desconectada de las otras. En el río Guadamar, hasta la confluencia con el arroyo Alcarayón el escalonamiento ocurre sólo en la margen derecha debido a un desplazamiento progresivo del eje del río hacia el E por causas tectónicas, si bien la base de la terraza T1 está siempre a cota más elevada que la de la terraza T2 (predomina el relleno sedimentario). La terraza T3 desaparece hacia el arroyo Alcarayón y no vuelve a aparecer más al S. Las bases de las terrazas T2 y T1 aparecen encajadas sobre las Margas Azules hasta Benacazón y sobre las formaciones Arenas Basales y/o Limos Basales (Plio-Cuaternario) entre Benacazón y la marisma. A partir del Vado del Quema los sedimentos aluviales comienzan a estar recubiertos por arcillas de marisma.

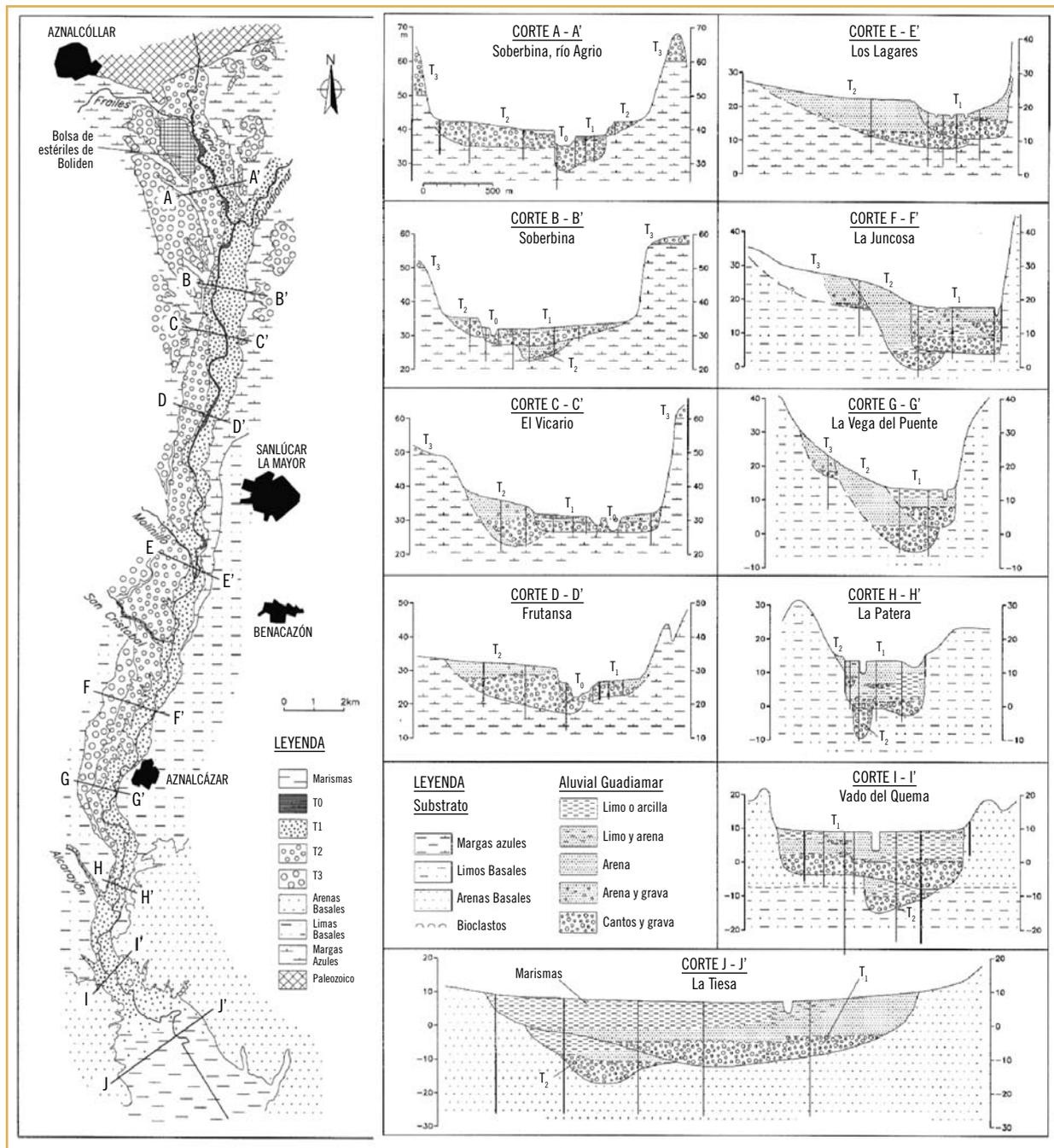


Figura 1. Geología de los aluviales de los ríos Agrio y Guadamar. De Ayora et al. (2001).

Figure 1. Geology of the aluvial sediments of the Agrio and Guadamar rivers. After Ayora et al. (2001).

El análisis mediante ^{14}C de 6 muestras de materia orgánica proporcionó las siguientes edades: la parte superior de la terraza T2 tiene 6.285 años; la base y techo de la T1 tienen del orden de 5.000 y 300 años respectivamente; la T0 tiene una edad inferior a 300 años. Se desconoce la edad de la T3, aunque se cree probable que sea pleistocena. Por tanto el conjunto T2 + T1 + T0 parece haberse formado en su mayor parte tras la estabilización del nivel del mar después del último ascenso eustático (unos 6500 a BP).

En la marisma los niveles más groseros (gravas) de la base de las terrazas T2 y T1 aparecen entre los 30 y los 60 m de profundidad y están directamente en contacto con potentes niveles de gravas y arenas de la formación Arenas Basales (Plio-Cuaternario) pertenecientes al sistema acuífero Almonte-Marismas (Salvany et al., 2000). Las Arenas Basales constituyen el substrato de los depósitos aluviales del Guadamar en la parte baja del valle de este río y por debajo de las marismas. Esta formación plio-cuaternaria constituye una serie monoclinial con un buzamiento de 3 a 4 grados hacia el sur y con una potencia variable de 40 a 130 m. En ella se reconocen seis ciclos granodecrecientes, de espesor decamétrico, formados por un nivel basal de gravas con base erosiva, un nivel intermedio arenoso y un nivel superior limo-arcilloso. Estos ciclos reflejan una geometría progradante hacia el SO y se acuñan lateralmente en el techo de las Margas Azules, que en el subsuelo de las marismas constituyen la base de la formación Arenas Basales. Esta formación forma parte del sistema acuífero Almonte-Marismas y está muy explotada para regadío en la zona, por lo que recibe agua de la Formación Aluvial del Guadamar en las

actuales condiciones hidráulicas. Por esta razón la geometría y configuración del contacto entre ambas formaciones se estudió con especial detalle.

La Formación Marismas constituye una monótona sucesión de arcillas con niveles subordinados de arenas y bioclastos de hasta 40 m de potencia, que representa la colmatación de la cuenca en condiciones de regresión de los sistemas aluviales hacia el norte. En la zona del Quema estos depósitos pasan lateralmente y de forma gradual al tramo superior arenoso de la terraza T1.

Los modelos geológicos obtenidos tanto para el valle aluvial como para la confluencia con la marisma fueron la base para la definición y ejecución de los distintos modelos numéricos de flujo de agua subterránea y transporte de contaminantes realizados.

Sólo el acuífero aluvial del río Agrio y el acuífero aluvial del río Guadamar resultaron afectados directamente por el vertido minero. La rápida retirada de los lodos depositados en las márgenes del río Guadamar previno la continuada contaminación de éste, de modo que al poco tiempo la principal causa de contaminación del agua del río volvió a ser los vertidos de aguas residuales urbanas e industriales sin depurar

ACUÍFEROS EXISTENTES, CARACTERÍSTICAS Y RELACIÓN ENTRE ELLOS

En la Figura 2 (página siguiente) se muestran los acuíferos existentes en la zona afectada por el vertido. De todos ellos sólo el acuífero aluvial del río Agrio y el acuífero aluvial del río Guadamar resultaron afectados directamente por el vertido minero.

El funcionamiento hidrogeológico del valle del Guadamar está definido por la geometría y disposición de los depósitos aluviales entre sí y respecto a las formaciones del entorno. El aluvial está encajado en materiales menos permeables: la formación Margas Azules del Mioce-

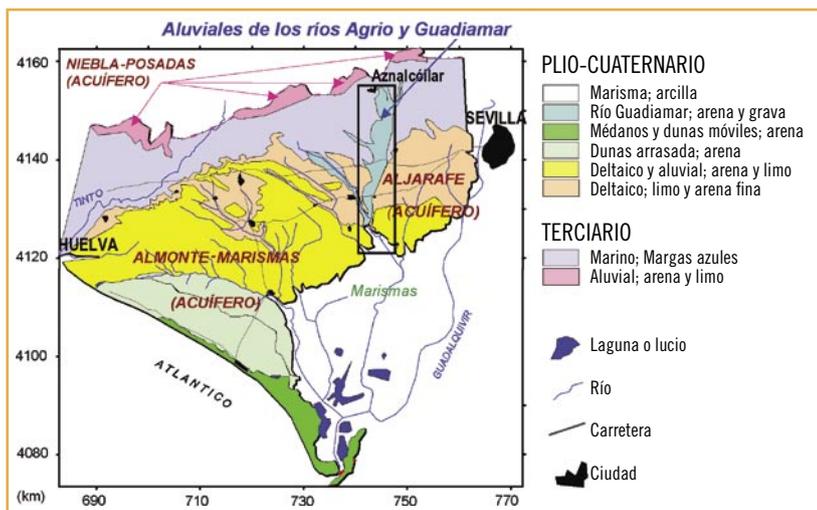


Figura 2. Acuíferos existentes a escala regional en la zona afectada por el vertido minero de Aznalcóllar. Modificado de Ayora et al. (2001).

Figure 2. Existing aquifers in the area affected by the Aznalcóllar mine spill. Modified from Ayora et al. (2001).

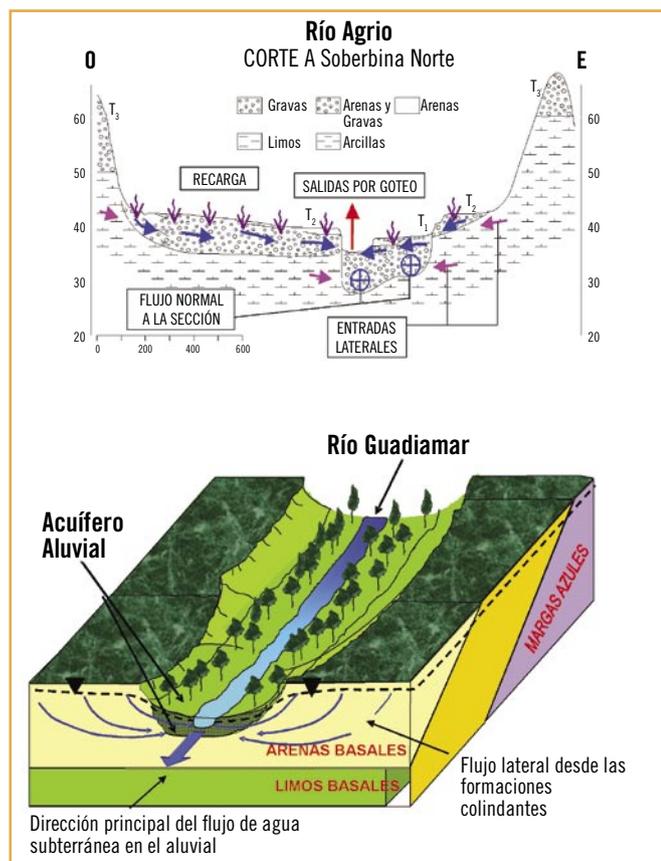


Figura 3. Esquema conceptual de funcionamiento hídrico del acuífero aluvial a la altura de la balsa (arriba) y en el valle central del Guadimar (abajo). Modificado de Ayora et al. (2001).

Figure 3. Conceptual model for the aluvial aquifer hydrology close to the mine (above) and in the central Guadimar valley. Modified from Ayora et al. (2001). Modified from Ayora et al. (2001).

no Superior y Plioceno Inferior y las formaciones Arenas Basales y Limos Basales del Plioceno Medio. La piezometría regional (datos no mostrados aquí) indica que el flujo en el acuífero aluvial permanece confinado lateralmente, ya que todas las aportaciones laterales fluyen hacia el Guadimar (Figura 3).

La conexión entre el aluvial del río Guadimar y el acuífero Almonte-Marismas es compleja debido a la intercalación de los sedimentos de ambos sistemas. Por ello la zona fue objeto de un estudio geológico detallado y de un modelo de flujo singular (Figura 4). La zona puede ser analizada en dos tramos: el primero se extiende entre el Vado del Quema y el cortijo de Los Molinos, en donde actualmente el río pasa de ser ganador a ser perdedor. En esa zona el nivel piezométrico del acuífero Almonte-Marismas pasa a estar por debajo del nivel freático del aluvial debido a los bombeos que tienen lugar en el área de Hato Ratón-Hato Blanco. En la margen izquierda, a partir del cortijo de La Tiesa se pone de manifiesto una menor conexión entre el acuífero aluvial y los acuíferos de Almonte-Marismas y Aljarafe debido a un incremento progresivo de la fracción arcilla en los sedimentos de marisma. El extremo suroccidental del área de estudio (Sector I y Sector Marismas del Plan Regable Almonte-Marismas) presenta niveles piezométricos muy bajos debido a las extracciones para riego. Estas extracciones han generado un cono de bombeo de gran radio que llega a presentar en el período julio-septiembre cotas piezométricas inferiores a los 19 m bajo el nivel del mar. En época de menor demanda y comienzo de las lluvias (a partir de octubre) se produce una significativa recuperación de los niveles, aún cuando la precipitación registrada entre mayo y noviembre sea muy escasa. El gradiente hidráulico en esta zona es del orden de 0,002, aunque en la depresión de bombeo es mayor.

Para mejorar el conocimiento de la conectividad lateral y vertical entre las distintas unidades sedimentarias se re-

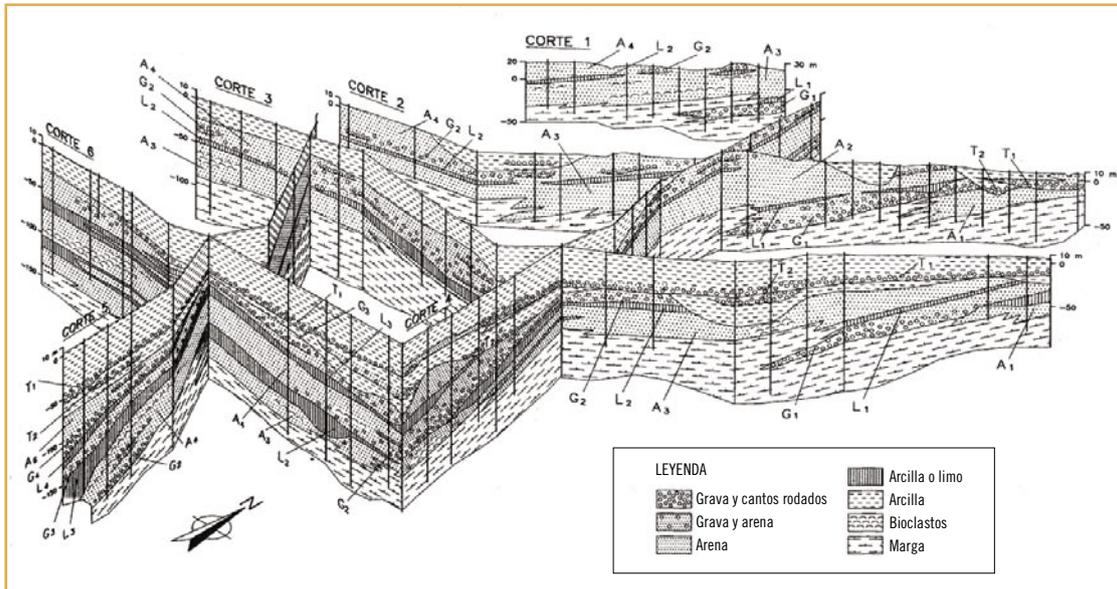


Figura 4. Bloque diagrama de la conexión aluvial del Guadamar - Almonte-Marismas. De Salvany et al. (2000).

Figure 4. Geological cross sections of the Guadamar river alluvial sediments and the Almonte-Marismas sediments contact. After Salvany et al. (2000).

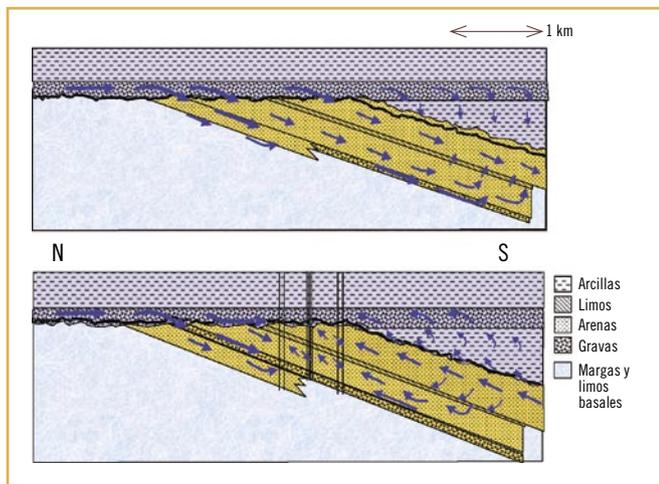


Figura 5. Esquema conceptual del funcionamiento hidráulico de la conexión aluvial del Guadamar-Almonte-Marismas y de las condiciones simuladas con el modelo. Arriba: flujo natural. Abajo: flujo modificado por bombeos. La magnitud y longitud de las flechas son indicativas de la velocidad de flujo. De Ayora et al. (2001).

Figure 5. Conceptual model for the hydraulic connection of the Guadamar alluvial aquifer and the Almonte-Marismas aquifer formations showing the flow conditions modelled. Up: natural flow. Down: flow influenced by pumping. After Ayora et al. (2001).

interpretaron los ensayos de bombeo realizados durante el estudio del Plan Regable Almonte-Marismas (IRYDA, 1976), obteniéndose valores algo diferentes a los obtenidos entonces. La Figura 5 muestra el esquema de funcionamiento hidráulico del acuífero en la zona de conexión para las situaciones de funcionamiento natural y de flujo influenciado por bombeo. Se puede apreciar la inversión de los sentidos de flujo en la segunda situación.

Los principales resultados del modelo de flujo del aluvial del Guadamar son:

- En ausencia de bombeos significativos, entre la mina de Aznalcóllar y el comienzo de la marisma el acuífero aluvial (Aguero y/o Guadamar) drena las formaciones adyacentes. En las condiciones existentes antes del accidente de 1998, entre la primavera y el verano el río dejaba de ser efluente (ganador) para pasar a ser influente (perdedor) debido a los bombeos para regadío a lo largo de casi todo el aluvial. En la situación actual de bombeos restringidos en la zona del Corredor Ver-

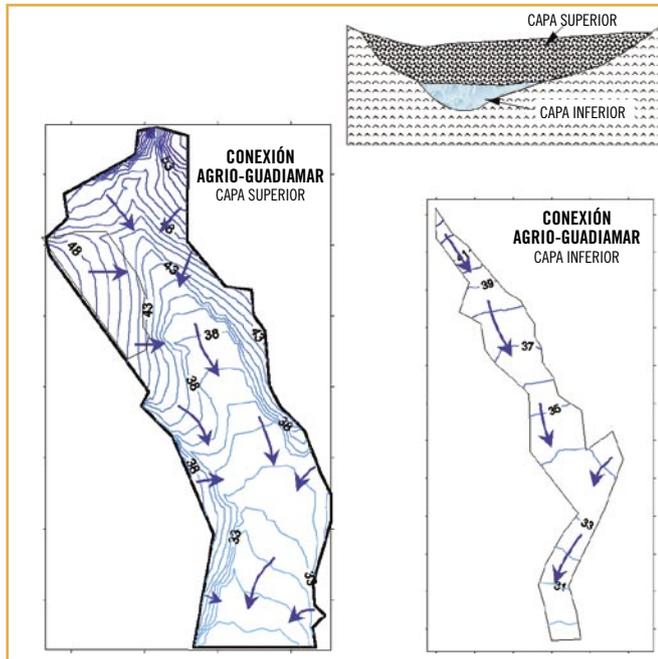


Figura 6. Piezometrías obtenidas mediante el modelo local de flujo del aluvial del Agrio y conexión con el Guadiamar. Las cotas están en metros sobre el nivel del mar. De Ayora et al. (2001).

Figure 6. Modelled piezometry of the Agrio and Guadiamar rivers alluvial aquifers junction. Values are in m above sea level. After Ayora et al. (2001).

de es probable que esta situación de infiltración del río Guadiamar no vuelva a producirse, al menos de manera habitual.

- El aluvial se recarga principalmente por la infiltración de la lluvia y por las entradas superficiales y subterráneas laterales.

El aluvial se recarga principalmente por la infiltración de la lluvia y por las entradas superficiales y subterráneas laterales. Globalmente, las entradas laterales suponen unos 10 hm³/año. Para un año medio, la recarga superficial supone unos 8-12 hm³/año. En condiciones naturales las salidas totales sumando la descarga al río más la evapotranspiración son de unos 20 hm³/año

neas laterales. El acuífero aluvial se recarga aproximadamente en un 50 % por la infiltración de la lluvia (entre 100 y 150 mm/año) y otro tanto por las entradas laterales (flujo superficial y subterráneo) a lo largo del contacto con las formaciones adyacentes (Margas Azules, Arenas Basales y Limos Basales).

- Las entradas laterales tienen lugar tanto a lo largo del substrato (Margas Azules, Arenas Basales y Limos Basales) como a favor de los pequeños aluviales de los afluentes del Guadiamar. Dado que la permeabilidad de las arenas y limos es significativamente más alta que la de las margas, cabe esperar que las entradas laterales subterráneas sean mayores en la parte intermedia y baja del valle que en la parte alta. Globalmente, las entradas laterales suponen unos 10 hm³/año.

- La segunda gran componente del balance es la recarga superficial, del orden de 100 a 150 mm/año, muy variable tanto en el espacio como en el tiempo. En la zona del Agrio, donde los materiales son granulares con muy pocos finos, se puede llegar a duplicar dicha cifra, mientras que la recarga debe ser muy baja en la zona de conexión con la marisma. Globalmente, y para un año medio, la recarga superficial supone unos 8-12 hm³/año.

- En el aluvial el agua se mueve según dos direcciones: en la parte inferior del aluvial (paleocauce) el flujo es paralelo al valle y de sentido N a S; en la parte superior el flujo es oblicuo al cauce y hacia el mismo. Por tanto, la descarga del acuífero ocurre principalmente mediante salida al río y mediante transferencia subterránea hacia el sur (Figura 6).

- En condiciones naturales las salidas totales sumando la descarga al río más la evapotranspiración (no se han separado ya que cabe pensar que la segunda componente es mucho menor que la primera) son de unos 20 hm³/año.

- En el valle del Agrio y parte intermedia del Guadiamar alrededor de un 90 % de la descarga tiene lugar al río y el resto es principalmente flujo subterráneo hacia el S. En la zona de conexión del aluvial con el acuífero Almonte-Marismas, en ausencia de bombeos en el aluvial el 100 % de

la descarga es por transferencia lateral hacia las formaciones de este último acuífero, mientras que si hay bombeos (valores de 1998) la transferencia a Almonte-Marismas se reduce al 40 % de la descarga total.

- En presencia de bombeos las extracciones medias anuales en todo el valle son muy variables, pero en el período estudiado alcanzaron unos 13 hm³/año. En su mayor parte se encuentran concentradas en la zona de conexión con la marisma. El déficit generado por las extracciones se cubre con aportes laterales, pero también mediante la posible inversión del flujo subterráneo en las capas de arcillas de la zona de marismas.
- El flujo subterráneo principal es el de dirección N-S a través del paleocauce, de mayor conductividad hidráulica que la parte superior del aluvial. El paleocauce parece presentar una configuración meandriforme que no necesariamente es coincidente con el trazado del cauce actual. Ello daría lugar a una posible desconexión entre río y acuífero en verano en la parte alta del aluvial. Bajo con-

La probabilidad de que un contaminante procedente del aluvial alcance las captaciones de Almonte-Marismas es muy reducida

diciones de explotación, también se produce una desconexión entre el río y el acuífero en la zona de contacto aluvial del río Guadamar/Almonte-Marismas. Esta desconexión se refiere a la aparición de medio no saturado entre los dos, pero no significa el cese de la recarga.

- Este flujo subterráneo longitudinal es el único que podría transportar cantidades apreciables de masa de contaminantes desde el aluvial del río Agrio hacia las zonas bajas del aluvial del Guadamar y sector NE del acuífero Almonte-Marismas. Sin embargo, la probabilidad de que un contaminante procedente del aluvial alcance las captaciones de Almonte-Marismas es muy reducida, y en todo caso llegaría de forma muy diluida.

Conclusiones

Como resultado de todos los trabajos realizados se propuso el siguiente modelo conceptual de funcionamiento del acuífero aluvial del Guadamar: el acuífero drena las formaciones adyacentes entre la balsa accidentada y comienzo de la marisma. A partir de aquí y hacia el S, el aluvial alimenta los sedimentos del acuífero Almonte-Marismas, cuyos niveles piezométricos están por debajo del nivel freático del aluvial debido a las intensas extracciones para regadío localizadas en el Sector I y Sector Marismas del Plan Regable Almonte-Marismas. El flujo principal de agua subterránea es paralelo al valle, de sentido N a S y se concentra en la parte inferior (paleocauce) del acuífero, mientras que en la parte superior el flujo es más oblicuo al río.

Las aportaciones laterales por flujo superficial y subte-

rráneo parecen tener lugar tanto de forma distribuida como concentrada a favor de los pequeños aluviales de los afluentes del Guadamar (Molinillo, Alcarayón, San Cristóbal, etc.). En conjunto son relativamente importantes debido a la gran longitud de contacto en comparación con la superficie del acuífero y los trabajos de modelación indican que las entradas subterráneas laterales son comparables a la recarga por la superficie.

La descarga del acuífero aluvial se produce fundamentalmente hacia el río y, en menor medida, hacia el acuífero Almonte-Marismas. Por tanto, cualquier contaminante vertido en el acuífero aluvial permanecerá en el mismo hasta que descargue hacia el propio río o hacia el acuífero Almonte-Marismas, en el extremo S del aluvial.

HIDROQUÍMICA NATURAL DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y AFECCIÓN POR EL VERTIDO

MATERIALES Y MÉTODOS USADOS

Los objetivos del estudio hidroquímico del agua subterránea de la zona fueron conocer el origen y las características naturales del agua, identificar los procesos responsables de la variación espacial y temporal de la composición química y caracterizar la influencia de la actividad minera sobre la calidad del agua. Paralelamente se estudió el impacto del vertido minero de abril de 1998 sobre la calidad del agua subterránea.

Se realizaron 15 campañas de muestreo entre mayo de 1998 y mayo de 2002 en las cuales se tomaron y analizaron cerca de 700 muestras en 150 piezómetros y pozos situados en todos los acuíferos afectados: 17 de los puntos están en la conexión con el acuífero Almonte-Marismas, uno está en la unidad hidrogeológica Aljarafe, otro en el Paleozóico al N de Aznalcóllar y tres en el Mioceno del entorno de la mina. El resto está en los aluviales del Agrio y el Guadiamar. 16 son pozos de brocal o perforados que resultaron inundados por el vertido y fueron limpiados repetidamente. La red de muestreo incluía pozos agrícolas excavados y perforados; 44 pozos de reconocimiento geológico e hidrogeológico perforados por la CHG entre 1998 y 1999 en el acuífero aluvial, dispuestos en 10 perfiles transversales al río con 2-5 sondeos por perfil y 25 piezómetros de pequeño diámetro y totalmente penetrantes construidos en 1998 por EMGRISA y ubicados a lo largo del aluvial del Agrio y Guadiamar. Al final se disponía de entre 4 y 11 datos por punto. También se tomaron algunas decenas de muestras del río y 8 muestras de lluvia en Aznalcázar.

Las muestras se tomaron generalmente mediante bombeo a pequeño caudal (2-3 L/min) y a 1 m bajo la superficie del agua, bombeando unos 5 minutos para renovar el agua antes de tomar la muestra. En algunas

ocasiones (pozos equipados) se usó la propia bomba del pozo y otras un tomamuestras de botella. La posible existencia de estratificación química se ha comprobado ocasionalmente mediante la medida de la conductividad eléctrica (CE) y el pH y algún análisis químico, no habiéndose observado cambios significativos. Durante el muestreo se midió, en condiciones de flujo continuo siempre que fue posible, el pH, la alcalinidad, la CE, la temperatura (T) y el oxígeno disuelto (O_2).

En cada punto se tomó una muestra sin filtrar ni acidular para determinar componentes mayoritarios (Cl , SO_4 , NO_3 , C inorgánico total, Na, K, Ca, Mg) y sílice, y otra muestra filtrada ($0,45 \mu m$) y acidulada hasta $pH < 2$ para determinar metales pesados (Al, Zn, Fe, Mn, Sr, Ba, V, Cr, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sb, Tl, Pb y Br), la cual se conservó refrigerada hasta su análisis. La mayoría de los análisis se realizaron en los laboratorios del ITGE (Madrid) y del CSIC-UPC (Barcelona), tras contrastar los resultados de ambos laboratorios. Un pequeño número se analizó en el CIEMAT (en Madrid y en el laboratorio móvil).

Además, para conocer las áreas de recarga y los recorridos del agua subterránea, así como el tiempo de residencia del agua y los posibles fenómenos modificadores de la composición química durante la recarga o el tránsito por el terreno, se analizaron los isótopos ambientales tritio, ^{18}O , 2H , ^{34}S , ^{13}C , ^{14}C , ^{39}Ar , ^{85}Kr en el agua, aunque estos resultados no se exponen aquí.

Mediante difracción de rayos X se estudió la composición del residuo retenido en varios filtros utilizados para el muestreo de aguas de los pozos inundados por lodo en la campaña de mayo de 1998.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA NO AFECTADA

Como ya se ha dicho, el estudio realizado a consecuencia del accidente proporcionó los primeros datos para conocer las características del agua y su origen. En la campaña de mayo de 1998 los pozos inundados por lodo aún no habían sido limpiados, lo que permitió establecer los parámetros físico-químicos indicadores del impacto del vertido sobre el agua subterránea natural de la zona (básicamente, presencia de concentraciones elevadas de la asociación Zn + Fe + Ni + Co + Mn + Cd, observación visual en campo de partículas de lodo en el brocal del pozo y flotan-

do en el agua y valores de pH en general inferiores a 6,5). El adjetivo “natural” se utiliza aquí como sinónimo de agua no afectada por este vertido. Usando estos criterios de forma integrada, para estudiar la hidroquímica natural del agua subterránea de la zona se seleccionó un conjunto de pozos que no había sido afectado por el vertido de abril de 1998. Dada la pequeña variabilidad temporal observada en la mayoría de los pozos, con los análisis de cada uno se realizó un estudio estadístico para caracterizar el agua propia de cada pozo. La composición característica de cada punto se ha definido usando la mediana de las concentraciones disponibles de cada especie química.

La composición química de las aguas subterráneas del aluvial viene definida por la de las fuentes de recarga y su interacción con los minerales del terreno. Las fuentes de recarga al aluvial son: la lluvia (de tipo clorurado sódico), el agua superficial aportada por el río Agrio (ligeramente sulfatada cálcica en el embalse del Agrio) y el Guadamar (bicarbonatada cálcica) y los aportes laterales (escorrentía superficial y flujo subterráneo) procedentes de las formaciones que limitan con el aluvial por ambas márgenes (margas miocenas y arenas y limos plio-cuaternarios).

Atendiendo a los iones mayoritarios las características químicas de las aguas subterráneas no afectadas por el vertido varía de N a S (Figura 7) de la siguiente forma:

- El agua del Paleozoico al N de Aznalcóllar es poco mineralizada y bicarbonatada cálcica por incorporación de CO_2 atmosférico y disolución de silicatos de Ca. El agua del embalse del Agrio es poco mineralizada y ligeramente sulfatada-cálcica, probablemente por oxidación de sulfuros dispersados desde la faja pirítica. El agua de las margas miocenas parece ser bicarbonatada-sódica-cálcica, con un notable déficit de Ca respecto a HCO_3 . El agua del Mioceno frente a la mina, probablemente procedente de

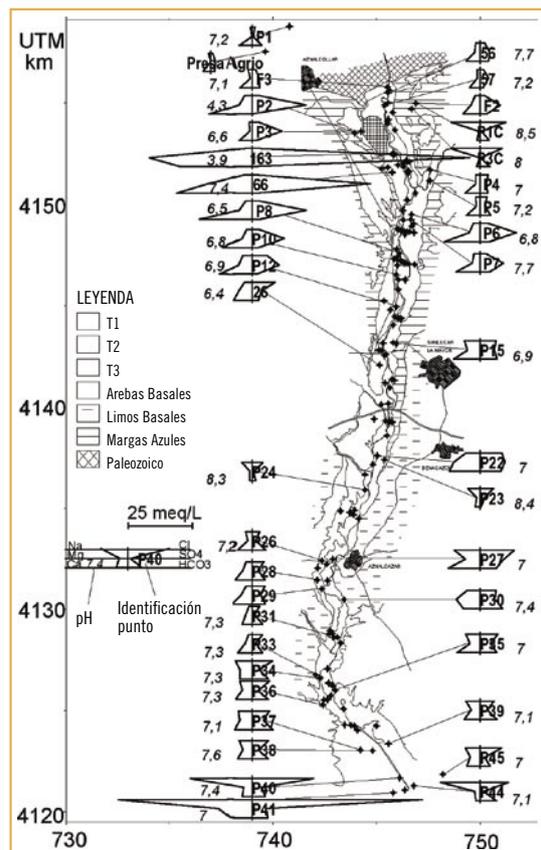


Figura 7. Composición química característica de las aguas subterráneas no contaminadas por el vertido. Cada diagrama representa la mediana de entre 4 y 8 análisis. De Ayora et al. (2001).

Figure 7. Characteristic chemical composition of groundwater not affected by the mining spill. Each diagram correspond to the median values of 4 to 8 analysis per well. After Ayora et al. (2001).

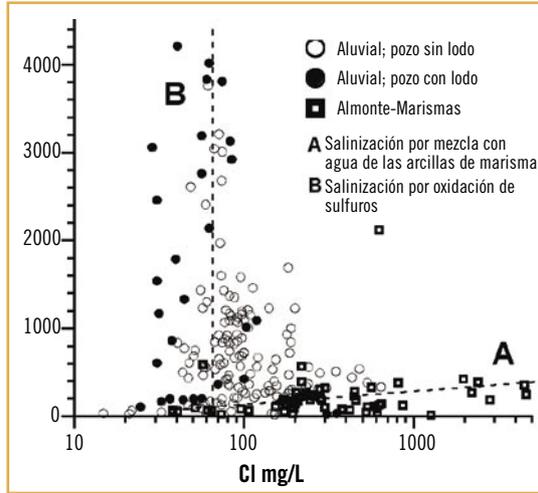


Figura 8. Tendencias y causa de la salinización en el conjunto de las aguas subterráneas estudiadas. Modificado de Manzano et al. (1999).

Figure 8. Salinity origins for the whole set of groundwater samples studied. Modified from Manzano et al. (1999).

niveles de arenas intercaladas o infrayacentes a las margas, es marcadamente clorurada sódica, con una relación $rNa/rCl \geq 1$ ($r = meq/L$).

- Las aguas del aluvial del Agrio en el entorno de la mina son sulfatadas-cálcicas, si bien el total de sales disueltas es muy variable: aguas arriba de la balsa la CE es < 1 mS/cm, el pH está entre 6 y 7, los contenidos en Zn son < 1 mg/L y las aguas son muy parecidas a las de la presa del Agrio, indicando que ésta es la principal fuente de recarga en la zona. En cambio, aguas abajo de la balsa y hasta la confluencia Agrio-Guadamar la CE oscila entre 1 y 5 mS/cm, el pH entre 3 y 6 y la mayoría de los pozos tiene aguas marcadamente sulfatadas-cálcicas, con escasos contenidos de HCO_3^- , Cl y Na. Además tienen concentraciones de metales pesados (y singularmente de Zn) del orden de decenas a centenares de mg/L. Son aguas muy parecidas a las observadas en los pozos inundados por lodo en mayo de 1998, pero ninguno de estos puntos está en la zona afectada por el vertido. La posible contribución de sulfato agrícola a estas aguas en forma significativa fue descartada tras un estudio isotópico (Manzano et al., 2004).

- Las aguas subterráneas del aluvial del Guadamar antes de su confluencia con el Agrio (P4 y P5, Figura 6) son bicarbonatadas-cálcicas y poco mineralizadas, tienen $pH \approx 7$ y concentraciones de Zn ligeramente superiores al límite de detección (20 $\mu g/L$).

- Al sur de la confluencia Agrio-Guadamar y hasta aproximadamente la autopista Sevilla-Huelva, las aguas del aluvial y también las de la terraza T2 en posiciones lejanas y elevadas respecto al cauce son sulfatadas cálcicas, tienen pH entre 6,5 y 7 y concentraciones de Zn variables entre varias decenas de $\mu g/L$ y algunos mg/L. Los sondeos perforados por la CHG durante 1999 en perfiles transversales al río tienen las mismas características, incluso los más alejados del cauce y de la zona inundada por el vertido. Esto sugiere como origen del SO_4 en las aguas de esta zona la oxidación de sulfuros, probablemente presentes en los sedimentos, incluso de las terrazas más elevadas el Guadamar. El emplazamiento de estas partículas de pirita ha podido ocurrir mediante transporte y deposición por el río (en el pasado), y también mediante transporte aéreo y deposición sobre la superficie del terreno de las partículas de polvo generadas por la actividad minera. El Ca procede de la disolución de los carbonatos sólidos del terreno. La presencia de aguas con la marca pirítica apoya los resultados del balance del Modelo de Flujo del Guadamar, que indican cierta predominancia de la recarga superficial respecto a la entrada lateral de agua desde las formaciones adyacentes.

- Entre la autopista y la marisma las aguas del aluvial son bicarbonatadas-cloruradas-cálcicas-sódicas, con un progresivo aumento de la componente clorurada-sódica hacia el S, hasta hacerse dominante ya en la marisma (Figura 7). Las aguas tienen pH entre 7 y 7,5 y concentraciones de Zn inferiores a 80 $\mu g/L$.

En conjunto las aguas subterráneas muestreadas entre la mina y la marisma muestran dos tendencias de salinización, una vinculada al Cl y presente desde el Vado del Quema (donde comienzan los depósitos de marisma) hacia el sur y otra vinculada al SO_4 y presente en casi todo el aluvial al norte de Benacazón, tanto en muestras procedentes de pozos que resultaron inundados como en las procedentes de pozos fuera del perímetro inundado (Figura 8).

MODIFICACIONES OBSERVADAS EN LA CALIDAD DEL AGUA SUBTERRÁNEA A CONSECUENCIA DEL VERTIDO DE ABRIL DE 1998

El impacto del vertido sobre la calidad del agua del río fue la inmediata acidificación de ésta (con pH en torno a 4 entre la balsa accidentada y Aznalcázar), la eliminación del oxígeno disuelto, el incremento extraordinario de los sólidos en suspensión (hasta 30.000 mg/L) y también de la concentración de metales pesados en solución, que alcanzó órdenes de magnitud similares a los medidos en el agua de la balsa accidentada. No obstante, al cabo de unos pocos días las concentraciones de oxígeno disuelto se restablecieron, la turbidez disminuyó y el pH comenzó a aumentar, aunque lentamente. La rápida retirada de los lodos depositados en las márgenes del río Guadamar previno la continuada contaminación de éste, de modo que al poco tiempo la principal causa de contaminación del agua del río volvió a ser los vertidos de aguas residuales urbanas e industriales sin depurar. No obstante, en el tramo de río Agrío situado entre la balsa accidentada y la intersección con el río Guadamar persistían los valores de pH inferiores a 5 y las altas concentraciones de metales pesados, lo cual se atribuyó principalmente a la descarga de agua contaminada desde el aluvial al cauce en el entorno de la balsa.

En cuanto al impacto del vertido sobre los acuíferos, el Análisis de Componentes Principales (ACP) realizado con las muestras de la campaña de mayo de 1998 (con los pozos inundados aún sin limpiar) permitió establecer parámetros indicadores del impacto del vertido sobre el agua subterránea natural de la zona. Tres factores explican el 89,1 % de la varianza de la composición de las muestras: el factor F1 corresponde a la asociación Fe + Zn + Ni + Co + Mn + Cd, metales característicos del vertido; el factor F2 corresponde a la asociación Cl + Na + K + Mg y representa la salinidad de origen marino de los sedimentos de marisma; el factor F3 corresponde a la asociación Ca + SO₄ - HCO₃ y describe la influencia opuesta de la disolución de carbonatos y de las distintas fuentes de SO₄ existentes (el vertido de la balsa, el agua salina de la marisma y, probablemente, los agroquímicos) (Figura 9 a y b). Las concentraciones de Zn, Mn, Co, Cd y Pb en los pozos inundados eran entre uno y dos órdenes de magnitud superiores a las de los pozos no inundados, si bien las de otros metales pesados tales como el As y el Cu no eran discriminantes, entre otras causas debido a la presencia de estos metales en

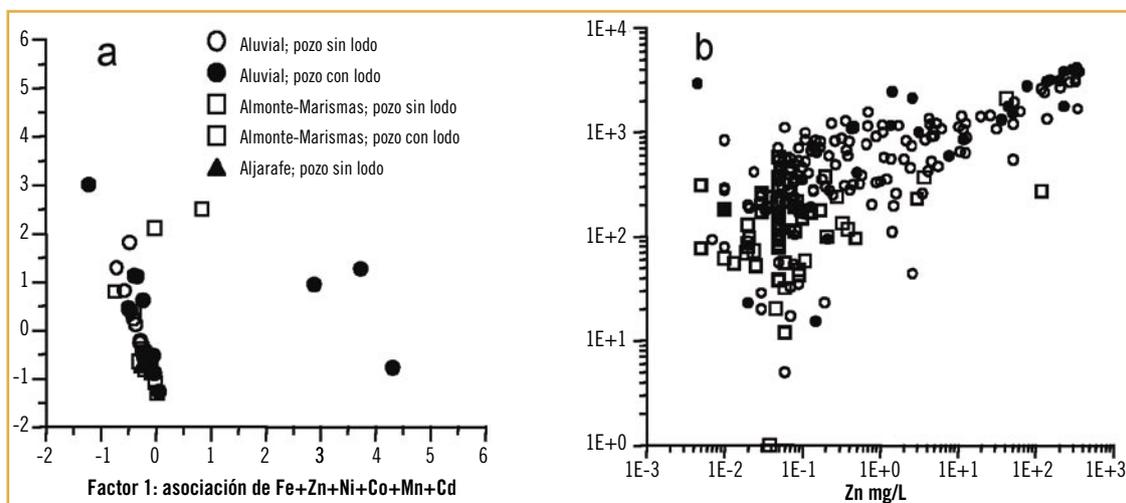


Figura 9. a) Relación entre los factores F1 y F3 del Análisis de Componentes Principales de las muestras de la primera campaña, con algunos pozos aún inundados por lodo. b) Relación entre las concentraciones de SO₄ y de Zn en muestras representativas de las 15 campañas realizadas. Fondo regional para el Zn: en torno a 0,1 mg/L. Modificado de Manzano et al. (1999).

Figure 9. a) Relationship between F1 and F3 Principal Component Analysis factors in groundwater samples from the first survey, with some wells still having pyritic mud inside. B) Relationship between SO₄ and Zn concentration in samples from the 15 surveys performed. Regional Zn background is around 0.1 mg/L. Modified from Manzano et al. (1999).

varios agroquímicos utilizados en la zona (Manzano et al., 1999).

Dos buenos indicadores de campo de la presencia de agua del vertido en un pozo eran el pH, en general < 6 en los pozos contaminados, y la presencia de partículas de lodo en el brocal y flotando en el agua. El análisis de las partículas retenidas en los filtros usados para el muestreo confirmó que eran de pirita.

Al cabo de un año, entre la confluencia Agrio-Guadamar y la zona de El Guijo (unos 4 km) el agua del río tenía valores de pH entre 6 y 6,5 y en el acuífero se midieron valores entre 6 y 7. Por tanto no existía contaminación generalizada, aunque persistía la contaminación del agua de algunos pozos que resultaron inundados por el vertido y que no habían sido limpiados de forma eficaz.

Sólo el agua subterránea de la zona ubicada entre la balsa y la confluencia Agrio-Guadamar, que resultó inundada por el vertido, y también el agua del río (que drena al acuífero entre la mina y Vado del Quema), estaban contaminados con aguas ácidas ($\text{pH} \leq 4$) y elevadas concentraciones metálicas (Zn entre 40 y 65 mg/L). El origen de la contaminación se atribuyó a una combinación del vertido y de pérdidas de la balsa anteriores a 1998. Por tanto, la contaminación más o menos generalizada del aluvial se restringe al sector situado entre la balsa y la confluencia de los dos ríos.



Foto 1. A) Aspecto de uno de los pozos agrícolas de gran diámetro rodeado por restos de lodo del vertido. B) Aspecto del interior de un agrícola con partículas de lodo aún en el interior.

Photo 1. A) Aspect of a large diameter agricultural well surrounded by the spill. B) Aspect of a well with pyritic mud inside.

EVOLUCIÓN DE LAS AGUAS DE LOS POZOS AFECTADOS POR EL VERTIDO

A partir de julio de 1998 la CHG y Boliden comenzaron la limpieza de los pozos inundados. El procedimiento habitual fue la remoción del agua y lodo contenida en el pozo, el bombeo y la adición de cal. En la mayoría de los casos el procedimiento fue eficaz, pues las concentraciones de metales en el agua de esos pozos han disminuido hasta prácticamente los valores habituales en los pozos no inundados ($\leq 0,1$ mg/L de Zn; Figura 10). Tres

pozos (P17, P18 y P19) tuvieron varios episodios de acidificación y basificación durante estos dos años, pero su ubicación en una zona donde había otros muchos pozos no contaminados sugería una causa localizada. La acidificación recurrente se atribuyó a episodios de exposición aérea (en época de niveles bajos) y oxidación de partículas de pirita remanentes en las paredes del pozo tras una limpieza poco efectiva. La basificación tenía lu-

gar tras una de las reiteradas limpiezas a las que fueron sometidos.

En cuanto a los iones mayoritarios, todos los pozos inundados muestreados tenían agua claramente sulfatadas cálcicas en mayo de 1998, independientemente de su ubicación en el aluvial. Tres años después la mayoría de las aguas mantenían el carácter sulfatado cálcico probablemente debido a la persistencia y oxidación de partículas de pirita y a la disolución de la cal añadida a los pozos. Esto justifica que la mayoría de estas aguas se mantuvieran cerca del equilibrio con yeso. Dado el pequeño tamaño de las partículas de lodo (10 μm), es probable que éstas se introdujeran en el terreno en torno al pozo a través de los mechinales de éste. La eliminación de estas partículas es difícil o incluso imposible, pues requiere bombeos intensos y duraderos muchas veces inabordable por las condiciones hidráulicas del pozo (Foto 1).

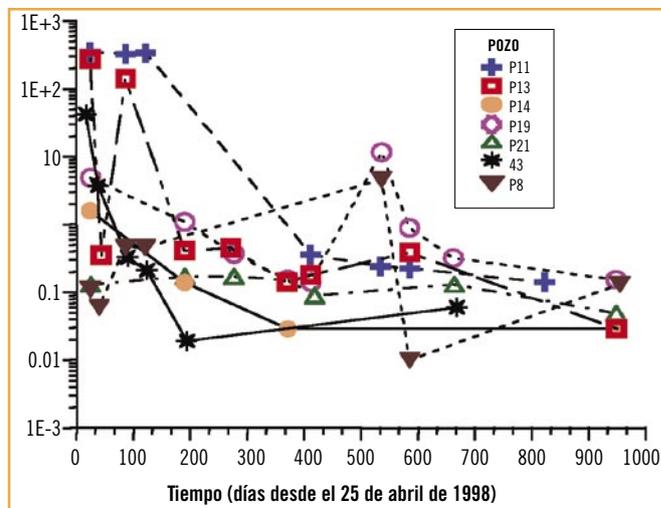


Figura 10. Evolución de la concentración de Zn en el agua de pozos inundados por el vertido y limpiados repetidamente.

Figure 10. Zn contents evolution in water from some wells flooded by the spill and cleaned several times.

Conclusiones

De forma sintética, atendiendo a los iones mayoritarios la composición de las aguas subterráneas no afectadas por el vertido varía así de N a S: entre la mina y aproximadamente Benacazón las aguas son sulfatadas-cálcicas, entre este punto y el Vado del Quema son mayoritariamente bicarbonatadas-cálcicas y entre el Quema y la marisma son crecientemente cloruradas-sódicas. Esto se debe a la contribución relativa de la recarga superficial frente a la lateral, a la presencia de partículas de sulfuros entre los sedimentos aluviales y a la presencia de agua salina en los poros de los sedimentos de marisma. Los sulfuros, que pueden haberse depositado en medio acuoso o por vía atmosférica y con anterioridad al vertido de 1998, son fácilmente oxidables en la superficie del terreno y en la zona no saturada del acuífero durante la infiltración del agua de lluvia y riego. La posible contribución significativa y generalizada de sulfato agrícola se descartó tras un estudio isotópico. Los aportes laterales de

las formaciones adyacentes son bicarbonatadas-cálcicas por efecto de los minerales carbonatados presentes en las mismas.

Durante dos tres años se realizó un seguimiento de la composición del agua de 16 pozos que resultaron inundados por el vertido de lodo de abril de 1998, de unos 50 pozos que no resultaron inundados y de unos 50 sondeos perforados con posterioridad al vertido. Los resultados indicaron lo siguiente:

- Prácticamente todos los pozos que resultaron inundados fueron limpiados una o varias veces mediante remoción, bombeo y adición de cal. En la mayoría de ellos las concentraciones de metales descendieron hasta los valores habituales en los pozos no contaminados, pero los iones mayoritarios indican que en ellos siguió ocurriendo oxidación de sulfuros, es decir, seguía habiendo restos de lodo. Los sulfatos resultantes, junto con el calcio añadido en

forma de cal, imprimen un acusado carácter sulfatado cálcico a esta agua.

- En general, los sondeos perforados tras el vertido dentro el perímetro que resultó inundado tenían también aguas sulfatadas cálcicas, incluso los situados en la mitad sur del aluvial, donde la composición natural de las aguas es bicarbonatada cálcica. Esto sugiere un proceso de oxidación de pirita en la zona no saturada y de transporte de solutos hasta la zona saturada. La calcita añadida al terreno

proporciona las condiciones necesarias para mantener el pH en torno a 7 y facilitar así la fijación en el suelo de los metales pesados liberados durante la oxidación de la pirita.

- Hasta el año 2002 no existía una contaminación generalizada del agua subterránea del aluvial debida al vertido de 1998. Sí estaba contaminado el aluvial entre la balsa y la confluencia Agrio-Guadiamar. En esta zona se construyó la barrera geoquímica experimental que se describe a continuación.

FUNCIONAMIENTO DE LA BARRERA GEOQUÍMICA REACTIVA

M A T E R I A L E S Y M É T O D O S U S A D O S

Para eliminar la acidez y los metales disueltos en el agua subterránea del aluvial el río Agrio se diseñó, construyó y controló una barrera geoquímica reactiva (Figura 11). La barrera se instaló a través del acuífero aluvial aguas abajo de la balsa de lodos de Aznalcóllar (Carrera et al., 2001). En aquel momento el penacho de contaminación del acuífero se caracterizó por un pH menor de 4 y contenidos en Zn, al, Cu y SO_4 de 15, 10, 1 y 1000 mg/L, respectivamente. Las concentraciones de Fe del agua de entrada fueron siempre inferiores a 1 mg/L y 15 mg/L, respectivamente, y han sido omitidas de la descripción. La barrera mide 110 m de largo, 1,4 m de ancho y de 4 a 8 m de profundidad y se instaló en la terraza T1, aunque no llegó a cubrir toda la sección de la misma. La construcción se completó en septiembre de 2000 (Foto 2, página siguiente). El relleno de la barrera consistió en grava de caliza (1-2 mm), virutas de hierro (1-2 mm), compost vegetal de jardinería y compost de de tratamiento de aguas residuales. La barrera se dividió en tres módulos de 30 m de largo cada uno, separados por 10 m de suelo arcilloso poco permeable, y todos ellos cubiertos de suelo arcillo-

so para evitar el contacto con la atmósfera y la infiltración del río. Los módulos se rellenaron con las siguientes proporciones: Oeste: 60% caliza, 40% compost de aguas residuales; Centro: 60% caliza, 35% compost de jardinería, 5% de virutas de hierro; Este: 60 % caliza, 40% compost de jardinería. En cada uno de los módulos, aguas arriba y aguas abajo se instaló un sistema de muestreo de agua y material sólido (Figura 11). Se midieron parámetros de campo y se tomaron muestras de agua durante 36 meses, al final de los cuales se realizaron sondeos inclinados con el fin de recuperar muestra sólida de secciones inclinada de cada módulo.

De la comparación entre las observaciones aguas arriba y aguas abajo se concluyó que el módulo occidental (caliza y compost de depuradora de aguas residuales) mostró una permeabilidad menor que el entorno, por lo que apenas fluyó agua a su través. Así mismo, los otros dos módulos (central y oriental) mostraron comportamientos muy semejantes. Por motivos de espacio solamente se describirán los resultados para el módulo central.

La evolución del pH resume el comportamiento general de la barrera (Figura 12). Durante los primeros tres meses de funcionamiento (hasta enero de 2001), el pH aguas abajo aumentó hasta valores próximos a 6. Después descendió hasta pH 4 coincidiendo con una avenida muy importante en el río Agrio. Después de la avenida, el pH aumentó progresivamente hasta valores cercanos a 5. La evolución del pH dentro de la barrera fue heterogénea. Mientras que los sondeos intermedio y profundo mostraron valores entre 7 y 9, los del sondeo más superficial se mantuvieron entre 4 y 5. Este sugiere que la mayoría del flujo circuló por la zona más somera de la barrera.

La evolución de las concentraciones de Al, Zn y Cu son coherentes con las del pH: cuanto mayor es el pH menores son las concentraciones. Durante los primeros meses las concentraciones en el sondeo aguas abajo decrecieron, para volver a aumentar durante la avenida y volver a decrecer progresivamente hasta valores próximos a 6, 0.5 y 0.01 mg/L de Zn, Cu y Al, respectivamente. También en concordancia con el pH, las concentraciones en los sondeos interiores intermedio e inferior (S-3-1 y S-3-2) se mantuvieron muy bajas durante

todo el tiempo, probablemente debido al bajo flujo de agua en esas zonas. Para representar sintéticamente esta evolución se recurre a la variación de acidez y porcentaje de metales eliminado del agua (Figura 13), calculados de acuerdo con:

$$\text{Acidez} = 3 \cdot \text{Fe}^{\text{III}} \text{ (mol/L)} + 3 \cdot \text{Al} \text{ (mol/L)} + 10^{-\text{pH}} \quad (1)$$

$$\text{Eliminación (\%)} = (M_{\text{arriba}} - M_{\text{abajo}}) / M_{\text{up}} * 100 \quad (2)$$

donde M_{arriba} y M_{abajo} son las concentraciones de acidez y metales aguas arriba y abajo de la barrera.

Con respecto al SO_4 , la concentración aguas arriba y abajo de la barrera no presenta cambios significativos, como tampoco hay variación en los sondeos interiores intermedio y superior (S-3-2, S-3-1). En cambio, se observó una disminución importante de sulfato en el sondeo interior inferior (S-3-3). Estos datos indican que no se produce un proceso de sulfato-reducción significativo en la barrera, con excepción de algunos puntos, bajo condiciones de flujo bajo. Se realizaron estudios microbiológicos en muestras de los sondeos interiores de la barrera. La población de bacterias sulfato-reductoras fue generalmente inferior a $<10^{-6}$ células/g, demasiado

bajas para mediar significativamente en un proceso de sulfato reducción. Igualmente, los valores de H_2S por debajo del límite de detección ($15 \mu\text{M}$) y los valores de Eh, raramente inferiores a -150 mV , confirman la falta de un proceso activo de sulfato-reducción en la barrera.

A pesar de la falta de sulfato-reducción, la barrera presenta una alta capacidad de eliminación de acidez y metales (Figura 13). La eficiencia fue muy alta durante los primeros meses, decayó durante el episodio de avenida y después se recuperó progresivamente.

Las muestras de los sondeos transversales de la barrera, realizados durante el mes 30, muestran precipitados abundantes de hidroxil-sulfatos amorfos de Al

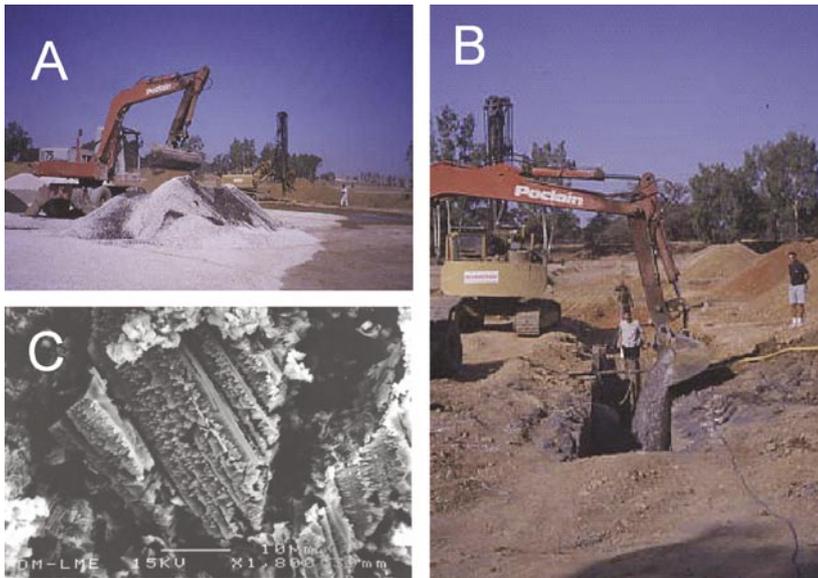


Foto 2. A) Acumulación y mezcla de grava de calcita y compost vegetal. B) Relleno de la zanja con la mezcla realizada. C) Cristales de calcita del relleno de la barrera corroídos por el agua ácida.

Photo 2. A) Accumulation and mixing of calcite and vegetal compost. B) Filling up of the trench with the mixture prepared. C) Calcite crystal form the barrier filling corroded by acid groundwater.

Las aguas subterráneas existentes entre la mina y la marisma muestran dos tendencias de salinización, una vinculada al Cl y otra vinculada al SO_4

y Fe^{III} , así como corrosión de la calcita (Foto 2C), sobre todo en los primeros centímetros aguas arriba del material de la barrera. Paralelamente se llevaron a cabo experimentos en columna con el material de la barrera y agua sintética semejante al agua ácida aguas arriba de la barrera (Gibert et al., 2003). No se detectó la presencia de sulfuros ni cambios en las virutas de hierro en la barrera, aunque en las columnas se observó una incipiente precipitación de pirita y de Cu nativo. A partir de todas estas observaciones se puede concluir el modelo siguiente de funcionamiento de la barrera:

1. La neutralización de la acidez se produce por disolución eficaz de la calcita en los primeros centímetros de barrera. El agua saliente de la barrera está todavía subsaturada en calcita, probablemente debido a la existencia de canales de flujo preferente, como evidencian los valores de pH dentro de la barrera. Los valores de pH próximos a 6 permiten la precipitación del Al (y el poco Fe^{III} disuelto), por lo que resulta una práctica coincidencia entre la eliminación de Al y de acidez.

2. La eliminación prácticamente completa de Zn y Cu durante los primeros meses se atribuye a dos procesos simultáneos: la adsorción en materia orgánica y la precipitación de fases como hidrocalcita y tenorita, así como la co-precipitación con hidroxisulfatos de Al y Fe. De acuerdo con los experimentos de laboratorio, la adsorción en materia orgánica solamente sería eficaz durante los primeros meses, hasta la saturación de los lugares de adsorción de la superficie (Gibert et al., 2005). A más largo plazo, la eliminación parcial se atribuye solamente a la precipitación y co-precipitación.

3. La reducción bacteriana de sulfatos y precipitación de sulfuros no tiene lugar de forma generalizada y eficaz

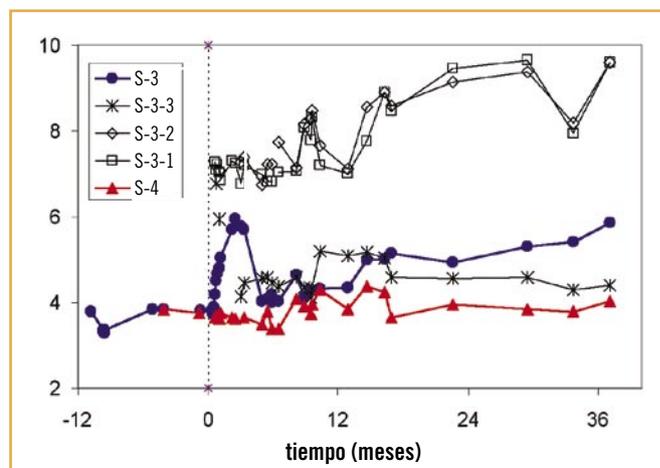


Figura 12. Evolución del pH aguas arriba (S-4), aguas abajo (S-3) y dentro de la barrera, partes profunda (S-3-1), intermedia (S-3-2) y somera (S-3-3). Los datos de pH anteriores a la construcción de la barrera proceden de piezómetros perforados en la misma zona.

Figure 12. pH evolution in groundwater upward (S-4), downward (S-3) and inside the reactive barrier (deep part: S-3-1; middle part: S-3-2, shallow part: S-3-3). pH data previous to the barrier building belong to boreholes drilled close by.

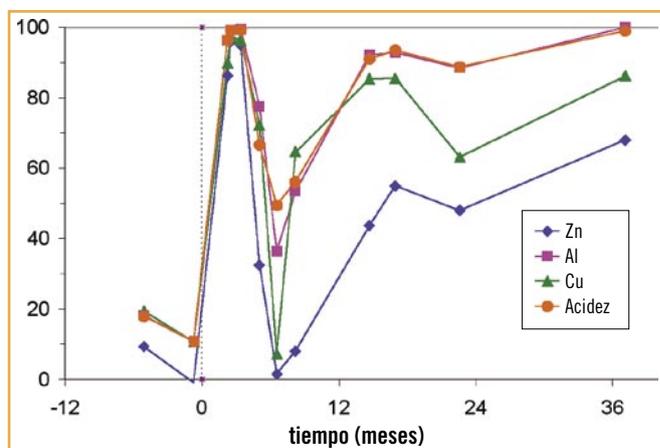


Figura 13. Evolución del porcentaje de eliminación de acidez y metales en la barrera reactiva.

Figure 13. Acidity and metal content elimination in the barrier in terms of percentage.

en la barrera. Los experimentos de laboratorio (Gibert et al., 2003) sugieren que es necesario un tiempo de residencia superior a diez días, notablemente más largo que el tiempo medio calculado para la barrera construida (1 a 2 días).

Conclusiones generales

Los trabajos de estudio e investigación hidrogeológicos e hidrogeoquímicos realizados entre 1998 y 2002 como consecuencia del vertido de Aznalcóllar proporcionaron el primer conocimiento existente sobre el origen, la estructura y el funcionamiento de los acuíferos de los ríos Agrio y Guadamar y de sus relaciones con los otros acuíferos adyacentes. Las conclusiones particulares de los estudios geológicos, hidrogeológicos y geoquímicos se pueden ver en este trabajo al final de los apartados de cada uno de esos estudios, por lo que aquí sólo se recogen las conclusiones más relevantes.

Desde el punto de vista de la contaminación de las aguas subterráneas por el vertido de 1998, el conocimiento obtenido indica que los aluviales drenan las formaciones adyacentes entre la balsa minera y las inmediaciones de la marisma, por tanto cualquier contaminante vertido al acuífero aluvial en ese trayecto permanece en el acuífero hasta descargar al propio río o hasta alcanzar las formaciones del acuífero Almonte-Marismas, en el extremo S.

Aproximadamente a la altura del Vado del Quema los depósitos aluviales del Guadamar se ponen en contacto con las formaciones aluviales más antiguas que forman parte del acuífero Almonte-Marismas. Como este último está muy explotado en esa zona, el gradiente hidráulico entre ambos acuíferos favorece la transferencia de agua y solutos del primero al segundo. La modelación realizada indica que un contaminante conservativo (no modificable) tardaría unos cuatro años en alcanzar los pozos agrícolas ubicados al NE de la marisma. Una parte del contaminante descargaría a través de los pozos y otra parte permanecería en los niveles de arenas y gravas confinados entre las formaciones de arcilla.

Durante el periodo de seguimiento no se detectó contaminación generalizada del acuífero aluvial

entre la intersección Agrio-Guadamar y el contacto Guadamar-marisma, a lo cual contribuyó sin duda la rápida y eficaz retirada de los lodos. La constatada existencia localizada de residuos de lodo en los suelos del aluvial permite prever posibles episodios difusos de contaminación con ocasión lluvias intensas y/o inundaciones por desembalses. No obstante, el funcionamiento hidráulico del acuífero aluvial entre la mina y la marisma, recibiendo aportes hídricos de tipo bicarbonatado cálcico desde las formaciones encajantes, prevé la neutralización y dilución de esos lixiviados aguas abajo en el aluvial o en el cauce. Este grupo de trabajo no ha podido confirmarlo por el cese del seguimiento en 2002.

Los pozos inundados debieron ser limpiados sucesivas veces a causa de episodios de acidificación recurrentes los cuales se atribuyeron, debido a su dispersión espacial, a la persistencia de las finas partículas de lodo en las paredes de las perforaciones e incluso en la propia rejilla y a los cambios de estado redox.

Durante el funcionamiento de la mina de Aznalcóllar la relación hidráulica río-acuífero en el entorno de la balsa accidentada estaba influenciada por el manejo de la presa del Agrio, oscilando la situación entre descarga del acuífero al cauce (funcionamiento o situación normal) y recarga del cauce al aluvial cuando había desembalses. La terraza aluvial sobre la que está la balsa minera tiene agua contaminada posiblemente por distintas causas, entre ellas el vertido de abril de 1998, pero también la infiltración de las pérdidas de la balsa. Este agua contaminada debía descargar al cauce, pero la dinámica de la relación río acuífero en esta zona posiblemente ayudó a la permanencia de agua contaminada en el terreno. Aquí el flujo de agua subterránea tiene dos componentes, la principal es hacia el centro del aluvial y la otra hacia el S. Como consecuencia, más

del 75% del agua subterránea contaminada pasa por una sección del aluvial (incluyendo el cauce) no muy ancha aguas abajo de la balsa, donde se construyó la barrera geoquímica reactiva.

El tratamiento de estas aguas contaminadas con la barrera geoquímica experimental durante 36 meses indicó que la disolución de la calcita aumentó el pH y causó la precipitación de hidróxidos de Al y Fe^{III}. Como consecuencia, la acidez, el Al y el Fe disueltos se eliminan eficazmente por disolución de calcita con un tiempo de contacto del agua con el relleno de 1 a 2 días, mientras que el Zn y el Cu se eliminan mediante adsorción en materia orgáni-

ca durante los primeros meses y por precipitación o co-precipitación con los hidróxidos de Al y Fe. La reducción bacteriana de SO₄ y la precipitación de sulfuros no fueron relevantes pues requieren un mayor tiempo de contacto del agua con la barrera. El funcionamiento de la barrera mostró que las barreras reactivas son un eficaz método de remediación de aguas subterráneas contaminadas y que su eficiencia depende tanto del diseño geoquímico como del hidráulico, que debe estar basado en un buen conocimiento de las características hidrogeológicas e hidrodinámicas del acuífero y en los tiempos de contacto del agua con los materiales reactivos, que se determinan en ensayos de laboratorio.

Recomendaciones de gestión

La existencia de varias fuentes potenciales de contaminación por metales en la zona (aguas ácidas en el aluvial del río Agrío en torno a la balsa accidentada, residuos de lodo en el suelo a lo largo del aluvial, flujos superficiales con residuos variados desde las poblaciones externas al aluvial) hace recomendable mantener una red de observación para la detección temprana de la contaminación de aguas tanto superficiales como subterráneas.

La inversión del gradiente hidráulico entre cauce y acuífero en la zona de la balsa durante los desembalses de la presa del Agrío y el papel jugado en la recarga de aguas ácidas al aluvial hacen recomendable un manejo del embalse que impida inundaciones y elevaciones súbitas del nivel del río.

AGRADECIMIENTOS

Los trabajos realizados no hubieran sido posibles sin la financiación oficial recibida y los proyectos ya mencionados (MIMAM, CICYT-FEDER, UE), pero tampoco sin la aportación altruista del CSIC, el IGME y la UPC durante las dos primeras semanas de trabajo, que fue el auténtico origen de los proyectos y trabajos posteriores. El trabajo de campo se pudo realizar gracias a la continua y entusiasta colaboración del personal de la oficina del IGME de Sevilla; el conjunto el trabajo se realizó gracias a la colaboración del personal de los servicios técnicos del CSIC-UPC en Barcelona y del IGME en Sevilla y Madrid.

B I B L I O G R A F Í A

Ayora, C.; Baretino, D.; Carrera, J.; Manzano, M. Y Mediavilla, C. 2001. Las aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar. Boletín Geológico y Minero, volumen especial. ISSN 0366-0176.

Carrera, J.; Alcolea, A.; Bolzicco, J.; Knudby, C.; Ayora, C. 2001. An experimental geochemical barrier at Aznalcóllar In: Thornton S & Oswald S (eds), Proc. 3rd Internat. Conf. Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, pp 407-409.

Gibert, O.; de Pablo, J.; Cortina, J.L.; Ayora C. 2003. Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. J. Chem. Tech. Biotechnol., 78: 489-496.

Gibert O, de Pablo J, Cortina JL, Ayora C. 2005. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. Applied Geochemistry, 20: 1648-1657 SEP 2005.

Manzano, M.; Ayora, C.; Domènech, C.; Garraón, A.; Navarrete, P.; Turrero, M. J. 1999. The Impact on the Aznalcóllar mine tailing spill on the groundwater. The Science of the Total Environment, 242: 189-209.

Manzano, M.; Soler, A.; Carrera, J. Custodio, E. 2004. Estudio isotópico del origen del sulfato del agua subterránea en la zona afectada por el vertido minero de Aznalcóllar (SO España). Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía, Volumen 1: Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente. L. Barbero y M.P. Mata (eds.), 71-88.

Salvany, J.M.; Carrera, J.; Mediavilla, C.; Jaén, M.; Vázquez-Suñé, E.; Castro, A.; Manzano, M. 2000. Geometría y edad de los depósitos aluviales de los ríos Agrío y Guadiamar entre Aznalcóllar y las marismas del Guadalquivir. Geotemas 1(4): 285-290.