

X. ESTUDIO HIDROQUÍMICO DE LA CORTA INUNDADA DE AZNALCÓLLAR. DATOS PREVIOS (2002-2004)

Durante los dos años previos a la firma del convenio en el marco del cual se desarrolla este proyecto, se han venido realizando diversas campañas en la corta de Aznalcóllar, gracias a la colaboración establecida entre el IGME y el organismo alemán de investigaciones medioambientales UFZ.

Esta colaboración ha permitido que desde diciembre de 2002 se tenga información sobre los parámetros físico-químicos del agua, con una periodicidad anual, en campañas realizadas a finales de 2002, 2003 y 2004. En cada una de estas campañas se levantaron perfiles verticales con sonda multiparamétrica, midiendo pH, Eh, conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), temperatura (T) y profundidad, y además se tomaron muestras de agua a diferentes profundidades para su posterior análisis químico. Estos datos se van a presentar a continuación ya que permiten conocer la evolución que ha sufrido el agua de la corta durante estos tres años.

Como información previa al proyecto también se dispone de los datos analíticos del agua que es bombeada desde la corta para su tratamiento en la planta depuradora. Estos datos son generados por EGMASA. La petición de los mismos la ha realizado la Delegación Provincial en Sevilla de la CICE, la cual entregó posteriormente la información al IGME. Este tipo de datos se tiene constancia que se vienen generando desde hace varios años. A pesar de ello actualmente sólo se dispone de los datos del año 2004.

X.1. PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LA COLUMNA DE AGUA (2002-2004, UFZ)

En cada una de las campañas realizadas por el UFZ se han realizado una serie de perfiles verticales de la columna de agua con una sonda Idronaut, obteniendo datos desde la superficie hasta el fondo. Las campañas se han realizado siempre en invierno, en los meses de noviembre y diciembre, desde el año 2002 hasta el 2004.

En la primera campaña, en diciembre de 2002, se realizaron tres perfiles verticales en diferentes posiciones de la corta (AZ-1, AZ-2 y AZ-8, Figura 10.1), los cuales pusieron de manifiesto la homogeneidad de las características químicas del lago en cualquier punto (Anexo I). Esta homogeneidad se ha venido poniendo de manifiesto en las campañas posteriores (Anexo I), por lo que para su estudio, con la finalidad de simplificar, se considera únicamente el perfil situado en el centro de la corta (AZ-1).

Los parámetros físico-químicos medidos *in situ*, aportan una información muy valiosa ya que dan una información precisa e instantánea de las características del agua en cada momento. A continuación se describe cada uno de los parámetros medidos, su variación con la profundidad, y su evolución en el tiempo.

La temperatura es un parámetro importante que nos va a permitir saber si el lago está térmicamente estratificado. Los valores de temperatura son muy homogéneos en toda la columna de agua en las tres campañas, por lo que se puede afirmar que el lago minero no presenta estratificación térmica (Figura 10.2). Esto es así en los meses de invierno,

pues como ya se ha adelantado en el capítulo VI, y se verá con más detalle en el capítulo XI, la estratificación térmica es muy acusada en los meses de verano.

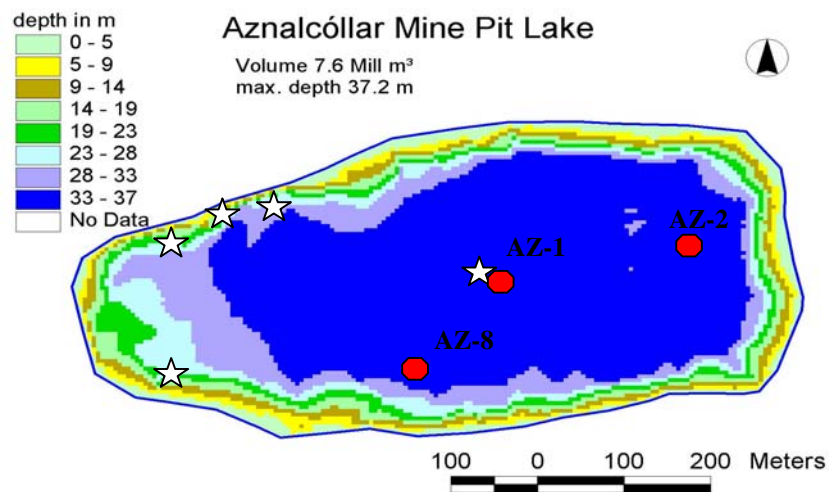


Figura 10.1. Batimetría de la corta (diciembre 2002), y posición de los perfiles verticales (AZ-1, AZ-2 y AZ-8) realizados en 2002, 2003 y 2004, por el UFZ.

Las variaciones de la temperatura con la profundidad no superan los 0,2 °C. Las temperaturas medias de las campañas realizadas en los meses de noviembre (2002 y 2004) son más altas (18,3 y 18,7 °C respectivamente) que la medida en el mes de diciembre de 2003 (16,5 °C). Este proceso de enfriamiento lleva asociado un fenómeno de mezcla de agua desde la superficie a profundidad.

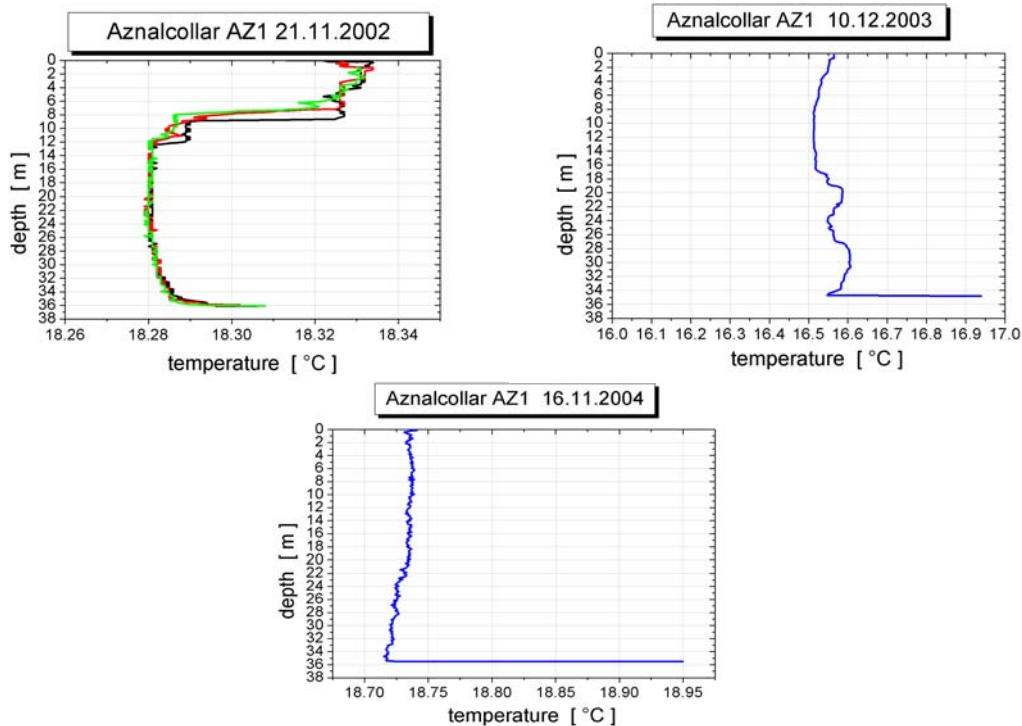


Figura 10.2. Variación de la temperatura con la profundidad (nov-2002, dic-2003 y nov-2004). Obsérvese la escala para comprender que prácticamente no varía la temperatura con la profundidad. El lago no presenta estratificación térmica.

La conductividad eléctrica (CE), expresada en mS/cm, es un excelente indicador de la concentración total de sólidos disueltos presentes en el agua, además este valor se correlaciona muy bien con la concentración de sulfato, como anión mayoritario en este tipo de aguas, y la abundancia de metales disueltos.

En el 2002 el valor medio de la conductividad eléctrica en la corta de Aznalcóllar fue de 5,2 mS/cm, incrementándose ligeramente en 2003 con un valor de 5,7 mS/cm, y dando un salto importante en el 2004 con valores de 7,4 mS/cm (Figura 10.3). Este incremento puede estar íntimamente ligado, al vertido de una escombrera de cenizas púrpuras que se llevó a cabo en la corta de durante el año 2004, lo que provocó un incremento de sólidos disueltos y con ello un incremento de la CE (ver su evolución en la Tabla 10.2).

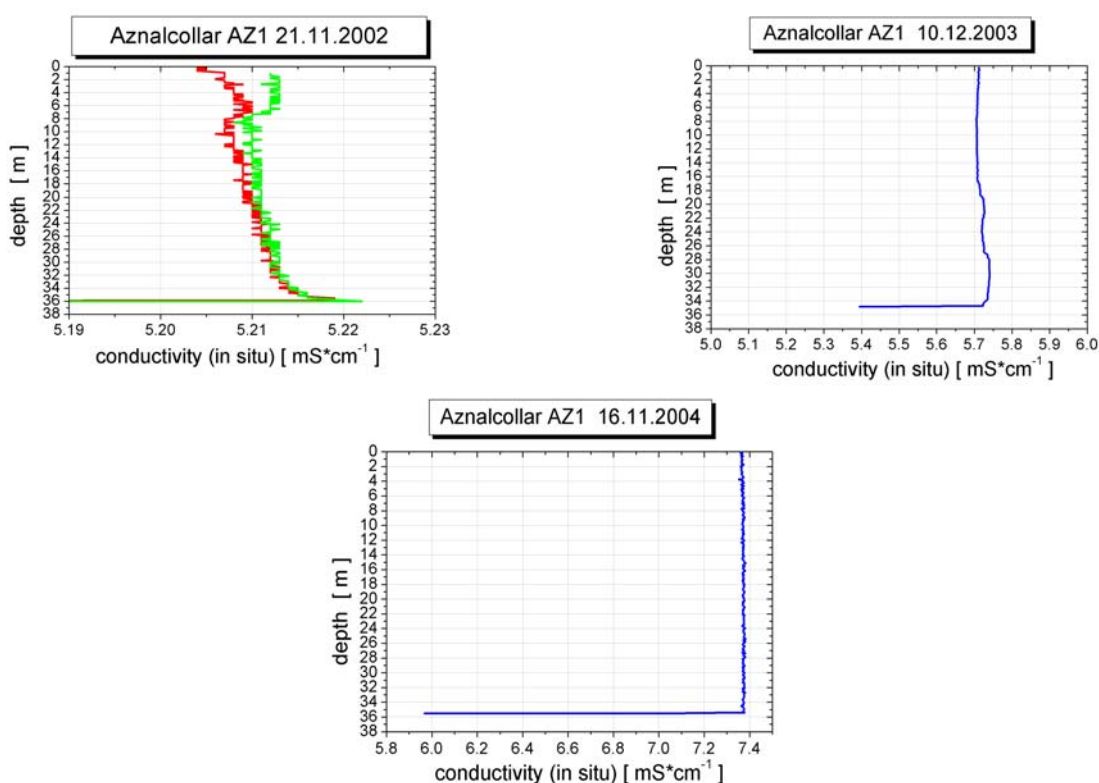


Figura 10.3. Variación de la conductividad eléctrica con la profundidad (nov-2002, dic-2003 y nov-2004). La CE no varía con la profundidad, luego el lago no presenta estratificación química.

En todas las campañas se han obtenido valores de la conductividad eléctrica que no variaban prácticamente con la profundidad, por lo que no hay ningún indicio para suponer una heterogeneidad química en la masa de agua durante los meses de invierno.

El pH es un parámetro fundamental ya que la solubilidad de muchos elementos, formen minerales propios o sean coprecipitados por adsorción, está directamente relacionada con este parámetro. El valor de pH obtenido en el año 2002 (pH 5,4) es realmente singular, difiere notablemente de los obtenidos en los años posteriores (pH 3,7 en 2003 y pH 3,8 en 2004), y del pH actual (pH 2,7 o 4,3, según profundidad). Cabe catalogar, por tanto, a ese valor de pH del año 2002 como algo excepcional. La razón puede

deberse al hecho de coincidir la campaña cuando se estaba procediendo al vertido a la corta de unos suelos contaminados con un alto contenido en carbonatos (~10%), cuya disolución puede incrementar el pH. Posteriormente a este vertido, durante el periodo 2003-2004, el agua de la corta se acidificó.

También para el pH se observa una homogeneidad en la columna de agua al no haber variaciones notables al variar la profundidad (Figura 10.4).

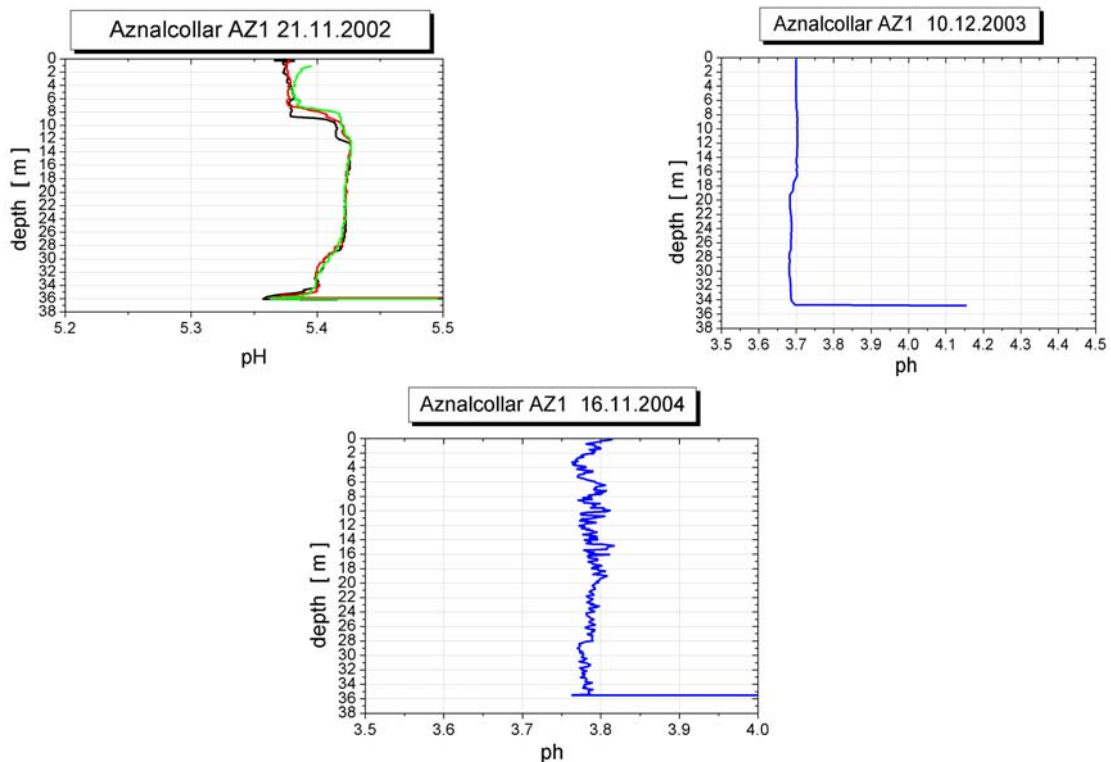
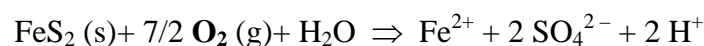


Figura 10.4. Perfil Vertical (AZ-1) durante el periodo 2002-2004. Representación de la variación del pH con la profundidad.

Generalmente un agua en contacto con la atmósfera tiende a estar saturada en oxígeno a menos que haya un proceso que lo consuma. La solubilidad del oxígeno en el agua depende de la temperatura, disminuyendo al incrementarse ésta. La concentración de oxígeno disuelto (OD) se expresa como mg/l o como porcentaje de saturación. En las aguas naturales es habitual que el oxígeno disuelto esté entre 8-10 mg/l. En el caso de las aguas de minas es muy corriente que la oxidación de la pirita y la oxidación bacteriana del Fe(II), consuman oxígeno disuelto de la solución por medio de las siguientes reacciones (Stumm y Morgan, 1981):



Analizando el oxígeno disuelto del perfil realizado en el año 2002 (Figura 10.5), se observa que los valores son bajos en superficie (<1 mg/l) y nulos (anóxicos) a partir de los 10 m de profundidad. Esto puede ser debido a que en ese momento se estaba vertiendo en la corta, los suelos almacenados de Entremuros, estos suelos contenían concentraciones de un 2% de materia orgánica, que al entrar en contacto con el agua se degrada, consumiendo oxígeno. Después de este periodo, en el año 2003 la corta se oxigenó parcialmente superándose los 4 mg/l. En el año 2004, se alcanzan valores más altos de oxígeno ~6 mg/l, los cuales indican una corta mucho más oxigenada.

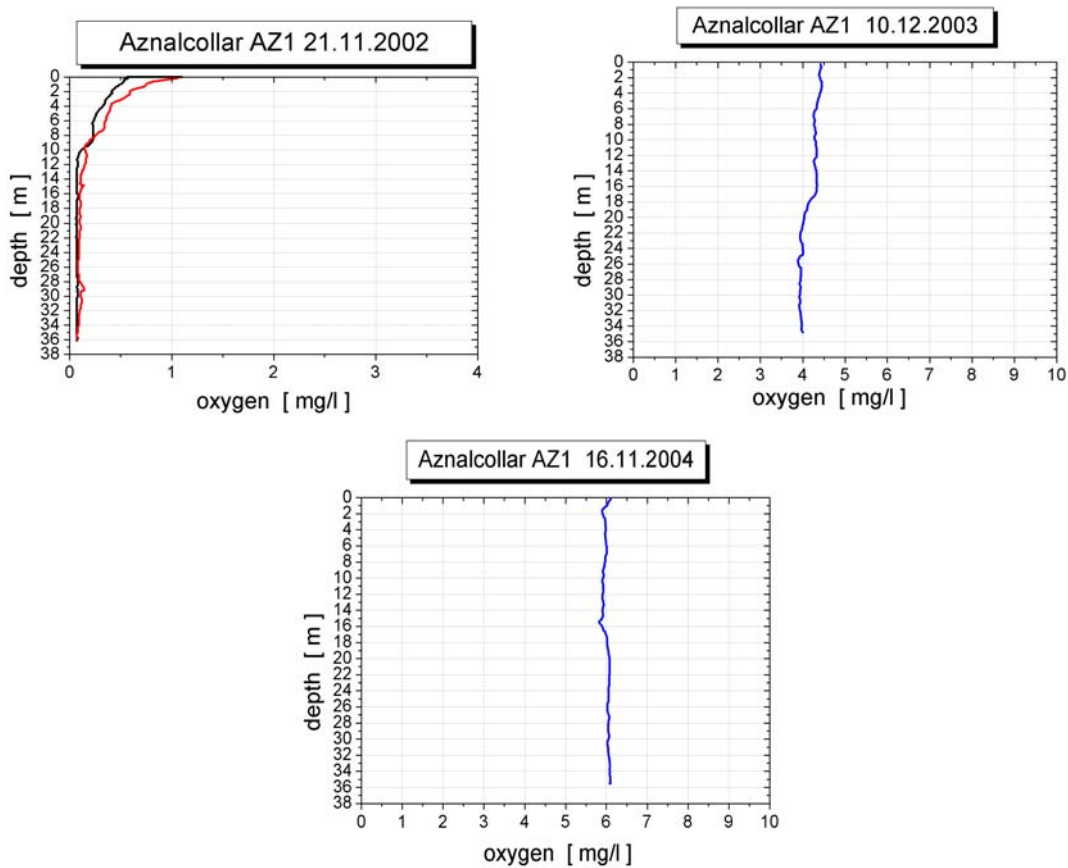


Figura 10.5. Perfil vertical (AZ-1) durante el periodo 2002-2004. Representación del oxígeno disuelto (mg/l) con la profundidad.

El potencial redox de las aguas naturales (Eh) suele estar comprendido entre 200 y 300 mV, mientras que las aguas ácidas de mina con pH~3 presentan valores comprendidos entre 400 y 800 mV. Este valor viene determinado principalmente por el par redox Fe(II)/Fe(III), estando en función del ratio de sus concentraciones. En la figura 10.6 se ha representado la relación del Eh con el ratio Fe^{2+}/Fe_t medidos en drenajes ácidos de mina de la cuenca del Odiel. En la figura se observa como la serie de puntos se puede ajustar a una sigmoide. De esa gráfica se puede deducir que drenajes ácidos con Eh superiores a 640 mV serán fundamentalmente férricos, y por debajo de ese valor serán ferrosos.

Los valores de Eh medidos con la sonda multiparámetrica presentaron problemas de estabilización, observándose una deriva del valor según desciende la sonda en el seno

del agua. En ningún caso se ha observado un cambio brusco del Eh a alguna profundidad. De nuevo en el año 2002 se encuentran los valores más singulares. En este año el valor medio de Eh medido en la corta fue ~370 mV, claramente inferior al obtenido en 2003 (700 mV) y 2004 (670 mV). Son sin duda las condiciones especiales que presentaba la corta relacionadas con el vertido de los suelos contaminados con elevadas concentraciones en carbonatos y materia orgánica las que explicarían la singularidad del valor del Eh en diciembre de 2002. En general la presencia de materia orgánica degradándose consume oxígeno y su ausencia provoca un descenso del Eh.

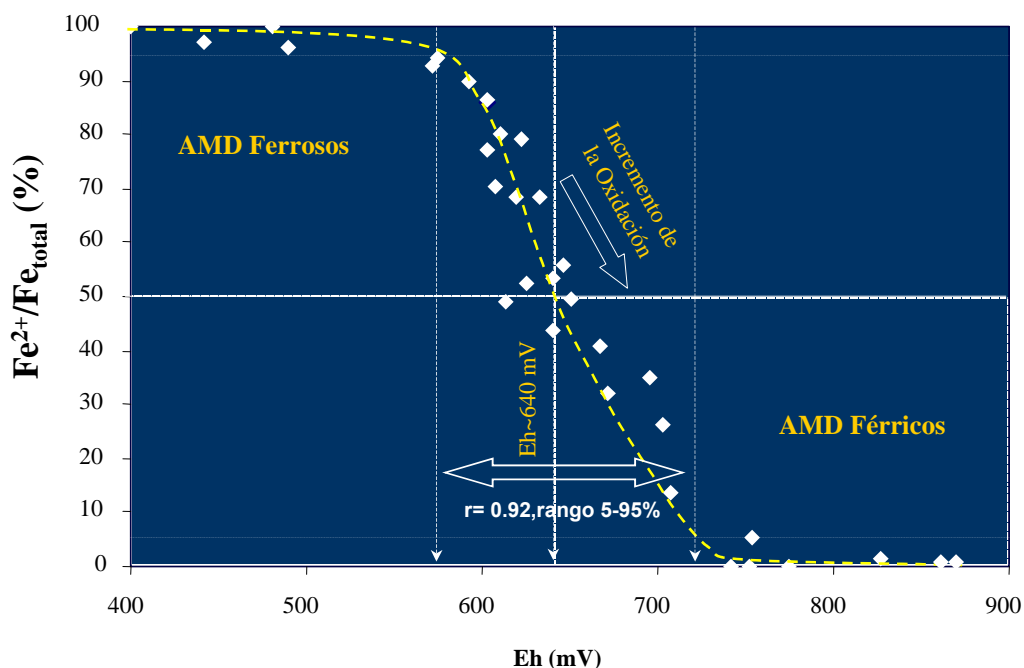


Figura 10.6. Diagrama donde se muestra la correlación que existe entre el ratio Fe^{2+}/Fe_t y el potencial redox (Eh) en aguas de mina analizadas en la cuenca del Odiel (Huelva).

X.2. HIDROQUÍMICA DE LA COLUMNA DE AGUA DE CORTA AZNALCÓLLAR (2002-2005, UFZ)

En las mismas campañas ya mencionadas, y adicionalmente en abril de 2005, se han realizado una serie de muestreos a diferentes profundidades de la columna de agua desde la posición AZ-1 (Figura 10.1). En cada uno de ellos, en los aproximadamente 35 m de profundidad, se tomaron entre 6 y 10 muestras de agua.

Los análisis se efectuaron en los laboratorios del UFZ (Tabla 10.1). Los elementos analizados se pueden agrupar del modo siguiente: i) Parámetros relacionados con la actividad biológica: carbono orgánico disuelto (DOC), carbono orgánico total (TOC), fósforo reactivo soluble (SRP), amonio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), fósforo total (TP) y silicio (Si). ii) Aniones mayoritarios: SO_4 y Cl. iii) Cationes mayoritarios: Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Zn y Cu. iv) Elementos traza; As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Mo, Se, Sb, Ba, Sr y U.

Año	Prof. m	aniones mayoritarios							cationes mayoritarios								elementos traza															
		DOC	TOC	NH ₄	NO ₃	SRP	TP	Si	SO ₄	Cl	Na	K	Mg	Ca	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Mo	Se	Sb	Ba	Sr	U	
		mg/l							mg/l								µg/l															
2002	0							4.900	109	86	33	700	620	1,6	140	140	320	0,05	4,7	649	1.483	4,3	1.375	8								<0.50
2002	1							4.820	110	84	33	680	600	2,2	135	135	320	0,04	4,6	656	1.483	3,3	1.342	6,6								<0.50
2002	2							4.880	107	85	33	690	610	2,1	135	140	320	0,04	4,6	674	1.493	3,9	1.382	7,1								<0.50
2002	4							4.800	106	86	34	700	620	2,0	135	140	320	0,04	4,7	678	1.449	2,2	1.342	7,1								
2002	10							4.920	109	86	34	700	620	1,6	140	140	320	0,04	5,6	656	1.402	1,9	1.299	7,3								<0.50
2002	20							4.890	109	84	33	680	600	1,9	130	135	310	0,04	4,8	669	1.421	1,4	1.311	5,9								<0.50
2002	30							4.700	110	84	33	680	600	2,5	135	135	310	0,09	5,2	666	1.418	1,4	1.295	6,5								<0.50
2002	36							4.920	108	86	34	700	620	3,3	135	140	320	0,13	5,2	668	1.420	1,4	1.297	8								<0.50
2003	0	1,2		0,20	<0,05			5.646	65,9	74	26	784	496	52,3	3,8	164	435	8,3	3,5	1.020	2.020	3,7	1.990	1260	7,3	38,6	1,2	<10	900	18,4		
2003	5	2,5		0,20	<0,05			5.492	66,9	73	26	777	490	51,5	3,8	161	434	8,0	3,7	1.010	2.030	2,9	1.930	1230	7,2	30,8	1,1	<10	888	18,3		
2003	10	1,3		0,21	<0,05			5.593	85,3	75	26	790	499	52,4	4,0	164	442	8,0	3,6	1.030	2.030	3,1	1.920	1250	6,8	29,4	1,0	<10	903	18,6		
2003	15	1,2		0,19	<0,05			5.675	75,4	76	27	803	508	53,8	4,4	168	450	8,0	3,8	1.040	2.040	2,9	1.910	1250	7,0	27,3	1,0	<10	906	18,4		
2003	20	2,0		0,20	<0,05			5.640	68,3	76	27	807	509	55,1	5,0	169	447	8,0	15,1	1.040	2.060	3,1	1.870	1110	7,2	24,6	1,8	<10	903	19,2		
2003	25	1,3		0,19	<0,05			5.710	77,7	75	26	798	504	54,9	6,1	167	442	8,1	12,1	1.050	2.010	3,0	1.900	1060	6,7	20,4	1,3	<10	911	18,8		
2003	30	1,6		0,19	<0,05			5.720	77,7	74	26	791	498	55,3	6,2	165	438	8,1	16,4	1.040	2.020	3,0	1.870	1140	6,8	20,7	1,6	<10	902	19,1		
2003	36	1,3		0,19	<0,05			5.711	75,1	76	27	805	507	56,9	10,7	169	448	7,9	40,6	1.050	2.050	3,8	1.860	1130	7,0	19,9	1,4	<10	909	18,6		
2004	0	1,1	1,0	0,31	0,13	0,015	0,015	13,1	8.168	84,1	62	16	942	491	126	2,1	165	744	37,0	34,0	2.100	4.800	2,7	2.800	580	5,3	9,4	0,9	27,0	1.500	35,0	
2004	2,5	1,0	0,9	0,31	0,12	0,014	0,016	13,1	8.074	84,9	64	16	972	506	130	2,0	170	769	39,0	32,0	2.200	4.900	1,5	2.800	590	4,9	9,4	0,8	27,0	1.500	35,0	
2004	5	1,1	1,1	0,31	0,12	0,015	0,019	13,2	8.119	94,7	63	16	951	496	126	1,9	167	752	38,0	31,0	2.100	5.000	1,2	2.800	570	3,9	8,5	0,9	27,0	1.500	34,0	
2004	10	1,1	1,1	0,31	0,14	0,015	0,017	13,0	8.212	90,6	59	15	917	478	124	1,9	160	725	39,0	33,0	2.200	5.000	2,3	2.900	580	5,4	7,6	0,8	27,0	1.500	34,0	
2004	15	0,7	0,9	0,31	0,12	0,014	0,018	13,1	8.197	87,4	75	19	1.137	591	157	2,6	201	899	39,0	39,0	2.200	5.000	2,0	2.900	570	4,5	7,1	0,8	26,0	1.600	34,0	
2004	20	1,0	0,9	0,32	0,12	0,012	0,016	13,2	8.154	98,0	65	16	985	512	132	2,1	173	777	39,0	38,0	2.200	5.100	2,0	2.900	570	5,7	9,8	0,8	27,0	1.500	34,0	
2004	25	1,0	1,1	0,31	0,12	0,016	0,017	13,0	8.222	88,8	60	15	921	480	124	2,0	161	726	40,0	32,0	2.200	5.000	2,7	2.900	590	4,3	8,0	0,8	28,0	1.600	33,0	
2004	30	1,0	0,8	0,31	0,13	0,014	0,018	12,8	8.197	86,5	72	18	1.085	564	146	2,8	192	858	39,0	29,0	2.100	5.000	2,0	2.900	570	5,3	8,2	0,8	26,0	1.500	33,0	
2004	35	1,1	1,1	0,32	0,13	0,015	0,017	13,0	8.286	89,2	62	16	938	489	127	2,0	164	742	39,0	36,0	2.200	5.100	2,1	2.900	570	4,0	9,9	0,7	25,0	1.600	32,0	
2004	35_R	1,1	1,1	0,31	0,12	0,014	0,016	13,1	8.150	87,9	51	13	806	419	108	1,6	141	639	39,5	37,0	2.170	5.020	2,2	2.910	573	3,7	10,6	0,7	26,8	1.570	32,9	
2005	0	<0,5	<0,5			0,011	0,015	21,0	7.972	63,2	71	17	1.117	524	108	2,2	183	846	31,8	36,6	1.890	4.970	2,1	2.730	639	7,9	10,6	0,3	1.620	34,8		
2005	2	0,8	0,6			0,013	0,019	20,8	8.044	62,8	81	21	1.307	614	126	1,5	216	998	31,9	23,1	1.910	5.000	1,4	2.760	630	6,7	6,6	0,2	1.600	33,7		
2005	10	0,9	0,5			0,014	0,018	18,0	7.794	60,0	95	25	1.544	730	116	0,3	193	834	34,9	27,3	2.010	5.010	2,0	2.790	564	6,8	4,1	0,3	1.540	34,8		
2005	25	0,6	0,6			0,013	0,019	17,6	7.832	60,0	78	20	1.282	612	126	0,2	218	1.009	35,1	37,3	2.020	4.970	1,6	2.750	566	7,1	11,4	0,9	1.550	35,6		
2005	34.5	0,8	0,6			0,015	0,035	18,0	8.024	59,2	73	19	1.191	561	117	0,3	199	931	34,7	24,8	2.000	4.940	1,6	2.720	561	7,2	9,0	<0,2	1.530	33,7		
2005	35.4	0,8	0,6			0,022	0,017	18,0	8.222	60,8	78	20	1.283	610	129	0,8	217	999	35,2	28,0	2.050	5.050	1,6	2.780	563	7,5	7,5	0,4	1.570	35,1		

Tabla 10.1. Resultado de la analítica de la columna de agua de la corta de Aznalcóllar durante el periodo 2002-2005. El muestreo se realizó en la misma posición del perfil vertical AZ-1.

X.2.1. Parámetros biológicos: nutrientes (fósforo, nitrógeno y sílice)

Normalmente los lagos ácidos generados en las cortas son comparables con lagos naturales oligotróficos debido a su baja concentración en nutrientes, por lo que es normal que la productividad primaria sea baja, así como la actividad biológica.

Los nutrientes que limitan de manera más importante la producción primaria, y por tanto la actividad biológica son: el fósforo reactivo soluble (SRP) y el fósforo total (TP), amonio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), y el silicio (Si). En la corta de Aznalcóllar las concentraciones de estos elementos, exceptuando la sílice, son bajas en general (Figura 10.7).

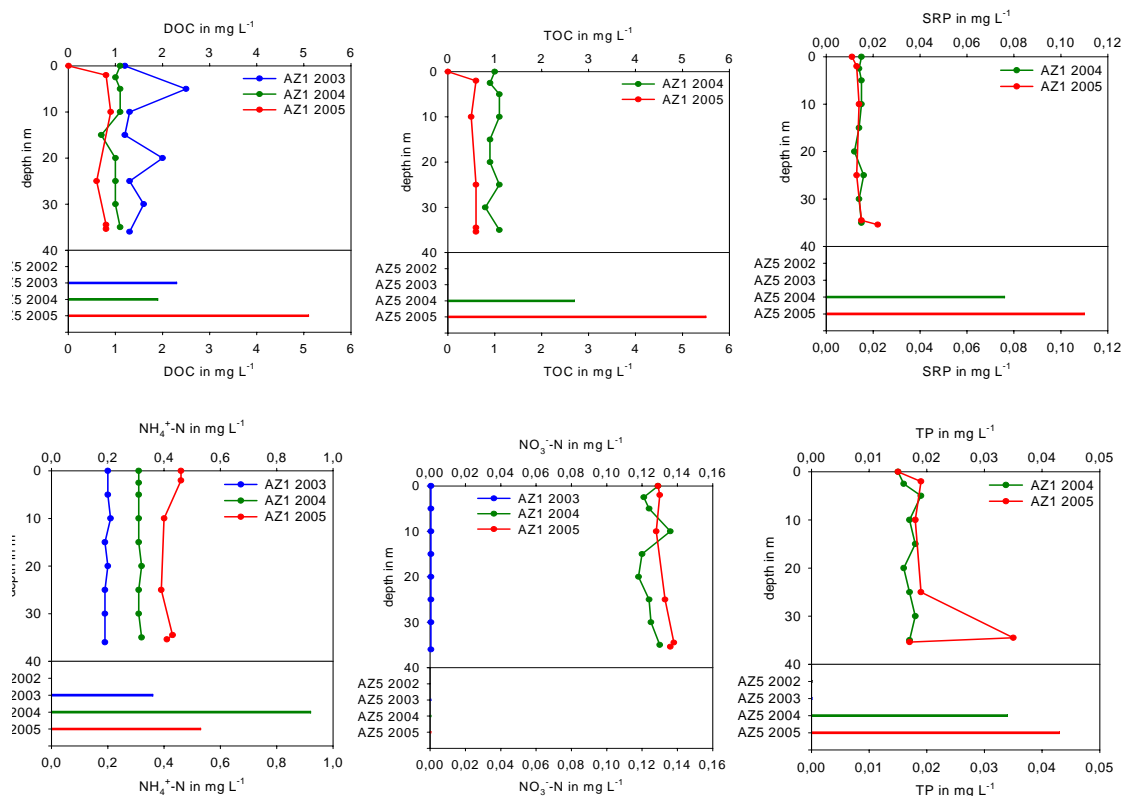


Figura 10.7. Representación de los parámetros biológicos; carbono orgánico disuelto (DOC), carbono orgánico total (TOC), fósforo reactivo soluble (SRP), amonio (NH_4^+), nitratos (NO_3^-) y fósforo total (TP).

El SRP y el TP están considerados como los principales factores limitantes para la producción primaria en lagos naturales. El SRP y el TP son necesarios para la síntesis de la biomasa algal (Nixdorf *et al.*, 1998). En general estos valores son bajos en lagos ácidos. Así ocurre en la corta Aznalcóllar donde el valor medio de TP es $\sim 0,02$ mg/l y el de SRP $\sim 0,015$ mg/l (Figura 10.7). Estas concentraciones tan bajas limitan la productividad primaria.

Las concentraciones medias de NH_4 ($\sim 0,25$ mg/l) y NO_3 ($\sim 0,10$ mg/l) también son muy bajas y condicionan la productividad primaria. Las concentraciones de amonio suelen ser más altas que la de nitratos en los lagos ácidos, debido a que están inhibidos los procesos de nitrificación (Nixdorf *et al.*, 1998). La concentración de la sílice en el agua está en el

rango 13-21 mg/l, estos valores son lo suficiente altos como para poder desarrollarse diatomeas en el medio acuoso (Nixdorf *et al.*, 1998). La sílice es determinante para el desarrollo de las diatomeas que fijan este elemento en sus frústulas, siendo un valor limitante para ellas.

La presencia de carbono inorgánico disuelto es una condición necesaria para mantener cierto nivel de producción autotrófica. Sin embargo la concentración de carbono inorgánico disuelto en el epilimnion de los lagos ácidos es muy baja. Por este motivo se asume que hay una limitación de la producción primaria en estos lagos. Ante la escasez de carbono inorgánico disuelto el carbono necesario para la actividad biológica se puede llegar a tomar del carbono orgánico disuelto, pero este también es escaso en la corta (rango <0,5-2,5 mg/l).

Por otro lado muy pocos organismos están adaptados a vivir en pH extremos. A pH ácidos se dificulta la fotosíntesis (disponibilidad de CO_2 , HCO_3^- o CO_3^{2-}) y además se ponen en solución elementos tóxicos para los organismos. La abundancia y diversidad del fitoplacton están relacionadas con el pH. Según descende el pH se va reduciendo la biomasa del fitoplacton y según se alcanzan ciertos valores de pH lleva asociado la desaparición de determinadas especies, afectando de este modo a su biodiversidad. Steinberg *et al.* (1998) han puesto de manifiesto la influencia del pH en la abundancia de fitoplacton comparando dos lagos mineros de diferente pH (2,7 vs. 8,3). Hay una diferencia de cuatro ordenes de magnitud en el número de células por mililitro, estando por debajo de 1.000 células/ml el lago más ácido. Se pone también en evidencia una disminución del fitoplacton a los pocos metros de profundidad.

Por todo esto se supone que la producción primaria en la corta de Aznalcóllar va a ser limitada, pudiendo colonizar este medio solo algunos tipos de algas, bacterias y hongos. En el periodo estival de 2005, se observó la existencia de un tipo de alga en la corta, la cual se muestreó y se llevó a laboratorio, se sabe que es un alga verde filamentosa que presenta cloroplastos en su estructura, por lo que se deduce que necesita habitar en zonas luminosas para poder realizar la fotosíntesis. Tras el vertido de la escombrera de pirita, las condiciones físico-químicas del agua de la corta cambiaron mucho (pH más ácido, más sólidos disueltos y anóxica) y desde entonces se dejaron de observar algas en esta, probablemente porque las nuevas condiciones del agua no son propicias para ellas.

X.2.2. Composición química del agua de la corta (2002-2004)

Una característica común en los lagos mineros es el alto contenido de sólidos disueltos, además sí el lago se forma por la explotación de sulfuros con elevada presencia de pirita, como es el caso de la corta Aznalcóllar, el lago minero suele ser ácido presentando altas concentraciones de sulfatos y metales tóxicos (Bachmann *et al.*, 2001; Levy *et al.*, 1997).

Estas características se vienen identificando en la corta Aznalcóllar desde la primera campaña en diciembre de 2002. Los sólidos disueltos ya eran abundantes como se deduce del valor de la conductividad eléctrica de 5,2 mS/cm. En los años posteriores ha sufrido un incremento, relacionado con los vertidos efectuados a la corta y con la entrada continua de los lodos provenientes de la planta depuradora de agua, alcanzándose en el 2004 el valor de 7,4 mS/cm. El incremento de los sólidos disueltos contenidos en la corta también se ve

favorecido por las dos entradas de agua ácida a la corta: 1) la proveniente de la escombrera noroeste, la cual entra de modo natural por el antiguo cauce del río Agrio, con una conductividad media de 14 mS/cm (Tabla 9.2, Capítulo IX), y 2) la que se bombea a la corta desde la balsa donde se recogen todas las aguas ácidas que se generan en el entorno minero y que se hacen llegar a la misma bien por canales circulando por gravedad o bien por bombeo, con un valor medio de conductividad de 8,2 mS/cm (Tabla 9.2, Capítulo IX).

El valor de pH de ~3,7 para los años 2003 y 2004 pone de manifiesto que el sistema está tamponado por el proceso de hidrólisis del Fe(III) disuelto. Como ya se ha comentado hay que considerar como una excepción el valor de pH de 5,4 registrado en el año 2002, el cual cabe pensar que tenga que ver con el vertido a la corta del suelo contaminado (por metales) con abundante carbonato recogido, después del accidente de la balsa, en la zona de la marisma del Guadiamar (en la canalización de Entremuros).

Este vertido provoca unas condiciones muy especiales en el agua de la corta (Tabla 10.1). Además del incremento de pH se genera una anóxia en prácticamente toda la columna de agua. La máxima concentración de oxígeno disuelto se encontraba en superficie (1 mg/l), siendo prácticamente nula desde los 10 m de profundidad hasta el fondo. Este ambiente reductor dificulta enormemente la oxidación del Fe(II) que le entra continuamente a la corta por medio del drenaje de la escombrera noroeste (Tabla 9.2) y por medio del agua que se bombea desde la balsa de escorrentía (Tabla 9.2). Si este Fe(II) no se oxida aumenta paulatinamente su concentración ya que la hidrólisis, y de este modo su precipitación, no tiene lugar hasta un valor de pH notablemente más elevado (pH~7) que el que tiene en esos momentos la corta (pH 5,4). Estas condiciones tan especiales provocan que se den las mayores concentraciones de hierro en la corta (135 mg/l) en este periodo, y dado el pH que tiene el agua, se deduce que éste debe de estar como Fe(II) ya que se ha superado con mucho el pH de hidrólisis del Fe(III) (pH~3), y por tanto, si este fuera el estado de oxidación, debería estar totalmente precipitado.

En estas condiciones queda desactivado el sistema tampón del pH debido al hierro. No hay hidrólisis del Fe(III), no hay disminución de las concentraciones del hierro, y no hay efecto tampón a pH~3. De este modo el pH sube paulatinamente hasta alcanzar el pH de hidrólisis del aluminio (pH~5), el siguiente sistema tampón. El funcionamiento del sistema tampón del aluminio a finales de 2002 es la causa de su baja concentración (~2 mg/l) en comparación con situaciones posteriores (50 mg/l en 2003, y >100 mg/l en 2004 y 2005).

En ese momento el agua de la corta presentaba un valor medio en la concentración de sulfatos de 4.850 mg/l (Figura 10.8). Las concentraciones de Ca (~610 mg/l), Na (~85 mg/l) y K (~33 mg/l), son de las más altas encontradas en la corta (Figura 10.8) en este periodo. Para el Ca la razón puede estar en la disolución del carbonato contenido en el suelo vertido.

El agua de la corta presenta en el año 2002 los valores más bajos para los elementos Cu (~0,05 mg/l), Pb (~7 µg/l), As (~5 µg/l) y U (<0,50 µg/l), (Figura 10.9). No se tienen datos ni del pH ni de la calidad del agua de la corta antes de este vertido, pero probablemente la solubilidad de estos metales se haya visto afectada al incrementarse el pH.

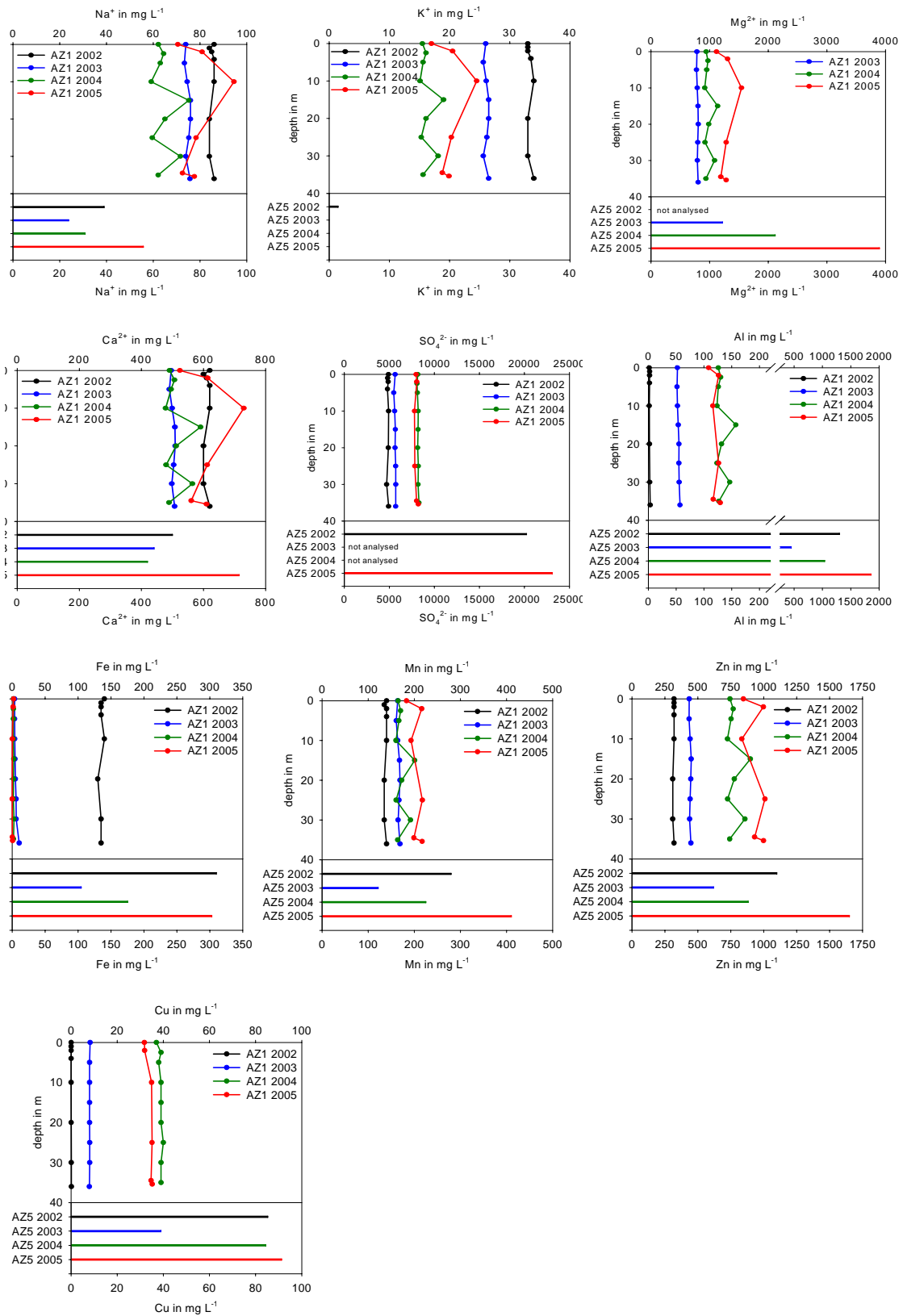


Figura 10.8. Evolución de la hidroquímica de la columna de agua de la corta de Aznalcóllar en el periodo 2002-2005. Están representadas las concentraciones en mg/l de los elementos mayoritarios (SO_4 , Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Zn y Cu).

Desde noviembre de 2003 hasta agosto de 2004 se llevó a cabo el vertido de una escombrera de cenizas púrpuras procedentes de la tostación de la pirita. El muestreo de agua de 2003 se realizó en diciembre, cuando ya había comenzado este vertido. En la figura 10.8 se puede observar como el SO_4 se incrementa ligeramente respecto al año anterior con un valor medio de 5.600 mg/l, debido probablemente a dicho vertido.

Desde el año 2002 al 2003 el lago se oxigenó parcialmente (OD ~4 mg/l) favoreciendo la oxidación del Fe(II) disuelto del año 2002. Una vez oxidado a Fe(III), y dado el pH elevado, este se hidrolizó formando precipitados de Fe a la vez que acidificaba el medio al liberar este proceso hidrogeniones. Esta es la causa de que la concentración de Fe total disuelto en 2003 se haya reducido, encontrándose en el rango 3,81-10,7 mg/l, y de que el pH haya bajado hasta un valor de 3,7.

Esta acidificación del agua de la corta hace que la concentración de Al aumente (~55 mg/l; Figura 10.8), ya que a este pH no se hidroliza y se conserva en el medio. También se observa que hay un incremento en la concentración de Zn (~440 mg/l), Cu (~8 mg/l), Cd (~1,04 mg/l) Ni (~1,92 mg/l) y Co (~2,03 mg/l) (Figuras 10.8 y 10.9). De los metales traza cabe destacar el incremento tan importante que sufre el Pb con valores medios de 1.200 $\mu\text{g/l}$. En años posteriores la concentración de Pb se reduce a la mitad, por lo que cabe suponer que la concentración tan elevada en 2003 está relacionado con el vertido de las cenizas púrpuras.

En noviembre de 2004 se realiza el siguiente muestreo de aguas, tres meses después de haber finalizado el vertido de las cenizas púrpuras. En este muestreo lo primero que se puede observar es el fuerte incremento en general, de todos los elementos disueltos (Tabla 10.1). La concentración de sulfato se incrementa en más de 2.500 mg/l teniendo una concentración media de 8.200 mg/l (Figura 10.8). La concentración de Fe se mantiene constante respecto al año anterior, al igual que el pH (3,8). Los elementos mayoritarios presentan valores altos. Se aprecia un importante incremento de las concentraciones de Mg (1.137 mg/l), Al (157 mg/l), Zn (899 mg/l) y Cu (40 mg/l) (Figura 10.8). Este incremento también se observa en los elementos traza como Cd (2.200 $\mu\text{g/l}$), Co (5.100 $\mu\text{g/l}$), Ni (2.900 $\mu\text{g/l}$), Sr (1.600 $\mu\text{g/l}$) y U (35 $\mu\text{g/l}$) (Figura 10.9).

Como se ha podido observar, después de analizar los resultados obtenidos desde 2002 hasta 2004, la química del agua de la corta ha sufrido en ocasiones importantes cambios. Esta evolución ha estado muy condicionada por los diferentes vertidos. El volumen del material vertido entre diciembre de 2002 y mayo de 2005, en base a los datos arrojados por sendas batimetrías, alcanza la cifra de 2,25 millones de m^3 . La naturaleza de los vertidos ha sido variable, un primer vertido de un suelo contaminado (por metales) con un alto contenido de carbonatos (~10%) y materia orgánica (~2%) provocó un incremento del pH a la vez que consumía todo el oxígeno disuelto en el agua generando un ambiente anóxico. Un segundo vertido de unas cenizas procedentes de la tostación de la pirita, que precisamente se vierten en la corta por el carácter altamente tóxico de sus lixiviados, provoca un notable incremento de los sólidos disueltos, especialmente de los metales.

Sobre impuesto a estos cambios relacionados con eventos de vertidos, se ha tenido la tendencia progresiva a variar el quimismo de la corta debido principalmente a dos causas: 1) la entrada continuada de los fangos de la planta depuradora de agua que al introducirse

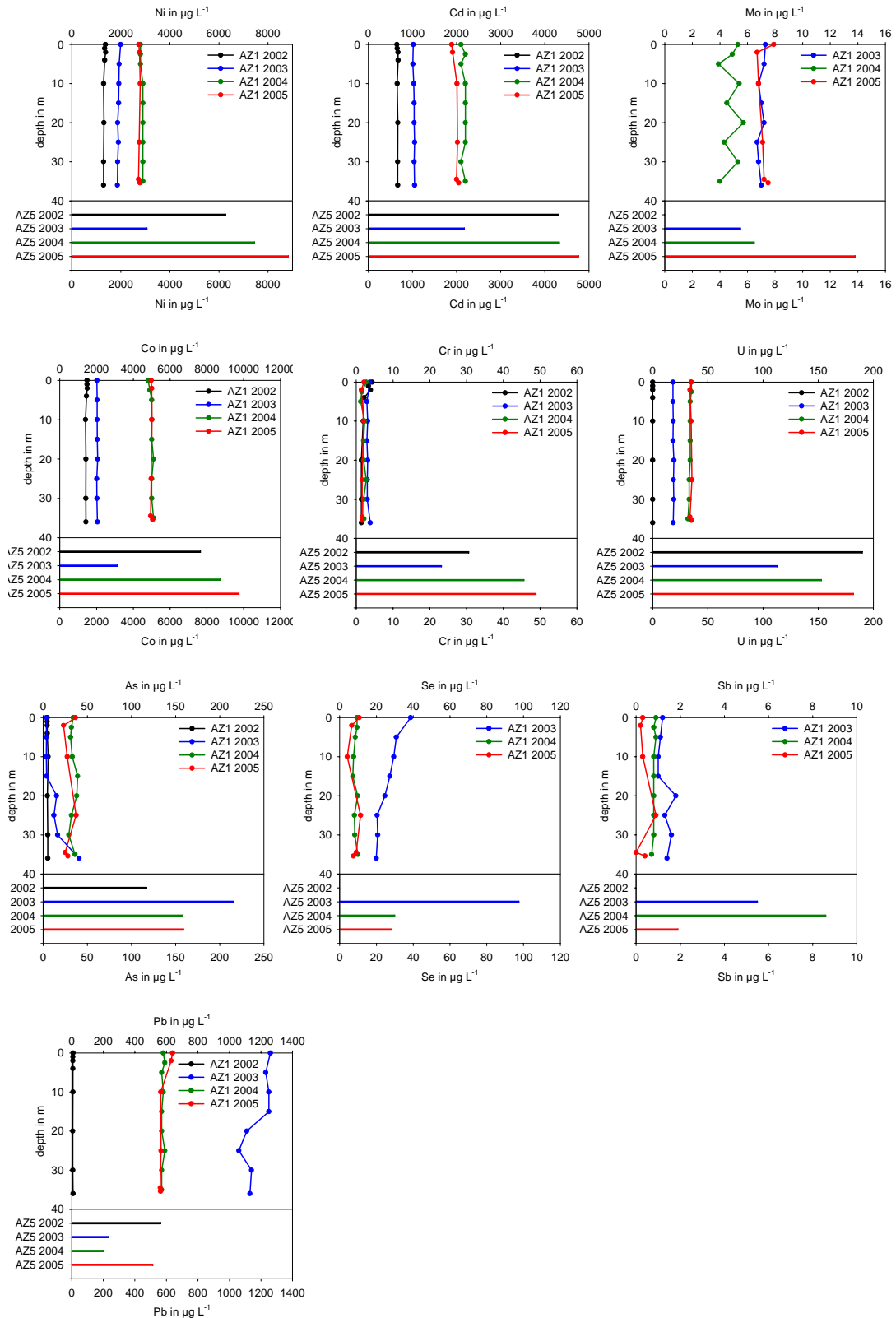


Figura 10.9. Evolución de la hidroquímica de la columna de agua de la corta de Aznalcóllar en el periodo 2002-2005. Están representadas las concentraciones en $\mu\text{g/l}$ de los elementos traza (Ni, Cd, Mo, Co, Cr, U, As, Se, Sb y Pb).

en agua de un pH marcadamente ácido tienden a disolverse y 2) la continua entrada de aguas ácidas drenadas de la escombrera noroeste con una conductividad notablemente más alta que la corta.

La columna de agua ha sido químicamente homogénea en los años 2002 y 2003 (Figura 10.8). En 2004 algunos elementos presentan cierta variabilidad con la profundidad (Na, K, Mg, Ca, Al, Mn y Zn), pero sin llegar a definir capas de aguas con diferente quimismo.

X.3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL AGUA SUPERFICIAL DE LA CORTA DE AZNALCÓLLAR (2004, DATOS EGMASA)

Una de las actividades que lleva a cabo EGMASA, como gestión de las aguas de la mina, es el bombeo del agua de la corta a la planta depuradora para su tratamiento y posterior vertido al río Agrio. Para conocer las características del agua que entra a la planta depuradora se viene realizando por parte de EGMASA una analítica entre una y tres veces por mes.

Actualmente el IGME solo dispone de los datos del año 2004 (Tabla 10.2), habiéndose solicitado los resultados de años anteriores. Estos datos son de interés pues permiten conocer la evolución del agua de la corta. Del año 2004 no se tienen datos del mes de junio, y del periodo septiembre-diciembre, debido a que en estos meses no hubo bombeo de agua (Tabla 9.1). En los meses de invierno esta analítica es representativa de toda la columna de agua, al no haber estratificación, pero en verano solo será representativa de la parte más superficial (epilimnion) pues se extrae el agua desde ~1 m de profundidad.

Fecha	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (mg/l)	SDT (mg/l)	DQO	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	As (mg/l)	Ni (mg/l)	Hg (mg/l)	Cr (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
05/01/2004	3,1	6.750	10,7	4.240	< 15	2,86	187,5	13,7	439	0,99	1,1					
15/01/2004	4,0	6.820	9,9	4.330		0,90	175,5	15,1	421	0,54	1,2					
25/01/2004	4,3	6.680		4.190		0,58	200,0	15,4	653	0,65	1,3					
05/02/2004	4,4	6.730	10,6	4.360	< 15	0,46	226,0	18,2	617	0,47	1,3					
15/02/2004	4,4	7.090		4.420		0,47	203,0	19,0	583	0,06	1,3					
23/02/2004	4,4	6.940	10,0	4.400		0,81	213,0	22,6	567	0,15	1,5					
05/03/2004	4,1	7.270	10,3	4.630	< 15	1,15	176,5	27,4	655	0,16	1,5					
15/03/2004	4,3	7.080	10,1	4.600	< 15	0,65	213,0	26,0	667	< 0,10	1,5					
26/04/2004	3,7	7.320		4.770		2,23	203,0	37,2	778	0,417	1,7	0,423	2,58	< 0,002	< 0,15	
03/05/2004	3,7	7.570	9,9	4.780	< 15	3,20	251,3	38,8	737	0,267	1,8	0,010	2,66	< 0,002	< 0,15	
05/07/2004	3,2	8.230	10,4	5.300	60	11,87	195,3	49,7	778	2,328	2,3	< 0,002	2,55	< 0,002	< 0,15	
19/07/2004	3,6	8.100		5.230		3,56	146,0	47,0	744	0,333	2,1	< 0,002	2,57	< 0,002	< 0,15	6.160
02/08/2004	3,7	7.720	9,6	5.000	21	5,12	247,0	50,3	882	0,462	1,8	< 0,002	0,08	< 0,002	< 0,15	6.610
09/08/2004	4,1	7.910	9,6	5.010	< 15	1,88	181,0	37,5	604	0,490	0,0	< 0,002	2,99	< 0,002	< 0,15	1.602

Tabla 10.2. Parámetros físico-químicos y elementos analizados del agua que entra a la planta depuradora, la cual es bombeada desde la parte superficial de la corta de Aznalcóllar (periodo enero-agosto de 2004). Datos cedidos por EGMASA.

En la Tabla 10.2, se puede observar como en este periodo el agua de la corta presenta cierta variabilidad, el pH varió entre 3,1 y 4,4, la CE entre 6.680 y 8.230 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y el total de sólidos disueltos entre 4.190 y 5.300 mg/l . De esta variabilidad se deduce que el agua de la corta sufre cambios importantes en tan solo ocho meses. Ahora bien, dado que estos

agosto. El Mn y Zn (Figura 10.11), presentan valores medios de 200 y 700 mg/l respectivamente, el Zn presenta un incremento de la concentración desde enero hasta agosto. Este incremento también se observa en el Cu encontrando valores que van desde 13,7 hasta 50,3 mg/l.

Estos valores indican que la química de la corta de Aznalcóllar durante este periodo no es constante, sufriendo variaciones, tanto en los parámetros físico-químicos como en las concentraciones de diferentes elementos disueltos, poniendo en evidencia la importancia de los diferentes procesos que ocurren en esta corta.