

## XI. ESTUDIO HIDROQUÍMICO DE LA CORTA DE AZNALCÓLLAR, PERIODO 2005-2007

El estudio hidroquímico de la corta de Aznalcóllar necesariamente, dado el uso que se viene haciendo de la misma como vertedero de residuos mineros, se ha dividido en cuatro periodos.

- El **primer periodo** comprende desde el inicio de las campañas de exploración en mayo de 2005, hasta noviembre del mismo año. Durante este tiempo **no se efectúa ningún vertido** de importancia a la corta, por ello los datos obtenidos con periodicidad bimensual reflejan básicamente las variaciones estacionales que ocurren en el lago (estratificación térmica, evapoconcentración, etc.).
- Un **segundo periodo**, desde diciembre de 2005 hasta noviembre de 2006, se corresponde a la duración del **vertido a la corta de la escombrera de pirita S-3** (1,4 Mm<sup>3</sup>). Los datos que se obtuvieron durante este tiempo reflejan sin duda la historia de una afección. En estos meses la calidad del agua se degrada considerablemente, aumentando notablemente los sólidos disueltos y por consiguiente su acidez mineral, a la vez que desaparece prácticamente en su totalidad el oxígeno disuelto.
- En el **tercer periodo**, de enero a mayo de 2007, se produce el **vertido de pequeñas balsas de lodos y suelos contaminados**, situados alrededor de la planta depuradora de aguas. El lago no se ha recuperado del vertido anterior (se mantienen anóxico), y en algunos aspectos empeora su calidad (p.ej. la concentración de Zn alcanza 1,2 g/l).
- Un **cuarto y último periodo**, de julio a septiembre de 2007, etapa en la cual **la corta no sufre ningún vertido**, pero en el que no se ha observado una mejora de las condiciones químicas. Además, hay que considerar la situación como meramente transitoria ya que está previsto continuar con los vertidos.

En cada una de las campañas efectuadas cada dos meses, se viene realizando de forma sistemática las siguientes tareas para el estudio de la masa de agua que inunda la corta: 1) Medida *in situ* de parámetros físico-químicos (pH, Eh, conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD) y temperatura (T)) en toda la columna de agua, y en varios puntos de la corta; 2) Muestreo de agua en un punto a diferentes profundidades representativas de toda la columna para su análisis químico en laboratorio, y 3) Determinación *in situ* en estas muestras de Fe(II), Fe(III) y acidez.

### XI.1. CLASIFICACIÓN DEL LAGO SEGÚN LOS PROCESOS DE MEZCLA EN LA VERTICAL

La profundidad máxima de la corta de Aznalcóllar, en el periodo estudiado, ha variado entre 37 y 39 metros, y la superficie de la lámina de agua ha estado sobre unos 284.000 m<sup>2</sup>. Su profundidad relativa es entonces del ~6% por lo que cabe esperar, según [Doyle y Runnells \(1997\)](#), que el lago minero de la corta Aznalcóllar se comporte como un lago **holomictico** y, como tal, se produzca una mezcla completa de toda la columna de agua

en los meses más fríos de cada año. También es característico de estos lagos que estén térmicamente estratificados en primavera-verano, con tres capas diferenciadas en la columna de agua: **epilimnion**, **metalimnion** e **hipolimnion** (Doyle y Runnells, 1997; Friese, 2004; Lu, 2004; Denimal *et al.*, 2005).

Efectivamente tal como augura el valor de la profundidad relativa, el lago de Aznalcóllar se comporta como un lago holomictico. Lo cual se ha podido comprobar desde el invierno de 2002 (ver Capítulo X), tal como queda acreditado por la homogeneidad de los parámetros físico-químicos en la columna de agua en todas las campañas efectuadas durante los meses de invierno en estos últimos años. Sistemáticamente, siempre a finales de otoño, desaparece la estratificación térmica existente desde la primavera y, la correspondiente estratificación química por evapoconcentración del epilimnion, lo cual denota la existencia de procesos de mezcla en la vertical, mediante los que se homogeniza la masa de agua durante los meses de invierno.

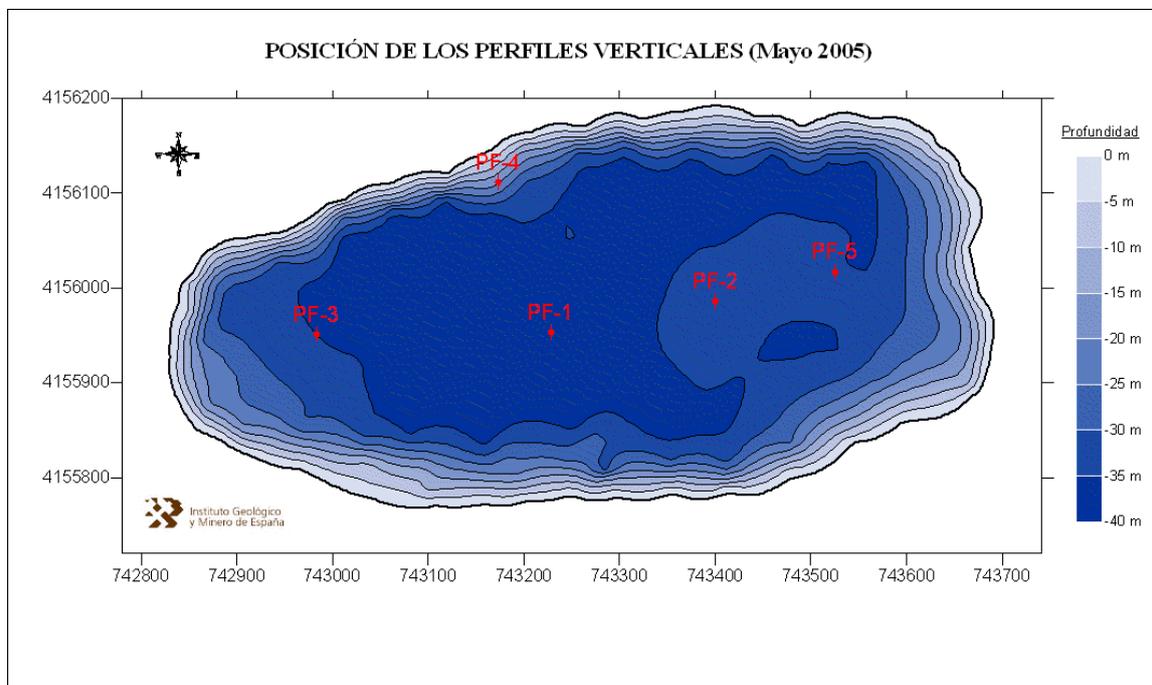


Figura 11.1. Posición de los perfiles verticales realizados en la corta de Aznalcóllar en mayo de 2005 y en las sucesivas campañas de campo.

## XI.2. VARIABILIDAD DE LA COLUMNA DE AGUA EN DIFERENTES PUNTOS

En mayo de 2005 se realizaron cinco perfiles verticales con la sonda multiparamétrica al objeto de conocer la variabilidad de los parámetros físico-químicos en diferentes posiciones de la corta (Figura 11.1). En general, se puso de manifiesto una homogeneidad de los valores y de su variación con la profundidad (Figura 11.2).

Los perfiles realizados en cada una de las campañas y las gráficas derivadas, se presentan en el Anexo II, donde se pone de manifiesto la homogeneidad del conjunto del agua de la corta, en relación a los parámetros medidos (pH, CE, T y OD) y en su

variación con la profundidad.

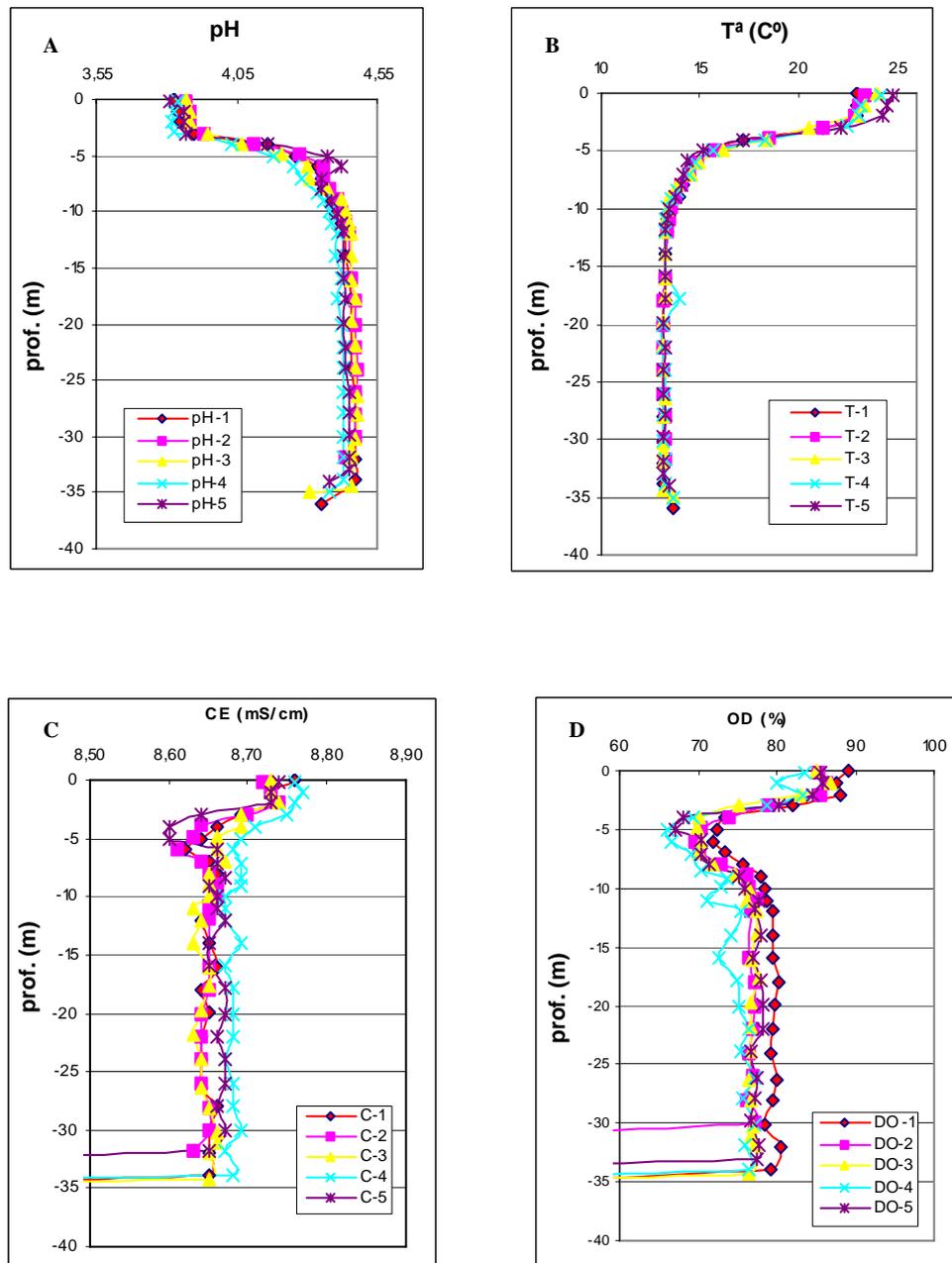


Figura 11.2. Representación de los parámetros físico-químicos de los perfiles verticales (PF-1, PF-2, PF-3, PF-4 y PF-5) realizados en mayo de 2005. A) pH, B) Temperatura, C) Conductividad eléctrica y D) Oxígeno disuelto.

Solamente el perfil realizado muy cerca de la incorporación a la corta del drenaje de la escombrera norte (PF-4), presenta valores diferentes al resto: pH ligeramente más ácido, OD algo más bajo y CE ligeramente superior (Figura 11.2). Se puede considerar que este perfil está situado sobre la pluma de dispersión que genera la entrada de este drenaje ácido, reflejándose en los parámetros físico-químicos de la corta.

En mayo de 2005 este drenaje presentaba unas características (pH~3, CE~16 mS/cm, Fe(II) 155 mg/l, Fe(III) 230 mg/l) diferentes al agua de la corta (pH~4, CE~9 mS/cm, Fe(II)~0 mg/l, Fe(III)~5 mg/l). La ligera acidificación e incremento de la CE en el perfil vertical PF-4 puede ser atribuible a procesos de mezcla y dilución entre el agua del drenaje norte y el agua de la corta. Pero se dan además otros fenómenos, relacionados con el quimismo del drenaje norte, que producen la acidificación y el consumo de oxígeno del agua de la corta: i) oxidación del Fe(II), e ii) hidrólisis del Fe(III), a través de las siguientes reacciones:



La oxidación del Fe(II) al pH que tiene la corta suele ser rápida, al estar catalizada por bacterias ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$  mol/l s, Noike *et al.*, 1983; Nordstrom, 1985; Kirby y Elder, 1998; Sánchez *et al.*, 2007), consumiendo un cuarto de mol de oxígeno por cada mol de Fe(II) oxidado. La hidrólisis del Fe(III) es inmediata y se produce a partir de un pH~3, acidificando el medio al generar tres moles de hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ) por cada mol de Fe hidrolizado.

Salvo esta puntual singularidad, el lago minero puede ser considerado como una masa de agua homogénea en cualquier plano horizontal. Las variaciones que presentan los parámetros físico-químicos con la profundidad son semejantes en prácticamente cualquier punto de la corta. Por este motivo, la descripción del agua de la corta (en cuanto a su naturaleza, sus variaciones en profundidad y a lo largo del tiempo) se va a realizar en base al perfil PF-1 ubicado en el centro de la corta.

### **XI.3. HIDROQUÍMICA DE LA COLUMNA DE AGUA EN AUSENCIA DE VERTIDOS: EVOLUCIÓN ESTACIONAL (Primer periodo: Mayo-Noviembre 2005)**

Para el estudio de la hidroquímica del lago en este periodo se dispone de los datos generados en cuatro muestreos efectuados en los meses de mayo, junio, agosto y octubre del año 2005.

#### **XI.3.1. Valoración de parámetros obtenidos *in situ***

##### ***Temperatura (T)***

Dado que el lago minero de Aznalcóllar es holomictico, la columna de agua presenta una mezcla completa en invierno y muestra una estratificación térmica durante los meses más cálidos (Figura 11.3 A).

Los datos generados ponen en evidencia la existencia y características de dicha estratificación, la cual permite identificar tres zonas en la columna de agua:

- El epilimnion es la capa más cálida (19-26 °C) y superficial (0-4/6 m de profundidad). De mayo a junio su temperatura se incrementó de 23°C a 26 °C, permaneciendo invariable en agosto y descendiendo hasta 19,5 °C a finales de octubre.

- El metalimnion es la zona de transición. La temperatura decrece rápidamente con la profundidad y está representada entre los 4-6 m (mayo, junio y agosto) y 10 m (octubre) de profundidad.

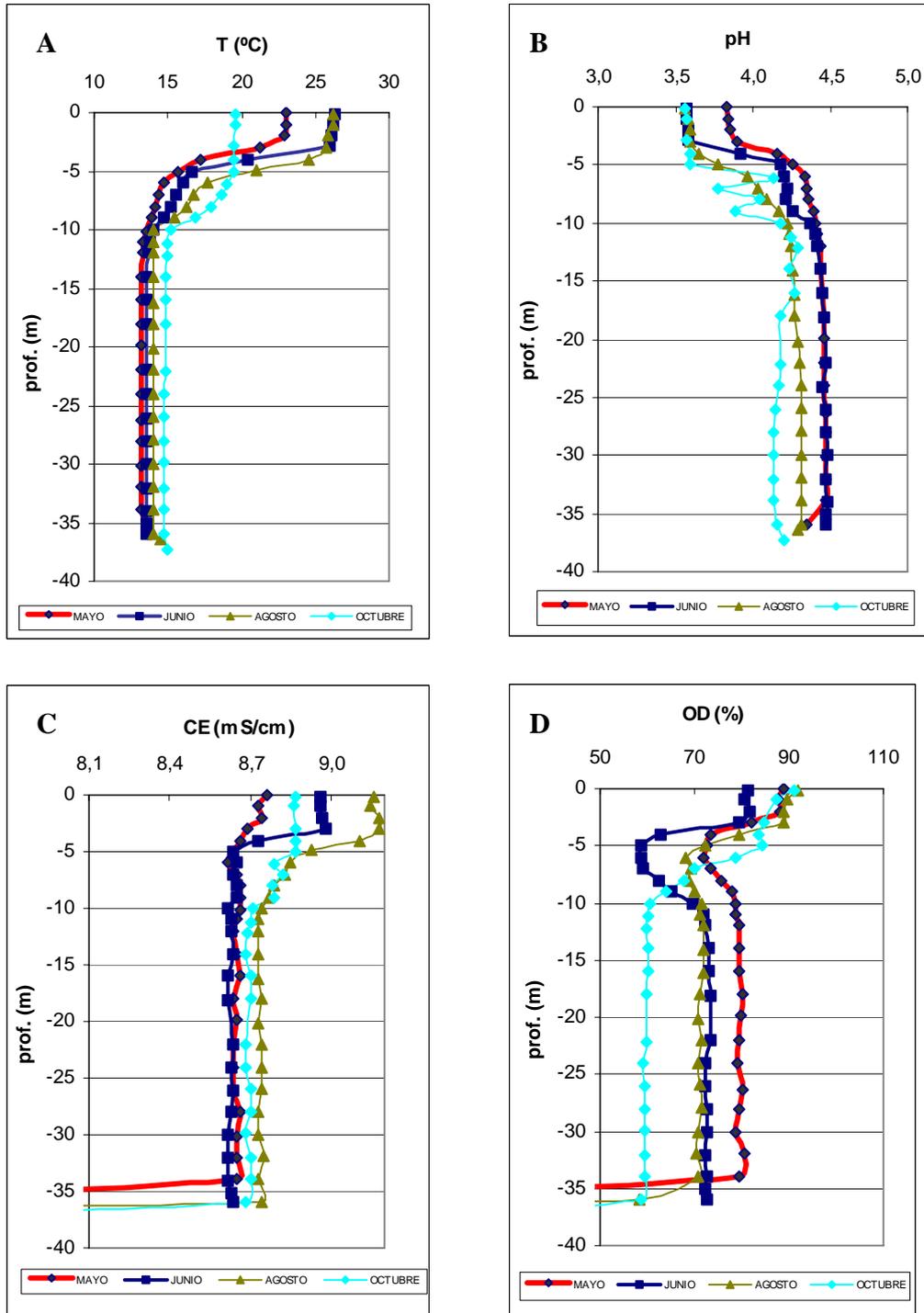


Figura 11.3. Parámetros físico-químicos del perfil vertical PF-1 realizados en mayo, junio, agosto y octubre de 2005. A) Temperatura, B) pH, C) Conductividad eléctrica y D) Oxígeno disuelto.

-El hipolimnion es la capa más profunda y de mayor extensión y en ella la temperatura es menor y no varía con la profundidad. De mayo a octubre su temperatura se incrementó de 13,0 °C a 14,8 °C.

Mientras exista una estratificación térmica, con una capa superior más cálida, el hipolimnion aumenta muy lentamente su temperatura. A finales de otoño o principio de invierno la capa superior es ligeramente más fría, y se produce la mezcla anual de toda la columna de agua. Por ello, tanto la temperatura como los demás parámetros se hacen constantes en la vertical, hasta la nueva estratificación térmica que se desarrolla en primavera.

### ***pH***

El pH en la columna de agua de la corta varía con la profundidad (Figura 11.3 B). En el epilimnion se miden los valores más bajos (pH 3,6-3,8), que se van incrementando gradualmente en el metalimnion hasta alcanzar en el hipolimnion su máximo valor (pH 4,1-4,5), el cual permanece invariable con la profundidad.

El pH del hipolimnion (4,0-4,5), el cual representa aproximadamente el 80% del volumen de agua que inunda la corta, es excepcionalmente alto si se le compara con el resto de cortas inundadas en la Faja Pirítica. Efectivamente, salvo dos excepciones (Los Frailes y Herrerías oeste), el pH que presentan las cortas (más de 15) es el de sistemas fuertemente tamponados por el hierro (pH~3).

Este valor de pH cercano a 4,5 es el que tendría toda la columna de agua de la corta durante los meses previos de invierno. Los datos muestran una constante acidificación del agua en el periodo estudiado. Esta acidificación ha sido sin duda más intensa en la capa superior (Figura 11.3).

Efectivamente de mayo a octubre el epilimnion pasa de pH 3,8 a 3,6 y el hipolimnion de 4,5 a 4,1. Parece que el fenómeno de acidificación se inicia desde el epilimnion, como se pone de manifiesto con los datos de la campaña de junio, donde el epilimnion se había acidificado con respecto a mayo mientras que en el hipolimnion el pH permanecía constante (Figura 11.3 B).

La progresiva acidificación durante este periodo puede explicarse por: 1) El aporte continuo al lago del drenaje norte y de la balsa de esorrentía, aguas más ácidas que las de la corta, cuya mezcla con las aguas del lago ya por sí misma reduciría el pH, y 2) Por la acidez mineral liberada al hidrolizarse y precipitar el Fe(III) que contienen, o el que se forma al oxidarse su Fe(II). El hecho de que la corta presente una estratificación térmica favorece la concentración de este fenómeno en la capa más superficial, lo que explica una mayor acidificación en la misma.

### ***Conductividad eléctrica (CE)***

La conductividad eléctrica se ha mantenido entre 8,62-9,16 mS/cm en los perfiles verticales realizados hasta octubre de 2005. Sus valores se fueron incrementando según avanzaba el verano (Figura 11.3 C) y descendieron ligeramente en otoño. El epilimnion pasó de 8,76 mS/cm, en mayo, a 9,16 mS/cm, en agosto, para descender a 8,86 mS/cm

en octubre. Este incremento paulatino de la CE en el epilimnion durante los meses de verano puede ser explicado por las causas siguientes: i) el desarrollo de la estratificación térmica forma una capa superficial de agua inmisible, ii) a esta capa superficial llegan aportes de agua ácida con mayor cantidad de sólidos disueltos que los de la corta (DN y BE), lo que aumenta su conductividad, y iii) el fenómeno de evaporación provoca un efecto de evapoconcentración, dada la estratificación, exclusivamente sobre la capa más superficial (Bachmann *et al.*, 2001).

El descenso de la conductividad del epilimnion entre agosto y octubre (9,16→8,86 mS/cm), se debe al hecho de que al descender la temperatura del agua de la capa más superficial (26→20°C), se inician procesos de mezcla parciales con las aguas del metalimnion, lo que provoca un efecto de dilución simultáneo al engrosamiento de la capa más superficial. Durante el enfriamiento del epilimnion, después de su máxima temperatura estival, hay un frente de mezcla/dilución que avanza en profundidad (Figura 11.3 A y C).

La CE se ha ido incrementando ligeramente en el hipolimnion de mayo a agosto (8,62→8,74 mS/cm), descendiendo ligeramente en el mes de octubre. Las máximas diferencias entre el epilimnion y el hipolimnion, se dan en los meses más cálidos (Figura 11.3 C).

### ***Oxígeno disuelto (OD)***

Las concentraciones de oxígeno disuelto, expresadas como porcentaje de saturación, indican que la masa de agua en su conjunto se mantiene entre el 60 y el 90% (Figura 11.3 D). El epilimnion tiene mayor porcentaje de saturación (80-90%), al estar en contacto con la atmósfera y ser agitado por el viento. En el hipolimnion se reduce ligeramente el índice de saturación (60-75%) al ser su temperatura más baja y tener mayor capacidad de contener oxígeno disuelto.

Desde mayo a agosto se detectó en el metalimnion un mínimo de oxígeno disuelto (Figura 11.4 A), lo que denota la existencia de un proceso que consuma oxígeno a esta profundidad.

El descenso de oxígeno disuelto en el metalimnion es habitual y puede ser explicado según Wetzel (2001) por la descomposición de materia orgánica en suspensión debida a la muerte algal.

En octubre desaparece este mínimo metalimnético de oxígeno. Las concentraciones del epilimnion (~8 mg/l) son mayores que las del hipolimnion (~6 mg/l), siendo éstas últimas las más bajas del periodo estudiado. Esta reducción del oxígeno disuelto del hipolimnion en el mes de octubre está en concordancia con la progresiva pérdida de oxígeno observada durante el periodo de estratificación (Figura 11.4 A).

Esta masa de agua aislada de la atmósfera durante la estratificación, y seguramente sin posibilidad de desarrollarse en su seno procesos fotosintéticos, dada la escasa penetración de la radiación solar en este tipo de agua, debería mantener constante la concentración de oxígeno disuelto salvo la existencia de un proceso que lo consuma, como según los datos parece que está ocurriendo. La causa según Wetzel (2001), pudiera ser la descomposición de la materia orgánica formada en los metros más

superficiales (zona tropogénica), que gradualmente va decantando para degradarse, con el consiguiente consumo de oxígeno, en una parte más profunda (zona tropolítica). Por este motivo algunos autores emplean el consumo de oxígeno en el hipolimnion, durante el periodo en el que el lago está estratificado, como un indicador de su productividad (Wetzel, 2001).

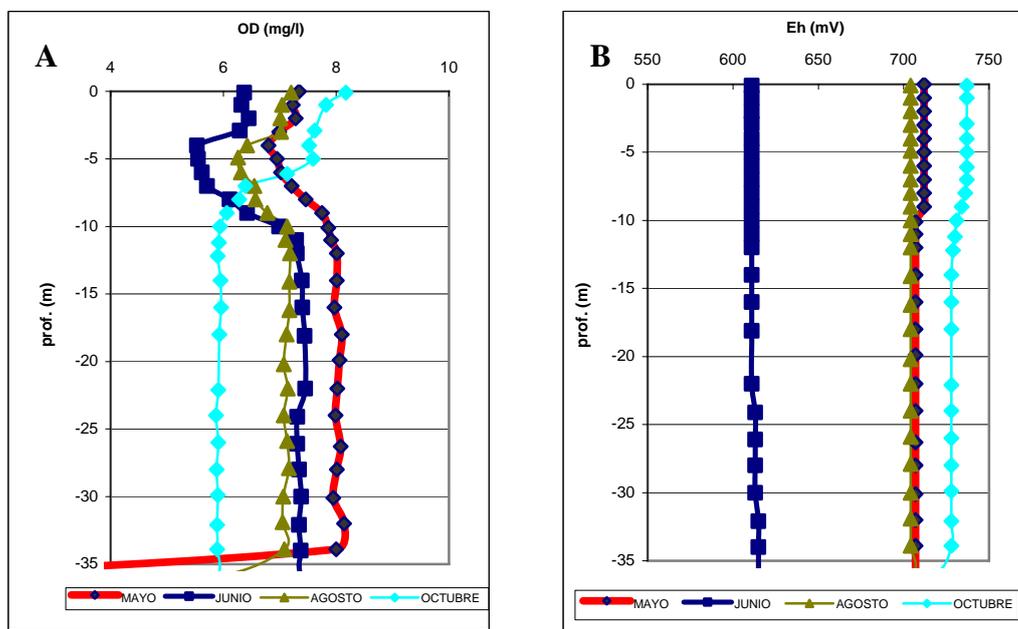


Figura 11.4. Parámetros físico-químicos del perfil vertical PF-1 realizados en mayo, junio, agosto y octubre de 2005. A) Oxígeno disuelto en mg/l y B) Potencial redox.

### Potencial redox (Eh)

Los valores de Eh fueron muy homogéneos, no variando con la profundidad (Figura 11.4 B). Si se observa, sin embargo, diferencias entre algunas campañas, pero no se ha identificado ninguna correlación con alguno de los otros parámetros medidos. El valor medio fue de 700 mV en mayo y agosto, 620 mV en junio y 730 mV en octubre.

### XI.3.2. Resultados analíticos: hidroquímica de la columna de agua

En cada una de las cuatro campañas efectuadas se ha realizado un muestro de agua a diferentes profundidades para su posterior análisis químico multi-elemental. La selección de las profundidades a las que se debía muestrear se establecían en función de los parámetros obtenidos previamente con la sonda multiparamétrica.

La concentración de sólidos disueltos en la corta de Aznalcóllar es elevada, como ya se ha podido inferir de los valores de CE previamente comentados. Lógicamente esto se ha visto confirmado por los valores analíticos obtenidos durante este periodo. Así, las concentraciones de la mayoría de los elementos analizados están en varios ordenes de magnitud por encima las concentraciones de las aguas naturales (Tabla 11.1).

Muestra	prof. m	pH	CE mS/cm	elementos mayoritarios										elementos traza															
				Na	K	Mg	Ca	Fe	SO <sub>4</sub>	Al	Mn	Cu	Zn	Be	Ni	Se	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mo	Pb	Sb	Th	Tl	U	V
				mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	μg/l	mg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	mg/l	mg/l	μg/l							
<b>P1-0 may</b>	0	3,83	8,76	69,3	21,3	1.128	484	3,0	8,06	91,6	181	34,6	768	24	2,67	148	7,1	103	22,9	1,8	6,2	7,9	2,1	694	2,2	<0,2	21,3	46,2	4,8
<b>P1-2</b>	-2	3,85	8,74	72	20,7	1.144	484	3,1	7,96	91,4	183	34,6	777	24	2,72	176	8,3	125	25,9	1,8	6,1	9	<0,4	750	3,1	0,7	22,2	50,4	5,1
<b>P1-4</b>	-4	4,16	8,66	69	20,2	1.104	463	1,2	7,64	90,5	176	36	756	23	2,54	149	8,5	99	25,7	1,9	6,1	12,5	1,4	667	3,3	0,4	21,8	50,4	5,8
<b>P1-6</b>	-6	4,34	8,62	69	20,1	1.108	496	0,9	7,72	89,6	176	36,4	772	23	2,63	191	7,2	106	23,7	1,9	6,1	10,5	<0,7	622	1,6	<1,5	21,2	47,8	4,2
<b>P1-8</b>	-8	4,36	8,66	68	20,4	1.095	494	0,7	7,63	91,5	176	37,2	760	23	2,57	170	7,6	89	25,3	1,9	6,2	14,1	3,7	701	2,9	0,4	22,6	49	5
<b>P1-10</b>	-10	4,40	8,66	67,7	20,4	1.110	479	0,8	7,46	90,4	177	38,2	773	23	2,50	171	7,9	73	25,1	2,0	6,2	14	2,1	657	3,2	<0,6	22,4	48,5	4,9
<b>P1-15</b>	-15	4,44	8,66	71,1	20,2	1.112	498	0,4	7,66	89,6	182	38	792	23	2,53	171	7,7	81	26,9	2,0	6,4	16,3	2,3	673	3,5	<1,2	22,2	50,4	6
<b>P1-20</b>	-20	4,46	8,66	70,9	20,7	1.126	476	0,7	7,38	88,1	184	37,6	805	22	2,43	190	7,6	72	25,8	2,0	6,4	14	3,6	650	2,4	<0,6	22,8	49,4	5,2
<b>P1-25</b>	-25	4,46	8,65	69,7	20,8	1.104	493	0,4	7,68	87,8	178	38,3	784	23	2,49	168	7,6	63	26	2,0	6,3	12,3	2,2	629	4,3	0,6	21,9	49,3	6,1
<b>P1-30</b>	-30	4,47	8,64	63,4	19,6	1.024	465	0,5	10,9	91,2	165	37	704	22	2,38	147	6,8	79	23,4	1,9	6,0	13,3	1,3	607	1,3	<0,3	21,2	44,7	4,6
<b>P1-0 jun</b>	0	3,60	8,96	56,4	12,5	1.097	488	2,5	8,15	92,2	187	35,4	834	24	2,56	761	8,4	97	25,1	1,9	6,7	15,8	2,6	816	1,3	1,6	23,3	56,1	6
<b>P1-1,5</b>	-1,5	3,60	8,97	54	12,4	1.089	553	2,5	8,33	90,6	178	35,2	781	24	2,53	666	8,9	101	25,1	1,9	6,6	18,1	2,4	793	1,7	1	21,6	53,6	6
<b>P1-3</b>	-3	3,60	8,98	55	12,3	1.110	506	2,0	8,14	91,6	183	35,4	806	24	2,49	651	9,2	99	25,2	1,9	6,5	11,6	0,2	792	2,2	0,5	22,8	58,8	5,8
<b>P1-4</b>	-4	3,90	8,73	51	12,0	1.093	468	1,5	8,12	87,9	174	34,8	769	25	2,47	678	8,5	72	24,6	1,9	6,1	13,9	1,6	786	2,4	1	23,4	57,7	6,2
<b>P1-5</b>	-5	4,20	8,64	50	12,3	1.162	468	0,6	7,77	85,6	171	35,7	763	24	2,40	635	9	162	28,2	1,9	6,1	13,9	5,2	703	4,1	1,7	24,8	56	6,9
<b>P1-7</b>	-7	4,20	8,64	48,5	11,6	1.093	429	0,7	7,77	85	173	34,5	732	23	2,36	718	8,4	100	26,8	1,9	6,0	13,1	2,7	699	4,3	0,6	23,7	54,8	6,3
<b>P1-9</b>	-9	4,30	8,65	43,7	11,5	1.086	446	0,3	7,66	82,5	177	37	719	23	2,41	627	10,7	73	27,7	2,0	6,2	12,3	2,5	710	4,1	1,5	24,8	53,3	6,4
<b>P1-11</b>	-11	4,40	8,63	48,1	13,1	1.065	452	0,3	7,73	82,5	183	39,9	706	23	2,47	719	7,3	143	29,2	2,0	6,2	14,8	3,4	751	2,1	<0,7	24,5	53,1	5,8
<b>P1-21</b>	-21	4,50	8,64	48,6	13,2	1.046	451	0,4	7,84	85,1	185	40,7	809	23	2,46	657	7,2	30	26,3	2,0	6,2	14,7	1,5	751	3,2	0	24	55,5	6,8
<b>P1-31</b>	-31	4,50	8,62	35,8	7,8	1.044	456	0,4	7,77	83,6	167	38,1	763	25	2,58	703	7,8	54	25,6	2,0	6,1	10,1	<1,1	741	2	<0,7	23,2	52,4	6,4
<b>P1-0 ago</b>	0	3,67	9,16	74,6	20,5	1.234	500	3,1	8,5	92	201	37,3	893	23	2,29	159	3,5	86	24,4	1,92	7,01	20,4	<2	645	<2	<2	n.a.	33,1	2,7
<b>P1-3</b>	-3	3,70	9,18	74	20,2	1.234	499	3,4	8,71	92,8	207	38,3	904	22	2,20	145	3,81	82	24,4	1,79	7,39	25	<2	645	<2	<2	n.a.	32,3	6,3
<b>P1-5</b>	-5	3,95	8,93	71	20,1	1.227	490	1,4	8,12	87,6	202	39,4	898	21	2,13	148	6,64	83	24,4	1,78	7,06	26	<2	571	<2	<2	n.a.	30,6	2,8
<b>P1-7</b>	-7	4,14	8,83	68,7	19,8	1.164	488	0,6	8,01	86,4	195	39,3	882	19	1,93	140	3,23	76	23,1	1,77	6,88	23,5	<2	530	<2	<2	n.a.	29,2	2,7
<b>P1-9</b>	-9	4,17	8,77	67,9	19,3	1.137	486	0,5	8,02	85,3	192	39,2	881	18	1,94	132	3,61	73	24,2	1,81	6,83	22,6	<2	549	<2	<2	n.a.	29,8	2,1
<b>P1-15</b>	-15	4,19	8,73	67,2	19,2	1.131	487	0,4	7,89	81,5	192	39,7	879	19	1,98	141	3,39	65	24,6	1,84	6,94	23,4	<2	554	<2	<2	n.a.	30,3	2,5
<b>P1-25</b>	-25	4,19	8,74	69,1	19,7	1.115	482	0,4	7,79	81,8	195	39,3	873	17	1,80	130	3,48	76	24,3	1,84	7,10	25,5	<2	576	<2	<2	n.a.	31	3,5
<b>P1-35</b>	-35	4,14	8,74	68	19,6	1.114	485	0,4	7,9	80,4	195	39,5	873	17	1,77	135	3,19	72	23,6	1,93	6,84	22,2	<2	828	<2	<2	n.a.	42,2	2,8
<b>P1-0 oct</b>	0	3,56	8,87	72,4	17,0	1.165	535	3,5	7,9	81	196	37	919	21	2,65	142	3,94	84	23,1	1,89	8,04	35,7	<2	573	2,04	<2	10,6	31,9	7,99
<b>P1-1,5</b>	-1,5	3,57	8,87	66	16,1	1.140	539	3,4	7,86	79,8	187	35,8	928	18	2,62	124	3,49	60	21,2	1,90	7,94	31,7	<2	571	<2	<2	10,2	31,6	5,7
<b>P1-3</b>	-3	3,57	8,87	68	16,9	1.164	533	3,4	8,09	82,1	193	36,5	941	16	2,60	118	3,91	65	22,7	1,87	7,70	36,3	3,12	569	<2	<2	10,2	31,9	3,5
<b>P1-6</b>	-6	4,14	8,79	67,4	16,4	1.160	542	2,8	7,74	81	194	36,5	946	19	2,67	148	3,84	74	22	1,91	8,11	35,9	<2	563	<2	<2	9,8	32,5	3,62
<b>P1-8</b>	-8	4,05	8,78	67,6	16,4	1.174	538	1,2	7,85	79,4	193	37,8	965	17	2,66	117	3,41	65	22,6	1,92	7,69	30,8	<2	541	<2	<2	10,3	32,4	<2
<b>P1-10</b>	-10	4,18	8,71	65	16,3	1.138	535	0,5	7,83	78	194	38,4	962	17	2,67	138	3,83	60	22,6	1,97	7,93	37,2	<2	524	<2	<2	9,5	31,1	5,75
<b>P1-20</b>	-20	4,18	8,68	66,3	17,0	1.143	535	0,6	7,81	75,4	195	39,3	962	15	2,68	130	4,04	63	22,6	1,96	7,73	38,1	2,88	540	<2	<2	10,0	31,4	7,2
<b>P1-30</b>	-30	4,13	8,68	65,4	16,4	1.148	532	0,6	7,75	72,9	191	39	965	21	2,66	159	3,7	80	23,1	1,97	7,87	36,7	3,23	535	<2	<2	9,9	31,1	6,62
<b>P1-35</b>	-35	4,16	8,68	62,2	15,4	1.150	537	0,83	7,65	74,1	185	37	887	18	2,63	147	5,49	79	24,8	1,99	7,63	39,7	3,64	530	<2	<2	9,2	31,5	5,28

Tabla 11.1. Analítica de la columna de agua en mayo, junio, agosto y octubre de 2005. *n.a.*, no analizado.

Desde 1998 la corta de Aznalcóllar ha recibido diferentes vertidos (ver Capítulo VII), que han influido de manera negativa en su evolución química. Así, desde noviembre de 2002 a noviembre de 2004 la corta ha sufrido un incremento en  $\text{SO}_4^{2-}$  de 4.700 a 8.290 mg/l, en Mn de 135 a 201 mg/l, en Al de 1,6 a 157 mg/l, en Zn de 310 a 899 mg/l, y en Cu de 0,03 a 40 mg/l (Schultze *et al.*, 2006).

En este periodo (mayo-octubre 2005), cabe destacar las altas concentraciones en sulfato (7,5-8,5 g/l), Mg (1,0-1,2 g/l), Zn (706-965 mg/l), Ca (451-553 mg/l), Mn (165-207 mg/l), Al (73-93 mg/l), Na (44-75 mg/l), Cu (35-41 mg/l) y K (9-21 mg/l). Concentraciones menores, de algún mg/l o por debajo de 1 mg/l, pero relativamente importantes, también se tienen para el conjunto de elementos traza analizados (Tabla 11.1).

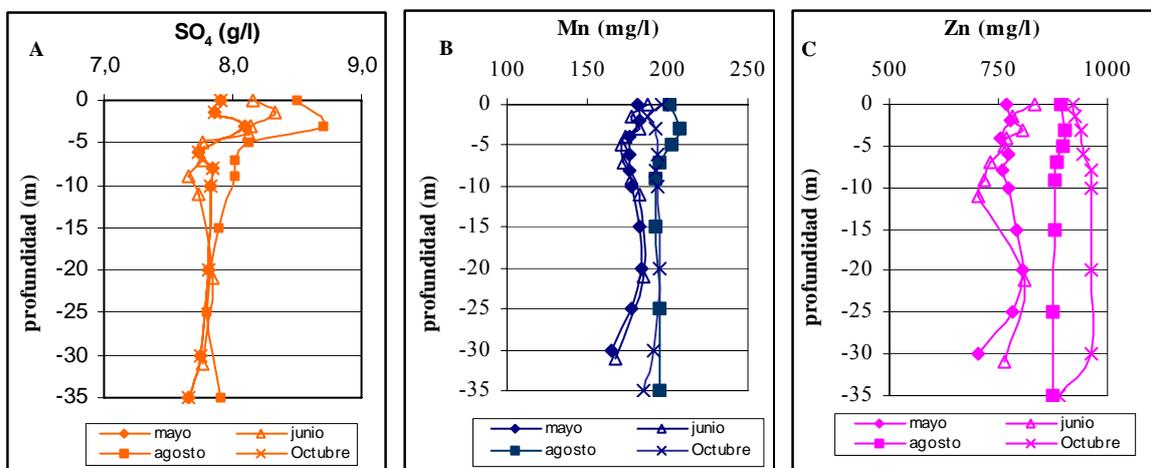


Figura 11.5. Distribución vertical del sulfato (A), manganeso (B) y cinc (C), en mayo, junio, agosto y octubre de 2005.

El fenómeno de evapoconcentración que se da en el epilimnion durante los meses de verano, el cual se puso de manifiesto anteriormente con los valores de la CE, lógicamente también se visualiza con la distribución en la vertical que presentan muchos de los elementos analizados, como por ejemplo el  $\text{SO}_4$ , Mg, Zn, Ca, Mn, Ni, Co, Pb, U y As, entre otros, durante el mes de agosto (Tabla 11.1 y Figura 11.5)

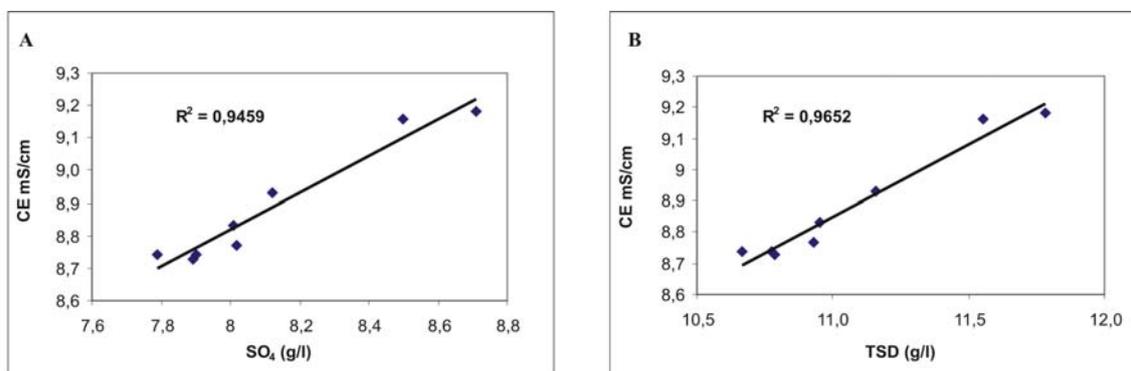


Figura 11.6. Correlación entre la CE y Sulfatos (A), y la CE y el total de sólidos disueltos (B). Datos del muestreo de agosto de 2005.

La alta correlación existente entre la CE y el total de sólidos disuelto (TSD), y en concreto, la correlación entre la CE y el  $\text{SO}_4$ , como anión principal en este tipo de aguas, se pone de manifiesto en las gráficas de la Figura 11.6.

Una de las características que singulariza a la corta de Aznalcóllar son las concentraciones tan elevadas de Zn y Mn, con rangos de 706-965 mg/l y 165-207 mg/l, respectivamente (Tabla 11.1 y Figura 11.5 B y C). En el periodo estudiado se ha detectado un incremento de las concentraciones, siendo especialmente notable, para ambos elementos, entre los muestreos de junio y agosto. La concentración media de Zn se ha incrementado de ~760 mg/l en mayo, a ~950 mg/l en octubre, el Mn en este mismo intervalo pasó de ~175 mg/l a ~190 mg/l. El incremento de las concentraciones de estos elementos se puede deber a: i) la redisolución parcial del lodo de la planta depuradora al introducirlo en la corta, con la consiguiente liberación de la abundante cantidad de Zn y Mn que contiene (1,3% y 1,1%, respectivamente), y ii) del aporte del drenaje norte con concentraciones de ambos elementos superiores a las de la corta.

Otro dato que apunta a la posible redisolución de los lodos depositados en la corta, según se va acidificando levemente el hipolimnion en este periodo (Figura 11.3 B), es el incremento de Ca que acompaña al aumento en la concentración de Zn. No hay que olvidar que el lodo contiene un 20,3% de CaO.

En la figura 11.7, están representados los estadísticos de las poblaciones (mediana, percentil y rango) de la concentración de Mn y Zn, en la corta (CA), la balsa de escorrentía (BE) y el drenaje norte (DN). Para el caso del Mn se deduce, como tanto el aporte de la balsa, como especialmente el del drenaje norte, aumentan la concentración del mismo en la corta. En el caso del Zn, ambas entradas de agua tienen un efecto opuesto, incrementando la concentración de Zn en la corta el drenaje norte y reduciéndola el aporte proveniente de la balsa de escorrentía.

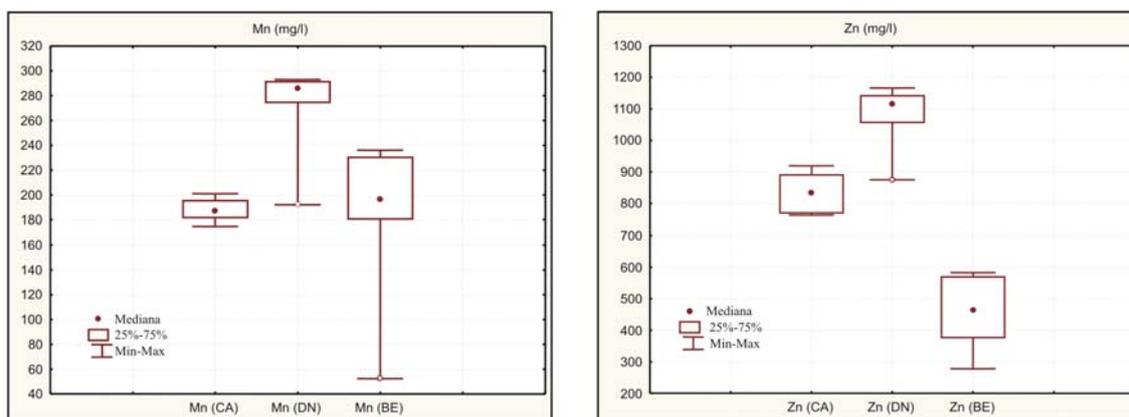


Figura 11.7. Comparativa de las concentraciones de Zn y Mn, en la corta de Aznalcóllar (CA), balsa de escorrentía (BE) y drenaje norte (DN).

Se ha observado una homogeneidad en la distribución vertical de elementos como el Cd, Ni, Co, (Figura 11.8), Cu, Pb, As, Be y U (Tabla 11.1), como corresponde a los lagos holomicticos donde no existe estratificación química permanente sino exclusivamente térmica y estacional.

Solo se han identificado pequeños incrementos en la zona superficial debido a la evapoconcentración que se da en verano, la cual desaparece gradualmente durante el otoño al iniciarse los procesos de mezcla en la vertical.

De manera excepcional en el muestreo de octubre de 2005 se han analizado otros elementos traza (datos no mostrados en tabla). Llamam la atención las concentraciones de Sr 1.610 µg/l, Li 434 µg/l e Y 1.053 µg/l, tierras raras como Ce 2.980 µg/l y La 1.163 µg/l, que son valores muy elevados si se comparan con los obtenidos en otras cortas mineras (p.ej. la de Berkeley en EEUU, [Gammons et al., \(2003\)](#)). Esto vuelve a poner de manifiesto la peculiaridad de la corta de Aznalcóllar desde el punto de vista hidroquímico.

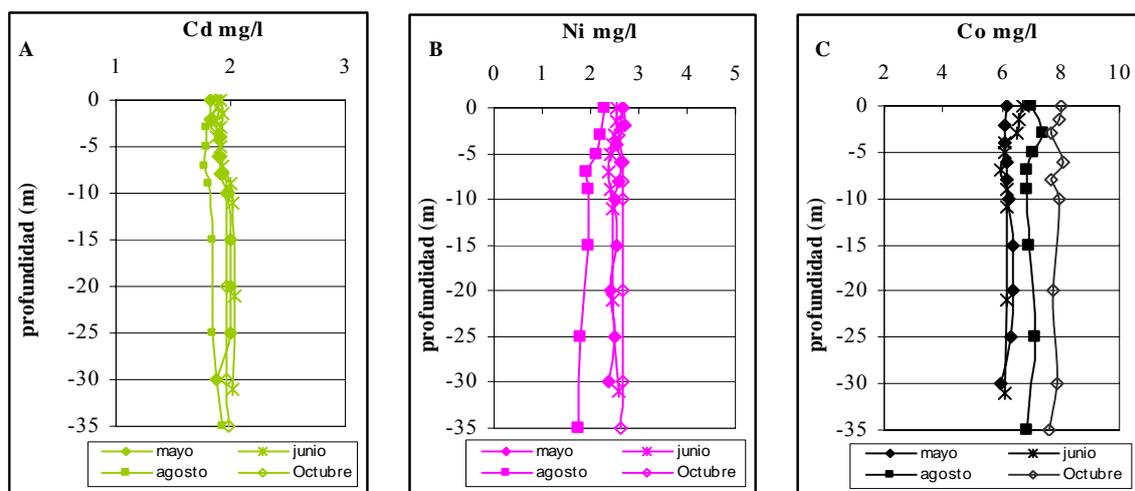
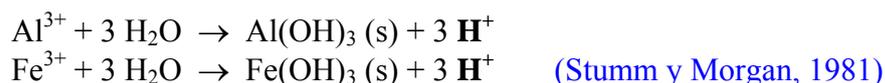


Figura 11.8. Distribución vertical de algunos elementos analizados en mayo, junio, agosto y octubre de 2005. A) Cadmio, B) Níquel y C) Cobalto.

### XI.3.3. Distribución vertical de las concentraciones de Al y Fe<sub>total</sub>

La concentración de Fe y Al no es homogénea en toda la columna de agua (Figura 11.9). Esto es así porque su solubilidad depende del pH, y esto hace que presenten variaciones con la profundidad.

La hidrólisis del Fe y del Al comienza a un pH de ~3 y ~4,5 respectivamente. Como consecuencia de estas hidrólisis se generan precipitados de Fe y Al e hidrogeniones (H<sup>+</sup>). La formación de dichos precipitados eliminan el Fe<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup> disueltos en el medio acuoso, y la generación de hidrogeniones aporta acidez al sistema.



La concentración de Al medida en junio (Figura 11.9 A) y agosto (Tabla 11.1) no es constante en la columna de agua, ya que depende del pH. La mayor concentración de Al (92 mg/l) está en el epilimnion, que tiene un pH de 3,6, por lo que todo el Al permanece disuelto. En el metalimnion se produce una bajada gradual de la concentración del Al (entre 92-85 mg/l), esto ocurre porque en esta zona hay un ligero incremento del pH (entre 3,9 y 4,2), por lo que comienza de una manera tenue la hidrólisis del Al. En el

hipolimnion el pH de la corta es de 4,5, y la concentración de Al más o menos constante, si hubiera un ligero incremento del pH se produciría la hidrólisis del Al disuelto, cediendo acidez al medio, por lo que el pH permanecerá constante (~4,5), es decir que el Al disuelto en esta zona actúa como un tampón químico en la solución.

La distribución vertical del Fe total en la columna de agua también está condicionada por el pH (Figura 11.9 B). Los valores de Fe son bajos en general, ya que el pH en ningún momento es inferior a 3,5, por lo que es previsible que todo el Fe(III) se haya hidrolizado y, por tanto, precipitado como un hidroxisulfato (muy probablemente schwertmanita, Bigham *et al.*, 1996) y eliminado del medio. En el epilimnion se detectaron las mayores concentraciones de Fe total disuelto, entre 2,5 y 3,1 mg/l, esto es debido a que en esta zona el pH es de 3,6, por lo que puede permanecer todavía algo de hierro disuelto. En profundidad (metalimnion e hipolimnion) se incrementa el pH del agua (entre 3,9 y 4,5), por lo que los valores de Fe disuelto son muy bajos, 0,4-0,7 mg/l, ya que todo está hidrolizado.

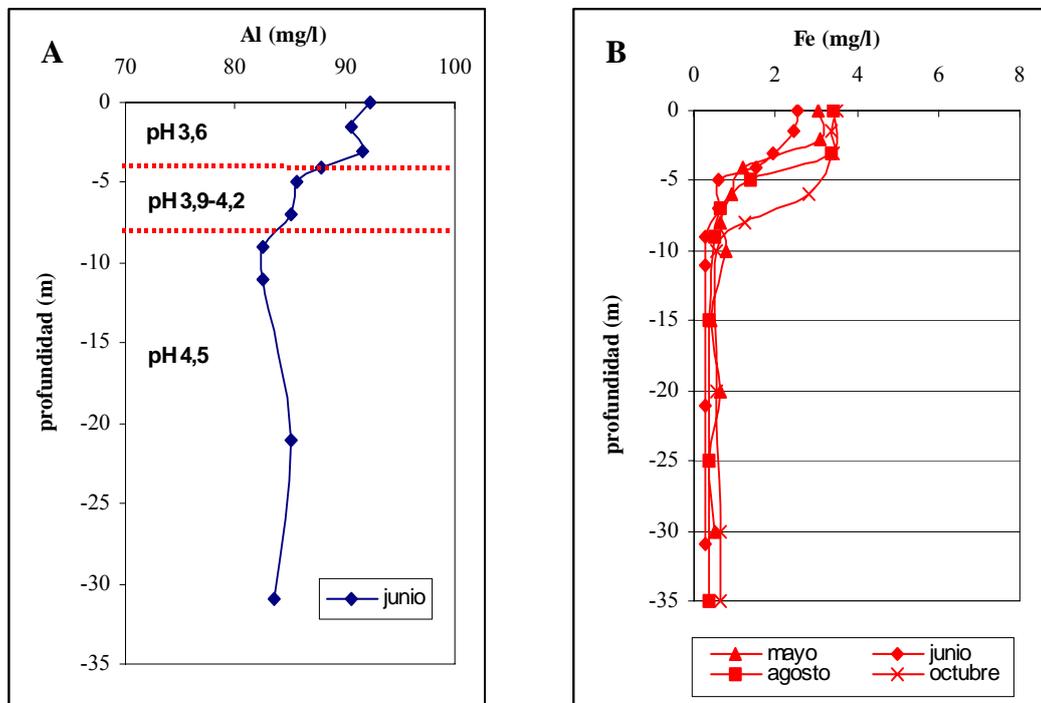
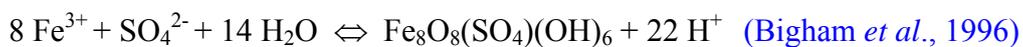


Figura 11.9. A) Representación de la concentración de Al en la columna de agua en junio de 2005 y B) Representación de las concentraciones de Fe<sub>total</sub> en los meses de mayo, junio, agosto y octubre de 2005.

La schwertmanita se forma normalmente en aguas ácidas ricas en sulfatos mediante la reacción;



Este mineral es relativamente difícil de identificar mediante difracción de rayos X debido a su baja cristalinidad, y complicado de estudiar por su composición variable y sus similitudes con otros minerales como akaganeita, jarosita y goethita (Bigham *et al.*,

1990, 1996). Además, se tiene poca información sobre los requisitos geoquímicos que se necesitan para su formación y estabilización (Regesprung *et al.*, 2004).

Una característica de la schwertmanita es su alta superficie específica, por la cual es capaz de eliminar del medio, por adsorción, metales disueltos (Bigham y Nordstrom, 2000; Kinniburgh *et al.*, 1981; Regenspurg *et al.*, 2005). Sabemos que hay aportes importantes de Fe disuelto por el DN (~430 mg/l) y la BE (~640 mg/l) que, al entrar en contacto con el agua de la corta con un pH superior al de su hidrólisis, precipitan rápidamente. Por esto se cree que la schwertmanita podría eliminar del medio elementos como As, Pb y Cu (Sánchez *et al.*, 2006).

La oxidación y subsecuentemente precipitación como schwertmanita del Fe puede causar la bajada del pH, lo cual puede explicar el hecho de que el epilimnion presente un pH más ácido que el hipolimnion.

#### XI.3.4. Procesos de foto-reducción del hierro en el epilimnion del lago minero

En junio de 2005, según se realizaba el muestreo de agua en profundidad, se fue determinando *in situ* la concentración de Fe(II) y Fe total disuelto.

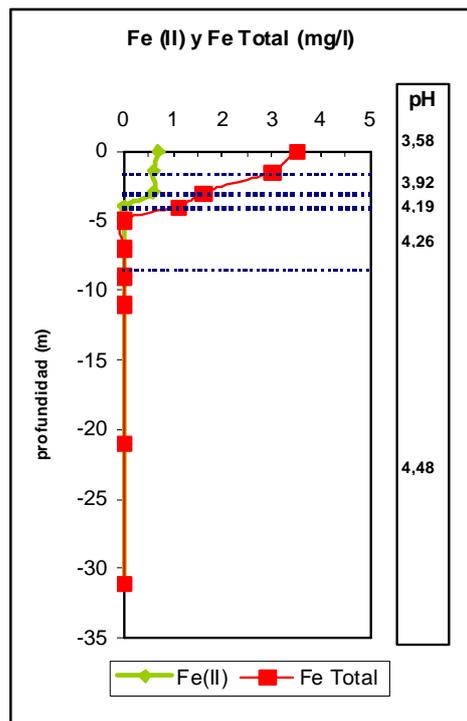
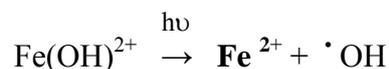


Figura 11.10. Concentración de Fe(II) y Fe total en el mes de junio. La presencia de hierro se limita al epilimnion, este perfil se ha reproducido en todos los muestreos realizados.

En la Figura 11.10, donde se representa la concentración de Fe(II) y Fe total en profundidad, se observa que solo existe Fe(II) disuelto en el epilimnion. Esta presencia de Fe(II) puede ser explicada por el proceso de foto-reducción que se ha observado en la superficie de diferentes lagos mineros (Diez *et al.*, 2006; Herzsprung *et al.*, 1998;

Colienne, 1983), el Fe(II) se redistribuye por todo el epilimnion por procesos de mezcla (Schimmele y Herzprung, 2000; Friese *et al.*, 2002).

La foto-reducción del hierro férrico consiste en la absorción de fotones dentro del rango de la radiación ultravioleta y del visible, originando iones ferrosos y especies radicales (McKnight *et al.*, 1998, 2001).



El proceso de foto-reducción se ha reconocido solo a muy escasa profundidad (exclusivamente en el epilimnion), debido a la fuerte atenuación que tiene tanto la radiación visible como especialmente la ultravioleta en este tipo de aguas.

Se ha realizado un experimento a pie de corta para conocer la cinética de la foto-reducción del Fe(III) a Fe(II). Se prepararon tres muestras de diferentes volúmenes con agua de la corta (50 ml, 100 ml y 150 ml) en vasos de precipitados de 200 ml y se expusieron al sol en las horas centrales del día. Las condiciones iniciales del agua fueron: pH 3,51, Eh 666 mV, T 29,1 °C, Fe(II) 1,2 mg/l y Fe total ~4 mg/l. El tiempo que tardó en foto-reducirse todo el Fe(III) a Fe(II) en los tres vasos con agua de la corta fue distinto (Figura 11.11).

En el vaso A (50 ml) el Fe(III) tardó en foto-reducirse a Fe(II) 20 minutos, en el vaso B (100 ml) 60 minutos y en el vaso C (150 ml) 90 minutos. El incremento en la concentración de Fe(II) para un tiempo dado es inversamente proporcional al volumen de experimentación.

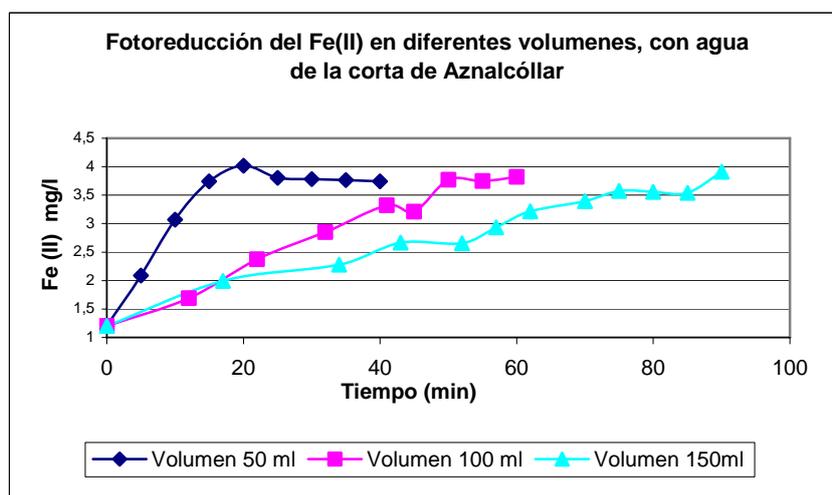


Figura 11.11. Resultados del ensayo en el que se pone en evidencia el fenómeno de la foto-reducción del hierro, así como su cinética en relación al volumen de experimentación (50 ml, 100 ml y 150 ml), en cuanto afecta a la altura de la columna de agua.

Estas diferencias de tiempo ponen en evidencia que el fenómeno de la foto-reducción es muy superficial, como ya se había observado, por lo que es normal que este proceso

solo se identifique en el epilimnión.

#### XI.4. HIDROQUÍMICA DE LA COLUMNA DE AGUA DURANTE EL VERTIDO DE UNA ESCOMBRERA DE PIRITA: HISTORIA DE UNA AFECCIÓN (Segundo periodo: Diciembre 2005-Noviembre 2006)

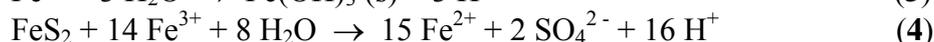
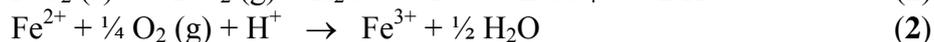
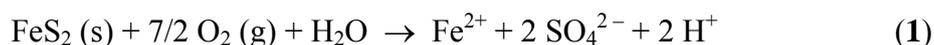
Las características fisico-químicas de la columna de agua de la corta variaron de forma notable a partir del 24 de noviembre de 2005. En esta fecha comienza el vertido de 1,4 Mm<sup>3</sup> procedentes de una escombrera de pirita (según denominación del personal de EGMASA la escombrera S-3), el cual finalizó en noviembre de 2006.

Como consecuencia de este vertido se han producido cambios importantes en la química del agua, derivándose en un empeoramiento drástico de la calidad del agua, el cual actualmente todavía persiste. Estos cambios han quedado registrados en las medidas y muestreos llevados a cabo los meses de enero, marzo, mayo, julio, septiembre y noviembre de 2006.

Sin duda alguna el material pirítico apilado en la escombrera ha estado oxidándose a la intemperie durante todos los años que se ha mantenido allí. La oxidación de la pirita, y de otros sulfuros que la acompañan, conduce a la formación de sulfatos metálicos hidratados altamente solubles (p.ej. rozenita, melanterita, szomolnoquita, y copiapita, entre otros). Por lo tanto, en el interior de la escombrera, especialmente en zonas donde la percolación de aguas pluviales fuera restringida, la presencia de estos compuestos debía ser bastante abundante. De este modo, el solo hecho de verter esta escombrera conteniendo estos sulfatos metálicos, dada su alta solubilidad, puede provocar un inmediato aumento de los sólidos en disolución en el lago de la corta.

Pero es que además, el hecho de la extracción de la escombrera para proceder a su vertido, y finalmente el vertido en sí, reactiva de nuevo la oxidación de la pirita. Ésta debía estar ciertamente atenuada en el seno de la escombrera, tanto por la limitación en el aporte de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en su interior, como por la progresiva pérdida de reactividad de las superficies ya oxidadas. Al proceder al vertido, además de la fragmentación del material que expone nuevas superficies frescas a la oxidación, se le pone en contacto con los dos reactivos necesarios para su oxidación: agua y oxígeno.

Veamos con más detalle el proceso de oxidación de la pirita. Según diversos autores (Skousen *et al.*, 1998; Nordstron y Alpers, 1999; Mills, 1999) las reacciones implicadas en la oxidación de la pirita son las cuatro siguientes:



La pirita al entrar en contacto con el agua de la corta y su oxígeno disuelto comienza a oxidarse (**reacción 1**), cediendo al medio Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e hidrogeniones (H<sup>+</sup>). Esto provoca un aumento de los sólidos disueltos en la corta, que se refleja al medir su conductividad, y un incremento de su acidez, detectable obviamente a través de la medida del pH.

El  $\text{Fe}^{2+}$  formado, si hay oxígeno disuelto en la corta se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ , como indica la **reacción 2**. El  $\text{Fe}^{3+}$  se hidroliza y precipita, según la **reacción 3**, siempre y cuando el pH se mantenga por encima de un determinado valor (pH ~3). La continua hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  acidifica progresivamente el agua de la corta al introducir hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ). A partir de cierto pH (<3), la actividad del Fe(III) puede aumentar actuando entonces como agente oxidante de la pirita (**reacción 4**), sin que sea necesaria la presencia de oxígeno disuelto. Esta reacción de oxidación de la pirita aumenta los sólidos disueltos en el sistema (introduce  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) a la vez que continua aumentando su acidez ( $\text{H}^+$ ).

Es necesario mencionar el carácter altamente exotérmico de diversas reacciones como; 1) el conjunto de las que intervienen en la oxidación de la pirita (Nordstrom y Alpers, 1999; Schimmele y Hersprung, 2000), y 2) la disolución de los sulfatos metálicos hidratados (Nordstrom y Alpers, 1999). Esta característica en Aznalcóllar se pone de manifiesto mediante la temperatura que presenta en invierno la surgencia del drenaje de la escombra norte (~20 °C), o por la temperatura tan elevada (~50 °C) que se registra, en ocasiones (generalmente después de un periodo de lluvias), en oquedades de la escombrera este, por donde asciende aire caliente saturado en vapor de agua que se condensa cuando sale al exterior, formando como una especie de fumarola.

En su conjunto estas cuatro reacciones actuando en el seno de la corta provoca los efectos siguientes:

- 1) Consumo progresivo del oxígeno disuelto. Este consumo, mientras se tenga una estratificación térmica, puede provocar la anoxia total del hipolimnion, dado su aislamiento con la atmósfera como fuente principal de oxígeno.
- 2) Incremento continuo de los sólidos disueltos mientras existan agentes oxidantes de la pirita ( $\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), que facilitan su puesta en solución.
- 3) La continua acidificación del agua de la corta debido al incremento de hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ), hasta alcanzar un pH de equilibrio (efecto tampón del hierro, **reacción 3**).
- 4) Un incremento de la temperatura del agua dado el carácter exotérmico de la oxidación de la pirita y de la disolución de los sulfatos.

Todos estos efectos descritos en base a la características que presenta el proceso de la oxidación de la pirita, y su evolución con el tiempo, han podido ser registrados mediante las medidas de CE, pH, OD, T y profundidad efectuadas con una sonda multiparamétrica (Figuras 11.12 y 11.13).

#### **XI.4.1. Valoración de parámetros obtenidos *in situ***

##### ***Consumo de oxígeno***

La oxidación de la pirita vertida a la corta ha generado el avance de un frente de consumo de oxígeno que se desplaza desde el fondo hasta la superficie y que en unos meses ha provocado la anoxia total del agua de la corta (Figura 11.12 A). En los meses de invierno, con procesos de mezcla en la vertical, el ascenso de dicho frente estaba relentizado por el aporte de oxígeno desde la superficie. Sin embargo, a partir de la primavera, cuando se empieza a establecer la estratificación térmica y los procesos de mezcla desaparecen, ya no hay aporte de oxígeno desde la superficie, por lo que a partir

de entonces avanza el frente de anoxia más rápidamente, alcanzando en septiembre finalmente la superficie (Figura 11.12 A). En noviembre prácticamente toda la columna de agua es anóxica.

### *Incremento de los sólidos disueltos*

La oxidación de la pirita que tiene lugar en el fondo de la corta, conlleva un incremento de los sólidos disueltos, como así se comprueba con el incremento continuo de la CE desde el inicio del vertido (Figura 11.12 B). De nuevo es un fenómeno que fluye desde el fondo, como se puede deducir del aumento de la CE con la profundidad. Hay que hacer notar que este aumento de la CE, en masas de agua con la misma temperatura, establece un gradiente continuo en su densidad, que anula los procesos de mezcla en la

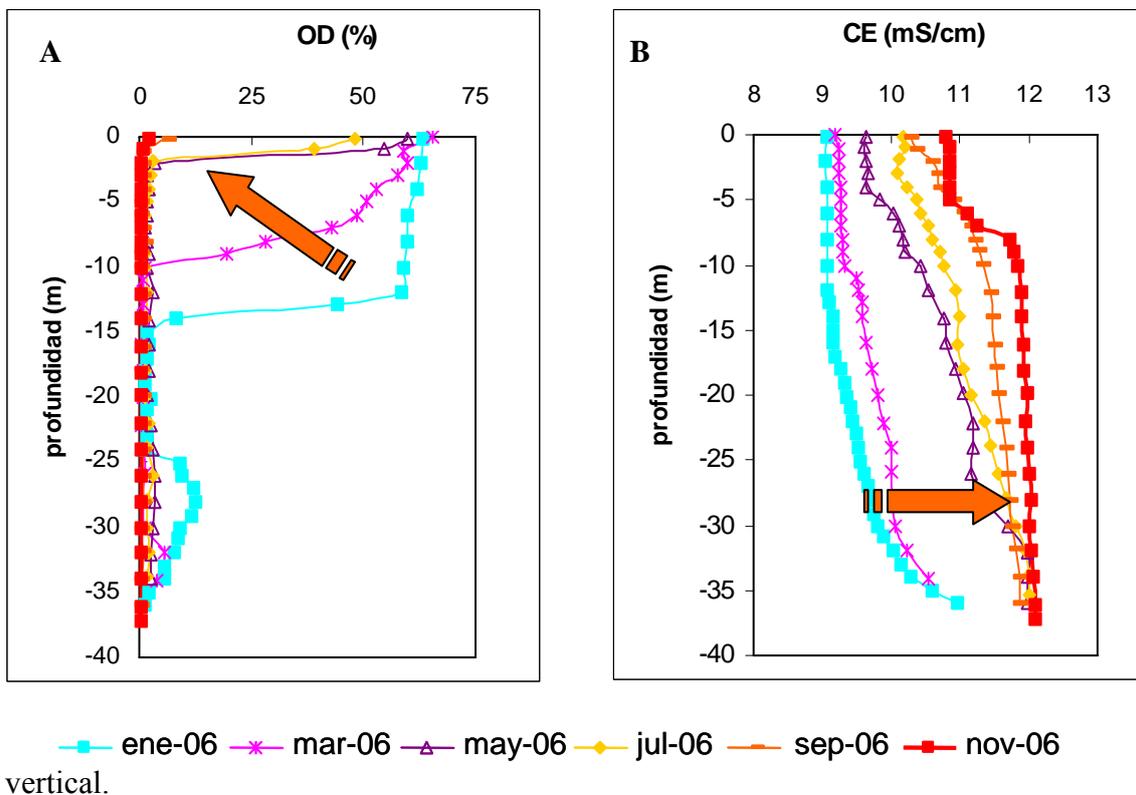


Figura 11.12. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en enero, marzo, mayo, julio, septiembre y noviembre de 2006, durante el vertido de la escombrera de pirita. A) Oxígeno disuelto en (%) y B) Conductividad eléctrica.

### *Acidificación*

En términos generales, como se puede observar en la Figura 11.13 A, el pH de la corta ha descendido desde enero a noviembre. Se reconoce que la bajada del pH es mayor en los metros más superficiales (~5 m). Esto es debido a que esta capa es la más oxigenada, por lo que en ella se da con más intensidad la oxidación del Fe(II) a Fe(III), y este Fe(III) al hidrolizarse genera acidez (**reacción 3**).

### *Aumento de la temperatura*

El carácter exotérmico de la oxidación de la pirita es el responsable del aumento de la temperatura en la zona más profunda del lago (5-35 m prof.) desde enero a noviembre (Figura 11.13 B). Este incremento ha mostrado cierta progresividad entre marzo y noviembre, aumentando la temperatura  $\sim 7$  °C. El nulo incremento registrado entre enero y marzo es probable que se deba a los procesos de mezcla y/o a un continuo enfriamiento del agua más superficial. De enero a noviembre la temperatura pasó de 14 °C a 20 °C.

Una vez más se comprueba como la reacción de la oxidación de la pirita está teniendo lugar en el fondo de la corta, se puede deducir del leve pero continuo incremento de la temperatura con la profundidad (entre uno y dos grados centígrados), a excepción de noviembre donde este incremento no se observa.

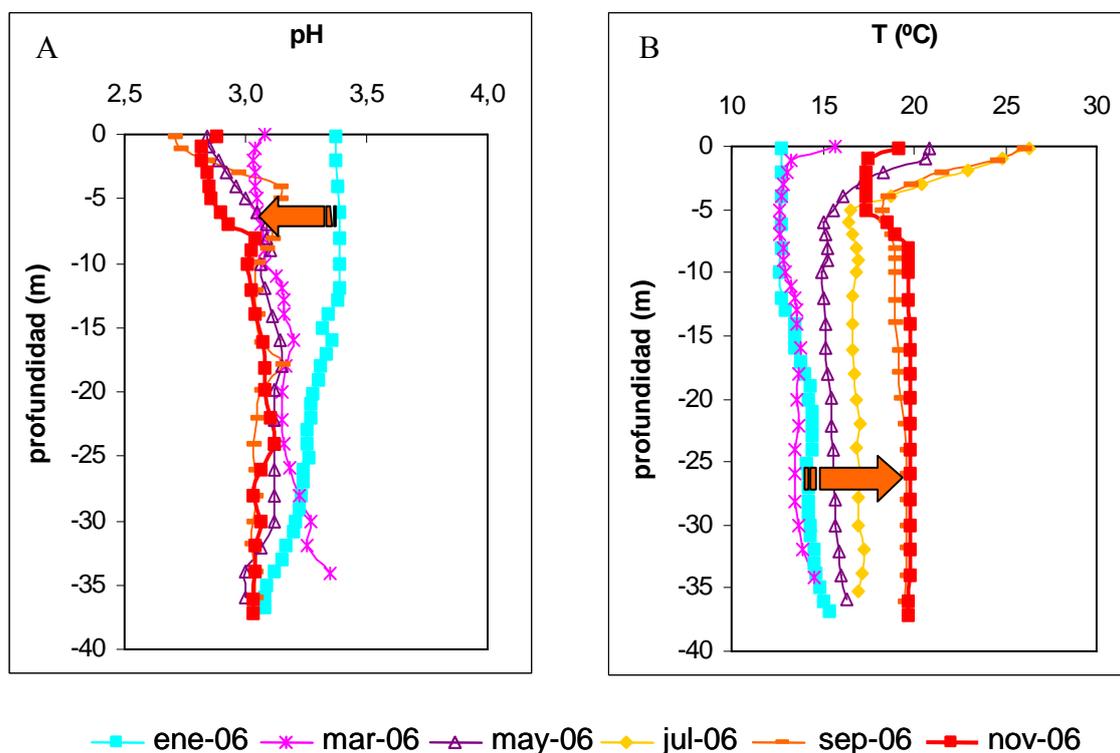


Figura 11.13. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en enero, marzo, mayo, julio, septiembre y noviembre de 2006, durante el vertido de la escombrera de pirita. A) pH y B) Temperatura.

En noviembre el lago presenta una estratificación térmica invertida: la capa superior es más fría que la inferior. A pesar de esta distribución térmica no se produce ningún proceso de mezcla, ya que las diferencias de CE (la capa inferior tiene más sólidos disueltos que la superior) estabiliza el sistema.

#### XI.4.2. Valoración de otros parámetros obtenidos *in situ* (clorofila, turbidez y PAR)

En el mes de septiembre se levantó un perfil vertical en la corta con una sonda multiparamétrica (Datasonde serie 5, de Hydrolab®) que incorpora sensores para medir la clorofila, la radiación fotosintéticamente activa (PAR) y la turbidez (Figura 11.14).

La ausencia de clorofila, incluso en la parte más superficial de la corta, denota la inexistencia de una actividad fotosintética por lo que el fitoplancton prácticamente no debe existir (Figura 11.14 A). Por otro lado la penetración de la radiación que activa la fotosíntesis es muy escasa, y se atenúa drásticamente en el primer metro de profundidad tanto por su alta concentración de sólidos disueltos como por partículas férricas en suspensión (Figura 11.14 C).

Salvo en los metros más superficiales y en los más profundos el agua no presenta turbidez (Figura 11.14 B). En los primeros metros, la turbidez la causa la hidrólisis del hierro oxidado en la parte más superficial. En la parte más profunda, es probable que esté relacionada con la existencia de partículas en suspensión debido al continuo vertido a la corta.

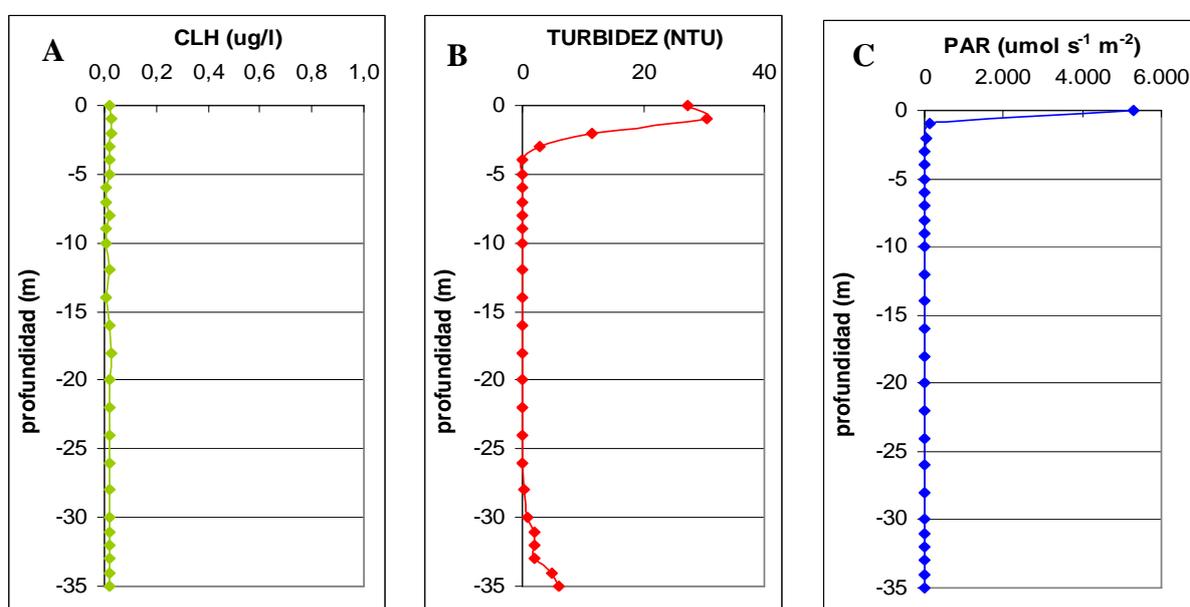


Figura 11.14. Perfil vertical PF-1 realizado en la corta de Aznalcóllar, en septiembre de 2006. A) Clorofila (CHL). B) Turbidez y C) Radiación fotosintéticamente activa (PAR).

#### XI.4.3. Resultados analíticos: hidroquímica de la columna de agua

El incremento progresivo de la CE en este periodo también se refleja en el aumento de las concentraciones de la mayoría de los iones mayoritarios. Y tal como varía la CE con la profundidad, las concentraciones elementales también aumentan al incrementarse ésta (Figura 11.12 B y Tabla 11.2).

Dado que el incremento de sólidos disueltos proviene fundamentalmente de la disolución oxidativa de la piritita, lógicamente los elementos que más han aumentado su concentración de enero a noviembre de 2006 son el Fe y SO<sub>4</sub>. La concentración del hierro se ha visto incrementada de manera espectacular desde el comienzo del vertido, la parte más superficial del lago ha pasado de 16 a 1.037 mg/l (Tabla 11.2), y la parte más profunda de 419 mg/l a 1.587 mg/l. El sulfato ha mostrado un incremento en superficie de 7 a 10,9 g/l y de 7,6 a 12,2 g/l en profundidad (Figura 11.15 A y Tabla 11.2)

Muestra	Prof.	pH	CE	elementos mayoritarios										elementos traza														
				Na	K	Mg	Ca	Fe	SO <sub>4</sub>	Al	Mn	Cu	Zn	Be	Ni	Se	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mo	Pb	Sb	Th	U	V
	m		mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	μg/l	mg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	
P1-2 ene	-2	3,37	9,05	74,2	19,7	1.300	582	16,7	7,00	114	206	40,4	945	21	2,54	189	<2	83	26,4	1,654	6,24	36,9	3,88	511	<2	<2	28,1	5,08
P1-10	-10	3,39	9,07	76,5	21,6	1.310	579	17,3	7,02	116	209	40,4	957	22	2,50	163	<2	91	25,7	1,62	6,43	33,4	3,59	568	<2	<2	31,6	5,95
P1-15	-15	3,32	9,17	75	20,5	1.309	574	34,9	7,02	114	210	41,7	970	22	2,52	173	<2	35	25	1,61	6,42	33,3	3,95	642	<2	2,7	31,7	5,16
P1-17	-17	3,33	9,20	74	21,4	1.316	578	57,6	7,07	112	215	42,5	976	22	2,59	144	<2	94	23,6	1,59	6,28	34	3,26	659	<2	3,45	30,5	3,98
P1-19	-19	3,30	9,33	74,8	21,7	1.327	580	111	7,21	126	213	44,1	976	22	2,59	119	<2	61	21,8	1,57	6,17	37	3,66	734	<2	5,27	31,9	6,13
P1-25	-25	3,26	9,55	72,8	21,0	1.311	584	246	7,62	142	209	44,8	969	23	2,64	45	<2	202	14,5	1,54	5,96	38,5	3,73	790	6,52	11	31,4	16,1
P1-30	-30	3,21	9,81	75,8	23,4	1.356	581	419	7,59	158	216	47,9	969	24	2,80	129	<2	348	9,99	1,52	5,84	44,2	3,85	848	14,1	16,4	33,8	27,7
P1-2 mar	-2	3,03	9,25	81,4	21,5	1.325	562	89,7	7,01	129	201	37,1	868	21	2,28	128	<2	76	18	1,324	3,32	31,4	4,1	858	<2	2,15	37,1	6,17
P1-7	-7	3,06	9,26	74,0	19	1.322	557	83,5	7,66	131	201	37,2	879	21	2,29	158	<2	90	18,6	1,346	3,35	34	3,05	865	<2	2	36,7	7,3
P1-9	-9	3,08	9,29	73,5	18,8	1.325	557	87,7	7,71	138	198	38	877	22	2,35	135	<2	113	17,5	1,34	3,34	34,5	4,34	824	<2	2,28	36,7	5,65
P1-11	-11	3,13	9,49	75,0	19,8	1.352	564	151	7,84	138	206	39,7	914	21	2,38	136	<2	61	17,1	1,37	3,44	33,1	3,3	899	<2	2,46	35,1	8,38
P1-16	-16	3,2	9,65	73,1	19,6	1.351	572	261	8	138	209	42,8	939	21	2,45	167	<2	138	15,5	1,40	3,41	34,8	3,75	1.019	<2	5,34	35,7	12,3
P1-22	-22	3,15	9,89	76,4	20,7	1.388	569	411	8,28	153	212	48,8	960	24	2,63	133	<2	147	10,8	1,48	3,45	40,3	3,82	1.231	3,43	6,82	34,4	17,4
P1-28	-28	3,22	10,03	77,0	21,5	1.368	553	746	9,06	196	217	50,4	960	25	2,56	72	<2	1.633	8,58	1,37	3,07	37,8	3,51	1.408	41,8	9,53	36	39,1
P1-33	-33	3,25	10,23	77,3	20,6	1.365	554	522	8,45	177	216	47,5	953	24	2,54	132	<2	1.700	11,5	1,52	3,39	37,1	3,93	1.255	10,7	5,81	34,8	18,6
P1-0 may	0	2,84	9,64	65,8	16,9	1.153	478	147	7,98	144	170	31,1	744	28	2,4	30	2,44	82	14,8	1,32	3,76	22,6	<10	1.057	<2	8,52	32,2	7,53
P1-2	-2	2,89	9,63	66,4	17,1	1.209	489	198	8,14	149	172	31	745	26	2,4	40	2,36	107	14,1	1,31	3,69	21,5	<10	1.057	<2	7,8	31,1	8,54
P1-4	-4	2,96	9,63	68,9	17,9	1.164	496	256	8,23	140	172	31	795	24	2,4	30	2,72	106	15,2	1,30	3,75	23,5	<10	1.067	2,2	7,49	29,5	11,8
P1-6	-6	3,05	10,02	68,1	18,6	1.186	484	426	8,74	144	175	34	794	23	2,3	30	2,43	85	11,9	1,29	3,72	25	<10	1.094	4,97	7,92	27,8	21,1
P1-10	-10	3,06	10,43	66,3	19,4	1.164	506	567	9,57	154	177	41	827	23	2,3	20	2,5	147	13,4	1,36	4,37	50	<10	1.190	8,75	9,75	28,9	30,5
P1-15	-15	3,14	10,79	68,8	20,3	1.192	540	771	9,46	171	177	47,5	872	24	2,3	20	2,47	149	11,3	1,38	3,78	33,4	<10	1.161	13	9,54	29,9	30,1
P1-20	-20	3,12	11,05	67,4	20,2	1.192	532	908	10,6	180	176	54,7	893	24	2,3	<200	2,29	706	8,74	1,37	4,04	41,5	<10	1.232	23,6	10,5	29,9	41,7
P1-25	-25	3,12	11,16	69,7	19,9	1.237	525	1.015	10,5	185	176	58,2	925	23	2,2	<200	2,24	1.180	8,68	1,38	3,99	42,6	<10	1.343	31,8	9,91	27,8	49,5
P1-30	-30	3,12	11,70	66,8	19,9	1.198	524	1.113	10,4	197	170	63,9	937	25	2,22	<200	2,01	2.286	6,98	1,35	3,93	47,4	<10	1.323	41,7	9,63	26,2	57,5
P1-0 jul	0	2,78	10,18	70,6	15,6	1.323	546	201	9,23	206	189	38,1	847	26	2,51	56	7,11	179	17	1,61	5,16	31,2	4,84	1.462	2,6	15,6	38,5	10,1
P1-2	-2	2,83	10,12	68	15	1.288	547	315	9,59	197	183	35,8	816	25	2,33	103	6,96	96	17,5	1,69	5,81	34,1	4,45	1.582	2,63	15,8	40	13
P1-6	-6	3,16	10,44	68,4	17,3	1.260	547	819	10,1	225	177	43,8	827	18	1,79	42	6,71	65	14,2	1,66	5,38	38,7	5,38	1.724	4,15	16,5	37,3	29,6
P1-16	-16	3,73	10,98	68,2	17,1	1.298	563	1.088	11,3	237	185	56,5	955	23	2,36	14	6,92	93	14,1	1,61	5,47	43,9	5,88	1.819	14,6	16,2	40,7	41,6
P1-22	-22	3,19	11,35	69,8	17,1	1.295	551	1.173	11,9	277	184	62,3	957	24	2,35	11	6,2	166	12,8	1,49	4,88	48,6	5,36	1.743	22,6	19,2	41,8	75,2
P1-32	-32	3,12	11,96	68,4	16,0	1.290	534	1.526	12,4	291	185	66,2	1.009	24	2,33	6	6,17	164	13,3	1,46	4,51	62,7	5,65	1.636	31	19,7	41	126
P-0 sep	0	2,71	10,29	70,9	16,3	1.350	601	658	10,9	273	190	41,6	914	34	2,91	107	4,12	206	16,1	1,36	5,50	<20	3,64	1.766	3,42	9,91	35,7	9,9
P-4	-4	3,14	10,7	67,4	17,5	1.288	583	1.200	11,2	283	185	50,3	936	31	2,66	2	3,77	122	12	1,33	5,00	22,3	2,86	1.766	4,49	11	33,7	52,3
P-8	-8	3,11	11,2	68,8	19,0	1.288	590	1.391	11,3	318	185	58,3	978	33	2,75	<800	3,52	188	11,2	1,36	4,56	28,3	2,86	1.766	13,4	12,2	35,3	92,8
P-26	-26	3,04	11,72	69,9	19,2	1.365	583	1.490	11,5	370	191	67,1	1.025	37	3,10	<800	3,48	1.114	14	1,44	4,48	33,5	3,18	2.158	31,1	11,5	34,3	118
P-0 nov	0	2,91	10,8	65,7	16,3	1.241	551	1.037	10,9	244	182	55,8	938	26	2,08	102	<2	136	11	0,96	5,60	25	<2	1.390	<2	10,9	33,2	34,6
P-2	-2	2,81	10,86	62,4	16,8	1.247	553	1.014	10,9	244	186	55,5	951	27	2,17	24	<2	152	11	1,03	5,85	25,7	<2	1.441	<2	11,4	34,5	34,4
P-6	-6	2,89	11,12	67,9	17,6	1.284	557	1.116	11,3	244	182	57,1	975	25	2,05	21	<2	92	10,9	1,01	6,05	27,8	<2	1.498	<2	10,6	33,4	50,5
P-10	-10	3,01	11,84	69,1	18,8	1.301	562	1.452	12	252	195	68,1	1.051	24	2,13	24	<2	117	8,13	1,01	6,11	31,2	<2	1.559	5,54	8,68	31,7	93,2
P-20	-20	3,08	11,98	67,5	18,9	1.312	579	1.554	12,2	270	195	69,9	1.067	25	2,19	<800	<2	67	7,53	1,05	6,20	25,9	<2	1.610	5,84	8,56	32,1	88,8
P-30	-30	3,07	12,01	69	19,2	1.350	556	1.587	12,1	267	197	71,3	1.084	25	2,16	2	<2	82	7	1,04	6,15	26,7	<2	1.605	6,86	8,71	32,1	94,6

Tabla 11.2. Analítica de la columna de agua los perfiles muestreados en profundidad en enero, marzo, mayo, julio, septiembre y noviembre de 2006. Periodo que abarca el comienzo y final del vertido de la escombrera de pirita en la corta de Aznalcóllar.

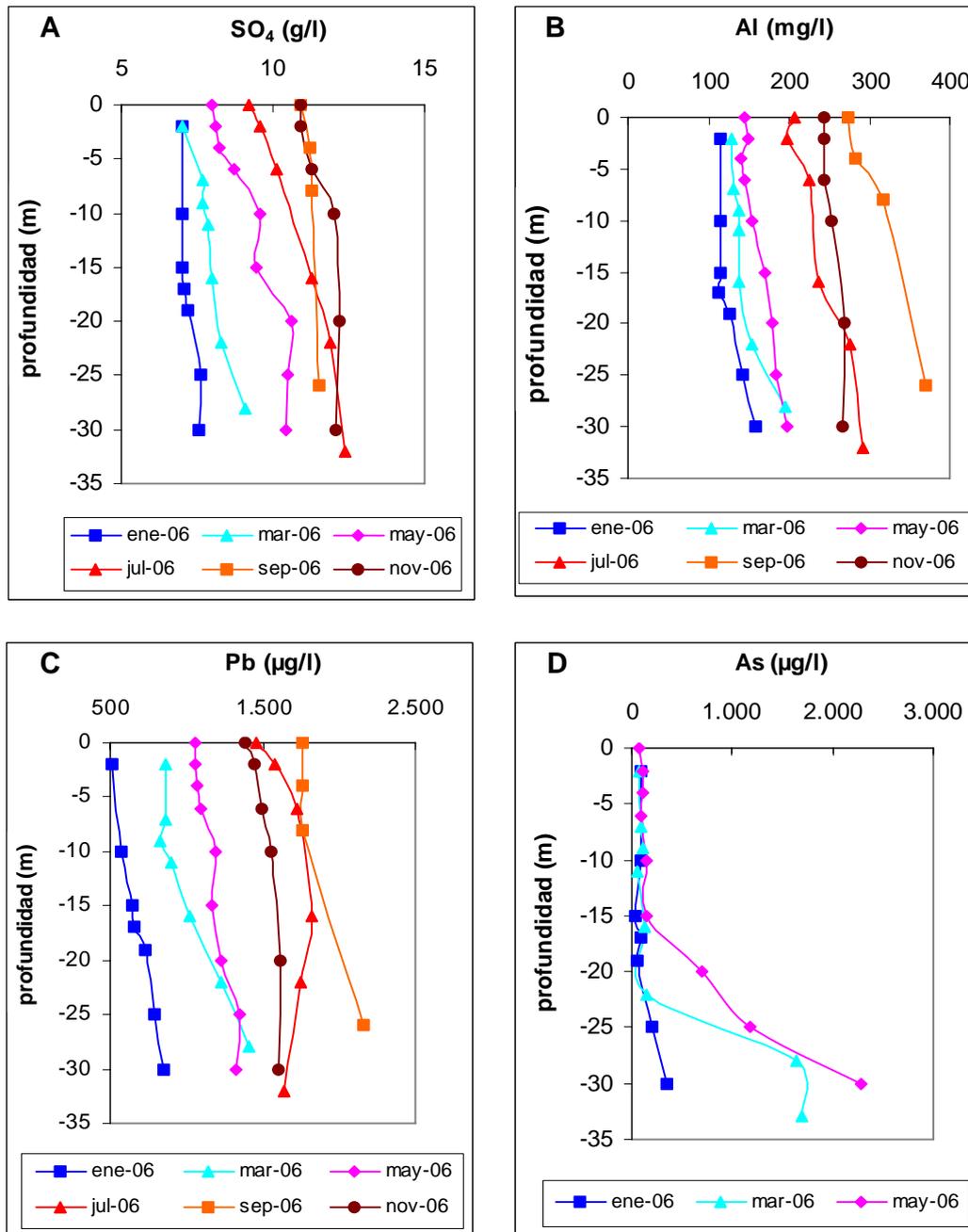


Figura 11.15. Distribución vertical de diferentes elementos disueltos en la corta de Aznalcóllar desde enero a noviembre de 2006. A) Sulfato, B) Aluminio, C) Plomo y D) Arsénico.

Además, como con la pirita suelen ir asociados otros sulfuros como la galena (Pb), arsenopirita (As y Fe), tetrahedrita-tenantita (Fe, Cu, Zn, As, Sb) y como ganga aluminosilicatos, también pueden verse incrementadas las concentraciones de otros elementos provenientes de estos minerales (Figura 11.15, B, C y D).

Otros elementos también relacionados con los sulfuros presentan una evolución en la que se pueden distinguir dos etapas. En la primera, correspondiente al periodo de enero a mayo, su concentración va disminuyendo, y en la segunda, desde mayo hasta la finalización del vertido, su concentración va aumentando. Esto se ha observado

especialmente para el Zn y Co (Figura 11.16 y Tabla 11.2), y en menor medida para Ni y Cd (Tabla 11.2).

Esto puede ser debido a que al haber tanta concentración de Fe disuelto, se ha podido producir una fuerte precipitación de schwertmanita, la cual tiene una alta superficie específica, lo que constituye un adsorbente ideal de elementos traza en forma aniónica (p.ej.  $Zn(SO_4)_2^-$ ,  $Cd(SO_4)_2^-$ ) (Smith, 1999; Sánchez *et al.*, 2006), por lo que este proceso puede haber favorecido la eliminación de estos metales del medio.

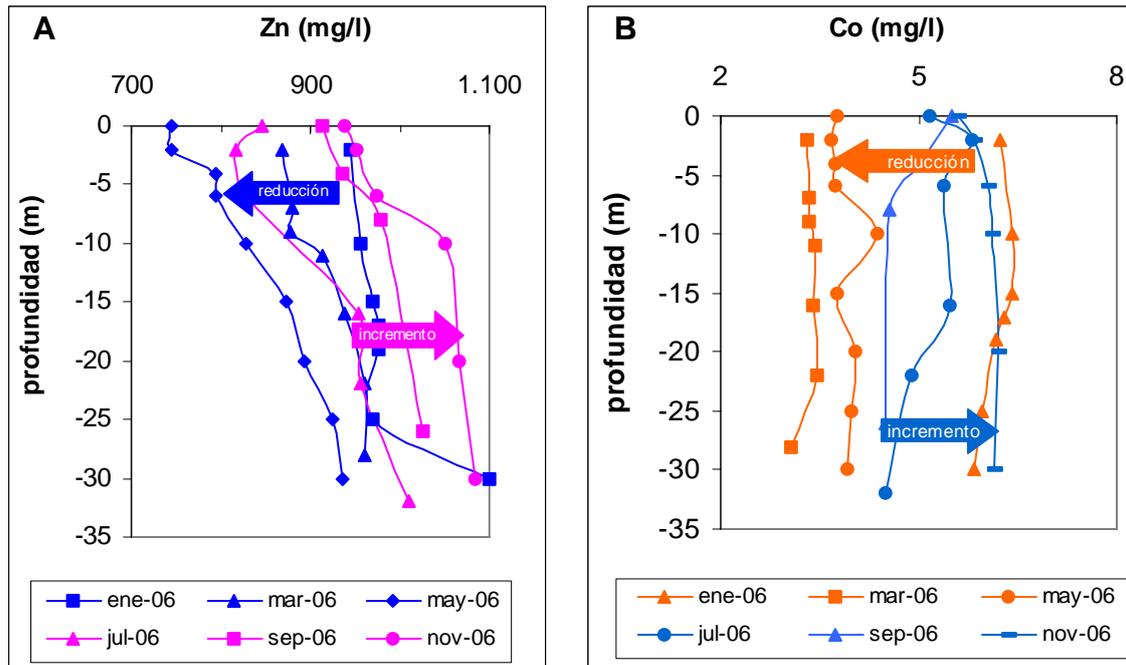


Figura 11.16. Distribución vertical de elementos disueltos desde enero a noviembre de 2006. A) Cinc y B) Cobalto.

A partir de mayo la corta es completamente anóxica y no tienen lugar las reacciones 2 y 3, todo el hierro presente está como Fe(II), por lo que no precipita más schwertmanita para poder llegar a adsorberlos, observándose un incremento de ambos elementos (Figura 11.16), debido a los aportes del propio vertido

#### XI.4.4. Distribución vertical de las concentraciones de Fe(II) y Fe<sub>total</sub>

Durante el vertido de la escombrera de pirita, la distribución vertical del hierro en la columna de agua ha sufrido un cambio considerable. Se ha producido un elevado incremento en la concentración (de un valor máximo en enero de 326 mg/l, a un máximo en noviembre de 1.548 mg/l), encontrando siempre los valores más elevados en el fondo de la corta, que es exactamente donde se encuentra el foco generador: la oxidación de la pirita vertida (Figura 11.17).

La oxidación de la pirita es la responsable del incremento de la concentración de hierro en el lago. Esta oxidación puede tener lugar actuando indistintamente dos agentes oxidantes. Mientras el lago contenga oxígeno disuelto, este actúa como agente oxidante a través de la reacción (1). El Fe(II) liberado en esta reacción se oxida a Fe(III). Este

último continua oxidando a la pirita, aun en ausencia de oxígeno, por medio de la reacción (4).

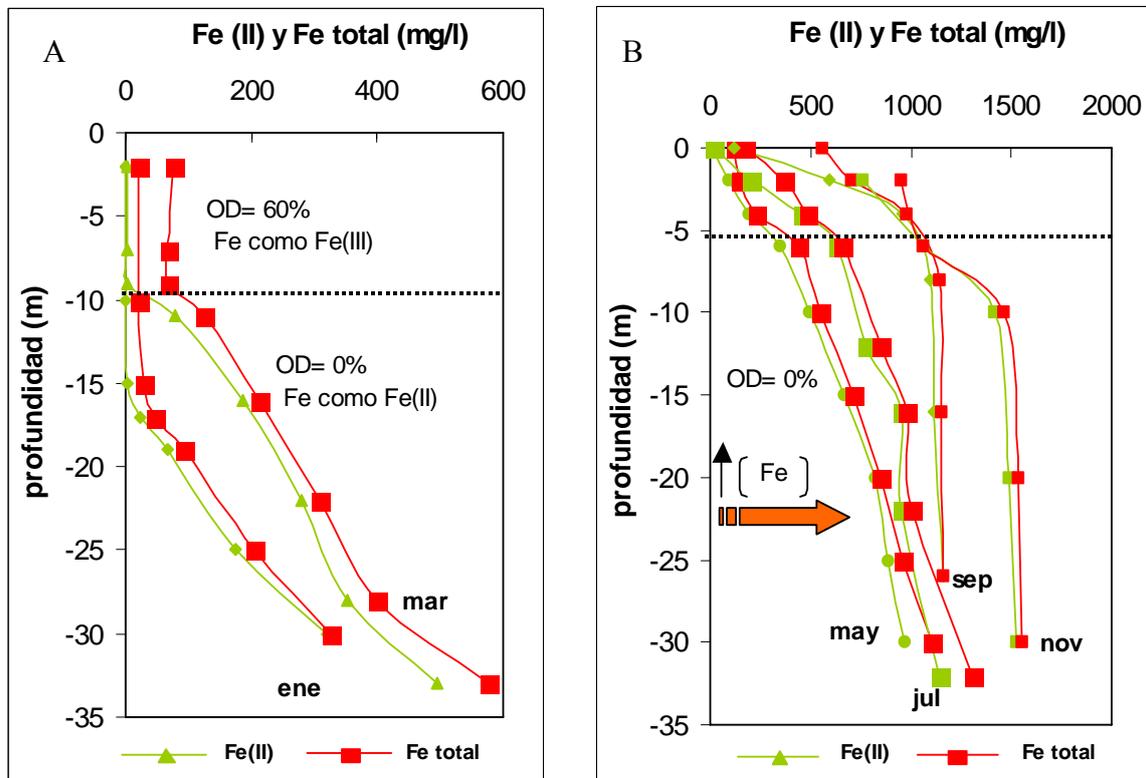
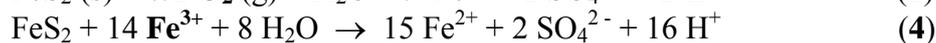
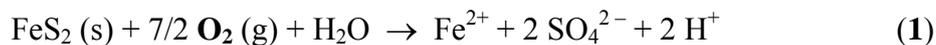


Figura 11.17. Distribución del Fe(II) y Fe<sub>total</sub> en la corta de Aznalcóllar. A) Enero y marzo de 2006 y B) Mayo, julio, septiembre y noviembre de 2006.

En los muestreos de enero y marzo (Figura 11.17 A), a partir de los 15 m en el primero y de los 10 m en el segundo, el hierro está presente mayoritariamente como Fe(II) ya que el agua de la corta es completamente anóxica a partir de dicha profundidad, por lo que se dificulta la oxidación del Fe(II). Mientras que en la parte más superficial, con un 60% de saturación en OD, el hierro mayoritario es el Fe(III). Esta misma distribución del Fe(II) y Fe<sub>total</sub> se ha presentado en campañas posteriores. Llegando al extremo en los meses de septiembre y noviembre (Figura 11.17 B), donde salvo el primer metro, que había algo de oxígeno disuelto, el resto de la columna era anóxica, por lo que prácticamente todo el hierro del lago estaba como Fe(II).



En la zona anóxica a pesar de haber altas concentraciones de Fe(II), el Fe(III) no está presente por la imposibilidad de oxidarse el Fe(II) en ausencia de oxígeno. Por otro lado en el supuesto que entrará Fe(III) en el sistema (p.ej. directamente por el vertido), hay dos mecanismos que lo consumen: 1) el Fe(III) actuaría como agente oxidante de la pirita (reacción 2), transformándose a Fe(II), y 2) las bacterias podrían utilizar el Fe(III) como aceptor de electrones en ausencia de oxígeno por lo que pasa a Fe(II) (Jhonson *et. al.*, 1993; Jonas, 2000; González-Toril *et. al.*, 2003).

## XI.5. HIDROQUÍMICA DE LA COLUMNA DE AGUA DURANTE EL VERTIDO DE PEQUEÑAS BALSAS DE LODOS Y SUELOS CONTAMINADOS (Tercer periodo: Enero 2007-Mayo 2007)

En noviembre de 2006 se terminó con el vertido de la escombrera de pirita. Acto seguido se comenzó a verter unas balsas de lodos y suelos contaminados ubicados en los alrededores de la planta de tratamiento de agua. Este vertido sufrió una interrupción a finales de diciembre y se reanudó a principios de enero, prolongándose de manera continuada hasta finales de mayo de 2007.

En este periodo se han observado cambios en la columna de agua debido a dos factores; i) variaciones estacionales (procesos de mezcla y estratificación térmica) y ii) variaciones químicas debido al vertido.

### XI.5.1. Valoración de parámetros obtenidos *in situ*

Para facilitar el estudio, los parámetros físico-químicos de este periodo se han representado gráficamente junto con el final del vertido de la escombrera de pirita (noviembre de 2006) (Figuras 11.18 y 11.19).

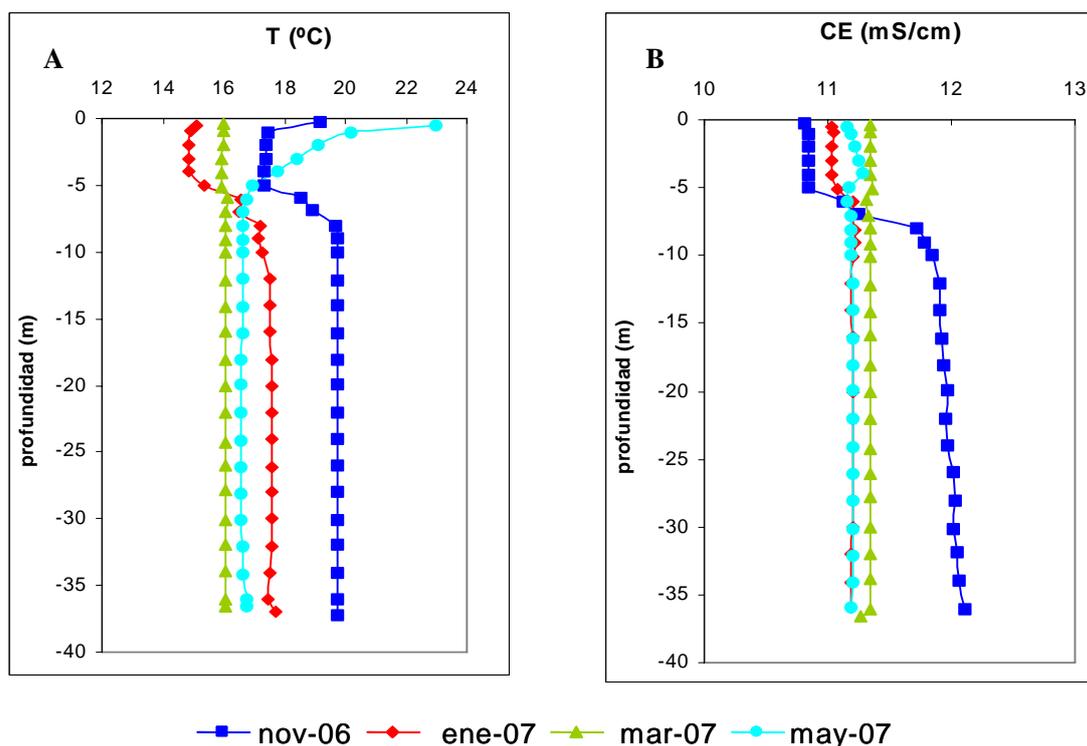


Figura 11.18. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en noviembre de 2006 y enero, marzo y mayo de 2007, a finales de noviembre de 2006 se finalizó el vertido de la escombrera de pirita, inmediatamente después se comenzó con el vertido de unas balsas de lodos y suelos contaminados. A) Temperatura y B) Conductividad eléctrica.

### ***Variación estacional de la temperatura***

En las campañas de noviembre-2006 y enero-2007 el lago presentaba una estratificación térmica invertida. La capa superior (epilimnion) tenía una temperatura más baja que la capa inferior (hipolimnion) (Figura 11.18 A). Esta distribución térmica es posible siempre que los sólidos disueltos de la capa inferior contrarresten la disminución de la densidad debida a su mayor temperatura. Efectivamente en ambas ocasiones la CE del hipolimnion fue mayor que la del epilimnion (Figura 11.18 B). En este periodo ambas capas, a pesar de estar la corta estratificada, han reducido su temperatura de una forma semejante ( $\Delta T = -2,5$  °C). Esta estratificación de la corta en los meses de invierno, es absolutamente excepcional, y se debe sin duda al material vertido durante el año 2006.

De la campaña de enero a la de marzo, la capa inferior ha continuado reduciendo su temperatura mientras que la superior ha aumentado, igualándose ambas ( $T \sim 16$  °C). Este hecho, unido a la uniformidad que presenta la CE con la profundidad (Figura 11.18 B), conduce a pensar que ha tenido lugar un proceso de mezcla en la vertical. Desde esta situación de homogeneidad en la vertical, la corta evoluciona, mostrando en la campaña de mayo una marcada estratificación térmica, alcanzando el agua más superficial los 23 °C (Figura 11.18 A).

### ***Descenso de la conductividad eléctrica***

Se ha observado una estratificación química en noviembre de 2006 y enero de 2007, el epilimnion presenta en ambas campañas una CE menor que la del hipolimnion (Figura 11.18 B), esto puede ser debido a que la entrada de sólidos disueltos a causa de la oxidación de la pirita es un fenómeno que ha tenido lugar en el fondo de la corta, lo que incrementaría la CE de la capa más profunda, y por otro lado, al hecho de que la entrada de oxígeno en la capa más superficial provoca la oxidación del abundante Fe(II), como paso previo a su hidrólisis y precipitación, lo que reduce la CE en la capa más superficial.

De noviembre-2006 a enero-2007, la conductividad del hipolimnion se ha reducido notablemente (casi 1 mS/cm), mientras que la del epilimnion ha aumentado levemente (0,2 mS/cm). Este incremento de la CE del epilimnion, durante los meses más fríos del año, en pleno proceso de enfriamiento de la corta, puede deberse a una mezcla parcial con las aguas con mayor CE del hipolimnion. El descenso de la CE en el hipolimnion parece indicar que, efectivamente, algún proceso de mezcla ha debido de ocurrir con la capa más superficial, a través del cual pueda haber llegado algo de oxígeno para oxidar el hierro y provocar su precipitación. Este descenso en la concentración de hierro del hipolimnion, en este periodo, ha tenido lugar como se mostrará a continuación.

En marzo la CE es prácticamente homogénea en toda la columna de agua, como corresponde tras una completa mezcla invernal de la columna de agua. En mayo de 2007 se observa cierta estratificación química, debida a la incipiente estratificación térmica, aunque esta no se ha identificado en los elementos mayoritarios.

### ***Incrementos del pH***

Desde noviembre de 2006, donde el pH era más o menos homogéneo en toda la

columna de agua (~2,9), este ha sufrido un incremento paulatino, que ha sido más acusado en una capa inferior (de 5 a 37 m de profundidad), donde se ha pasado de ese pH inicial a un pH de 4,3 (Figura 11.19 A). Esto puede ser explicado porque los suelos que se han vertido durante este periodo tuvieron algo de carbonato, por lo que su posible disolución en el medio, pudo incrementar el pH de la corta. Además se ha perdido el efecto tampón del Fe(III), debido a su inexistencia en profundidad.

El pH del hipolimnion en mayo de 2007 (~4,3) es alto, a estos pHs se puede empezar a producir la hidrólisis del Al. Esto provocaría el tamponamiento de esta capa por este elemento. El epilimnion presenta un pH más ácido que el hipolimnion, esto es debido a que existe la hidrólisis del Fe(III), que genera acidez.

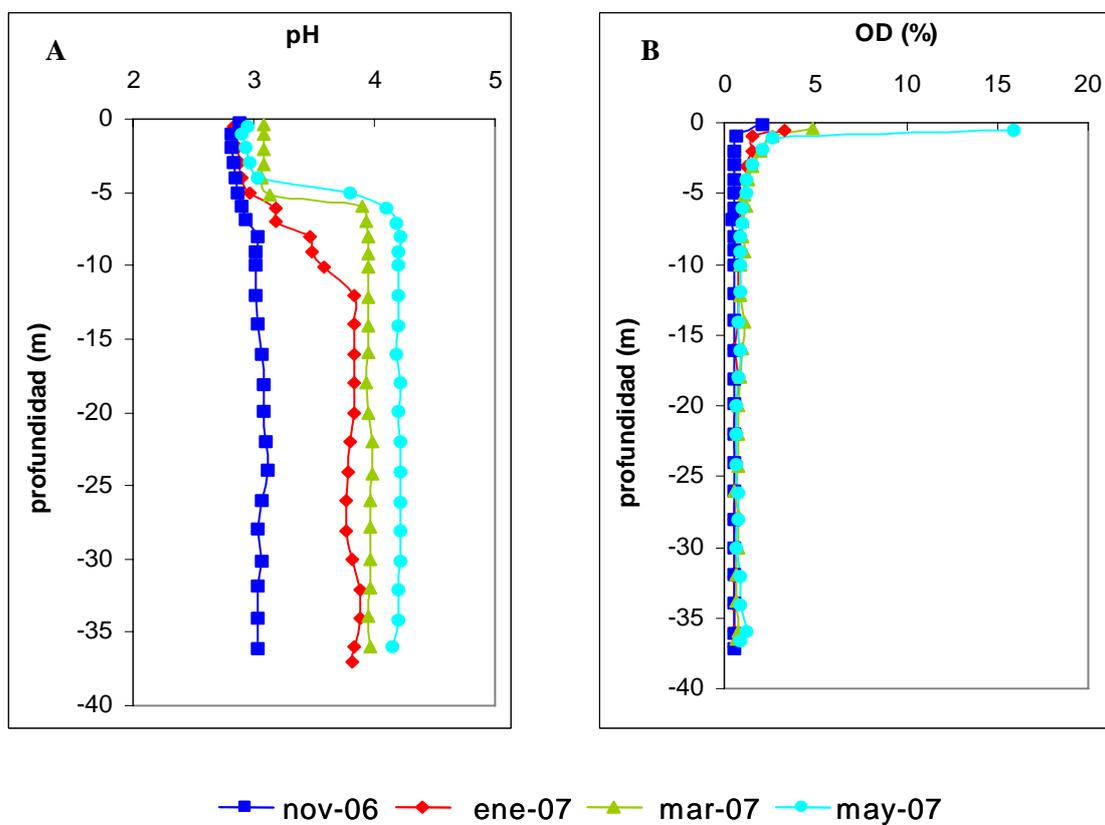


Figura 11.19. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en noviembre de 2006 y enero, marzo y mayo de 2007. A finales de noviembre de 2006 se finalizó el vertido de la escombrera de pirita, inmediatamente después se comenzó con el vertido de unas balsas de lodos y suelos contaminados. A) pH y B) Oxígeno disuelto.

### ***Leve incremento del oxígeno disuelto***

En los meses de invierno ha habido aporte de oxígeno desde la superficie. Sin embargo, este aporte no ha podido ser registrado en la columna de agua en ninguna de las campañas, debido al rápido consumo que se produce por la oxidación del Fe(II).

En los primeros 5 metros de profundidad, desde noviembre de 2006 a mayo de 2007, se observa un ligero incremento de oxígeno (p.ej. en la parte más superficial se incrementó

de 2% a un 15% Figura 11.19 B). El resto de la columna de agua es completamente anóxica.

### XI.5.2. Valoración de otros parámetros obtenidos *in situ* (clorofila, turbidez y PAR)

Desde septiembre de 2006 todos los perfiles verticales se han levantado con una sonda multiparamétrica (Datasonde serie 5, de Hydrolab®) que incorpora sensores para medir la clorofila, la radiación fotosintéticamente activa (PAR) y la turbidez.

En este periodo no se ha detectado en ningún momento la presencia de clorofila (Anexo II), debido a que las condiciones del lago no han sido propicias para el desarrollo de fitoplancton. Además, el fitoplancton solo podría desarrollarse en el primer metro de profundidad, que es donde alcanza a penetrar la radiación fotosintéticamente activa, la cual se atenúa drásticamente por la alta concentración de sólidos disueltos, por las partículas férricas en suspensión, y por las partículas procedentes del propio vertido (Figura 11.20 A).

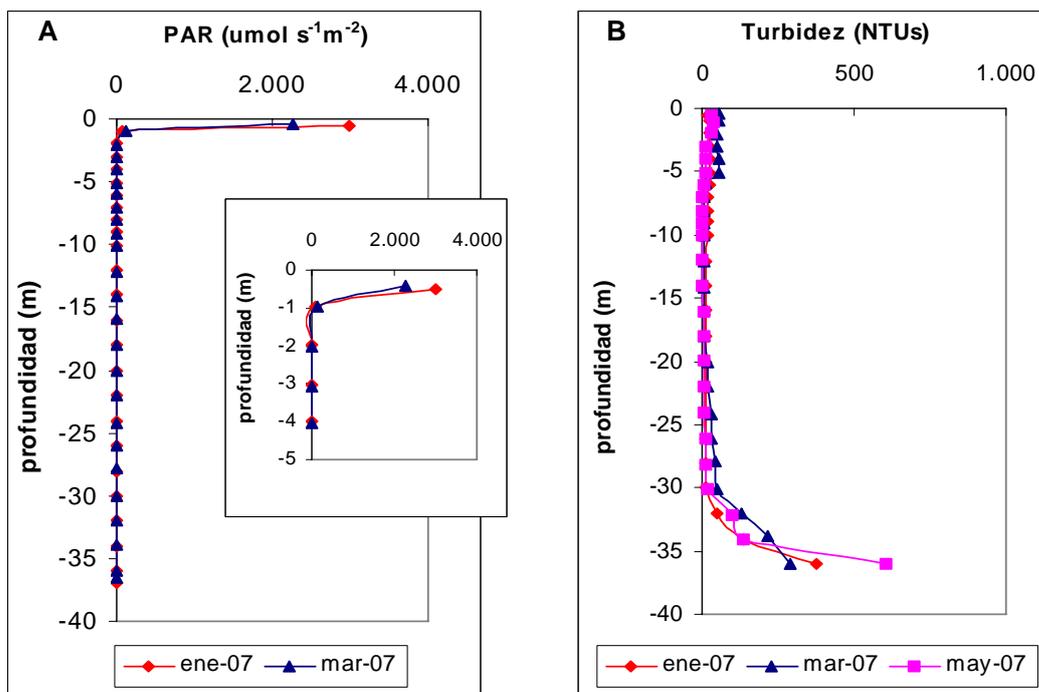


Figura 11.20. Perfil vertical PF-1 realizado en la corta de Aznalcóllar. A) Radiación fotosintéticamente activa (PAR) y B) Turbidez.

Salvo en los metros más superficiales y en los más profundos el agua no presenta turbidez (Figura 11.20 B). En los primeros metros, la turbidez la causa la hidrólisis del hierro oxidado en la parte más superficial. En la parte más profunda del lago ha habido un fuerte incremento del valor de turbidez, probablemente relacionado con la existencia de partículas más finas en suspensión, debido al continuo vertido a la corta de las balsas de lodos y suelos contaminados.

### XI.5.3. Resultados analíticos: hidroquímica de la columna de agua

Los resultados analíticos de las campañas de este periodo se presentan en la tabla 11.3. Se incluye la analítica de julio de 2007, aunque ya había finalizado el vertido, al ser la última campaña en la que se muestreó la columna de agua.

Desde que comenzó el vertido de las balsas de lodos y los suelos contaminados, ha existido un enriquecimiento en algunos elementos, como  $\text{SO}_4$ , Mg, Zn, Al, Ni y Cd. Las concentraciones de otros elementos han permanecido más o menos constantes como el Cu, As, Co, Pb, etc.

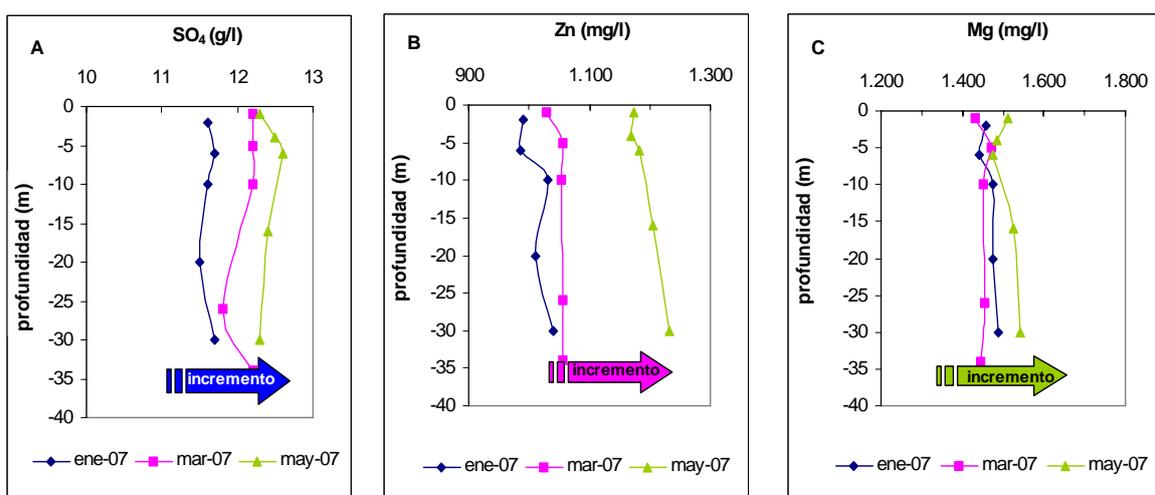


Figura 11.21. Distribución vertical de diferentes elementos disueltos en la corta de Aznalcóllar, durante el vertido de pequeñas balsas de lodos y suelos contaminados (enero, marzo y mayo de 2007). A) Sulfato, B) Cinc y C) Magnesio.

El incremento de elementos como  $\text{SO}_4$ , Zn y Mg en este periodo (Figura 11.21), puede ser explicado por varios motivos, todos relacionados con el vertido. La oxidación de los lodos, los cuales han estado a la intemperie, conduce a la formación de sulfatos metálicos, los cuales suelen ser altamente solubles. Éstos raramente se encuentran en fase monomineral, ya que la mayoría de las veces suelen coexistir en mezclas de sulfatos hidratados de Mg-Fe-Al (Sánchez, *et al.* 2005) como epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), goslarita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), bianchita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), goslarita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), bianchita ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), copiapita ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$ ) y/o melanterita ( $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). De este modo, el solo hecho de verter los lodos conteniendo estos sulfatos metálicos, dada su alta solubilidad, pueden provocar un inmediato incremento de los sólidos en disolución en el lago de la corta.

Se ha registrado un incremento de magnesio de más de 300 mg/l desde noviembre de 2006 a mayo de 2007 (Ver Tablas 11.2 y 11.3), este puede ser debido tanto por la disolución de sulfatos de magnesio (epsomita y hexahidrita), como por la disolución de filosilicatos tipo cloritas (clinocloro  $(\text{MgAl})_3 [(\text{OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ) o arcillas (illita  $(\text{K} \cdot \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} [(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$  y montmorillonita  $(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}) [(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ), ricos en este elemento.

Muestra	Prof.	pH	CE	elementos mayoritarios										elementos traza																		
				Na	K	Mg	Ca	Fe	SO <sub>4</sub>	Al	Mn	Cu	Zn	Be	Ni	Se	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Mb	Pb	Sb	Th	U	V				
	m		mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l
<b>P-2 ene</b>	-2	2,87	11,03	67,7	15,7	1.459	558	1.178	11,6	262	188	53,7	930	37	2,69	57	<2	124	11,2	1,70	6,46	<20	<2	1.519	<2	8,91	34,1	21,9				
<b>P-6</b>	-6	3,18	11,20	72,6	16,1	1.442	553	1.270	11,7	251	195	58,8	986	36	2,73	47	<2	109	18,3	2,67	10,24	26,4	<2	2.180	<2	9,27	41,9	32,6				
<b>P-10</b>	-10	3,59	11,20	72,3	16,7	1.474	559	1.370	11,6	257	204	63,6	1.031	32	2,55	41	<2	103	20,9	3,08	11,70	24,7	<2	2.357	2,22	7,78	40,3	29,8				
<b>P-20</b>	-20	3,83	11,20	73,6	17,0	1.476	560	1.368	11,5	259	198	61,6	1.011	32	2,53	57	<2	122	13,4	2,00	7,67	<20	<2	1.820	2,42	5,46	29,9	17,5				
<b>P-30</b>	-30	3,81	11,20	71,8	16,4	1.488	567	1.433	11,7	259	200	61,4	1.040	34	2,76	66	<2	123	14,1	1,99	7,75	<20	<2	1.794	2,46	5,39	29,2	17,9				
<b>P-1 mar</b>	-1	3,09	11,35	71,8	15,4	1.432	501	1.265	12,2	322	196	51,6	1.028	32	2,48	<800	6,14	89	12,4	1,87	6,33	<20	<5	1.399	3,38	2,71	36,5	3,39				
<b>P-5</b>	-5	3,13	11,36	75,3	15,9	1.472	499	1.350	12,2	305	200	52,4	1.055	30	2,47	<800	7,05	153	12,1	2,01	9,37	<20	<5	1.601	3,14	2,01	37,4	4,51				
<b>P-10</b>	-10	3,95	11,35	74,1	16,9	1.451	506	1.426	12,2	303	198	53,1	1.053	31	2,57	42	6,97	278	10,2	2,10	8,86	<20	<5	1.749	7,15	1,21	35,8	4,26				
<b>P-26</b>	-26	3,97	11,35	73,7	15,4	1.454	504	1.408	11,8	294	197	52,7	1.056	30	2,48	7	6,96	256	10	2,11	8,21	<20	<5	1.345	7,49	1,06	36,1	3,83				
<b>P-34</b>	-34	3,95	11,35	73	15,3	1.446	510	1.421	12,2	299	193	51	1.056	30	2,41	6	7	246	10,8	2,11	7,13	<20	<5	1.305	5,66	0,84	37,2	2,7				
<b>P-1 may</b>	-1	2,9	11,18	71,9	13,5	1.513	519	944	12,3	251	201	44,4	1.173	35	2,96	114	4,83	125	13,7	4,83	5,42	<20	<5	1.331	<2	3,58	41,6	<5				
<b>P-4</b>	-4	3,03	11,28	72	13,6	1.486	528	1.067	12,5	242	199	44,1	1.169	32	2,92	<800	4,8	91	13,1	4,80	5,35	<20	<5	1.371	<2	2,06	37,6	5,2				
<b>P-6</b>	-6	4,1	11,16	71,7	14,4	1.476	555	1.242	12,6	212	204	44,8	1.182	30	3,04	53	4,71	58	13,5	4,71	5,67	<20	<5	1.373	2,26	<2	37	<5				
<b>P-16</b>	-16	4,19	11,2	73,3	15,0	1.526	547	1.233	12,4	197	215	47	1.206	29	3,01	<800	4,78	124	15,2	4,78	5,65	<20	<5	1.355	2,19	<2	35,5	<5				
<b>P-30</b>	-30	4,21	11,2	72,4	14,2	1.541	557	1.297	12,3	203	213	47,3	1.232	27	2,75	35	4,75	123	15,4	4,75	5,13	<20	<5	1.322	2,36	<2	35,7	<5				
<b>P-0 jul</b>	0	2,74	12,07	74,9	12,3	1.568	579	770	15,1	239	210	41,9	1.118	33	2,64	50	4,86	80	15,8	1,96	4,82	<20	<5	1.088	1,33	4,49	45,1	<5				
<b>P-5</b>	-5	3,02	11,78	71,8	13,6	1.523	528	1.063	14,3	193	204	34	1.168	25	2,30	18	4,74	90	15,9	1,85	4,34	<20	<5	1.314	<2	2,24	38,7	5				
<b>P-8</b>	-8	4,21	11,56	70,8	13,5	1.535	569	1.160	14	146	205	41,1	1.186	22	2,29	44	4,67	104	19	2,08	4,34	<20	<5	1.268	<2	<2	40	<5				
<b>P-26</b>	-26	4,38	11,59	70,3	13,8	1.538	551	1.146	14,6	146	207	42,1	1.193	24	2,61	22	4,63	150	19,2	2,15	5,00	<20	<5	1.323	2,1	<2	40,8	<5				
<b>P-32</b>	-32	4,41	11,58	69,6	14,3	1.517	559	1.151	14,9	146	203	41,4	1.174	22	2,49	3	4,64	97	19,6	2,14	4,74	<20	<5	1.308	2,02	<2	41,7	<5				

Tabla 11.3. Analítica de la columna de agua en enero, marzo, mayo y julio de 2007. Periodo que abarca el comienzo y final del vertido de las pequeñas balsas de lodos y suelos contaminados (enero-mayo de 2007) En julio de 2007 la corta ya no recibía ningún vertido.

Durante este periodo, los lodos piríticos vertidos a la corta no deben de haber aportado sólidos a la disolución al no existir un agente oxidante, ya que en el fondo de la corta el ambiente es totalmente anóxico y no hay Fe(III). Por lo que actualmente estos lodos son una reserva de contaminación en la corta que se activará con la presencia de oxígeno disuelto, circunstancia que pudiera darse en los próximos inviernos.

#### XI.5.4. Distribución vertical de las concentraciones de Fe y Al

La concentración de Fe y Al no es homogénea en toda la columna de agua. Esto es así, fundamentalmente, porque la solubilidad de estos elementos dependen del pH (las diferencias de CE influyen en menor medida), y el pH como se ha comentado anteriormente no es homogéneo en la vertical (Figura 11.22). La hidrólisis y precipitación del Fe(III), Al y Fe(II), se producen a los pHs de 3, 4,5 y 6,5, respectivamente.

En todos los muestreos el hierro presente en la zona más profunda de la corta (5-35 m), está como Fe(II) (datos obtenidos *in situ*). El descenso de la concentración del hierro desde noviembre de 2006 a mayo de 2007 (Tabla 11.3 y Figura 11.22 A), probablemente sea debido a la introducción de oxígeno por procesos de mezcla, oxidándose el Fe(II) a Fe(III), y éste se hidroliza y precipita rápidamente al pH de la capa (pH ~4).

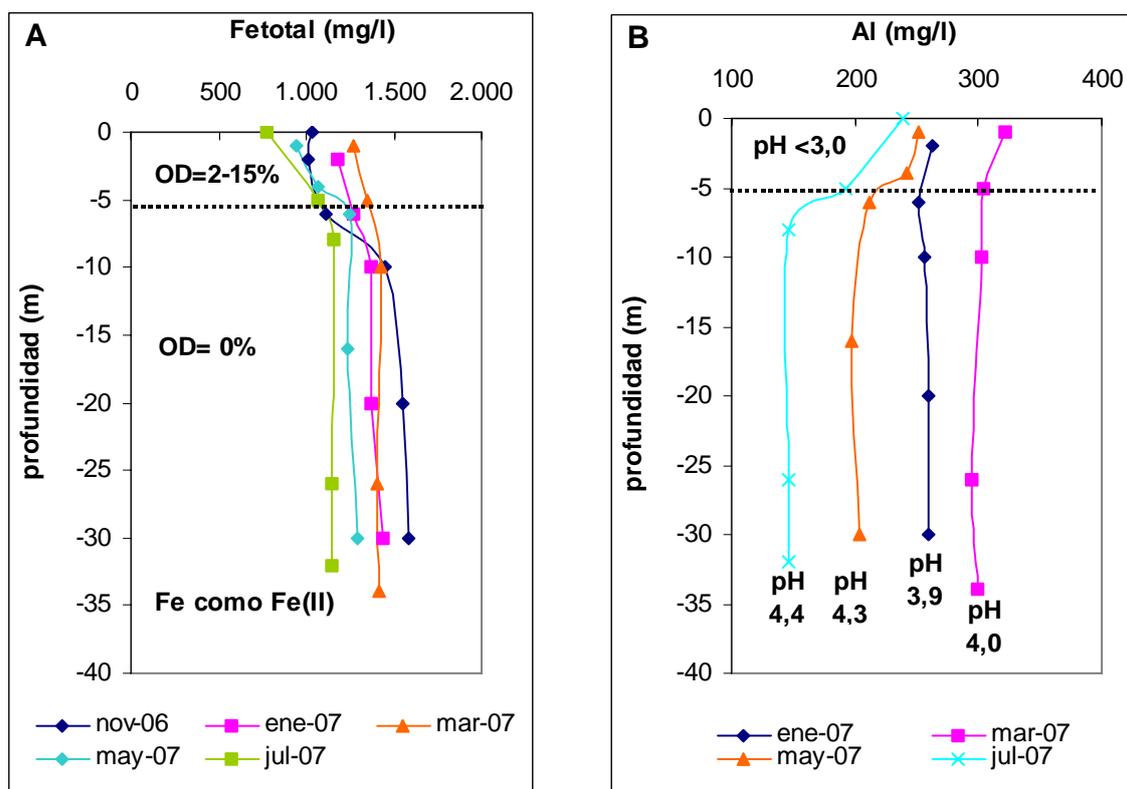


Figura 11.22. A) Distribución del Fe<sub>total</sub> en la columna de agua, desde noviembre de 2006 a julio de 2007 y B) Distribución del Al en la columna de agua desde enero a julio de 2007.

En la capa superficial (0-5 m) los valores de hierro son más bajos. El aporte de oxígeno desde la atmósfera provoca que el hierro se presente parcialmente en su forma oxidada (entre el 10% y 35%). La hidrólisis parcial de este Fe(III), a la vez que reduce la concentración de hierro disuelto, acidula el medio. Mientras está teniendo lugar este proceso, está en juego el efecto tampón del hierro, por lo que el pH permanece constante entorno al valor de 3 (Figura 11.19 A).

La concentración de Al desde enero a marzo de 2007 sufre un incremento, probablemente debido a la disolución de minerales edáficos, procedentes del vertido, como cloritas, caolinitas y micas, las cuales presentan altos porcentajes de Al. Pero desde marzo hasta julio la concentración de Al se reduce notablemente, pasando en la capa inferior de ~300 mg/l a ~150 mg/l. Acompañando a esta evolución del Al, está el incremento continuo del pH, presentando en cada ocasión valores más cercanos a su pH de hidrólisis total. No hay ninguna duda que el aluminio se está hidrolizando, y está actuando su efecto tampón.

#### **XI.6. HIDROQUÍMICA DE LA COLUMNA DE AGUA TRAS LA FINALIZACIÓN TEMPORAL DE LOS VERTIDOS: EVOLUCIÓN ESTACIONAL (Cuarto periodo: Julio 2007-Septiembre 2007)**

A partir de mayo cesan temporalmente los vertidos a la corta. En un futuro próximo se procederá al desmantelamiento de unas líneas eléctricas, cuyos postes se apoyan en la escombrera adyacente a la balsa de escorrentía, para iniciar su desmantelamiento y vertido a la corta. Así pues, esta situación en cuanto a la hidroquímica del lago es totalmente transitoria, ya que cabe esperar que continúe degradándose las características del agua según tengan lugar nuevos vertidos.

En este periodo solamente se han podido efectuar dos campañas, en las que no se ha observado una mejora reseñable en la química del agua, esto puede ser debido a la intensa estratificación térmica estival que impide cualquier aporte de oxígeno, impidiendo la oxidación del abundante Fe(II) y su precipitación como Fe(III). En el futuro, puede que se observe una evolución y mejora, con la mezcla de la columna de agua que tenga lugar en otoño-invierno.

##### **XI.6.1. Valoración de parámetros obtenidos *in situ***

###### ***Estratificación térmica***

La corta se presenta estratificada térmicamente en este periodo. En julio el epilimnion presenta una temperatura de 27 °C que baja en septiembre hasta los 24 °C. El metalimnion, está representado entre los 2-8 m de profundidad en julio y entre los 4-15 m en septiembre. El hipolimnion en julio tiene una temperatura de 17,2 °C que se incrementa levemente en septiembre (17,6°C) (Figura 11.23 A).

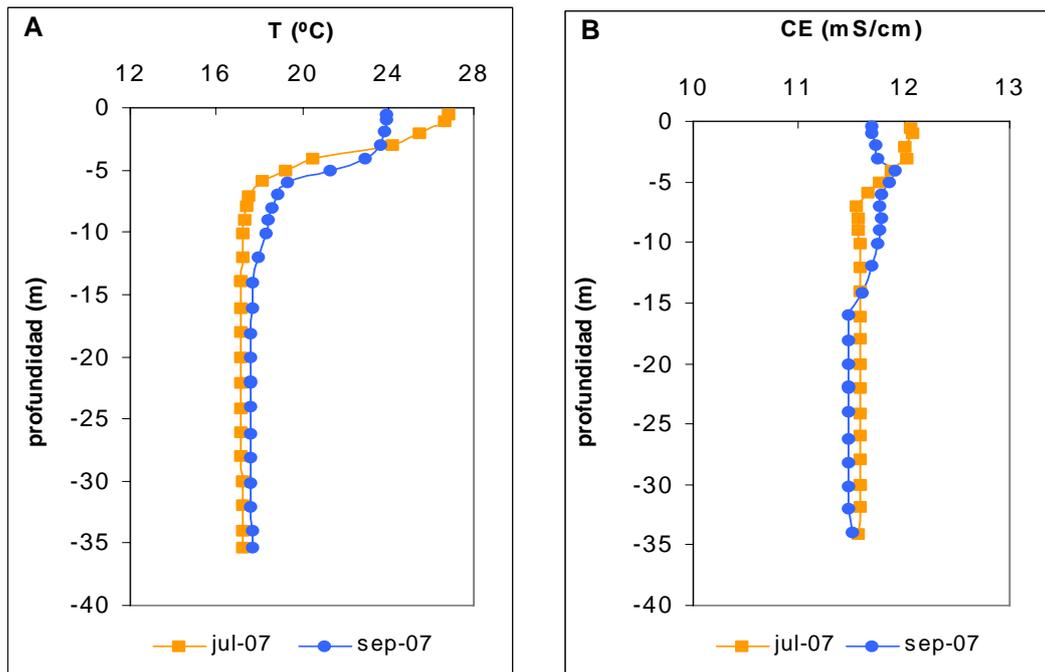


Figura 11.23. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en julio y septiembre de 2007, etapa en la que la corta no recibía ningún vertido. A) Temperatura y B) Conductividad eléctrica.

#### ***Variación de la conductividad eléctrica***

Ha existido un incremento de la conductividad eléctrica desde mayo a julio de 2007, el cual podría ser debido al dominio del último vertido. La CE del hipolimnion se incrementó de 11,2 a 11,7 mS/cm (Figura 11.23 B). Existe una estratificación química asociada a la estratificación térmica, los valores más altos de CE, se encuentran en el epilimnion por una fuerte evapoconcentración, la cual se verifica por un incremento en esta capa de elementos mayoritarios como  $\text{SO}_4$ , Al, Mg Na, K (Ver tabla 11.3).

#### ***Incremento de oxígeno disuelto***

El oxígeno disuelto en la zona superficial se ha incrementado levemente, desde que comenzó el año 2007 (ver Anexo II), con valores en superficie de hasta un 40% en julio. Pero en su conjunto el lago permanece anóxico, y no es previsible que cambie esta situación hasta que se inicie el enfriamiento del agua, y los procesos de mezcla asociados tengan lugar.

Aunque ha finalizado el vertido, al estar la corta estratificada, no se ha observado una mejora en este parámetro. Es previsible que en el próximo otoño/invierno con la mezcla de la columna de agua se incremente su valor, pero es muy probable que se observe un déficit hasta que no se haya oxidado todo el Fe(II) del agua (Figura 11.24 B).

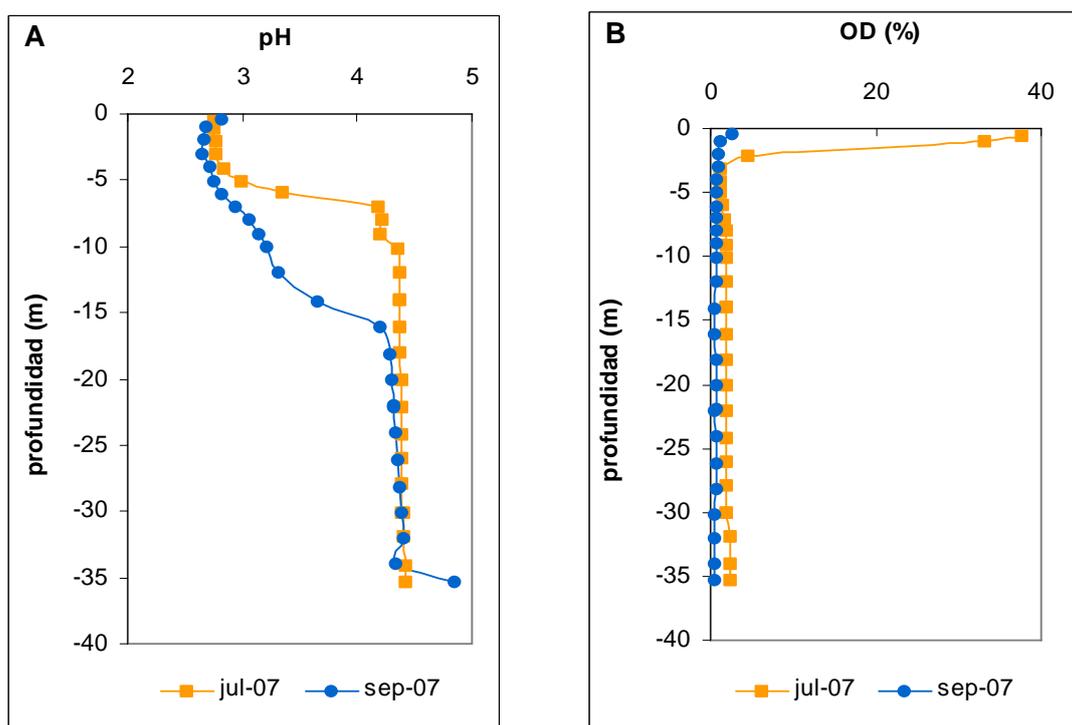


Figura 11.24. Parámetros físico-químicos del perfil PF-1, realizados en julio y septiembre de 2007, etapa en la que la corta no recibía ningún vertido. A) pH y B) Oxígeno disuelto.

### **Distribución vertical del valor de pH**

El epilimnion, tanto en julio como en septiembre, presenta un pH de 2,7, esto es así por el efecto tampón que provoca la hidrólisis del Fe(III). El pH del epilimnion es mucho más ácido que el del hipolimnion, el cual es ~4,4 (ver epígrafe XI.5.4). El pH del hipolimnion es el de sistemas tamponados por el Al.

### **XI.6.2. Resultados analíticos: hidroquímica de la columna de agua**

Debido al tiempo de respuesta del laboratorio, no se tomaron muestras de agua en septiembre para su análisis químico, pero si se obtuvieron los datos de Fe(II) y Fe total *in situ* (Figura 11.25). Los resultados analíticos de julio se presentan en la tabla 11.3.

La distribución del hierro disuelto en el lago es similar al encontrado en campañas anteriores. El hierro disuelto en el epilimnion, se presenta en sus dos estados de oxidación Fe(II) y Fe(III), con una concentración de ~770 mg/l de hierro total, mientras que en el hipolimnion la concentración es de ~1.200 mg/l, de los cuales todo el hierro es Fe(II) (Figura 11.25).

Actualmente el lago minero de Aznalcóllar presenta valores altísimos en diferentes metales, en comparación a las concentraciones de estos en otros lagos mineros de la Faja Pirítica (ver capítulo XVII). En julio de 2007, la corta presentaba una media en la columna de agua de 14,5 g/l de SO<sub>4</sub>, 1,5 g/l de Mg, 1,1 g/l de Fe total, 1,2 g/l de Zn valores muy elevados, que en el caso de querer llevar alguna actuación de recuperación,

dificultarían mucho su tratamiento.

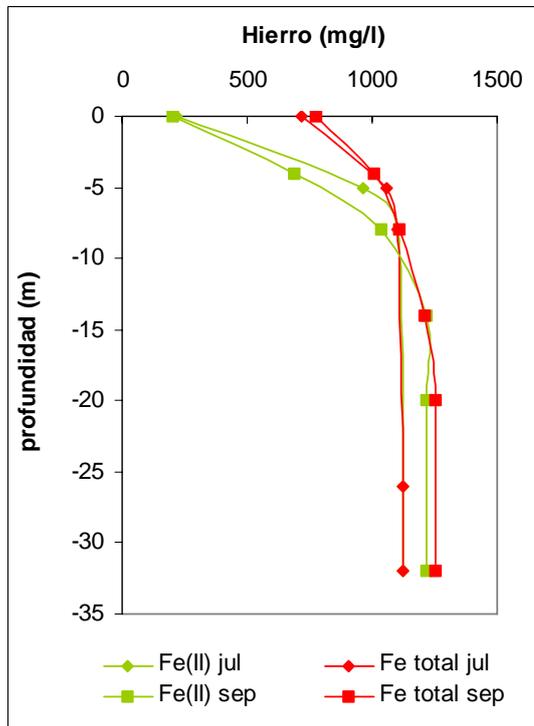


Figura 11.25; Distribución del Fe(II) y Fe<sub>total</sub> en la corta de Aznalcóllar en julio y septiembre de 2007.

La concentración de los elementos traza en este lago, es también importante, encontrando algunos miligramos por litro para el Co (~5 mg/l), Ni (~2,5 mg/l), Cd (~2,1 mg/l) y Pb (~1,3 mg/l) y decenas de microgramos/litros para el resto de elementos traza como, As, Be, Ba y U.