

Los suelos del Guadiamar: estudios de caracterización y de la evolución de los suelos contaminados por el lodo

Coordinador: Daniel Baretino⁽¹⁾

Autores: C. Alonso⁽¹⁾, C. Antón-Pacheco⁽¹⁾, D. Baretino⁽¹⁾, F. Cabrera⁽²⁾, A. M. Fernández⁽³⁾, J. E. Fernández⁽²⁾, M. García-Gutiérrez⁽³⁾, J. V. Giráldez⁽⁴⁾, I. F. Girón⁽²⁾, E. López Pamo⁽¹⁾, F. Moreno⁽²⁾, R. Ordóñez⁽⁵⁾, M. Pelayo⁽³⁾, P. Rivas⁽³⁾, K. Vanderlinden⁽⁴⁾ y M. V. Villar⁽³⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Madrid

(2) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC)

(3) CIEMAT. Madrid

(4) Departamento de Agronomía. Universidad de Córdoba

(5) CIFA. Córdoba

RESUMEN

El estudio del fondo geoquímico pone de manifiesto la existencia de altos contenidos en metales pesados en los suelos del tramo afectado de la cuenca del Guadiamar antes del accidente de Aznalcóllar, lo que supone una contaminación previa relacionada con la existencia de las mineralizaciones de Aznalcóllar y, sobre todo, con su milenaria, y en las dos últimas décadas intensa, explotación. Se han podido establecer dos zonas con fondos geoquímicos diferentes: los suelos sobre el aluvial del Guadiamar y los suelos sobre depósitos de marisma en la zona meridional del área afectada. Estos últimos están enriquecidos en Fe, Zn y Cu y levemente empobrecidos en Pb y As, con respecto a los suelos del aluvial.

Los suelos del tramo afectado de la cuenca del Guadiamar presentan una apreciable heterogeneidad y alta variabilidad espacial de sus características físicas y mineralógicas. Finalizadas las operaciones de retirada del lodo se ha observado una gran variabilidad espacial en las concentraciones en el suelo de los diferentes elementos relacionados con la contaminación. Esta variabilidad se presenta a muy pequeña escala, de tal forma que en sólo algunos metros las concentraciones pueden variar en algún orden de magnitud, y está directamente relacionada con la presencia de lodo remanente, ya que la limpieza no eliminó por completo el residuo minero, habiéndose incorporado los restos al suelo durante las labores efectuadas para la incorporación de enmiendas.

A escala de cuenca se ha observado un notable incremento en las concentraciones de los contaminantes en el nivel más superficial de los suelos, con valores medios que van de 3 a 6 veces los valores de fondo geoquímico según sea el elemento, siendo estos incrementos mayores en Zn, y consecutivamente menores en Pb, As y Cu. Las concentraciones de estos elementos en el suelo disminuyen con la profundidad. Las concentraciones más altas de As y Pb se observan en el sector de la cuenca donde se depositaron los lodos piríticos, mientras que las mayores concentraciones de Zn se presentan en la zona más meridional, donde quedaron embalsadas las aguas de avenida. Tras las labores de enmienda edáfica se ha observado que con el tiempo aumenta el pH en los diferentes horizontes de los suelos, descendiendo la disponibilidad de los metales pesados.

Los ensayos de sorción/desorción sobre columnas de 5 suelos representativos muestran que el Mn y el Zn son los únicos metales que no se adsorben totalmente, ya que se encuentran en concentraciones superiores a la capacidad del suelo para retenerlos. Los ensayos de lixiviación muestran que a pH 8 los contaminantes están adsorbidos por el suelo, excepto el As, que se lixivía en todas las columnas, y el Zn que se lixivía superficialmente pero que queda retenido poco más abajo.

Las aguas drenadas tras episodios de precipitación en los dos lisímetros instalados en la zona afectada revelaron la presencia de Zn, Cu, Fe, Mn y Co, así como concentraciones importantes de sulfatos y fosfatos.

Palabras clave: Ensayos de sorción, Ensayos de lixiviación, Fondo geoquímico, Metales pesados, Suelos contaminados.

The Guadiamar soils: characterization and evolution of soils affected by the pyritic sludge

ABSTRACT

The study of the geochemical background shows the evidence of high contents in heavy metals in the soils from the affected area of the Guadiamar basin before the Aznalcóllar mine spill. This means a previous contamination due to the Aznalcóllar mineralizations, and above all, to the intense mining works of the last two decades. Two areas have been defined, with different geochemical background: Guadiamar alluvial soils and soils over the marsh deposits in the southern area of the affected zone. These southern soils have higher contents of iron, zinc and copper and slightly lower of lead and arsenic, compared to the contents from the alluvial.

The soils of the affected area of the Guadiamar basin are quite heterogeneous and show a high spatial variability of its physical and mineralogical characteristics. Once the sludge removal operations are finished, a high spatial variability of the concentration on soils of different elements related to the contamination has been observed. This variability is observed at a very small scale, so that in a few metres this concentrations vary in some order of magnitude. This variability is also related to the remnant sludge, because the cleanup did not remove the whole of the mining waste, and this remaining part has been incorporated to the soils during the soil remediation operations.

At a basin scale, an important increase of the contaminant concentrations has been observed in the upper part of the soils. This concentration mean values are from 3 to 6 times the geochemical background levels, depending on the element considered. These increases are higher for zinc, and lower for lead, arsenic and copper, in that order. The concentrations of these elements in soils decreases with the depth. The highest concentrations for arsenic and lead were observed in the zone where the pyritic sludge was deposited, whereas the highest zinc concentrations are determined in the southern part, where the acid water were retained. After the soil remediation works it has been observed that the pH is increasing as time goes by in the different soil horizons, and the heavy metals availability decreases.

The adsorption/desorption tests on columns of 5 representative soils show that manganese and zinc are the only metals not fully adsorbed, as they are present in concentrations above the soil retaining capacity. The leaching tests show that at a pH of 8, the contaminants are adsorbed by the soil, with the exception of arsenic and zinc. Zinc is leached but kept in the next soil centimetres.

The natural drainage waters collected in the lysimeters installed in the affected area contained zinc, copper, iron, manganese and cobalt, as well as sulphates and phosphates.

Key words: Adsorption tests, Geochemical background, Heavy metals, Leaching tests, Soil pollution.

INTRODUCCIÓN

D. Barettino

La avenida de aguas ácidas y lodos piríticos que se produjo como consecuencia de la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar causó un considerable incremento en el contenido metálico de los suelos de la zona afectada del Guadiamar a causa de la infiltración directa de las aguas cargadas en metales pesados, y de los sulfuros de granulometría muy fina que constituían la carga sólida, a través de los poros del suelo, las fracturas existentes en el mismo y otras irregularidades en la superficie del suelo. López-Pamo *et al.* (1999) describen contenidos en Zn, Cu, Pb y As varias veces por encima de los niveles de fondo geo-

químico en muestras tomadas en suelos bajo la capa de lodo sedimentado un mes después del accidente, incrementándose aún más en muestras tomadas dos meses más tarde.

En las actuaciones de retirada del lodo depositado en la cuenca del Guadiamar, tal y como se describe en el capítulo 5, se decidió extraer no solamente la capa de residuo minero, sino también un espesor mínimo de 5 cm de suelo situado por debajo de la misma, afectado por la contaminación. Aún así, en el mismo capítulo 5 se describe también cómo tras las obras de retirada permaneció desigualmente repartido en la zona afectada un pequeño porcentaje de lodo remanente, más o menos mezclado por la maquinaria con la parte superficial del suelo.

Los efectos ambientales a largo plazo del accidente de Aznalcóllar dependerán en gran medida de la cantidad y concentración de este lodo remanente, de su comportamiento ante los procesos de meteorización y de la capacidad de los suelos para retener o inmovilizar los metales pesados y otros elementos contaminantes. En el apartado 5.3 de este volumen se describe cómo se ha podido realizar una cartografía de lodo remanente en toda la zona afectada con la utilización de teledetección aeroportada. En el capítulo 7 de este volumen se abordan los estudios realizados para evaluar la tasa de liberación a las aguas de los contaminantes provenientes de los lodos remanentes en el suelo, como consecuencia de la oxidación de los mismos. El objetivo de este capítulo es describir los estudios que se están llevando a cabo para caracterizar los suelos de la cuenca del Guadiamar tras las obras de retirada de lodo, y en algún caso tras las operaciones de remediación edáfica que se describen en el apartado 5.4, así como para conocer la evolución de su contaminación. También se aborda un estudio para conocer el comportamiento de los suelos en cuanto a su capacidad de retención de los contaminantes. Las características físicas y químicas de los suelos jugarán un papel muy importante en la movilidad de los contaminantes a través de ellos. Si se tiene en cuenta la gran extensión de suelos afectados por la avenida de aguas ácidas y lodo (unos 52 km²), y su heterogeneidad, la construcción de escenarios de evolución futura de la contaminación en los suelos del Guadiamar presenta una enorme complejidad, máxime cuando aún no se dispone de una cartografía detallada de suelos.

En el apartado 8.1 se establece el fondo geoquímico previo al accidente de Aznalcóllar en los suelos del tramo afectado de la cuenca del Guadiamar, con el fin de tener unos valores de referencia para poder evaluar la afección de los suelos sobre los que se ha depositado el lodo pirítico, o han estado cubiertos por las aguas ácidas de avenida. La determinación del fondo geoquímico se ha efectuado a partir del muestreo y analítica de suelos desarrollados sobre el aluvial del Guadiamar, sobre sedimentos de marismas en el sector más meridional, sobre terrazas y sobre sedimentos miocenos. Las concentracio-

nes anómalamente altas de metales pesados y As en los suelos sobre el aluvial y marisma indican la existencia de una contaminación de los suelos previa al accidente, relacionada con la presencia de las mineralizaciones de Aznalcóllar, su erosión natural, la minería subterránea precedente (ver el apartado 11.1) y sobre todo, con su explotación intensiva durante las dos últimas décadas. El tratamiento estadístico de los resultados analíticos permite discriminar diferentes valores para los fondos geoquímicos de los diferentes contaminantes en el aluvial y en la marisma.

En el apartado 8.2 se describen los resultados de un estudio efectuado sobre columnas de suelos representativos de la zona afectada por la avenida, una vez finalizada la retirada de lodos. Estas columnas se tomaron en 5 localizaciones distribuidas a lo largo de todo el tramo afectado, incluyendo la zona de Entremuros. Se resumen los resultados de la caracterización física, mineralógica y química de estas columnas, mostrándose la diferente penetración de los metales pesados y As en ellas, junto con sus contenidos en las aguas intersticiales. Sobre columnas tomadas en las mismas zonas, pero en suelo no afectado por la riada, se han efectuado ensayos de sorción, con el fin de evaluar la capacidad de retención de los suelos con respecto a los diferentes elementos contaminantes. Sobre las columnas de suelo afectado por la avenida se han realizado ensayos de lixiviación, con el fin de conocer cómo se moverán los metales pesados y el As que se habían absorbido sobre el perfil del suelo por el efecto de la riada.

En el apartado 8.3 se describen los resultados de los estudios de detalle realizados en los suelos de dos zonas de la cuenca del Guadiamar: Los Lagares (aguas abajo del puente de la autovía) y Vado del Quema, representativos respectivamente de suelos franco arcillosos y suelos francos. En cada una de las zonas se han planteado como objetivos la determinación de las propiedades hidráulicas de los suelos, la determinación del contenido de metales pesados y otros contaminantes en el suelo después de las labores de limpieza y enmiendas edáficas, y el análisis y seguimiento de las aguas de drenaje en los lisímetros que se instalaron en ambas zonas. Para

conocer la variabilidad espacial de la conductividad hidráulica y de la carga contaminante de los suelos se estableció en cada zona una malla de 50 x 50 m, cubriendo 10 ha, con un total de 40 puntos, muestreándose a 3 profundidades. Los volúmenes de agua drenada en los dos lisímetros y su análisis químico han permitido conocer la composición de las aguas de lavado de los suelos afectados "in situ", y las tasas de lixiviado de los diferentes metales al tener en cuenta las concentraciones en los suelos en los que están instalados los lisímetros.

En el apartado 8.4 se describe un estudio de detalle realizado en una parcela con una superficie de unas 5 ha, con el fin de conocer la distribución espacial de la afección de los suelos a pequeña escala, incluso métrica, y la evolución temporal de esta afección, mediante la ejecución de tres campañas de muestreo entre los meses de junio y diciembre de 1999, con muestras tomadas a tres profundidades en hasta 85 puntos de muestreo. Estas campañas se realizaron una vez finalizadas las operaciones de retirada de lodo en la parcela en estudio, y efectuadas labores de remediación edáfica (ver apartado 5.4), consistentes en gradeo del suelo e incorporación de enmienda caliza.

Finalmente, en el apartado 8.5 se aborda la valoración geoquímica de los suelos a nivel de toda la extensión del tramo afectado por la avenida de aguas ácidas y lodos piríticos, una vez finalizadas las obras de retirada de lodos. La cartografía de lodo remanente, descrita en el apartado 5.3, permite estimar que únicamente un 5% del área afectada, desigualmente repartido a lo largo de ella, presenta lodo remanente en cantidades apreciables. El estudio de la variabilidad del contenido metálico en toda la extensión afectada ha partido de una campaña con 62 estaciones de muestreo seleccionadas aleatoriamente a lo largo de la cuenca del Guadiamar, en las zonas sin lodo remanente según la citada cartografía, tomándose en cada una de ellas 2 muestras compuestas por cuatro incrementos a dos profundidades. El tratamiento estadístico de los resultados de la analítica ha permitido clasificar las muestras en función de su carga contaminante, y conocer las pautas desde el punto de vista geoquímico de los suelos en diferentes zonas del área afectada por el accidente de Aznalcóllar.

8.1. Establecimiento del fondo geoquímico de los suelos del Guadiamar como referencia para la estimación de su afección

E. López Pamo, D. Barettino

Objetivo

Para poder valorar el grado de afección de los suelos sobre los que se han depositado los lodos, o han estado cubiertos por las aguas ácidas de la avenida, es necesario conocer el fondo geoquímico de estos suelos previo al accidente, el cual se tomará como valor de referencia.

Si bien el objetivo primordial de este trabajo ha sido establecer el fondo geoquímico de los dos tipos de suelos afectados, los desarrollados sobre el aluvial de la llanura de inundación y sobre los sedimentos de marisma, también se ha prestado atención a los suelos de otros substratos geológicos (terrazas cuaternarias y sedimentos miocenos), que si bien son adyacentes física y/o cronológicamente, son claramente diferentes en cuanto a su signatura geoquímica.

Con ello se pretende aportar algunos datos que ayuden a discriminar qué parte de la carga metálica pesada actualmente presente en los suelos de la ribera del Guadiamar se debe a la denudación natural de un área con importantes yacimientos metálicos, como son los terrenos de la Faja Pirítica cercanos a Aznalcóllar, y a su milenaria, y en las últimas décadas, intensa explotación.

Planteamiento del muestreo

Se ha realizado un muestreo sobre los siguientes cuatro tipos de sedimentos o substratos geológicos: a) aluvial de la llanura de inundación del Guadiamar, lo más cerca posible del área afectada para conservar una mayor similitud; b) sedimentos de marisma en el exterior y a ambos lados de la primera canalización del Guadiamar y diques de Entremuros, así como en zonas más alejadas con menor influencia del Guadiamar; c) terrazas cuaternarias en el valle del Guadiamar y d) sedimentos del fondo de valle de cuencas tributarias del Guadiamar, drenando exclusivamente materiales del Mioceno de la Depresión

del Guadalquivir y, por tanto, exentos de cualquier influencia de la denudación hídrica de las litologías y mineralizaciones de la Faja Pirítica.

La parte del suelo objeto del muestreo ha sido siempre la más superficial, constantemente homogeneizada por las labores agrícolas, equivalente más o menos a los primeros 15 cm, que son los que tienen un mayor interés en la valoración del riesgo que pueden llegar a presentar los suelos contaminados para el ecosistema y la salud humana.

En total se han tomado 79 muestras distribuidas del siguiente modo: 20 en el aluvial de la llanura de inundación, 39 en la marisma, 10 en las terrazas del Guadamar, y 10 en los valles tributarios del Guadamar con cuenca de recepción exclusivamente en materiales miocenos. Las muestras generalmente han sido compuestas mediante cuatro incrementos para obviar la variabilidad a pequeña escala.

Métodos analíticos

Para el análisis químico de las muestras se ha utilizado la espectroscopía de emisión con fuente de excitación por plasma de argón EEA-ICP y la fluorescencia de rayos-X (FRX). Para analizar el Hg y el Tl se ha empleado la absorción atómica. El análisis mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos-X (DRX).

Una vez secadas las muestras se han tamizado para seleccionar la fracción inferior a 2 mm, la cual ha sido molida previamente a su preparación. Para el análisis de elementos mayoritarios por FRX se ha realizado la fusión de la muestra con tetraborato de litio (0,3:5,5), y para los elementos metálicos (Cu, Pb y Zn) las muestras se han preparado en forma de pastilla prensada. Las muestras se atacaron a sequedad con la mezcla tri-ácida nítrico-fluorhídrico-perclórico y se recogieron en HCl al 10% para su análisis por EEA-ICP. El mercurio se ha determinado según el método EPA 7471 y el talio por los métodos EPA 3050 y 7840.

El lodo como agente contaminante

Todos los elementos presentes en el lodo en con-

centraciones altamente superiores a las habituales del medio edáfico serán de interés en este estudio. El lodo presenta un considerable contenido en sulfuros, aproximadamente un 80 %. La mayor parte es pirita ($\approx 75\%$), pero también contiene galena y esfalerita ($\approx 5\%$) como demuestran los resultados de DRX. Por tanto, las concentraciones de Fe, Pb y Zn, serán importantes, como se comprueba mediante análisis químico; pero esta analítica también pone de manifiesto concentraciones muy altas de As, Cu, Sb, Tl, Cd y Hg. De este modo cabe esperar que la presencia del lodo sobre el terreno y su previsible oxidación conllevará un incremento en el contenido de estos elementos en el medio edáfico. Además se produce la progresiva sulfatación del suelo según vaya progresando la oxidación de los sulfuros y la acidificación en relación a este proceso.

Resultados

Una primera aproximación para establecer el fondo geoquímico es utilizar el valor medio como representativo de éste. Lógicamente sólo se han considerado para este cálculo los elementos que están por encima del límite de detección en la mayoría de las muestras (Tabla 8.1).

	Mioceno	Q. Terrazas	Q. Aluvial	Q. Marisma
As	-	-	<35	<<27
Cu	14	24	53	59
Pb	23	32	64	38
Zn	30	66	118	152
Fe%	1,7	3,0	3,0	4,1

Valores expresados en ppm salvo indicación.

El signo "<" se utiliza cuando hay muestras por debajo del límite de detección.

Tabla 8.1 - Fondo geoquímico, definido como el valor medio, en suelos de la cuenca del Guadamar en función del substrato geológico.

Del análisis de la Tabla 8.1 se desprenden una serie de observaciones: 1) los suelos de los fondos de valle con cuenca de recepción exclusivamente miocena presentan valores inferiores a los de cualquier suelo sobre materiales cuaternarios (terrazas, aluvial o marisma); 2) los suelos cuaternarios más antiguos (terrazas) presentan contenidos medios inferiores a los suelos sobre cuaternario actual (aluvial y marismas), duplicando

éstos el valor de los primeros; y 3) los suelos de la marisma están en su conjunto enriquecidos respecto a los del aluvial en Fe, Cu y Zn, y empobrecidos en As y Pb.

Las cifras obtenidas en terrenos del Mioceno se consideran representativas del fondo regional de la parte más occidental de la Depresión del Guadalquivir, cuenca sedimentaria relacionada globalmente con la denudación a gran escala de los materiales Paleozoicos que limitan septentrionalmente esta depresión. La influencia en estos sedimentos de las áreas fuertemente mineralizadas de la Faja Píritica se ha visto atenuada como demuestran sus contenidos metálicos medios, inferiores en todo momento a los materiales cuaternarios de la cuenca del Guadamar.

En los suelos sobre este Cuaternario, los valores representativos del fondo geoquímico en relación exclusivamente a la denudación natural del área mineralizada de Aznalcóllar y no a su explotación,

se encontrarán en las terrazas del Guadamar, ya que por su edad no estarán afectadas por las actividades extractivas a pesar de su milenaria antigüedad, lo que no ocurre sin duda en los suelos del aluvial y la marisma.

En un análisis más detallado del contenido metálico de estos suelos se ve como las poblaciones de As, Cu, Pb y Zn, presentan una gran dispersión debido a la existencia de valores anómalamente altos (Fig. 8.1), puestos ya de manifiesto en otros trabajos (Arambarri *et al.*, 1984; Cabrera *et al.*, 1987). Atendiendo a este tipo de distribución el estadístico que mejor puede definir el fondo de estos suelos será la mediana (Tabla 8.2). El fondo así calculado para el aluvial y la marisma, aún reduciéndose la influencia de los valores extremos, sigue siendo algo o notablemente mayor, según el elemento considerado, que los suelos de las terrazas del Guadamar.

De acuerdo con los trabajos de Church *et al.*

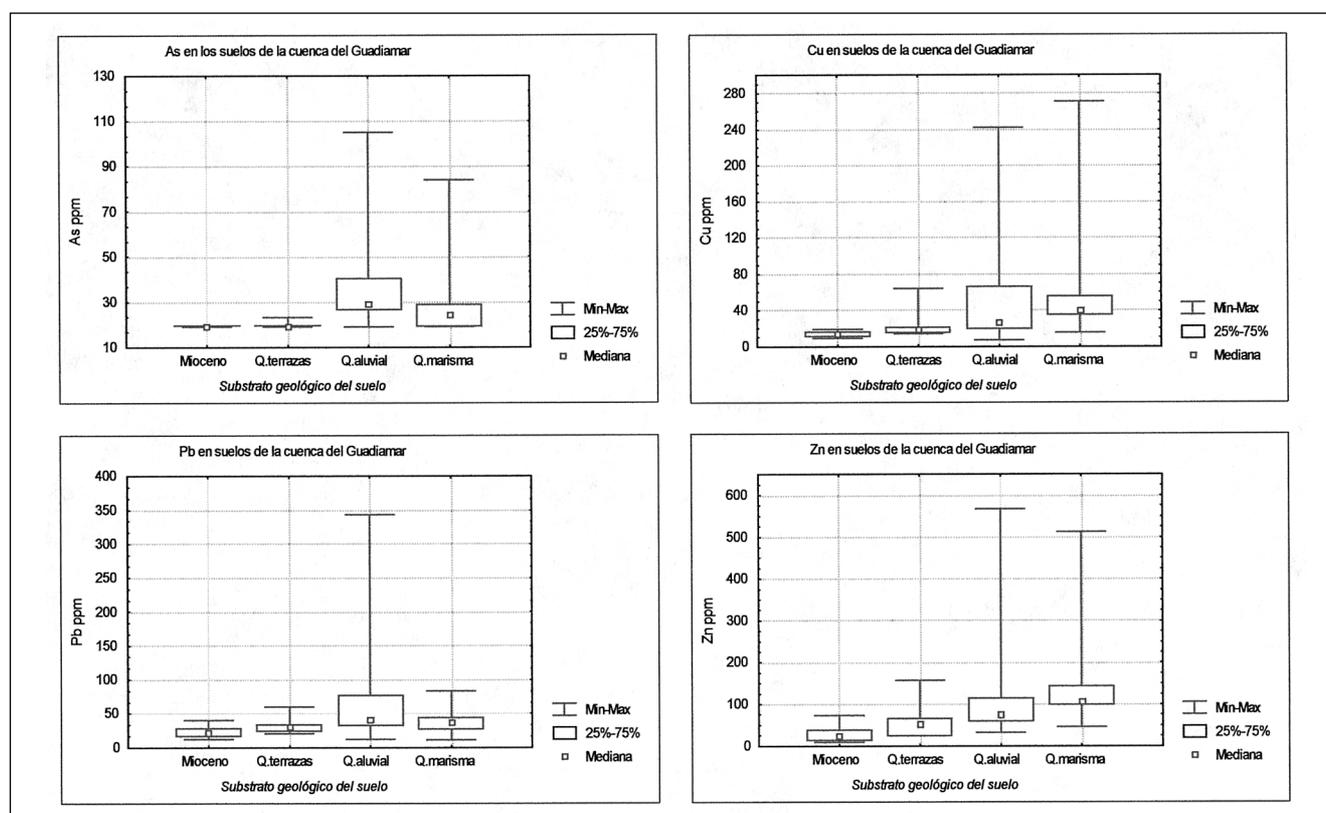


Fig. 8.1 - Poblaciones de As, Cu, Pb y Zn, en la capa arable del medio edáfico en función del substrato geológico sobre el que se desarrolla: Mioceno o Cuaternario (terrazas, aluvial y marisma).

	Q. Aluvial	Q. Marisma
As	<29	<<24
Cu	26	39
Pb	40	36
Zn	74	106
Fe%	2,7	4,2

Valores expresados en ppm salvo indicación.

El signo "<" se utiliza cuando hay muestras por debajo del límite de detección.

Tabla 8.2 - El valor de la mediana como fondo geoquímico en los suelos del aluvial y marisma.

(1999) y Vincent *et al.* (1999), es muy probable que el contenido metálico de los suelos del aluvial y la marisma estén más relacionados con la actividad extractiva desarrollada en los dos últimos siglos que con la erosión natural del área mineralizada de Aznalcóllar.

Analizando los histogramas del aluvial y la marisma se aprecia cómo en ambos medios existe un grupo de valores que destaca sobre el resto (Fig. 8.2), en el caso del Zn para la marisma

se llega a formar lo que se puede considerar una segunda población. En la Figura 8.3 se tiene la situación de las muestras con estos contenidos tan altos, observándose como hay dos zonas donde se agrupan preferentemente este tipo de muestras: a) en el aluvial, los mayores contenidos se encuentran cerca o aguas abajo de la confluencia del río Agrío con el Guadiamar y es un grupo muy reducido de muestras; y b) en la marisma, sin embargo, es bastante numeroso y están agrupadas en la zona comprendida entre el Vado del Quema y la cabecera de Entremuros.

La división efectuada hasta ahora de las muestras del aluvial y de la marisma, en función de su contenido metálico, es coincidente con la que resulta de someter a un análisis *cluster* mediante el método "*k-means clustering*" a estos conjuntos de muestras. La diferencia del contenido metálico de las clases definidas mediante este análisis es tal (Fig. 8.4), que sería un error intentar establecer un único fondo para todo el aluvial y toda la marisma.

Efectivamente, para el caso de los suelos del alu-

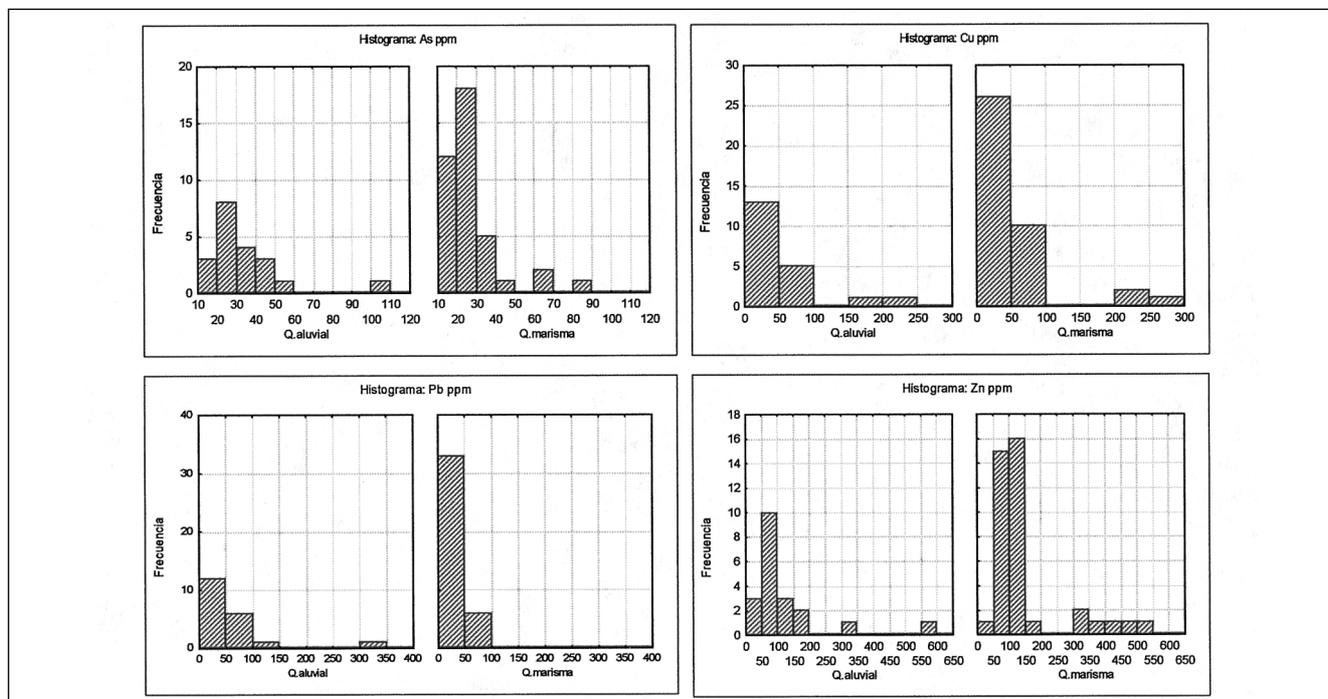


Fig. 8.2 - Los histogramas de Cu y Zn, especialmente, y en menor medida el de As, ponen de manifiesto la existencia de dos grupos de valores en la marisma y el aluvial.

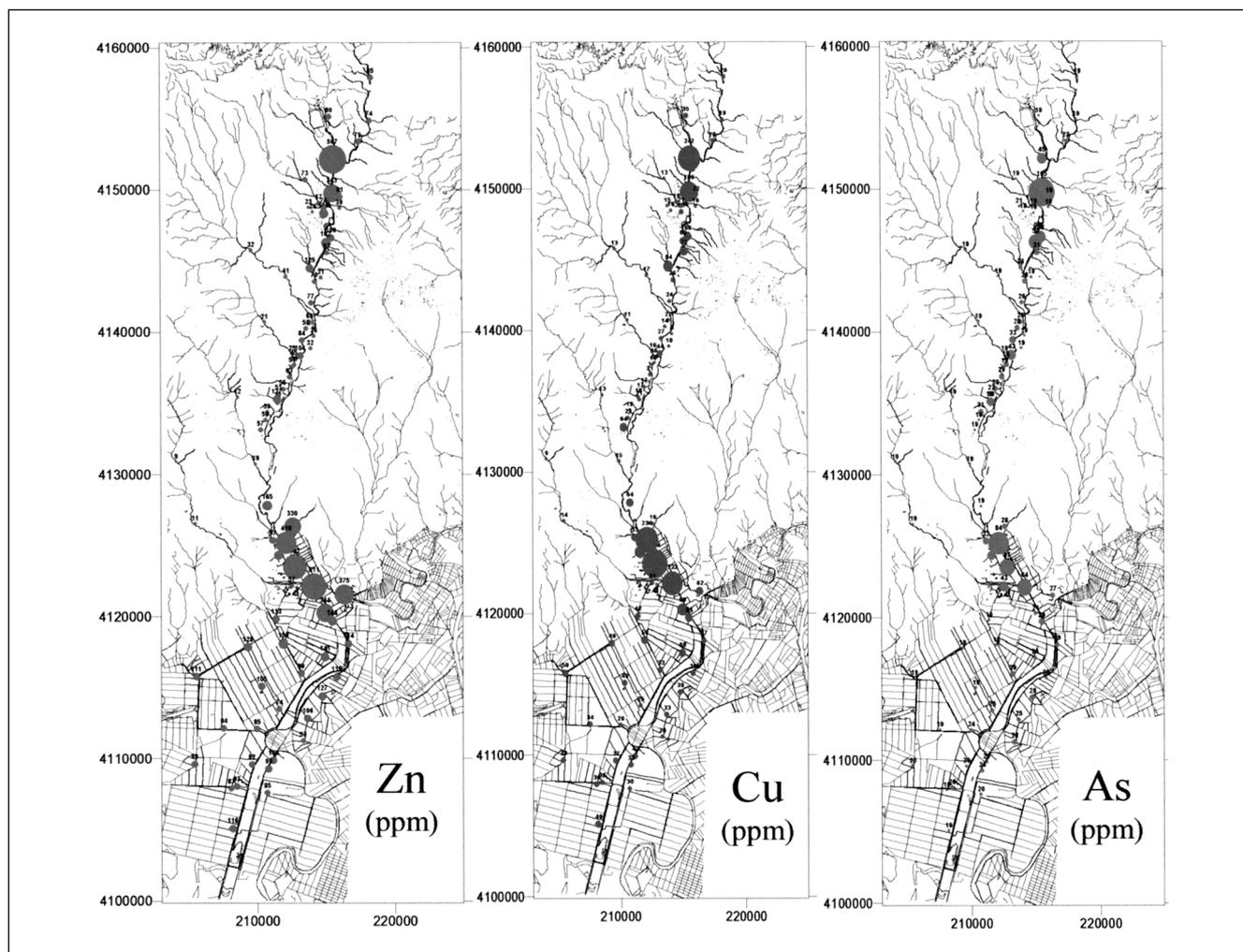


Fig. 8.3 - Distribución de Zn, Cu y As. Se aprecia la disposición de las muestras con mayores concentraciones en el aluvial, en la confluencia del Agrión con el Guadamar, y en la marisma, desde el Vado del Quema hasta la cabecera de Entremuros.

vial es posible encontrar en la zona cercana, y aguas abajo de la confluencia del río Agrión con el Guadamar, suelos con contenidos muy destacables en Cu, Pb, Zn y en menor medida As, en relación a los del resto del aluvial (Tabla 8.3). El número de muestras en las que se ha detectado este fenómeno es muy reducido, y no se puede establecer, por tanto, unos valores medios representativos de este área, pero sí se puede afirmar que en esta zona (*aluvial anómalo*) los valores metálicos se pueden llegar a incrementar en un orden de magnitud (de decenas a centenas de ppm), presentando enriquecimientos entre 2 y 6 veces con relación al fondo del aluvial (*aluvial normal*), según el elemento.

Estos contenidos tan altos se pueden explicar evidentemente por la cercanía de esta zona a las instalaciones mineras (corta, escombreras, balsa de estériles, etc.), pero también podría haber cierto enriquecimiento debido a un efecto de barrera geoquímica generado por la mezcla de las aguas del río Agrión con las del Guadamar, las primeras con concentraciones metálicas superiores en tres órdenes de magnitud (Rico *et al.*, 1989), y con un pH ácido, frente al neutro o ligeramente alcalino del Guadamar (Arambarri *et al.*, 1984; Cabrera *et al.*, 1987). Cabe señalar que el reparto de los metales entre la fase soluble, la coloidal y la sedimentada está en función de las variaciones del pH y de caudal, como ponen de

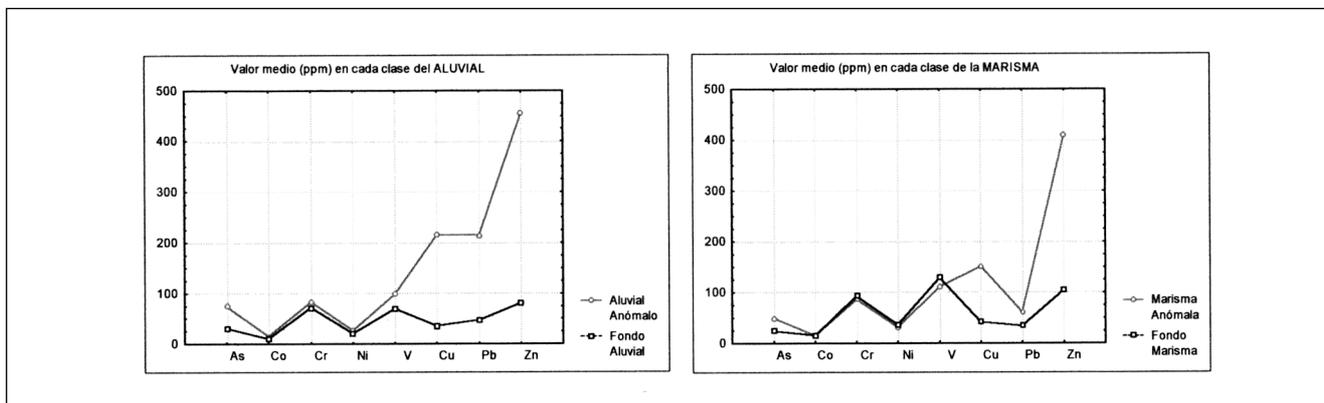


Fig. 8.4 - Valores medios de cada clase definidas mediante sendos análisis *cluster* sobre las muestras del aluvial y la marisma.

	ALUVIAL		MARISMA	
	Normal	Anómalo	Normal	Anómalo
As	<31	75	<24	48
Cu	35	215	42	151
Pb	47	214	34	61
Zn	80	455	104	409
Fe%	2,90	4,38	4,11	1,04

Valores expresados en ppm salvo indicación. El signo "<" se utiliza cuando hay muestras por debajo del límite de detección.

Tabla 8.3 - Fondo geoquímico como el valor medio en cada una de las clases definidas en el aluvial y la marisma.

manifiesto Church *et al.* (1997) estudiando la red de drenaje de una zona minera de Colorado. También en esta zona parece incrementarse en relación a los suelos de la ribera del río Agrio el porcentaje de las fracciones limo y arcilla, de un 30% a un 80%, y además presenta un alto contenido en carbonato (apartado 8.2), factores ambos que deben favorecer el efecto barrera.

La clase que presenta mayores contenidos metálicos en la marisma (*marisma anómala*) ha quedado bien definida, tanto en lo que se refiere a su distribución espacial como a sus concentraciones medias, al estar formada por un cierto número de muestras. Como se puede observar en la Figura 8.3, los suelos situados inmediatamente al sur del Vado del Quema y hasta el inicio de la canalización de Entremuros presentan unas concentraciones metálicas muy superiores a las del aluvial

y a la del resto de la marisma (Tabla 8.3). Los mayores factores de enriquecimiento los presentan el Cu y Zn, con valores medios entre 3 y 5 veces superiores a los fondos del aluvial y de la marisma.

De las distribuciones de los elementos representadas en la Figura 8.3 parece deducirse que la carga metálica transportada por el río Guadiamar permanece disuelta o en suspensión hasta que las aguas alcanzan la zona de la marisma, donde debe existir algún fenómeno que favorece su sedimentación.

Efectivamente, tanto si la carga metálica va en forma disuelta como asociada a algún tipo de coloide y/o partícula en suspensión, siendo esto último lo más frecuente (Hart y Hines, 1995; Smith *et al.*, 1992), al llegar las aguas de las avenidas a la zona de la marisma se dan una serie de fenómenos que favorecen su sedimentación. Por un lado los elementos asociados a las partículas en suspensión ven favorecida su deposición por la pérdida de energía que se produce cuando las aguas anegan la marisma, explicaría el fuerte enriquecimiento de los suelos nada más alcanzar la marisma; por otro lado, toda carga contaminante en forma soluble verá favorecida su precipitación en los episodios finales de cada avenida durante la desecación de las áreas encharcadas, explicaría la atenuación progresiva del enriquecimiento en Zn, como elemento más soluble, en la parte de la marisma relacionada con los aportes del Guadiamar. Es posible también que se de un

fenómeno semejante al detectado por Kimball y Church (1998) en la red de drenaje de una zona minera; observan que el Zn disuelto es transformado a Zn coloidal según va siendo adsorbido por coloides de Fe durante el transporte. Estos coloides se van moviendo con el agua a la vez que progresivamente se van agregando, y al final sedimentan en las zonas donde la corriente pierde energía.

El enriquecimiento metálico encontrado en los primeros terrenos de marisma es semejante al detectado por Luoma *et al.* (1989) en las llanuras de inundación de la cuenca del río Clark Fork (Montana). En la cabecera de esta cuenca existe un distrito minero de Cu y una fundición operando desde finales del siglo XIX. Si bien las concentraciones metálicas decrecen rápidamente en el sedimento del río aguas abajo del área fuente, esto no ocurre en los suelos de las llanuras de inundación, donde a más de 300 km los contenidos metálicos superan en un orden de magnitud a los suelos no contaminados de sus afluentes. Las llanuras de inundación a menudo tienen concentraciones más altas de Cu y Zn que el sedimento adyacente del río.

Este enriquecimiento metálico del sedimento suspendido respecto a los suelos adyacentes está en consonancia al encontrado por Dong *et al.* (1984) en una cuenca de Wisconsin. El elemento que presenta un mayor enriquecimiento es el Zn (factor 4), similar al encontrado en este estudio (factor 5), si se considera que las concentraciones de Zn de los primeros terrenos de la marisma son representativas del sedimento suspendido ya decantado. La intensidad de este fenómeno para cada elemento decrece de la siguiente manera: Zn>Cu>>As>Pb.

El incremento del contenido metálico en esta zona, así explicado, tiene un antes y un después a partir de la construcción del dique de contención lateral en la margen derecha desde el Vado del Quema hasta Entremuros, y de los diques propiamente de Entremuros, hace varias décadas, mucho antes de que se iniciara la explotación actual de las minas de Aznalcóllar. Después de esta obra toda la carga metálica transportada por el Guadiamar, en relación a la explotación actual del yacimiento desde mediados de la década de 1970, se habrá depositado exclusiva-

mente en la margen izquierda (libre de contención lateral) entre el Vado del Quema y el inicio de Entremuros, y evidentemente en la zona situada entre los diques de Entremuros.

Para los elementos Hg, Sb y Tl, que también actúan como contaminantes al presentar el lodo concentraciones superiores al medio edáfico, no se puede emplear ningún estadístico para definir su fondo, ya que muchas muestras están por debajo del límite de detección. Para el Hg es frecuente encontrar concentraciones de 0,2-0,3 ppm, tanto en el aluvial como en la marisma hasta el inicio de Entremuros, valores elevados si se comparan con las concentraciones más frecuentes de Hg en suelo, generalmente un orden de magnitud inferiores (Reimann y Caritat, 1998). El valor medio del Tl es inferior a 0,2 ppm y su presencia por encima del límite de detección es más frecuente en las zonas de aluvial y marisma afectados, donde presenta sus mayores concentraciones.

Conclusiones

Se ha detectado un incremento de la carga metálica del suelo, según que los materiales sobre los que se desarrolla estén más directamente relacionados con la denudación de la zona minera de Aznalcóllar y con su explotación. De este modo los suelos de los fondos de valle con cuenca de recepción exclusivamente miocena presentan valores inferiores a los de cualquier suelo sobre materiales cuaternarios (terrazas, aluvial o marisma), y dentro de éstos, los suelos cuaternarios más antiguos (terrazas) presentan contenidos medios inferiores a los suelos sobre cuaternario actual (aluvial y marisma), duplicando éstos el valor de los primeros.

Considerando en su conjunto las muestras del cuaternario más reciente (aluvial y marisma), se pone de manifiesto que los suelos de marisma están enriquecidos en Fe, Zn y Cu, y levemente empobrecidos en Pb y As, con respecto a los del aluvial.

En un análisis más detallado del aluvial y de la marisma se observa como su contenido metálico presenta una gran dispersión debido a la existencia de valores anómalamente altos, que en algunos casos llegan a formar una población. En el

caso del aluvial, estos valores se concentran en el área cercana, y aguas abajo, de la confluencia del río Agrio con el Guadiamar; y en el caso de la marisma, aparecen inmediatamente al sur del Vado del Quema extendiéndose hasta el inicio de Entremuros. La existencia de estas zonas aconseja no establecer un único fondo para todo el aluvial o marisma, y tener en cuenta estos contenidos metálicos, previos al accidente, a la hora de establecer los límites en su recuperación.

Estos contenidos metálicos anómalos detectados exclusivamente en los suelos del aluvial y la marisma, ponen de manifiesto la existencia de una contaminación previa, relacionada sin duda con la existencia de las menas (erosión natural), pero sobre todo con su milenaria y en las últimas décadas intensa explotación.

8.2. Caracterización física, geoquímica, mineralógica y ensayos de sorción/desorción en columnas de suelo afectado por el vertido

M. García-Gutiérrez, M.V. Villar, M. Pelayo, A. M. Fernández, P. Rivas

Introducción

Una vez retirados los lodos, el CIEMAT realizó una campaña para muestrear columnas de suelos representativos del área afectada.

Las muestras se obtuvieron por hinca de un tubo con portamuestras de PVC de 62 cm de longitud y 7 cm de diámetro, y se preservaron a 4 °C en el tubo con las tapas parafinadas hasta su utilización. Se tomaron muestras dentro y fuera del área afectada por el vertido tóxico a lo largo del valle del Guadiamar (Hernández y García, 1999). La situación de las muestras se presenta en la Tabla 8.4.

Se utilizaron columnas de suelo contaminado para todos los estudios, excepto en el caso de los estudios de capacidad de sorción, que se usaron las no contaminadas.

Caracterización física, geoquímica y mineralógica

Las zonas 1, 2 y 3, presentan similitudes en cuanto a su plasticidad, granulometría y mineralogía, con porcentajes de filosilicatos próximos al 50% y de cuarzo alrededor del 30%. Según el gráfico de plasticidad de Casagrande, se trata de arcillas inorgánicas de compresibilidad intermedia, con textura entre franco-arcilloso-limosa y franco-arcillosa. La principal diferencia entre ellas está en el mayor contenido en carbonatos que presenta la zona 1 (hasta un 21%). En todas ellas se observa contaminación en los primeros centímetros de suelo, llegando, en la zona 3 a los 22 cm de profundidad, lo que se corresponde con una disminución del pH del agua intersticial.

ZONA	Coordenadas UTM (m)			Denominación
	X	Y	Z	
Zona 1:				
contaminada	747130,1±1,1	4149603,8±1,6	85,7±1,3	Finca La Soberbina, confluencia de los ríos Agrio y Guadiamar (Margen izq.)
sin contaminar	747146,3±0,5	4149582,1±0,5	86,7±2,2	
Zona 2:				
contaminada	744903,2±0,3	4138654,0±0,2	69,6±1,8	Finca Los Lagares, aguas abajo del puente de la autovía (margen dcha.)
sin contaminar	744879,1±0,2	4138674,9±0,3	68,2±1,0	
Zona 3:				
contaminada	742369,4±0,9	4131884,9±0,5	64,8±1,2	Finca Tomás Domínguez, aguas abajo del puente de Pilas (margen dcha.)
sin contaminar	742347,6±0,4	4131888,6±0,2	65,6±0,4	
Zona 4:				
contaminada	742568,1±0,2	4126138,1±0,1	58,9±0,2	Finca AFREXPORT, Vado del Quema (margen izq.)
sin contaminar	742797,3±0,1	4126153,1±0,1	57,9±0,3	
Zona 5:				
contaminada	743013,7±0,1	4106993,6±0,1	50,0±0,4	Entremuros, cercanías depuradora

Tabla 8.4 - Situación de las muestras.

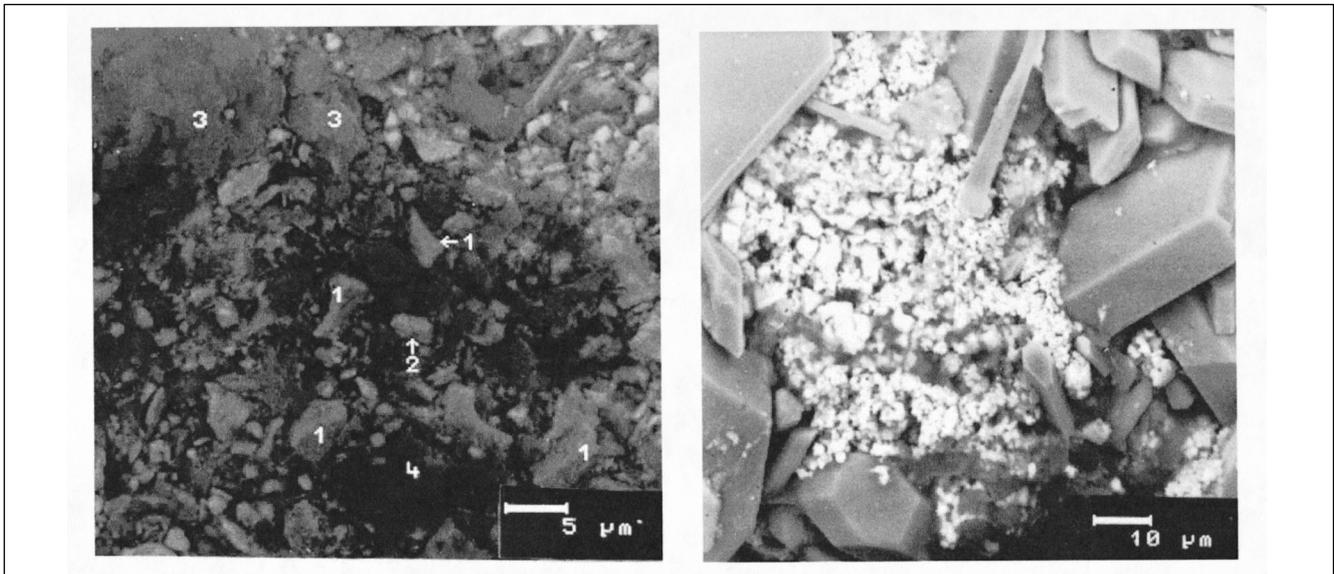


Fig. 8.5 - a) Imagen de MEB de una muestra de la zona 4 (25-27 cm) constituida por pirita (1) y esfalerita (2) sobre esmectita (3) y cuarzo (4). b) Costra salina de la zona 5 mostrando sulfatos complejos de Zn y Mn, precipitados sobre cristales de yeso.

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se han observado precipitados de Cu, Fe y Zn sobre oxihidróxidos de Fe y en forma de cloruro de Pb y Cu, aunque no se excluye que el precipitado se haya formado por evaporación al preparar la muestra (Pelayo y Cózar, 1999).

La zona 4 es la más arenosa de las estudiadas, y tiene la peculiaridad de ser la más heterogénea granulométricamente en función de la profundidad, con una textura franco-limosa, que pasa a franca en la parte inferior. En conjunto es menos plástica que el resto de las zonas, incluyéndose dentro del grupo de arcillas inorgánicas de compresibilidad baja. Todo ello se correlaciona con el mayor contenido en cuarzo en su composición mineralógica (hasta un 47%) y el menor contenido en filosilicatos (37%). Esta granulometría ha permitido la entrada de lodos de forma visible hasta los 50 cm de profundidad (Figura 8.5a), lo que se traduce en un aumento importante del peso específico, que llega a $2,99 \text{ g/cm}^3$, frente a valores medios del resto de las zonas de $2,70 \text{ g/cm}^3$. Así mismo, el agua intersticial de la parte superior presenta un pH cercano a 3, y concentraciones elevadas de Fe, Zn, As, Cu, Mn, Cd, Al, SO_4 , Ca y Mg, debido a la oxidación de los sulfuros de los lodos y a la disolución de otros componentes del suelo (Fernández *et al.*, 2000).

La zona 5 es la que presenta un predominio más claro de los filosilicatos (superior al 60%), por lo que tienen mayor plasticidad, encuadrándose dentro del grupo de las arcillas inorgánicas de compresibilidad alta; y una textura más fina, arcillo-limosa, con predominio de la fracción menor de $2 \mu\text{m}$. Esta zona presenta un contenido en carbonatos del 20%, y una costra superficial constituida por sulfatos complejos y yeso (Figura 8.5b). El análisis químico muestra una alta concentración en Zn, Mn y Cd en dicha costra.

La fracción menor de $2 \mu\text{m}$ de todos los suelos estudiados está constituida fundamentalmente por illita (46-69 %), interestratificado esmectita/illita (22-42 %) y clorita+caolinita (6-19 %).

Las conductividades hidráulicas determinadas en laboratorio sobre muestras de suelo inalterado varían entre $1,8 \cdot 10^{-9}$ y $5,5 \cdot 10^{-12} \text{ m/s}$, siendo las más bajas las de la zona 5.

Las curvas de retención, determinadas en trayectorias de humectación hasta 0,1 MPa tras secado, se han ajustado a la expresión de van Genuchten, expresando los resultados como contenido volumétrico de agua efectivo (θ_e) en función del potencial (h). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 8.5, donde α y n son las constantes

Muestra	Prof. (cm)	θ_s	α	n	r^2
Z-1	0-60	0,32±0,07	0,104±0,168	1,204±0,039	0,950
Z-2	19-62	0,22±0,02	0,035±0,033	1,241±0,046	0,968
Z-3	13-50	0,30±0,03	0,045±0,035	1,226±0,03	0,995
Z-4	5-25 25-52	0,32±0,17 0,21±0,04	0,447±1,644 0,093±0,116	1,167±0,020 1,241±0,042	0,995 0,992
Z-5	2-52	0,47±0,32	0,001±0,002	1,638±0,332	0,953

Tabla 8.5 - Coeficientes de los ajustes según la expresión de van Genuchten entre succión y contenido volumétrico de agua (trayectorias de humectación tras secado, excepto zona 5: secado). θ_r igual a 0 en todos los casos.

empíricas, θ_s el contenido volumétrico saturado y θ_r el residual.

Se aprecia claramente un comportamiento muy distinto de las muestras de la zona 5 que, por ser más arcillosas, alcanzan humedades más elevadas. La zona 2 tiene humedades más bajas que el resto, quizá debido a que, aunque el contenido en filossilicatos es similar al de las zonas 1 y 3, el por-

centaje de esmectita respecto al de illita es menor que en ellas. El resto de las zonas tienen curvas de retención muy semejantes entre sí, sin que se observen diferencias en función de la profundidad (Figura 8.6), excepto para la zona 4, que tiene curvas de retención bien distintas para la parte superior e inferior (Villar, 1999).

La capacidad de cambio catiónico total en los suelos, determinada utilizando el método de Chapman (Thomas, 1982), varía de 40 meq/100g (zona 1) a 10 meq/100g (zona 4), siendo el calcio el ión mayoritario en el complejo de cambio. Adsorbidos en posiciones de cambio se han detectado dos metales pesados: Zn (0,17-0,01 meq/100g) y Cu (0,06-0,01 meq/100g). El Cu forma parte del complejo de cambio en todos los tramos de suelo analizados, mientras que el Zn sólo se ha observado hasta la mitad del perfil (Fernández *et al.*, 2000).

El agua intersticial, obtenida mediante consolidación a alta presión, de los suelos de las zonas 1 a 4 es de tipo sulfatada-cálcica, y en la zona 5 de tipo clorurada-sódica-magnésica, debido a la influencia del agua marina de las marismas. Los valores medios de pH varían entre 6,6 y 8,1. En general, el agua intersticial se encuentra en equilibrio, o cercana al equilibrio, con respecto a calca y a yeso. Su composición en metales pesados por zonas y tramos se presenta en la Tabla 8.6.

Los contenidos más altos de metales pesados en el agua intersticial de los suelos se presentan en

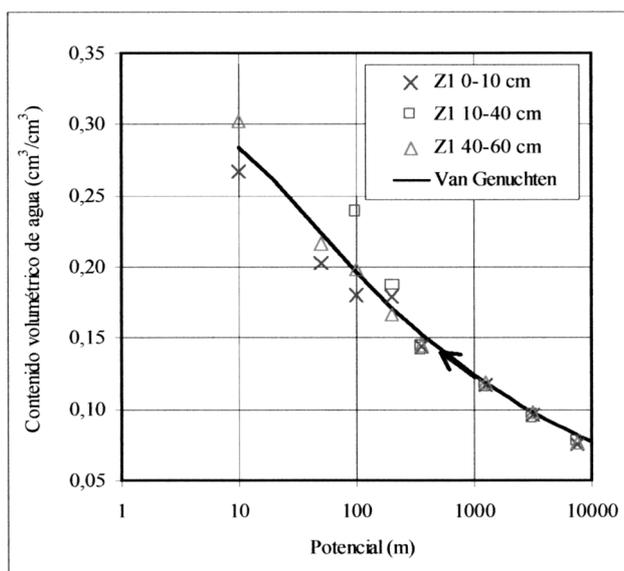


Fig. 8.6 - Media de los valores experimentales en una trayectoria de humectación tras secado, y ajuste según la expresión de van Genuchten para la zona 1 en función de la profundidad.

Zona	Profundidad (cm)	Zn	As	Cd	Mn	Ni
Zona 1	0-19	0,67	<0,005	<0,2	1,9	0,43
	19-34	0,67	<0,005	<0,3	0,53	<0,3
	34-52	0,76	<0,005	<0,1	0,34	0,17
Zona 2	0-19	6,8	0,029	0,06	2,9	0,35
	19-34	1,1	0,0072	<0,06	0,30	0,15
	34-52	<0,5	0,014	0,72	0,77	0,77
Zona 3	0-19	36	0,028	<0,1	28	3,8
	19-34	0,90	0,114	<0,03	0,14	0,29
	34-52	0,64	0,029	<0,03	0,22	0,23
Zona 4	14-16	1100	-	2,3	230	6,5
	19-34	0,45	0,0052	<0,06	<0,06	0,07
	34-52	1,4	0,0064	<0,1	0,16	0,12
Zona 5	0-19	0,19	0,142	<0,03	0,56	0,48
	19-34	0,08	0,232	0,06	0,40	0,59
	34-52	0,75	0,300	<0,3	<0,3	2,2

Tabla 8.6 - Composición química del agua intersticial (mg/L).

el tramo más superficial. El cobre sólo está presente en las zonas 4 y 5 (0,30-0,15 mg/L). No se ha detectado plomo en el agua.

Ensayos de sorción/desorción en los suelos del Guadiamar

El suelo actúa como barrera protectora del medio hidrológico, tanto por su capacidad de retención de contaminantes como por su capacidad de autodepuración. Por tanto, los suelos que han sufrido la riada tóxica han retenido los metales pesados, mediante procesos de sorción, pero no definitivamente, sino que se podrán movilizar posteriormente mediante el agua de lluvia. En este trabajo la capacidad del suelo para retener o inmovilizar a los metales pesados de la riada, en concreto Mn, Zn, Cd, Tl, Pb, As y Cu, se estudia de dos formas diferentes: analizando qué concentración de contaminantes es capaz de retener, y cómo se van a mover los contaminantes en el perfil del suelo.

La cuantificación de la capacidad de sorción de un suelo se ha realizado con las muestras de suelo no contaminado. Las muestras de suelo se ponen en contacto con una solución que contiene al contaminante individual, y también al conjunto de ellos, en la concentración presente en las

aguas de la balsa (según el análisis de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía) y se analiza la distribución del contaminante entre las fases sólida y líquida. El cociente entre la concentración de contaminante en el sólido y la encontrada en el líquido se denomina coeficiente de distribución, Kd. Este valor depende de la composición química del suelo, que varía de una zona a otra, y también con la profundidad, y de la concentración de los contaminantes. Por ello, para expresar la variación con la concentración se utilizan las isothermas de sorción, que no son lineales. Un elemento será más fuertemente atraído por un sitio de sorción que otro, y estos sitios de sorción son finitos.

El manganeso y el cinc representan el 99,8% de los contaminantes presentes en las aguas de la balsa y son los únicos que, tratados de forma individual, no se adsorben totalmente, debido a que su concentración es más alta que la capacidad del suelo para retenerlos. Cuando el ensayo se realiza con todos los elementos en conjunto, se obtienen Kd de 2 mL/g para el Mn, de 5 mL/g para el Zn, de 20 mL/g para el Tl, y valores superiores para el resto de los elementos. Es decir, únicamente el Mn y el Zn se encuentran en proporciones tan importantes como para no ser fijados o precipitados por el suelo. Se incluye el fenómeno de precipitación porque tanto el Cu(II)

como el As pueden estar precipitados y no adsorbidos, debido a la insolubilidad de sus sales en las condiciones de experimentación. De hecho, en la balsa minera la proporción de estos dos elementos es 95 000 y 18 500 veces mayor en el lodo que en el agua, respectivamente.

En columnas de suelo contaminado, pero después de la retirada de los lodos, se han realizado ensayos de lixiviación. Estos ensayos sirven para conocer cómo se moverán los metales pesados que se habían adsorbido sobre el perfil del suelo por efecto de la riada. El ensayo consiste en hacer pasar agua de lluvia sobre la columna de suelo, recogiendo el lixiviado en fracciones que se analizan químicamente. El agua lava el suelo e introduce los metales en el mismo a diferente velocidad, según la movilidad de cada contaminante. Dada la climatología de la zona se considera que la infiltración es de un 10% de la pluviometría media, 600 mm/año, por lo que se puede estimar el tiempo que tardará el elemento en alcanzar y contaminar el acuífero: 3 litros de volumen eluido equivalen a un tiempo de 13 años. Este ensayo se ha realizado en columnas de suelo de las cinco zonas de estudio, dividiendo la columna en dos zonas, la primera de 20 cm de longitud, donde se concentraban los contaminantes, y la segunda de entre 35 y 40 cm. Aquí se presenta un resumen de los resultados (García y García, 2000).

El pH en la zona pasará de 7 a 8 en algo más de 10 años. A este pH los contaminantes están

adsorbidos sobre el suelo, menos el As y Zn (Figura 8.7). El arsénico se lixivia en todas las columnas, y se puede esperar una lixiviación más importante a medida que las condiciones redox del perfil del suelo se hagan más reductoras, puesto que el As(III) es más móvil que el As(V). El cinc se lixivia debido a su elevada concentración, pero queda retenido en los siguientes centímetros de profundidad.

El lavado del suelo durante la lixiviación produce la pérdida de los elementos más móviles, SO_4^{2-} y Ca^{2+} (Figura 8.8a), Cl^- y Na^+ , (Figura 8.8b), y Mg^{2+} , pero no es capaz de extraer contaminantes metálicos en concentraciones significativas.

Conclusiones

Existen apreciables diferencias en cuanto a las características físicas y mineralógicas de los suelos estudiados. Las zonas 1, 2 y 3 presentan similitudes en cuanto a su plasticidad, granulometría y mineralogía, con textura entre franco-arcilloso-limosa y franco-arcillosa, y contenido de filosilicatos próximo al 50 %. La zona 4 es la más arenosa y heterogénea en profundidad, con textura entre franco-limosa y franca y un contenido en cuarzo de hasta el 47 %. La zona 5 está compuesta fundamentalmente por filosilicatos y tiene una textura arcillo-limosa y mayor plasticidad. Su conductividad hidráulica es menor y su capacidad de retención de agua es mayor que la del

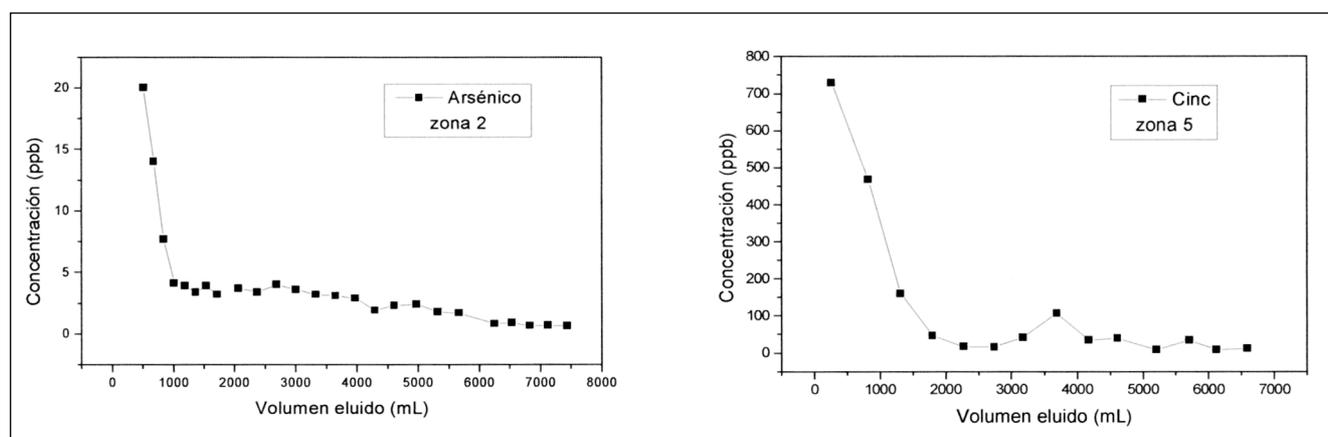


Fig. 8.7 - Lixiviación de arsénico y cinc.

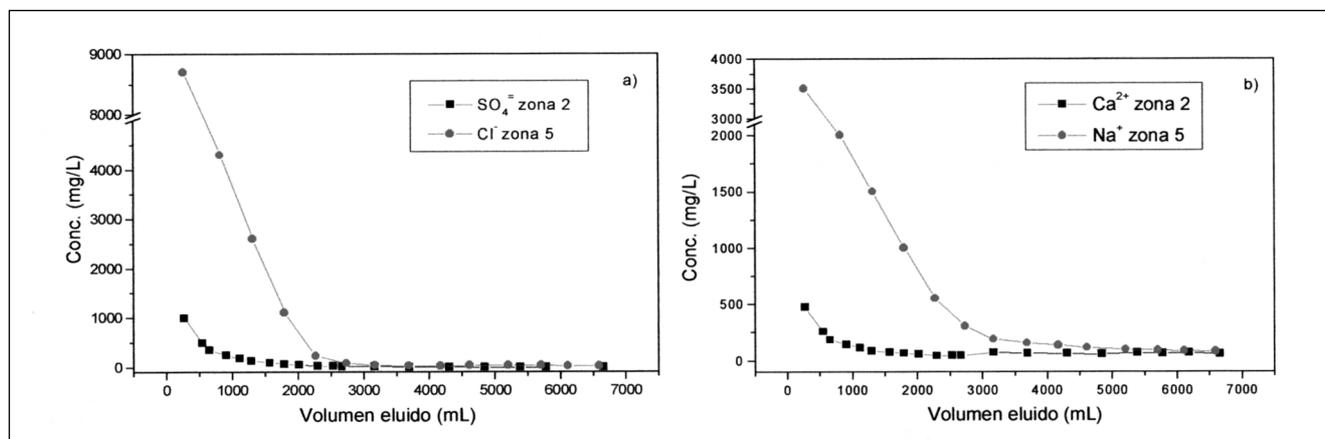


Fig. 8.8 - Evolución de los iones solubles.

resto de los suelos estudiados. La zona 2 presenta la menor capacidad de retención de agua, debido a su pequeño contenido de esmectita.

Los suelos conservan restos apreciables de la contaminación. En las zonas 1, 2 y 3 los metales pesados se han filtrado a profundidades variables, llegando hasta 22 cm en la zona 3. En la zona 4 los metales pesados han percolado a lo largo de 50-60 cm y en la zona 5 se han quedado retenidos en una costra salina superficial (Zn, Mn y Cd). El Zn y el Cu aparecen en el complejo de cambio de todos los suelos analizados, probablemente como contaminación de fondo. Las aguas intersticiales –de tipo sulfatado-cálcico en las zonas 1 a 4 y clorurado-sódico-magnésico en la zona 5– tienen los contenidos más altos de metales pesados en el tramo superficial del suelo.

Los ensayos de sorción/desorción muestran que el Mn y el Zn son los únicos metales que no se adsorben totalmente, ya que se encuentran en concentraciones más altas que la capacidad del suelo para retenerlos. Los ensayos de lixiviación muestran que a pH 8 los contaminantes están adsorbidos por el suelo, excepto el As, que se lixivia en todas las columnas, y el Zn, que se lixivia en parte pero queda retenido en los siguientes centímetros.

La oxidación de los lodos que permanecen en la superficie provocará la solubilización de los metales, por la acidificación que conlleva, produ-

ciendo concentraciones importantes de todos ellos, que penetrarán y serán retenidos en el suelo, por lo que serán una fuente continua de contaminación.

8.3. Propiedades hidráulicas y concentración de metales pesados en los suelos y en las aguas de drenaje de dos zonas afectadas por el vertido

F. Moreno, F. Cabrera, J.E. Fernández, I.F. Girón

Introducción

Se exponen de forma resumida los resultados de los trabajos llevados a cabo por el grupo del IRNAS (CSIC) de Sevilla. Estos trabajos se han centrado fundamentalmente en la determinación de las propiedades hidráulicas de los suelos, la determinación del contenido de metales pesados en el suelo después de las labores de limpieza y el seguimiento y análisis de las aguas de drenaje de los lisímetros instalados por el IRNAS en dos zonas de la cuenca del Guadamar: finca Los Lagares y vado de El Quema.

Propiedades del suelo

Con objeto de determinar la variabilidad espacial de la textura y de las propiedades hidráulicas del suelo, se realizó un estudio detallado en las zonas mencionadas. Para ello, se estableció en cada

zona una malla de 50 x 50 m que cubre 10 ha, con un total de 40 puntos, en los cuales se midieron *in situ* las propiedades hidráulicas de la capa superficial y se tomaron muestras a las profundidades de 0-10, 10-20 y 20-30 cm. Las medidas de las propiedades hidráulicas del suelo se realizaron *in situ* mediante un permeámetro de disco de succión en el rango próximo a saturación (succiones comprendidas entre -10 y -150 mm). Estas dos zonas representan: 1) suelos franco arcillosos (Los Lagares) y 2) suelos francos (vado de El Quema), de acuerdo con los datos de la Tabla 8.7. El total de determinaciones efectuadas fue de 160 en cada una de las zonas. Los resultados obtenidos (Tabla 8.8) muestran una relativa alta variabilidad de la conductividad hidráulica, particularmente en la zona de Los Lagares. En esta zona se detectó la existencia de áreas aisladas más arenosas, como han puesto de manifiesto los resultados de la textura del suelo en las muestras tomadas en los mismos puntos en los que se realizaron las medidas de propiedades hidráulicas. En los puntos más arenosos la conductividad hidráulica saturada alcanza valores de

120 mm h⁻¹, mientras que en los puntos donde el contenido de arena es menor (que representan aproximadamente el 80 % de las 10 ha) los valores están entre 40 y 45 mm h⁻¹. En puntos seleccionados de las dos zonas se realizaron las medidas a diferentes profundidades (superficie, 30 cm, 50 cm y 100 cm). Un ejemplo, para la zona del vado de El Quema, se muestra en la Fig. 8.9. Los resultados muestran valores elevados de la conductividad hidráulica saturada en la superficie, mientras que estos valores disminuyen con la profundidad. Por el contrario, los valores de la conductividad hidráulica no saturada (para succiones entre h = -10 mm y h = -150 mm) son muy similares en todas las profundidades consideradas.

Contaminación del suelo

Los resultados de los análisis de las muestras tomadas en los puntos de las mallas establecidas en la zona de Lagares y en la del Quema, se muestran en las Tablas 8.9 y 8.10 respectivamente.

Sitio	Prof. (cm)	Tamaño de partículas (%)			
		>200 μm	200-20 μm	20-2 μm	<2μm
Los Lagares	0-10	20,1 (29,3)	13,8 (5,8)	39,2 (11,9)	26,9 (6,0)
	10-20	16,9 (18,3)	12,1 (4,5)	42,8 (11,7)	28,2 (8,1)
	20-30	18,0 (20,0)	13,1 (5,4)	40,9 (12,8)	28,0 (7,8)
Vado de El Quema	0-10	17,8 (8,3)	15,4 (4,5)	39,6 (6,3)	27,2 (3,4)
	10-20	20,7 (9,0)	14,6 (3,9)	38,7 (7,1)	26,0 (3,0)
	20-30	20,0 (8,9)	15,5 (4,0)	38,9 (6,9)	25,6 (3,2)

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar.

Tabla 8.7 - Distribución de tamaño de partículas de los suelos de las zonas estudiadas.

Sitio	K (mm h ⁻¹)		
	h=0 (mm)	h=-40 (mm)	h=-120 (mm)
Los Lagares	90,0 (57,6)	43,2 (21,6)	18,4 (10,8)
Vado de El Quema	43,0 (25,4)	19,8 (10,8)	7,9 (5,8)

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar.

Tabla 8.8 - Conductividad hidráulica (K) de la capa superficial del suelo a diferentes succiones (h) en el rango próximo a saturación.

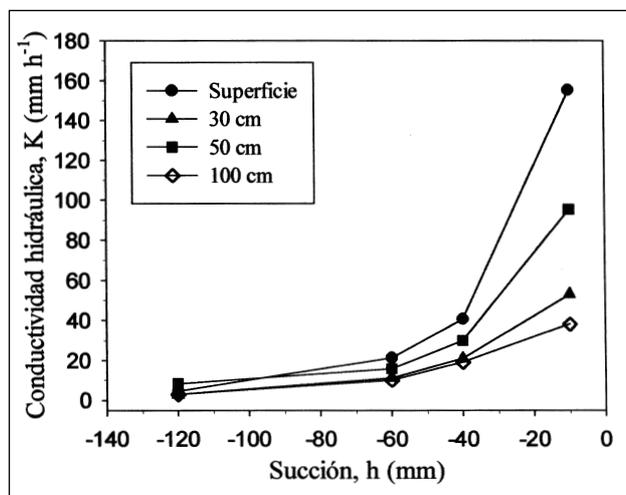


Fig. 8.9. Variación de la conductividad hidráulica (K) con la succión aplicada (h) a diferentes profundidades en el suelo de la zona del vado de El Quema.

mente. Cuando se realizaron estas medidas ya se habían retirado los lodos, se había dado una labor de grada y se había incorporado 20 Tm ha^{-1} de espuma de azucarera, un producto rico en carbonato cálcico. Las concentraciones totales de S, As, Cu, Fe, Pb y Zn en la zona de Lagares y las de S, Cu, Fe, Pb y Zn en la del Quema siguen siendo bastante superiores a los valores de fondo (Cabrera *et al.*, 1999) en las tres profundidades estudiadas. En ambas zonas se han encontrado valores puntuales muy elevados de algunos metales pesados, lo que sin duda está relacionado con los restos de lodo que no fueron retirados en las labores de limpieza, que quedaron distribuidos aleatoriamente sobre la superficie de los suelos y que posteriormente se incorporaron a los mismos durante la labor de grada. Como consecuencia de esto, en algunos casos, las concentraciones totales de metales son mayores que las encontradas por Cabrera *et al.* (1999) en este mismo suelo en muestras tomadas inmediatamente después del vertido. Por ejemplo, la concentración media de Zn (total) en Los Lagares (0-20 cm) es 318 mg kg^{-1} , mientras que antes de la remoción de los lodos era 122 mg kg^{-1} .

Para estimar la fracción de metal más labil (fácilmente soluble, biodisponible), las muestras de suelo se sometieron a extracción con ácido etilendiaminotetracético (AEDT). Las fracciones extraí-

das de As y Fe son muy pequeñas, 2-3 % y 0,5% del total respectivamente, mientras que para Cu, Pb y Zn representan una proporción muy importante del total (25-35 %, 15-25 % y 10-25 % respectivamente).

Lisímetros

Los lisímetros instalados son del tipo monolito, con suelo no alterado, de 1,3 m de profundidad y un diámetro de 1 m. En el fondo del lisímetro se colocó un cuerpo de drenaje, relleno de grava de un tamaño de 2-3 cm, del mismo diámetro que el cilindro de suelo y un espesor de 30 cm, por lo que el conjunto alcanzó una profundidad de 1,6 m. La base del cuerpo de drenaje va provista de un tubo de salida al que se conecta un dispositivo para el registro del caudal de drenaje y la toma de muestra para análisis. Los lisímetros son similares a los utilizados por Cayuela (1996), en cuyo trabajo se describe con detalle la construcción e instalación de este tipo de lisímetros.

Los resultados expuestos en las Tablas 8.11 y 8.12 se refieren fundamentalmente a la presencia de algunos metales pesados en el agua de drenaje. Debido a que el año hidrológico fue extraordinariamente seco, no se registró durante dicho período ningún episodio de drenaje relevante. Sin embargo, a partir de mediados de septiembre y durante octubre de 1999 las precipitaciones ocurridas en las dos zonas produjeron drenajes de cierta importancia. Como consecuencia los análisis de las aguas drenadas en los dos lisímetros revelaron la presencia de Zn, Cu, Fe, Mn y Co, así como concentraciones importantes de sulfato y fosfatos.

En cuanto a los metales pesados, detectados en las aguas de drenaje de los lisímetros, las concentraciones de Zn, tanto en el lisímetro de Los Lagares como en el del vado de El Quema, están dentro del intervalo de las concentraciones medidas por Manzano *et al.* (1999) en las aguas de pozos contaminados y no contaminados de las respectivas zonas. La cantidad de Zn acumulada, obtenida a partir de las concentraciones y volúmenes drenados en el lisímetro de Los Lagares, para el período de estudio fue de 7 mg (Tabla 8.11), lo que equivale a una cantidad lavada de Zn de $0,09 \text{ kg ha}^{-1}$. Esta cantidad repre-

Totales (digestión con agua regia)						Extraíbles con AEDT		
Elemento	Profundidad (cm)			Valor de fondo del sitio	Valor de fondo de la zona	Profundidad (cm)		
	0-10	10-20	20-30			0-10	10-20	20-30
S (mg kg ⁻¹)	6247 (7832) 628-31100*	1866 (2624) 259-13300	556 (320) 119-1630					
As (mg kg ⁻¹)	116 (139) 15-505	40 (43) 9-208	24 (18) 8-69	13,5	18,9	1,35 (0,39) 0,45-2,7	1,10 (0,26) 0,6-2,1	0,9 (0,27) 0,3-1,3
Cd (mg kg ⁻¹)	1,33 (0,38) 1,03-2,08	<LD	<LD	0,24	0,33			
Cu (mg kg ⁻¹)	114 (123) 19-622	70 (76) 16-283	55 (56) 17-188	19,2	30,9	30,4 (33,3) 5,0-178	17,3 (17,4) 3,6-64,7	13,9 (13,3) 2,3-49
Fe (mg kg ⁻¹)	30582 (14461) 14200-67700	25115 (8730) 16400-51400	23032 (5358) 16000-37300			88,9 (84,1) 37-443	64,5 (30,9) 41-210	57,3 (17,8) 28-111
Pb (mg kg ⁻¹)	213 (231) 31-940	85 (88) 18-369	51 (39) 13-191	26,7	38,2	29,2 (25,9) 7-103	18,2 (18,5) 4-83	14,1 (11) 3,9-61
Zn (mg kg ⁻¹)	440 (335) 77-1220	196 (158) 56-653	125 (99) 53-547	64,9	160	86 (78,6) 11-294	30 (31,6) 3,3-149	12,8 (11) 2,4-47
pH	7,44 (0,40) 6,30-7,70	7,55 (0,28) 6,51-8,01	7,67 (0,16) 7,10-8,00					
CaCO ₃ (%)		8,4 (2,5) 4,9-10,6						

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar. * valores mínimos y máximos. LD Límite de detección.

Tabla 8.9 - Contenido de metales pesados y extraíbles con AEDT en la zona de Los Lagares.

senta el 0,008 % del Zn total contenido en una capa del suelo contaminado de 0,3 m de profundidad y el 0,03 % de una capa equivalente del suelo no contaminado de la misma zona. En el caso del lisímetro del vado de El Quema (con un lavado acumulado de Zn de 0,05 kg ha⁻¹) estos porcentajes son 0,004 % y 0,007 % del Zn total contenido en la capa de suelo de 0,3 m en la zona contaminada y no contaminada respectivamente. Estos resultados indican la baja movilidad del Zn, a pesar de que es uno de los metales pesados más móviles. Las cantidades lavadas del resto de los metales detectados (Cu, Fe, Mn y Co) son muy inferiores, por lo que hasta el momento no parece que puedan ocasionar un impacto en las aguas subterráneas digno de consideración. Hay que tener en cuenta que el período experimental se ha caracterizado por una pluviometría por

debajo de la media de la zona, por lo que para tener un conocimiento más preciso del lavado de los metales pesados de las zonas afectadas por el vertido de los lodos, es necesario disponer de observaciones en años con pluviometrías igual o mayor que la media

Las concentraciones de sulfato en las aguas de drenaje también son del orden de las encontradas por Manzano *et al.* (1999) en los pozos contaminados y no contaminados de ambas zonas. Es interesante destacar que los valores de fosfatos en las aguas de drenaje son más elevadas que los normales en la solución del suelo de los suelos con carbonato. Estos altos valores pueden atribuirse a la acidificación que tiene lugar en el proceso de oxidación de los sulfuros metálicos procedentes del vertido (Förstner y Wittmann, 1983).

Totales (digestión con agua regia)						Extraíbles con AEDT		
Elemento	Profundidad (cm)			Valor de fondo del sitio (a)	Valor de fondo de la zona	Profundidad (cm)		
	0-10	10-20	20-30			0-10	10-20	20-30
S (mg kg ⁻¹)	2634 (2060) 349-10900*	587 (407) 228-4250	519 (625) 187-4110					
As (mg kg ⁻¹)	48 (34) 21-181	28 (10) 15-61	29 (13) 14-79	27	18,9	1,0 (0,28) 0,5-1,8	0,9 (0,28) 0,24-1,3	0,8 (0,27) 0,4-1,3
Cd (mg kg ⁻¹)	1,51 (0,55) 1,0-2,23	1,17 (0,04) 1,12-1,20	<LD	0,5	0,33			
Cu (mg kg ⁻¹)	105 (37) 46-209	102 (44) 34-224	101 (53) 32-245	47	30,9	34 (12) 12-66	34,8 (16,5) 9,7-83	34,4 (20,2) 9,2-94
Fe (mg kg ⁻¹)	27955 (3668) 20800-37900	27482 (3347) 20300-34600	28095 (4071) 18400-38200			47,4 (7,4) 36-72,2	49,7 (8,3) 36-69	51,3 (11,3) 34-74
Pb (mg kg ⁻¹)	106 (72) 49-405	65 (22) 39-148	64 (24) 34-147	55	38,2	17 (5,4) 9,9-29,7	14,3 (4,0) 8,6-29,3	14,5 (5,0) 7,9-28,6
Zn (mg kg ⁻¹)	401 (142) 197-803	275 (114) 102-539	229 (110) 84-483	160	160	51,8 (25,3) 17-133	27,8 (13,5) 5,0-55,4	19,7 (12,7) 5,2-54,4
pH	7,67 (0,10) 7,40-7,80	7,76 (0,09) 7,60-8,00	7,80 (0,08) 7,60-8,00					
CaCO ₃ (%)		6,2 (2,3) 4,1-8,6						

Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar. * valores mínimos y máximos. (a) estimado. LD Límite de detección.

Tabla 8.10. Contenido de metales pesados y extraíbles con AEDT en la zona del vado de El Quema.

El ácido sulfúrico formado disuelve los fosfatos cálcicos insolubles existentes en estos suelos (Lindsay, 1979; Wild, 1988).

Conclusiones

La conductividad hidráulica de los suelos muestra una alta variabilidad espacial, particularmente en la zona de Los Lagares, lo que está de acuerdo con la variabilidad observada en la textura del suelo. Asimismo, la conductividad hidráulica saturada es más elevada en la capa superficial, disminuyendo con la profundidad. Por el contrario, la conductividad hidráulica no saturada es muy similar en todas las profundidades consideradas. El riesgo de lavado de los metales pesados

es mayor en las áreas más arenosas donde los valores de conductividad hidráulica son mucho más elevados, si bien estas áreas representan aproximadamente el 20% de la superficie de las zonas estudiadas.

Después de las labores de limpieza e incorporación de espuma de azucareras, en las dos zonas estudiadas (Los Lagares y vado de El Quema), las concentraciones (totales) de S, As, Cu, Fe, Pb y Zn, en las tres profundidades muestreadas, siguen siendo bastante superiores a los valores de fondo, aunque disminuyen con la profundidad. La fracción lábil de Cu, Pb y Zn, estimada mediante la extracción con AEDT, representa una proporción muy importante de las concentraciones totales. Se ha observado, asimismo, una alta

Fecha	Lluvia (mm) a	Volumen drenado (L)	Concentraciones						
			Zn mg L ⁻¹	Cu mg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	Mn mg L ⁻¹	Co mg L ⁻¹	S-SO ₄ mg L ⁻¹	P-PO ₄ mg L ⁻¹
4-5-99	33	4,8	0,163			0,029	0,048	122,2	0,110
20-9-99	56	1,2	0,063	0,055		0,077		51,1	
13-10-99	71	11,6	0,028				0,031	182,4	
21-10-99	58	20,0	0,180			0,106		154,7	0,060
25-10-99	20	10,0	0,027					126,7	
28-10-99	23	23,3	0,030					219,7	0,110
18-11-99	9	9,0	0,037					209,1	0,120
10-5-00	120b	8,1	0,110					300,2	0,123
Cantidad acumulada (mg)			6,979	0,066		2,352	0,590	16 558	6,367

a: cantidades de lluvia registradas en el período precedente al episodio de drenaje.

b: lluvias correspondientes al mes de Abril

Tabla 8.11 - Volúmenes drenados y concentraciones de los elementos detectados en el agua de drenaje en el lisímetro de Los Lagares.

Fecha	Lluvia (mm) a	Volumen drenado (L)	Concentraciones						
			Zn mg L ⁻¹	Cu mg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	Mn mg L ⁻¹	Co mg L ⁻¹	S-SO ₄ mg L ⁻¹	P-PO ₄ mg L ⁻¹
25-1-99	18	0,2	0,134	0,063		0,013		73,2	
13-10-99	77	3,0	0,338	0,046		0,042	0,030	82,2	26,90
21-10-99	58	4,5	0,239			0,017		70,8	0,809
25-10-99	36	0,3	0,203	0,126	0,048			34,6	1,768
28-10-99	15	14,0	0,058			0,022		243,5	0,142
18-11-99	4	5,1						238,7	0,060
6-4-00	81b	1,7	0,398	0,053		0,029		151,0	0,112
18-4-00	48b	2,5	0,113	0,064		0,158		168,7	0,347
Cantidad acumulada (mg)			3,948	0,438	0,015	0,957	0,09	5895	88,221

a: cantidades de lluvia registradas en el período precedente al episodio de drenaje.

b: lluvias correspondientes al mes de Abril

Tabla 8.12 - Volúmenes drenados y concentraciones de los elementos detectados en el agua de drenaje en el lisímetro del vado de El Quema.

variabilidad espacial en los valores de las concentraciones de los diferentes elementos. Estos resultados indican que en la limpieza de los suelos no se eliminó completamente el lodo y que los restos de lodo dejados sobre la superficie de los suelos han sido incorporados a los mismos durante las labores efectuadas para la incorporación de enmiendas.

Las aguas drenadas en los dos lisímetros revelaron la presencia de Zn, Cu, Fe, Mn y Co, así como concentraciones importantes de sulfato y fosfatos. La cantidad de Zn acumulada, obtenida a partir de las concentraciones y volúmenes drenados durante el período de estudio, representan el 0,008 % y 0,004 % del Zn contenido en una capa del suelo contaminado de 0,3 m para los lisíme-

tros de Los Lagares y del vado de El Quema respectivamente. Las cantidades lavadas del resto de los metales detectados son muy inferiores, por lo que hasta el momento no parece que puedan ocasionar un impacto en las aguas subterráneas digno de consideración. No obstante, la presencia en el suelo de sulfuros metálicos sólidos, susceptibles de sufrir oxidación e hidrólisis, podría aumentar tanto la concentración de metales disueltos y biodisponibles en el suelo, como en las aguas de drenaje.

8.4. La variabilidad de los efectos de los lodos en un suelo en la parte alta de la margen izquierda del río Guadiamar

J.V. Giráldez, K. Vanderlinden y R. Ordóñez

Introducción

La inundación de lodos en la vega del río Guadiamar dejó una cantidad variable de contaminantes sobre los suelos. El lixiviado causado por la lluvia posterior, y las operaciones de limpieza, dispersaron aún más estos contaminantes. En esta sección se evalúa la variabilidad y la evolución temporal de algunos parámetros de un suelo de la vega del Guadiamar, para estimar el riesgo de contaminación de los acuíferos subyacentes.

Descripción de los muestreos

Se ha realizado una prospección de los suelos de un meandro en la margen izquierda del río Guadiamar, cuyo centro tiene como coordenadas aproximadas $X_{UTM30} = 215,2$ km e $Y_{UTM30} = 4147,0$ km. Esta parcela, con una superficie de aproximadamente 5 ha, fué limpiada a finales de 1998 o principios de 1999. Sea por la naturaleza de la maquinaria o por la metodología seguida para retirar el residuo, quedaron unas franjas paralelas de lodo junto con unas manchas repartidas por toda ella. Como consecuencia del intenso tránsito de camiones y maquinaria pesada el suelo quedó muy compactado. Con el fin de aliviar la compactación, y para incorporar la enmienda caliza, que se añadió previamente, se pasó una grada de discos, con lo que se alteró el

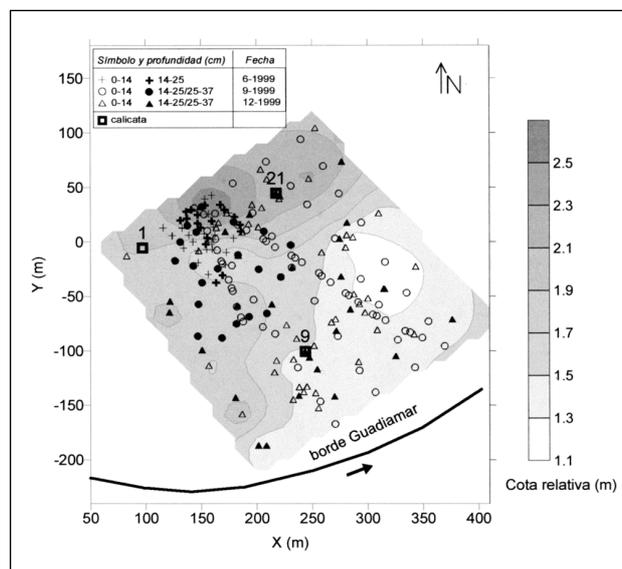


Figura 8.10. Localización de los puntos de muestreo y de las tres calicatas.

patrón original de la distribución espacial de los lodos en superficie.

En estas condiciones se efectuó un primer muestreo de carácter exploratorio el día 10 de junio de 1999. Las manchas de lodo tenían un color oscuro, estando agrietadas y bofadas. Al retirar la costra superficial aparecen manchas de color grisáceo, ocres y blancas con bastante humedad. El resto del suelo estaba muy seco. Se tomaron un total de 126 muestras de suelo en 42 puntos, con 3 muestras por punto, correspondientes a diferentes intervalos de profundidad. Las profundidades variaban de punto en punto debido al considerable grado de compactación y la escasa humedad del suelo. La profundidad máxima oscilaba entre 13 y 26 cm. En la Figura 8.10 se puede apreciar la localización de los 42 puntos. Para poder comparar estos datos con los resultados del muestreo próximo, efectuado a profundidades regulares, se han transformado los resultados de tal forma que correspondan a intervalos regulares de profundidad: 42 puntos para intervalos de 0-14 cm y 18 puntos para intervalos de 14-25 cm.

El segundo muestreo tuvo lugar el día 22 de septiembre de 1999, unos días después de caer las

primeras lluvias en la zona, tras la sequía estival. El perfil de humedecimiento había llegado hasta una profundidad de aproximadamente 13 cm en puntos sin lodo remanente aparente. Las manchas tenían una humedad mayor en su capa superficial. En este muestreo se consideró una superficie más extensa, coincidiendo parcialmente con la zona del primer muestreo. Se tomaron un total de 123 muestras repartidas entre 85 puntos de muestreo, correspondientes a un horizonte superficial de 0 a 14 cm; 32 puntos en una retícula pseudorregular y 53 puntos en agrupados o tomados aleatoriamente, con el fin de poder inferir la variabilidad a pequeñas distancias. En 20 de estos últimos puntos se tomaron 2 muestras adicionales a mayor profundidad: de 14 a 25 y de 25 a 37 cm. La Figura 8.10 indica la localización de estos puntos. De estos puntos, 20 puntos, 7 de ellos con 3 muestras en profundidad, corresponden con la zona del muestreo anterior.

El tercer muestreo se efectuó los días 21 y 22 de diciembre de 1999 y su cobertura corresponde con la del muestreo de septiembre. En total se tomaron 124 muestras repartidas entre 74 puntos, en el horizonte superficial de 0 a 15 cm, con 26 de ellos con 2 muestras en profundidad, de 15 a 30 y de 30 a 45 cm, respectivamente. En tres puntos se ha tomado un perfil del suelo hasta 120 cm. Estos puntos están también recogidos en la Figura 8.10.

Análisis en laboratorio

Se ha determinado para cada muestra el pH en suspensión acuosa 1:2,5, la fracción oxidable del suelo (FOS) en un procedimiento análogo al de la determinación de la materia orgánica (oxidable) (Nelson y Sommers, 1996), y la concentración de metales pesados (Fe, Cu, Mn y Zn) extraídos con una solución de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 M + CH_3COOH 0,5 M + AEDT Na_2 0,02 M.

Resultados y discusión

Dado que el muestreo de junio fue realizado a 3 profundidades distintas en cada uno de los 42 puntos no se han calculado los estadísticos descriptivos, sino que se ha optado por una repre-

sentación gráfica de los resultados en función de la profundidad, como se puede apreciar en la Figura 8.11. Como profundidad se considera el centro de cada muestra. En ocasiones anteriores (Ordóñez *et al.*, 1999) se ha encontrado una relación inversa entre el pH y FOS, o concentración de metales. En la Figura 8.11 y la Tabla 8.13 se puede ver que esta relación ya no es tan evidente. En las cercanías de la superficie aparecen concentraciones elevadas de metales y FOS, mientras que el pH tiende a aumentar. Este obtiene un valor mínimo entre 5 y 10 cm, que coincide con un ligero aumento de las concentraciones de Fe, Cu y contenido en FOS. A profundidades mayores de 10 cm se restablece la relación inversa entre pH y metales o FOS.

A partir de este punto el pH aumenta con la profundidad y las concentraciones de metales y contenido en FOS disminuyen. Los valores elevados de pH cerca de la superficie se deben, probablemente, al efecto del encalado, favorecido por la oxidación de material, más aireado tras el pase de labor. Los metales sin embargo siguen en ese horizonte, aunque con menores posibilidades de desplazarse hacia zonas más profundas. Según experimentos de lixiviado en columnas con 20 cm de arena y 20 cm de arcilla, la mayoría de los metales se moviliza a partir de un pH inferior a 3.

La Tabla 8.13. expone algunos valores de correlación entre las variables a diferentes profundidades. Las tres primeras filas recogen las correlaciones entre las mismas variables a diferentes profundidades, entre la primera y la segunda profundidad, así como entre la segunda y la tercera. En el primer caso se observan correlaciones bajas, lo que indica mayores diferencias entre las muestras de las dos primeras profundidades. Esto corresponde con lo que se ha indicado en la Figura 8.11 para el pH. En el caso de los metales expresa su escasa movilidad, de tal manera que se mantienen las concentraciones inferiores en la segunda capa. Se observan mayores correlaciones entre las variables de las 2 últimas profundidades, indicando que las diferencias entre sus muestras son menores. La segunda parte de la Tabla 8.13 representa las correlaciones entre el pH y otras variables a las tres profundidades. Hay un aumento de la correlación con la profundidad en el caso de Fe y Zn, lo que indica que la relación inversa con el pH se consolida para mayor pro-

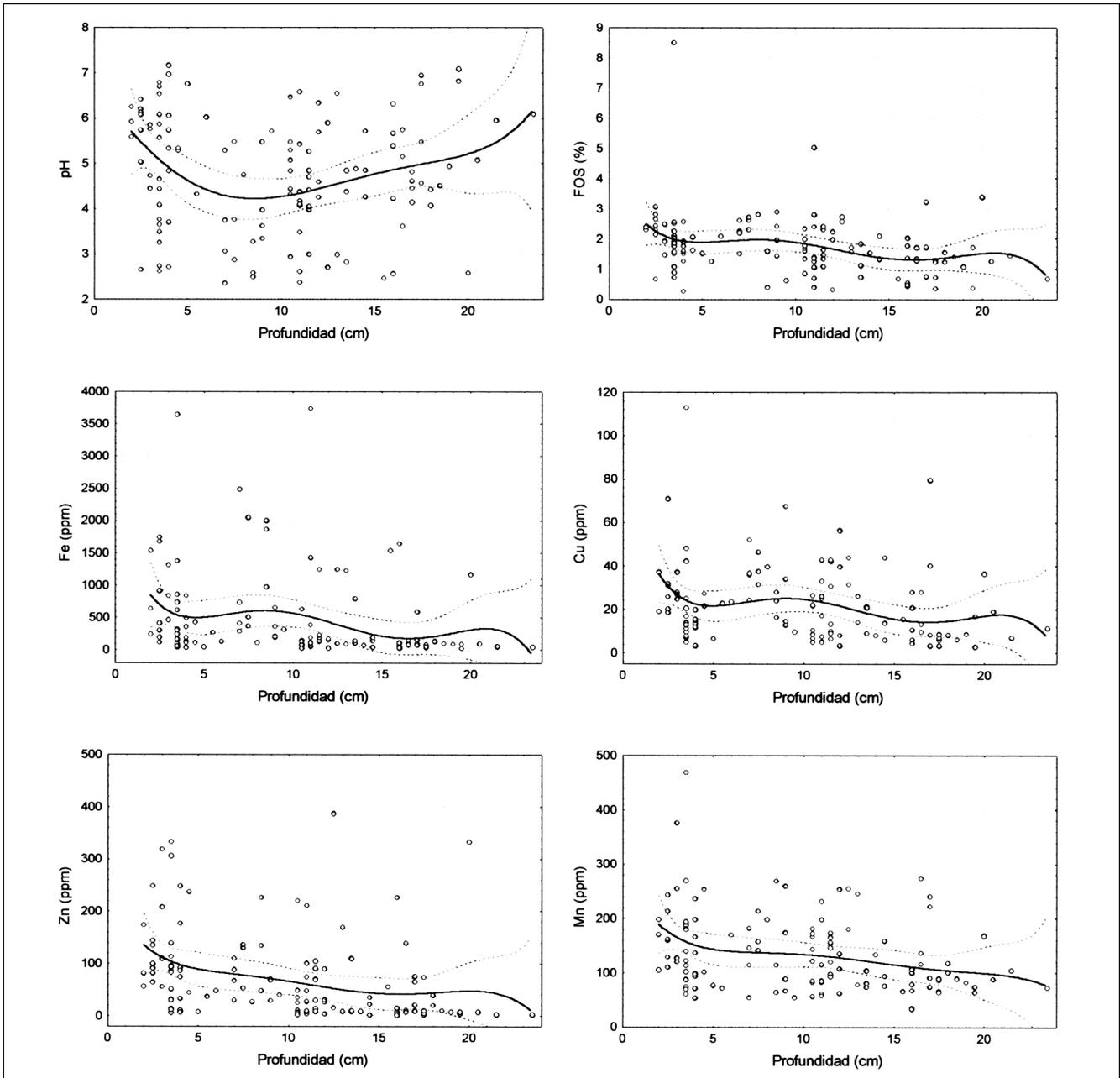


Figura 8.11. Representación de pH, FOS, Fe, Cu, Mn y Zn en función de la profundidad, con ajuste polinómico e intervalos de confianza de 95 % (línea discontinua). Las profundidades corresponden con el centro de cada muestra. Nótese el aumento del pH hacia la superficie.

fundidad, de acuerdo con lo comentado sobre la Figura 8.11. Hay que tener en cuenta que el lodo aportó principalmente hierro y cinc. Se pueden destacar también la correlación entre Fe y Zn, y entre la elevación del terreno y la concentración de cobre en las tres profundidades.

Con el fin de uniformizar las profundidades de las muestras y poder compararlas con muestreos posteriores se ha calculado una media ponderada de los valores de los diferentes variables para el intervalo de profundidad de 0 a 14 cm y de 14 a 25 cm en los puntos cuyas profundidades

	pH	FOS	Fe	Cu	Mn	Zn
$r_{\text{prof. 1 - prof. 2}}$.41	.86	.78	.64	-	.48
$r_{\text{prof. 2 - prof. 3}}$.90	.79	.91	.97	.80	.96
$r_{\text{0-14-14-25 cm}}$.84	.94	.75	.98	.85	.95
$\text{pH}_{\text{prof. 1}}$	1	-	-.53	-.33	-.39	-.40
$\text{pH}_{\text{prof. 2}}$	1	-.35	-.70	-.26	-.18	-.61
$\text{pH}_{\text{prof. 3}}$	1	-.35	-.76	-.26	-.24	-.61
$\text{pH}_{\text{0-14 cm}}$	1	-.34	-.65	-.37	-.45	-.51
$\text{pH}_{\text{14-25 cm}}$	1	-.56	-.67	-.34	-.59	-.64

- Correlación no significativa para $p < 5\%$

Tabla 8.13 - Resumen de la matriz de correlaciones del muestreo de junio. Correlaciones entre las variables a diferentes profundidades y correlaciones entre el pH y las demás variables a la misma profundidad para valores originales y valores promediados.

	Promedio	Mediana	Mínimo	Máximo	Desv. Tip.	Número
$\text{pH}_{\text{0-14 cm}}$	4,40	4,37	2,51	6,73	1,17	42
$\text{pH}_{\text{14-25 cm}}$	5,10	4,94	2,62	6,85	1,05	18
$\text{FOS}_{\text{0-14 cm}}(\%)$	1,88	1,85	,32	6,76	,99	42
$\text{FOS}_{\text{14-25 cm}}(\%)$	1,30	1,25	,35	3,22	,81	18
$\text{Fe}_{\text{0-14 cm}}(\text{ppm})$	498,69	254,39	35,26	3687,83	671,51	42
$\text{Fe}_{\text{14-25 cm}}(\text{ppm})$	168,79	86,43	22,26	1184,6	281,60	18
$\text{Zn}_{\text{0-14 cm}}(\text{ppm})$	101,06	63,59	3,67	960,32	153,02	42
$\text{Zn}_{\text{14-25 cm}}(\text{ppm})$	36,47	9,11	1,57	350,36	81,22	18
$\text{Cu}_{\text{0-14 cm}}(\text{ppm})$	22,76	18,20	3,87	69,42	16,17	42
$\text{Cu}_{\text{14-25 cm}}(\text{ppm})$	13,71	8,06	2,86	79,48	18,14	18
$\text{Mn}_{\text{0-14 cm}}(\text{ppm})$	141,78	138,2	56,42	275,2	57,81	42
$\text{Mn}_{\text{14-25 cm}}(\text{ppm})$	96,44	86,35	32,70	240,37	48,65	18

Tabla 8.14 - Estadísticos descriptivos del muestreo de junio; pH, FOS y concentraciones de metales para los intervalos de profundidad de 0-14 cm y 14-25 cm.

máximas medidas los permitían. De esta manera se han transformado las 126 muestras en 42 muestras de 0 a 14 cm y 18 de 14 a 25 cm. La Tabla 8.13 muestra algunas correlaciones para este caso. Los valores mayores de correlación se deben principalmente al menor número de muestras usado en el análisis estadístico.

En la Tabla 8.14 se pueden apreciar algunos estadísticos descriptivos de los resultados de este muestreo y la Figura 8.12 representa los gráficos de "cajas y bigotes" para los tres muestreos. En estos intervalos de profundidad no es apreciable el aumento del pH hacia la superficie. Todos los metales tienen concentraciones mayores en el

horizonte superficial, al igual que la FOS y la acidez de la solución del suelo, pH menores en el horizonte superficial. Obsérvese en las Figuras 8.11 y 8.12 que los dos elementos aportados por el lodo en mayores cantidades, el hierro y el cinc, aparecen asociados.

En cuanto a la evolución en el tiempo de los parámetros químicos se puede apreciar en la Figura 8.12 el aumento del pH en el tiempo para las diferentes profundidades y el descenso en la disponibilidad de los metales, sobre todo entre los muestreos de septiembre y diciembre. Es también notable la asociación entre el Fe y el Zn. La FOS disminuye en el tiempo asimismo.

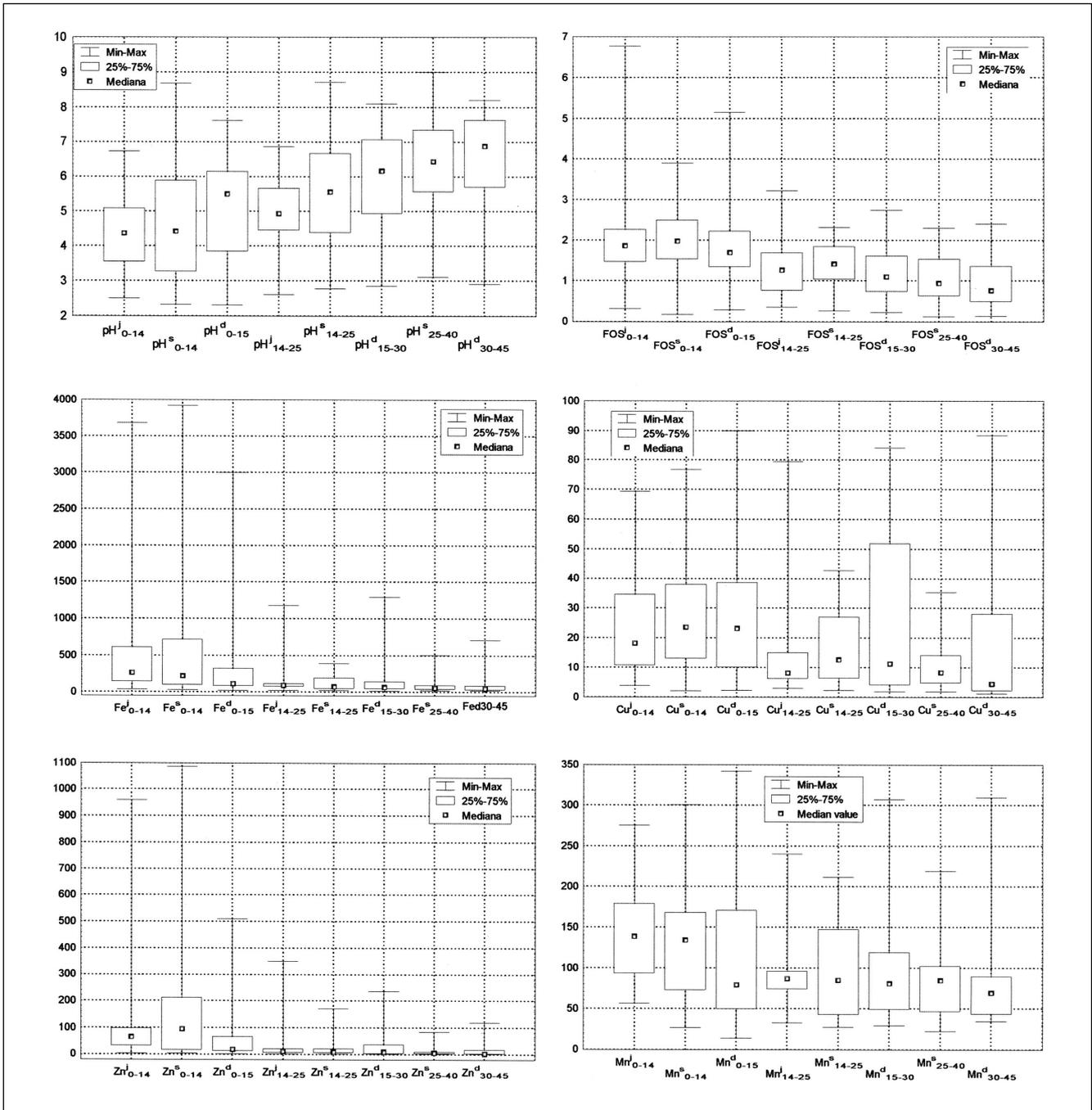


Figura 8.12. Gráficos de “cajas y bigotes” para las 6 variables. Los superíndices refieren al muestreo; j el muestreo de junio, s el muestreo de septiembre y d el muestreo de diciembre de 1999. Los subíndices indican el intervalo de profundidad en cm.

Conclusiones

Se ha realizado una prospección de los suelos de un meandro en el margen izquierdo del río

Guadiamar, en la parte alta. Se describe el seguimiento de la contaminación residual a partir de junio 1999 hasta diciembre 1999. Se ha determinado en laboratorio el pH, FOS y concentraciones

de metales pesados (Fe, Cu, Mn y Zn). El análisis del muestreo de junio revela valores elevados de pH cerca de la superficie, probablemente debido al efecto del encalado, mientras los metales siguen con mayor concentración en ese horizonte, aunque con menores posibilidades de desplazarse hacia zonas más profundas. Las correlaciones entre las concentraciones de los metales pesados a distintas profundidades indican la escasa movilidad de los mismos en los horizontes superiores. El pH varía entre 2,5 y 6,7, y la concentración de hierro varía entre 35 y 3688 ppm. Comparando los diferentes muestreos se puede observar el aumento del pH en el tiempo para los diferentes horizontes y el descenso en la disponibilidad de los metales. El hierro y el cinc, los dos elementos aportados por el lodo en mayores cantidades, aparecen asociados.

8.5. Valoración geoquímica de los suelos de la vega del Guadiamar finalizada la actuación de retirada del lodo

E. López Pamo, D. Barettino, C. Antón-Pacheco y C. Alonso

Introducción

El IGME ha llevado a cabo una serie de actuaciones encaminadas a la valoración geoquímica de los suelos de la ribera del Guadiamar, una vez finalizadas tanto la obra de retirada del lodo depositado en cauce y márgenes, como la limpieza de los suelos en Entremuros.

Mediante un ensayo piloto se ha puesto de manifiesto la existencia de una gran variabilidad en la concentración en el suelo de los elementos relacionados con la contaminación. Esta variabilidad se presenta a muy pequeña escala, casi métrica, y la intensidad de la variación es tal que en sólo algunos metros las concentraciones de los contaminantes pueden variar en un orden de magnitud.

Esta forma de presentarse los elementos dificulta sin duda la realización de una cartografía geoquímica del suelo afectado, pues la toma de una muestra representativa de una superficie dada requeriría que estuviera compuesta por tal número de incrementos que haría inviable la operación. Además, esta muestra estaría

falseando la realidad, ya que se ha observado en campo que esta variabilidad se debe fundamentalmente a la presencia de lodo remanente en el suelo más que a una irregularidad de la propia afección del suelo (ITGE, 1999).

La distribución del lodo remanente, a escala de cuenca, se ha podido reconocer mediante el tratamiento de las imágenes aéreas obtenidas con el sensor multiespectral Daedalus 1268-ATM (ver apartado 5.3). Una clasificación realizada sobre las imágenes ha permitido dividir la zona afectada en áreas con lodo remanente (*zonas sucias*), y en áreas previsiblemente más limpias (*zonas limpias*).

Planteamiento del muestreo

Esta división del área de estudio en *zonas sucias* y *zonas limpias* ha conseguido reducir algo la variabilidad, al tratar independientemente cada una de las zonas. Las muestras que se tomen en zonas con lodo remanente aportarán información, sobre todo de la abundancia del residuo minero, y por tanto de la eficacia de las obras de limpieza, y las muestras de las zonas relativamente limpias reflejarán más el grado de afección del suelo.

Con este planteamiento se ha afrontado la valoración geoquímica del estado final de los suelos en la cuenca del Guadiamar. Se han establecido dos profundidades de muestreo en base a la existencia de un acusado gradiente en la composición/afección del medio edáfico, puesto ya de manifiesto en el ensayo piloto. Los primeros 10 cm del terreno serán los que contengan más carga contaminante, que en muchos casos será lodo mezclado con suelo al haber sido este roturado después de aportar la enmienda caliza. Los 15 cm siguientes serán más representativos de un medio edáfico menos alterado por las actuaciones de limpieza/remediación.

Teniendo en cuenta que las superficies catalogadas como sucias sólo alcanzan el 5% del área afectada, y que además se han continuado las tareas de limpieza en las mismas, sólo se van a considerar en este estudio los datos obtenidos en las zonas limpias, al ser esta información más representativa del verdadero estado final de los suelos del Guadiamar después del accidente.

Para efectuar la valoración geoquímica de los suelos se han seleccionado aleatoriamente 62 estaciones de muestreo homogéneamente repartidas desde la balsa minera hasta la represa que contuvo las aguas en Entremuros. En cada una se han tomado dos muestras compuestas, representativas de los dos niveles descritos, armándose cada una de ellas con cuatro incrementos dispuestos en cruz y situados a 10 m.

Comparación de la carga metálica pesada en suelos antes y después del accidente

La comparación de los datos utilizados para establecer el fondo geoquímico previo al accidente (apartado 8.1) con los valores obtenidos en este trabajo, va a permitir contrastar el antes y el después de los suelos del Guadiamar, con relación al accidente y las consiguientes actuaciones de limpieza y remediación.

Las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn han sufrido un notable incremento (Fig. 8.13).

Atendiendo al valor medio de estas poblaciones se puede hablar de incrementos que van de 3 a 6 veces, según elemento ($Zn > Pb > As > Cu$), en relación con el fondo geoquímico. De este modo, el cuartil superior de cada población presenta unos valores que vienen superando los límites establecidos en las normativas específicas sobre suelos contaminados de diversos países (USEPA, 1995; VROM, 1991; ICRCL, 1987; IHOBE, 1998). La transgresión de estos límites va en aumento del modo siguiente: $Cu < Zn < Pb < As$, siendo especialmente intensa para el último elemento. Así pues, si bien las operaciones de retirada del lodo se pueden considerar como todo un éxito, ésto no ha evitado un acusado enriquecimiento en el suelo de elementos que pudieran llegar a ser perjudiciales para los ecosistemas y la salud humana.

Atenuación de la afección con la profundidad

La concentración de los elementos contaminantes se reduce desigualmente con la profundidad. Las concentraciones de As y Pb son las que

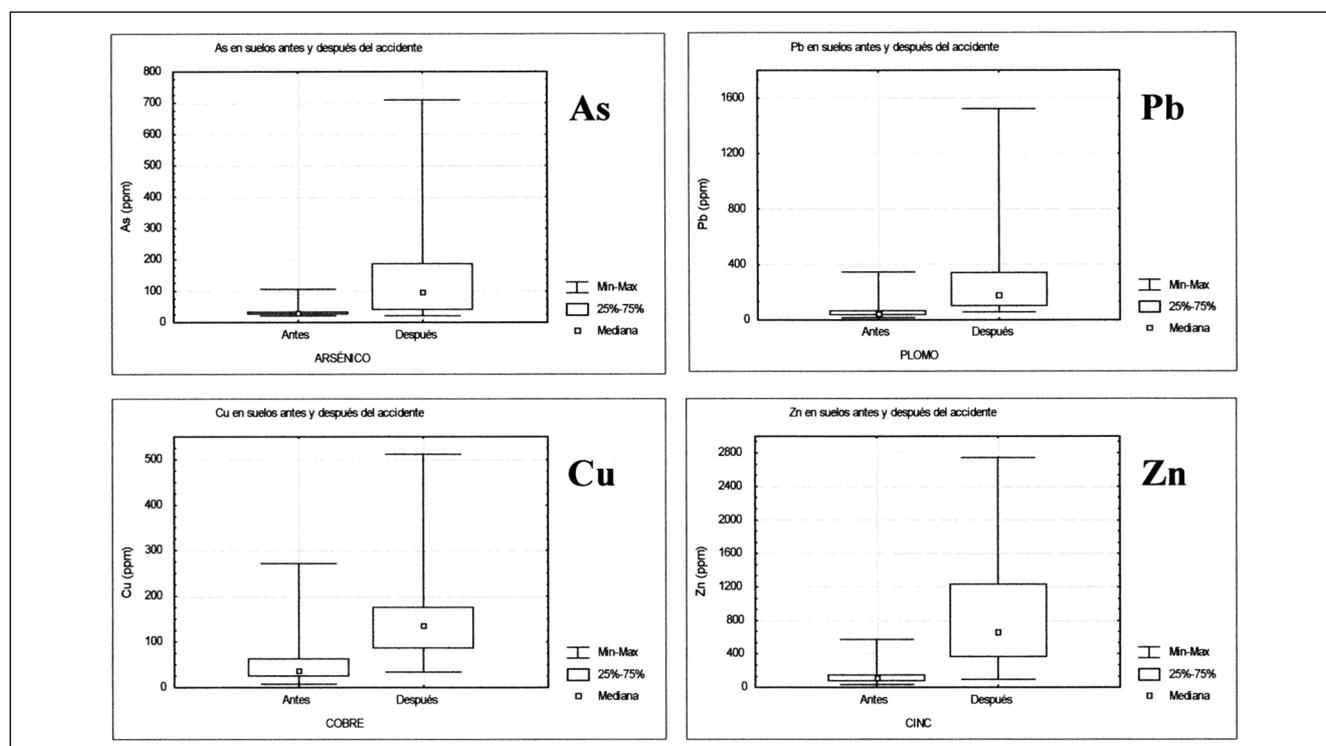


Figura 8.13. Comparación del contenido en metales y arsénico en los suelos del Guadiamar antes y después del accidente, una vez finalizadas las operaciones de limpieza. Valores de 62 estaciones de muestreo.

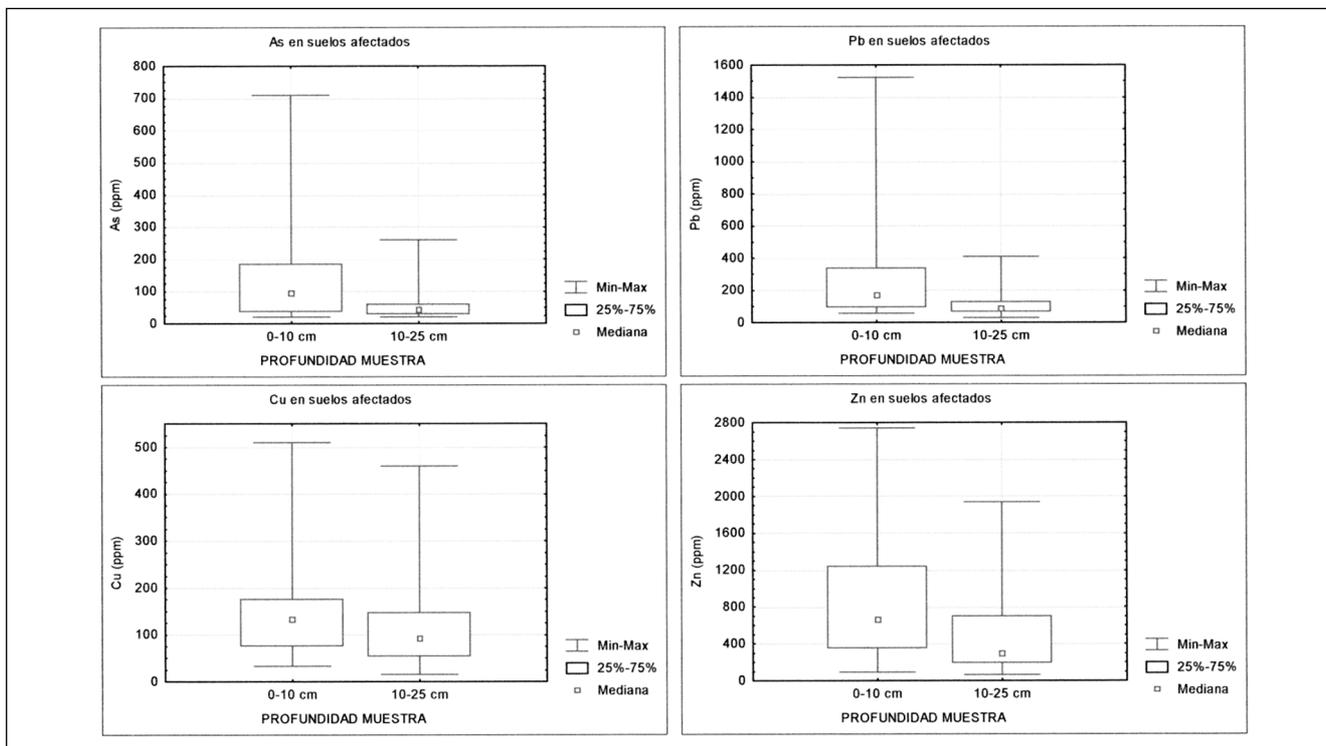


Figura 8.14. Gráficas comparativas de las poblaciones de los elementos contaminantes en el suelo a las dos profundidades de muestreo. Valores de 62 estaciones de muestreo.

sufren una reducción más intensa, presentando sus poblaciones a ambas profundidades unas diferencias más acusadas que en el caso de Cu y Zn (Fig. 8.14). En el apartado 7.3 se atribuye la inmovilidad del As y Pb a la formación de jarosita en superficie.

Estos datos ponen de manifiesto la mayor movilidad de Cu y Zn en su penetración en el terreno. Esta característica invita a suponer que serán estos los elementos que alcancen antes la zona saturada, incrementándose entonces sus concentraciones en el acuífero aluvial.

Variabilidad del contenido metálico a lo largo de la cuenca

En las gráficas de la Figura 8.15 se ha representado la variación del valor medio de los elementos en diferentes tramos de cuenca. Estos tramos coinciden con los límites de las hojas topográficas a escala 1:10 000. Para cada tramo se ha

representado el valor medio correspondiente a 5/6 estaciones de muestreo con muestras a dos profundidades (0-10 cm y 10-25 cm). Los tres tramos situados más al sur, coincidentes con las hojas 1018 (4-1, 4-2 y 4-3 respectivamente), se corresponden con la zona de Entremuros.

En estas gráficas se observa como As y Pb presentan cierta similitud en su distribución. Entre la balsa accidentada y el inicio de Entremuros, en el sector de la cuenca donde se depositaron los lodos, estos elementos muestran una acusada diferencia en sus concentraciones a las dos profundidades, atenuándose intensamente la afectación del medio edáfico con la profundidad. En la zona de Entremuros, sin embargo, se reducen de forma drástica sus concentraciones superficiales hasta hacerse semejantes a las profundas. Se puede deducir, por tanto, que estos elementos se relacionan fundamentalmente con el lodo remanente, lo cual explicaría el descenso brusco de sus concentraciones en el suelo más superficial de Entremuros, allí donde no llegó a depositarse

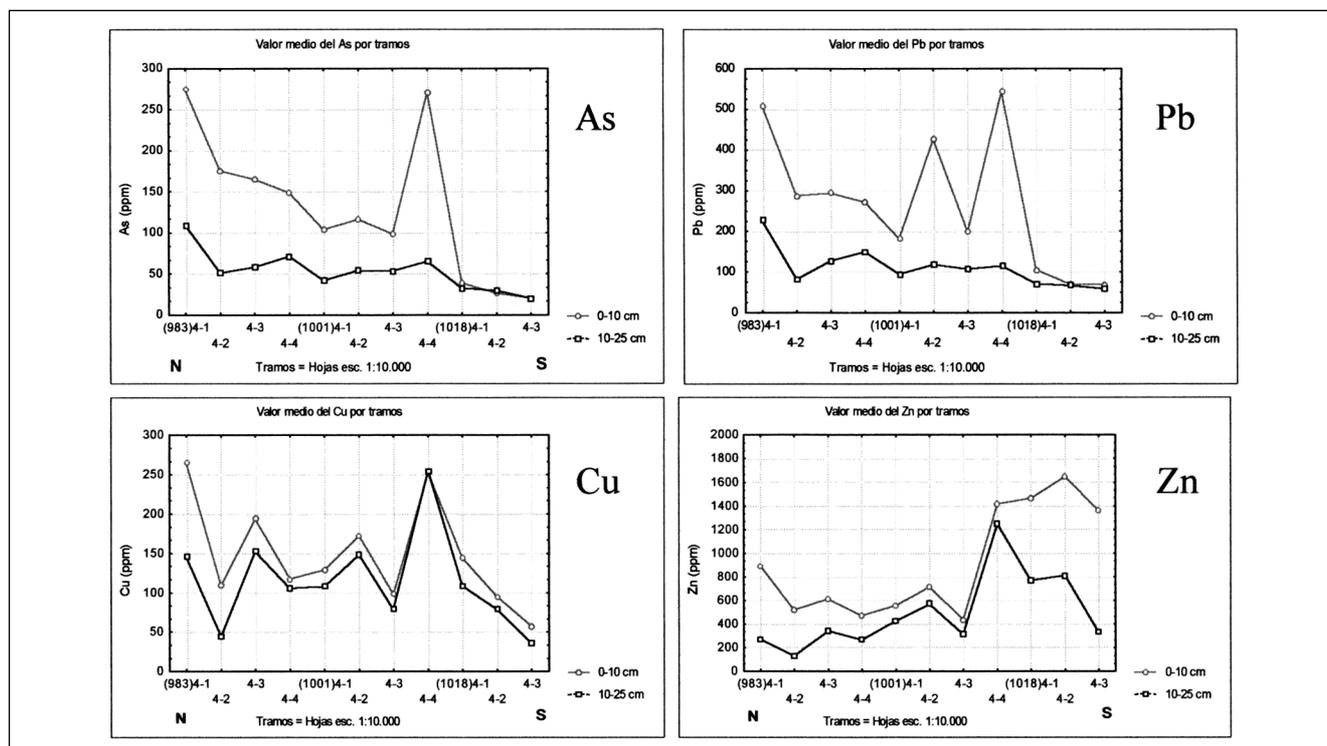


Figura 8.15. Variación del valor medio de los elementos contaminantes a lo largo de la cuenca según tramos coincidentes con las hojas topográficas a escala 1:10 000, a las dos profundidades de muestreo.

el lodo y sólo estuvieron embalsadas las aguas de la avenida. Esto es coherente con la escasa movilidad de ambos elementos en la fase acuosa.

El Zn, a diferencia de los elementos anteriores, presenta sus mayores concentraciones en Entremuros. Esto se debe a que estas aguas, con un pH ácido mientras discurría la avenida, contendrían una alta cantidad de Zn disuelto, o asociado a partículas en suspensión, que posteriormente precipitaría/decantaría al incrementarse su pH y ser retenidas en Entremuros. El pH final de estas aguas se estabilizó entre 7,2 y 7,6, según los análisis realizados en la entrada de la planta depuradora de emergencia construida en Entremuros (Guijarro, 1999), presentando además importantes cantidades de sulfato (3000-4000 mg/l) y contenidos aún apreciables de Zn, a pesar del incremento del pH, variando su concentración entre 22 y 38 mg/l.

Los primeros centímetros del suelo de

Entremuros presentan un contenido medio de Zn elevado, aproximadamente 1500 ppm, cifra insignificante frente al 4% que presentaba la lámina del precipitado formado, de aproximadamente 2 cm de espesor. Este se retiró una vez desecada el área en los meses de verano de 1998.

Hay que hacer notar que el intenso incremento en Zn en los suelos afectados del Guadiamar empieza, de forma más precisa, inmediatamente al sur del Vado del Quema (hoja 1001/4-4), coincidiendo con el cambio fisiográfico de valle fluvial a llanura de marisma. Este incremento en las concentraciones de Zn es semejante al que presentan los suelos no afectados por el accidente (apartado 8.1), denotando este hecho un comportamiento similar del Zn en la avenida provocada por la rotura de la balsa y en otras avenidas previas.

El Cu parece presentar un comportamiento intermedio entre estos dos grupos de elementos. Se parece al Zn al presentar una menor reducción de

sus concentraciones con la profundidad que el As y el Pb, y muestra una similitud con éstos en la reducción, en este caso progresiva, de sus concentraciones a las dos profundidades en la zona de Entremuros.

Es llamativo el hecho de que las variaciones en la concentración del Cu presenten un acusado paralelismo a las dos profundidades, siendo en este sentido muy diferente al As y Pb, sin duda debido a su mayor movilidad en el medio edáfico, lo que hace que la mayor o menor presencia de lodo remanente en superficie tenga una influencia directa en la concentración del Cu en profundidad.

De manera semejante al Zn también el Cu presenta un fuerte enriquecimiento en los suelos situados inmediatamente al sur del Vado del Quema, pero a diferencia del primero se va reduciendo gradualmente su concentración en la parte más superficial del suelo según se avanza hacia el sur. Esto se puede deber a que la descarga del Cu transportado por las aguas de la avenida se fue sucediendo paulatinamente desde el mismo momento en que se alcanzaron los terrenos de marisma, y de ahí esta disminución progresiva de las concentraciones del Cu hacia el sur, a diferencia del Zn, seguramente mucho más estable en solución que el Cu, permaneciendo disuelto hasta alcanzar las aguas el pH necesario para iniciarse su precipitación.

Clasificación de las muestras en función de su carga contaminante

Se ha realizado una clasificación de los dos conjuntos de muestras a diferente profundidad mediante el método "K-means clustering", utilizando como variables de agrupamiento únicamente los elementos relacionados con la contaminación (Ag, As, Cd, Sb, Fe, Cu, Pb y Zn). Se han extraído dos clases para ambos conjuntos de muestras.

Las gráficas de la Figura 8.16 muestran el valor medio de los elementos en las dos clases extraídas para cada conjunto de muestras (0-10 cm y 10-25 cm).

La clase 1, para las muestras más superficiales (0-10 cm), presenta contenidos medios superiores que la clase 2 para todos los elementos relacionados con la contaminación. Las dos clases presentan unos contenidos medios muy altos; así por ejemplo ambas superan las 100 ppm de As. En su conjunto estas clases están formadas por muestras que reflejan una contaminación. Esta es mucho más intensa en las veinticinco muestras agrupadas en la clase 1. Las muestras de esta clase son más frecuentes en la parte sur del área afectada, desde el Vado del Quema hasta el dique de contención construido en Entremuros, y en la zona cercana a la mina, en el cauce de río Agrio y algo más al sur de su confluencia con el

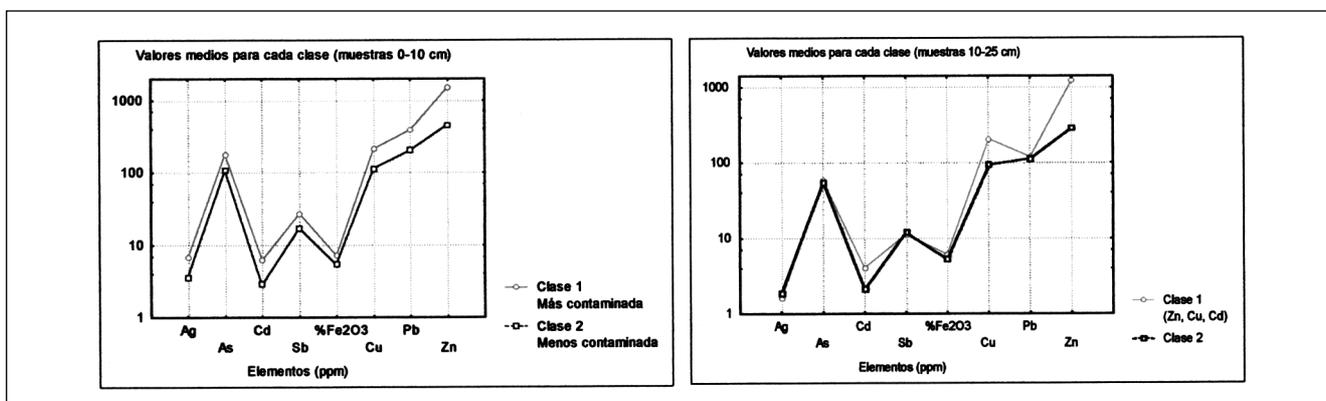


Figura 8.16. Valores medios de los elementos relacionados con la contaminación para las dos clases extraídas en cada conjunto de muestras (0-10 cm y 10-25 cm).

Guadiamar (Fig. 8.17). Estas áreas son las más contaminadas, superando los valores medios de Zn y As (1527 ppm y 181 ppm respectivamente) las concentraciones límite definidas por la Junta de Andalucía para los suelos afectados del Guadiamar (BOJA, 1999).

La situación es diferente si se tiene en cuenta el conjunto de muestras más profundas (10-25 cm). En este caso la clase 1 se diferencia de la clase 2 por presentar concentraciones más elevadas solamente en Zn, Cu y Cd, los elementos más móviles, presentando ambas clases cierta similitud para el resto de variables. Los valores siguen siendo elevados si se les compara con los datos del fondo geoquímico. Por tanto se pone de manifiesto que a esta profundidad sigue habiendo influencia de la avenida de lodos piríticos.

Las quince muestras que forman la clase 1 se dis-

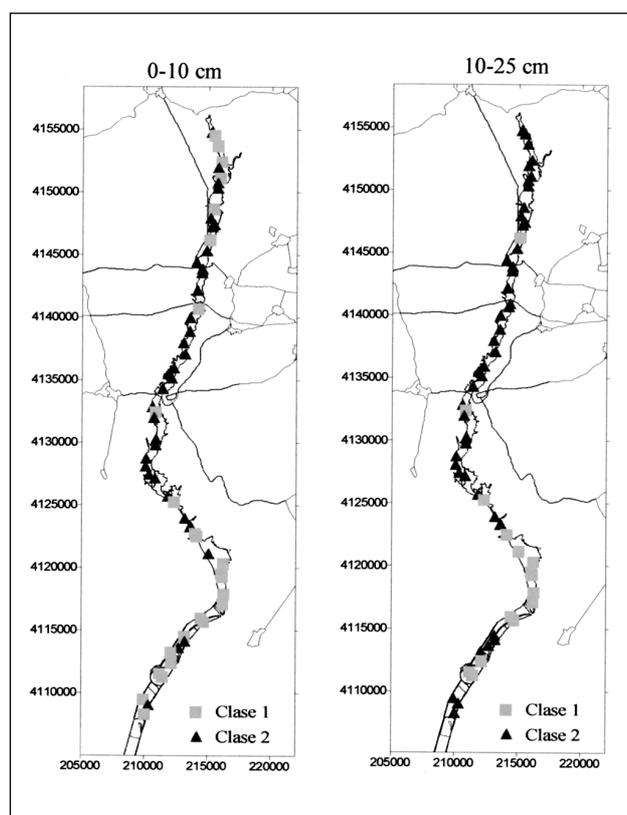


Figura 8.17. Distribución de las clases para los dos conjuntos de muestras (0-10 y 10-25 cm). La clase 1 en ambos casos es la que presenta mayor contaminación.

tribuyen mayoritariamente en el inicio de la marisma y cabecera de Entremuros (Fig. 8.17), recordando esta distribución al área donde las concentraciones de Zn y Cu aumentan bruscamente en las muestras de suelo no afectado por la avenida (apartado 8.1).

Análisis de los resultados respecto a los límites establecidos por la Junta de Andalucía

Se han analizado los resultados obtenidos en base a los límites establecidos por la Junta de Andalucía para la zona afectada del Guadiamar (Orden de 18/12/98, BOJA nº 5, 12/1/99).

El As es el elemento que presenta un mayor número de muestras con concentraciones superiores a los límites (Fig. 8.18). En las muestras más superficiales hay un 43% que están por encima de las 100 ppm y un 21% supera las 52 ppm; ambas cifras son las máximas concentraciones admisibles para las zonas más y menos sensibles respectivamente. El problema se atenúa algo con la profundidad. Entre 10-25 cm de profundidad sólo un 11% de las muestras superan el límite máximo, si bien permanece constante el porcentaje de muestras con concentraciones superiores a 52 ppm. Prácticamente la totalidad de las muestras que presentan problemas con sus niveles de As se encuentran en el sector de cuenca donde se depositaron los lodos, estando la zona de Entremuros, en este sentido, bastante limpia.

El Zn es el segundo elemento más problemático atendiendo a estos límites (Fig. 8.19). Las zonas donde se supera el límite máximo con mayor frecuencia son el inicio de la marisma y Entremuros. Este problema persiste a 10-25 cm de profundidad, principalmente en los terrenos situados en la cabecera de Entremuros. En la zona del aluvial, para el suelo más somero, las muestras por encima de los límites se muestran dispersas, siendo prácticamente inexistentes si se considera el suelo a 10-25 cm de profundidad.

Un 16% de las muestras más superficiales superan las 500 ppm de Pb; su aparición es más frecuente en el río Agrío y en menor medida en el inicio de la marisma, a la altura del arroyo de la Cigüeña. El problema con el Pb desaparece al

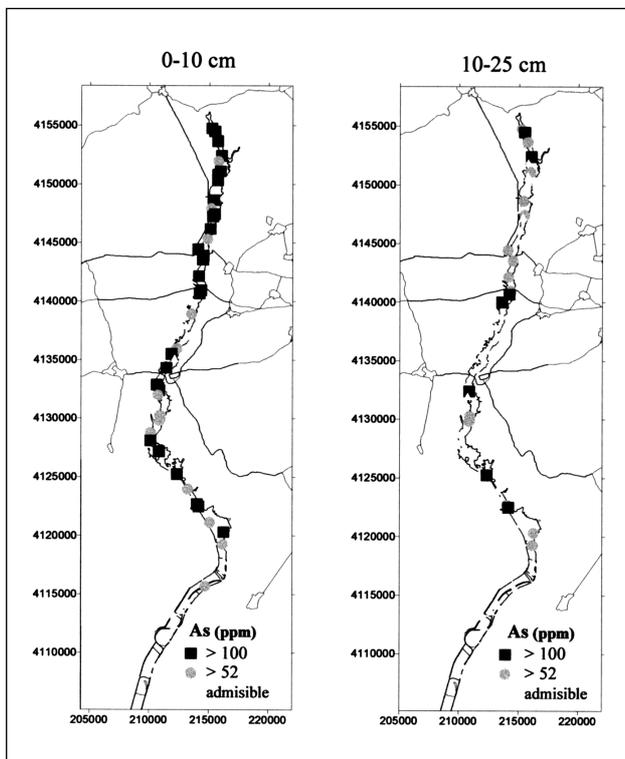


Figura 8.18. Distribución espacial de las muestras en relación con los límites de As establecidos por la Junta de Andalucía para los suelos del Guadiamar.

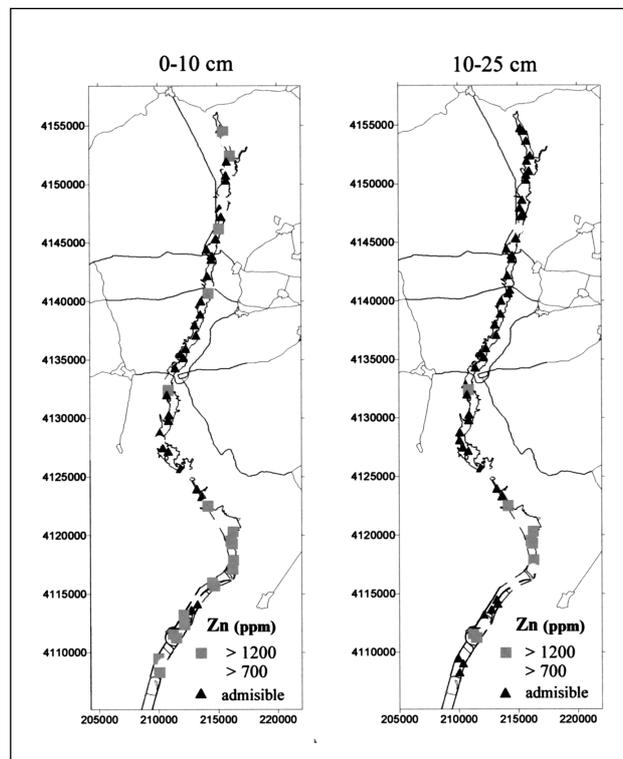


Figura 8.19. Distribución espacial de las muestras en relación con los límites de Zn establecidos por la Junta de Andalucía para los suelos del Guadiamar.

profundizar en el suelo, no habiendo ninguna muestra a 10-25 cm de profundidad que supere las 500 ppm. El Cu es excepcional que supere su límite de intervención de 500 ppm, estando por encima de las 250 ppm, máximo admisible para zonas sensibles, en algo más de un 10% de las muestras a las dos profundidades.

Conclusiones

Finalizadas las operaciones de retirada del lodo se ha detectado la existencia de una gran variabilidad en la concentración en el suelo de los elementos relacionados con la contaminación (As, Cu, Pb, Zn, etc.). Esta variabilidad está relacionada directamente con la presencia de lodo remanente. Se presenta a muy pequeña escala, de tal forma que en sólo algunos metros las concentraciones pueden variar en algún orden de magnitud.

A escala de cuenca se confirma un notable incre-

mento en las concentraciones de estos elementos. Atendiendo al valor medio de estas poblaciones se puede hablar de incrementos que van de 3 a 6 veces, según el elemento (Zn>Pb>As>Cu), en relación con el fondo geoquímico. En general, el cuartil superior de cada población presenta unos valores que vienen superando los límites establecidos en las normativas específicas sobre suelos contaminados de diversos países. La transgresión de estos límites va en aumento del modo siguiente: Cu<Zn<Pb<As, siendo especialmente importante para el último elemento.

La concentración de estos elementos en el suelo se reduce con la profundidad. Esta reducción es más intensa para As y Pb, poniéndose una vez más de manifiesto la mayor movilidad del Cu y sobre todo del Zn.

Las concentraciones más altas de As y Pb en el suelo se tienen en el sector de la cuenca donde se depositaron los lodos, a diferencia del Zn, donde

sus mayores concentraciones aparecen en la zona donde quedaron embalsadas las aguas de la avenida.

REFERENCIAS

- Arambarri, P., Cabrera, F. y Toca, C. 1984. *La contaminación del río Guadamar y su zona de influencia, Marismas del Guadalquivir y Coto de Doñana, por residuos de industrias mineras y agrícolas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 174 pp.
- BOJA 1999. Orden de 18/12/1998, por la que se fijan las concentraciones límites en los suelos afectados por el accidente minero de Aznalcóllar. *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía (BOJA)*, núm. 5: 408-409.
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz Barrientos, E., López, R., Murillo, J.M. 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadamar toxic flood. *The Science of the Total Environment*, 242: 117-129.
- Cabrera, F., Soldevilla, M., Cerdán, R. y Arambarri, P. 1987. Heavy metal pollution in the Guadamar river and the Guadalquivir estuary (South West Spain). *Chemosphere*, 16 (2/3): 463-468.
- Cayuela, J.A. 1996. *Movimiento de agua y lixiviación de nitratos en un suelo bajo monocultivo de maíz*. Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Córdoba, 267 pp.
- Church, S.E., Kimball, B.A., Fey, D.L., Ferderer, D.A., Yager, T.J. and Vaughn, R.B. 1997 Source, transport, and partitioning of metals between water, colloids and bed sediments of the Animas River, Colorado. *U.S. Geological Survey Open-File Report 97-0151*.
- Church, S.E., Fey, D.L., Brouwers, E.M., Holmes, C.W. and Blair, R. 1999. Determination of pre-mining geochemical conditions and paleoecology in the Animas River Watershed, Colorado. *U.S. Geological Survey, Open-File Report 99-0038*.
- Dong, A., Chesters, G., and Simsiman, G.V. 1984. Metal composition of soil, sediment, and urban dust and dirt samples from the Menomonee River watershed, Wisconsin, U.S.A.. *Water, Air and Soil Pollution* 22: 257-275.
- Fernández A. M.; Rivas P., Quejido A., Sánchez M., Sánchez M.D. y Sánchez F. 2000. Estudio de la química de agua intersticial en suelos afectados por el vertido tóxico de lodos mineros en el entorno del río Guadamar. CIEMAT/DIAE/54012/5/99.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- García Gutiérrez, M., García Bachiller, J. 2000 Ensayos de capacidad de sorción/desorción en columnas de suelo afectadas por el vertido minero de Aznalcóllar CIEMAT/DIAE/54012/1/00.
- Guijarro Franco, A. 1999. Aznalcóllar tailings dam accident. Purification of waters retained in Entremuros (Guadamar river, Spain). *Mine, Water & Environment. IMWA Congress*, Sevilla, Spain, 261-264.
- Hart, B.T. and Hines, T. 1995. Trace elements in rivers. En: B. Salbu and E. Steinnes (eds.), *Trace elements in natural waters*, CRC Press, 203-221.
- Hernández, A., García, J. 1999. Muestreo de suelos inalterados afectados por el vertido tóxico de lodos mineros en el entorno del río Guadamar CIEMAT/DIAE/54012/2/99.
- ICRCL 1987. *Guidance on the assesment and redevelopment of contaminated land*. Interdepartmental Committee for the Redevelopment of Contaminated Land (ICRCL) Paper 59/83, Second Edition. Department of the Environment, London.
- IHOBE 1998. *Valores máximos admisibles en suelo (VIE-B) para la protección de la salud*. Gobierno Vasco, Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente. Serie: Investigación de la Contaminación del suelo en la CAPV. 119 pp.
- ITGE 1998a. Contribución a la caracterización química de los lodos mineros vertidos al cauce del río Guadamar. Informe ITGE: RMMA 20/99
- ITGE 1998b. Contribución al establecimiento del fondo geológico previo a la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar, en el aluvial del río Guadamar (sector Aznalcóllar-Entremuros). Informe ITGE: RMMA 152/98.
- ITGE 1999. Cartografía del lodo pirítico remanente (julio 1999) en la cuenca del río Guadamar. Informe ITGE: GTB 06/99.
- Kimball, B. and Church, S. 1998. Transport and partitioning of zinc among water, colloids, and beds sediments during low-flow conditions, Animas River Watershed, Colorado. In: *Science for watershed decisions on abandoned mine lands: review of preliminary results*, Denver, Colorado, February 4-5, 1998. U.S. Geological Survey, Open-File Report 98-297, p. 14.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- López-Pamo, E., Barettino D., Antón-Pacheco C., Ortiz G., Arranz, J., Gumiel J.C., Martínez-Pledel, B., Aparicio, M., Montouto, O. 1999. The extent of the Aznalcóllar Pyritic Sludge Spill and its Effects on Soils. *The Science of the Total Environment*, 242: 57-88
- Luoma, S.N., Axtmann, E.V. and Cain, D.J. 1989. Fate of mine in the Clark Fork River, Montana, U.S.A.. In: *Metals and Metalloids in the Hydrosphere; Impact Throught Mining and Industry, and Prevention Technology in Tropical Environments*, Pub. Asian Inst. Technol., Bangkok, 63-75.
- Manzano, M., Ayora, C., Domenech, C., Navarrete, P., Garralón, A., Turrero, M.J. 1999. The impact of the Aznalcóllar mine tailing spill on groundwater. *The Science of the Total Environment*, 242: 189-209.
- Nelson, D.E. y L.E. Sommers, 1996. Total carbon, organic car-

bon and organic matter. En: J.M. Bingham (ed.), *Methods in Soil analysis Part 3, Chemical methods*, Cap 34 , SSSA Book Series: 5, Amer. Soc. Agron., Madison.

Ordóñez, R., J.V. Giráldez, K. Vanderlinden, J.M. de Haro y P. González. 1999. Estado de determinados parámetros químicos tras la retirada de los lodos tóxicos vertidos por la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar. *XVII Congreso Nacional de Riegos*, Murcia.

Pelayo, M., Cózar, J. S. 1999. Estudio Mineralógico, geoquímico y del grado de contaminación de suelos afectados por el vertido de las minas de Aznalcóllar CIEMAT/DIAE/54012/4/99.

Reimann, C. and Caritat, P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag, 398 pp.

Rico, M., Hernández, L., and González, M. 1989. Water contamination by heavy metals (Hg, Cd, Pb, Cu, and Zn) in Doñana National Park (Spain). *Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 582-588.

Smith, K., Ficklin, W., Plumlee, G. And Meier, A. 1992. Metal and arsenic partitioning between water and suspended sediment at mine-drenage sites geologic settings. En: , Kharaka & Maest (eds), *Water Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, 1: 443-447.

Thomas, G.W. 1982. Exchange cations. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties" Agronomy Monograph n° 9* (2nd Edition). ASA-SSSA, Madison.

USEPA 1995. Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites, EPA/540/R-95/512. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

Villar, M.V. 1999. Efectos sobre el suelo y acuíferos del vertido de las minas de Aznalcóllar: Caracterización física de las muestras de suelo. Version 1. CIEMAT/DIAE/54012/2/00.

Vincent, K.R., Church, S.E. and Fey, D.L. 1999. Geomorphological context of metal-laden sediments in the Animas River Floodplain, Colorado. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program. *Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina*, March 8-12, vol.1 Contamination from hard-rock mining, : 99-106.

VROM 1991. *Environmental Quality standards for soil and water*. Ministry of Housing, Physical Planning and Environment. The Hague.

Wild, A., 1988. Plant nutrients in soil: phosphate. En: A. Wild (ed.), *Russell' soil conditions and plant growth* Cap. 22, 695-742, 17^a edición. Logman Scientific and Technical, Essex.