

# Actuaciones para la corrección y el seguimiento de la contaminación hídrica

Coordinadora: Marisol Manzano<sup>(1-2)</sup>

Autores: C. Ayora<sup>(1)</sup>, A. Guijarro<sup>(3)</sup>, C. Domènech<sup>(1)</sup>, I. Fernández<sup>(4)</sup>, P. Gómez<sup>(5)</sup>, M. Manzano<sup>(1-2)</sup>, A. Mora<sup>(6)</sup>, L. Moreno<sup>(7)</sup>, P. Navarrete<sup>(3)</sup>, M. Sánchez<sup>(5)</sup> y J. Serrano<sup>(6)</sup>

(1) Instituto Jaume Almera (CSIC). e-mail: ayora@ija.csic.es, cdomenech@ija.csic.es

(2) Universidad Politécnica de Cataluña; Dept. Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica, e-mail: marisol.manzano@upc.es

(3) Instituto Geológico y Minero de España, Tres Cantos (Madrid), e-mail: a.guijarro@igme.es, p.navarrete@igme.es

(4) Universidad de Huelva, e-mail: infernan@uhu.es

(5) Centro de Estudios Energéticos y Medioambientales (CIEMAT), e-mail: paloma.gomez@ciemat.es, m.sanchez@ciemat.es

(6) Oficina Técnica de El Corredor Verde del río Guadiamar, e-mail: otcv.natura@cma.junta-andalucia.es

(7) Instituto Geológico y Minero de España (Madrid) e-mail: l.moreno@itge.mma.es

## RESUMEN

Se describen las actuaciones realizadas para la depuración o el seguimiento del impacto del vertido minero de Aznalcóllar sobre el medio hídrico. El capítulo se refiere al agua superficial retenida inicialmente en Entremuros, al agua del río Guadiamar y al agua subterránea de los acuíferos afectados.

La mayor parte del agua retenida en Entremuros tras el vertido fue tratada por el IGME en una planta de emergencia construida in situ, y posteriormente fue evacuada hacia el río Guadalquivir a través del Canal de Aguas Mínimas. El tratamiento consistió en la adición de carbonato o hidróxido sódico a volúmenes discretos del agua contaminada, que posteriormente se dejaron decantar antes de ser evacuadas. El tratamiento y evacuación del agua duró aproximadamente un mes.

El impacto del vertido sobre la calidad del agua del río fue la inmediata acidificación de ésta (con pH en torno a 4 entre la balsa accidentada y Aznalcázar), la eliminación del oxígeno disuelto, el incremento extraordinario de los sólidos en suspensión (hasta 30 g/L) y también de la concentración de metales pesados en solución, que alcanzó órdenes de magnitud similares a los medidos en el agua de la balsa accidentada. No obstante, al cabo de unos pocos días las concentraciones de oxígeno disuelto se restablecieron, la turbidez disminuyó y el pH comenzó a subir, aunque lentamente. La rápida retirada de los lodos depositados en las márgenes del río previno la continuada contaminación de éste. No obstante, en el tramo de río Agrío situado entre la balsa accidentada y la intersección con el río Guadiamar persisten los pH inferiores a 5 y las altas concentraciones de metales pesados, lo que se atribuye principalmente a la descarga de agua contaminada desde el aluvial al cauce en el entorno de la balsa. En el resto del cauce la principal causa de contaminación del agua del río Guadiamar son los vertidos de aguas residuales urbanas y agro-industriales sin depurar.

En cuanto al impacto del vertido sobre los acuíferos, únicamente el sector de acuífero aluvial del río Agrío arriba mencionado está contaminado de forma generalizada. Su origen, probablemente una combinación del vertido de 1998 y de pérdidas anteriores de la balsa, es objeto de estudio en la actualidad. Entre la intersección Agrío-Guadiamar y Entremuros no existe hasta hoy una contaminación generalizada del agua subterránea, aunque sí persiste la contaminación puntual del agua de algunos pozos que resultaron inundados por el vertido y que no han sido limpiados de forma efectiva. No obstante, persisten las campañas de control.

Palabras clave: Entremuros, Guadiamar, Agrío, Agua subterránea, Contaminación, Depuración.

## **Works carried out to correct and monitor water contamination.**

### ABSTRACT

*The works carried out to correct or control the impact of the Aznalcóllar mine spill on water is described. The chapter refers both to the surface water retained in Entremuros "between walls" area since the very first moment, to the Guadiamar river water, and to groundwater in the aquifers affected by the spill.*

*Most of the water retained in Entremuros after the spill was treated in situ by the IGME in an emergency plant, and afterwards was evacuated to the Guadalquivir river through the Canal de Aguas Mínimas (low water canal). The water was cleaned by adding sodium carbonate and sodium hydroxide to small volumes which were allowed to settle afterwards. The treatment and evacuation activities lasted around one month.*

*The impact of the spill on the river water resulted in the immediate acidification, reaching pH values around 4 between the failed dam and Aznalcázar village. Also, dissolved oxygen was eliminated, suspended solids increased up to 30 g/L and dissolved heavy metals reached concentrations close to those of the original spilled water. However, after a few days the dissolved oxygen concentrations were recovered, most of the solid particles settled down, and pH started slowly to increase. The fast collection of the mud settled down on the river margins prevented the continuous contamination of the river. However, the Agrio river sector between the failed dam and the Agrio-Guadiamar river junction is still contaminated with acid and heavy metals. It is assumed the discharge of contaminated water from the alluvial aquifer into the river bed. To the S of the Agrio-Guadiamar junction the main threat to river water quality is the disposal of urban and agro-industrial untreated waste water.*

*Looking to the impact on groundwater, only the above mentioned sector of the Agrio river alluvial aquifer is widely contaminated. This pollution is probably due both to the 1998 spill and the previous leakage from the tailings dam, and it is presently under study. Between the Agrio-Guadiamar rivers junction and Entremuros the aquifer is not polluted, but some of the wells that were flooded by the spill still remain polluted due to ineffective cleaning. The monitoring surveys still continue.*

*Key words: Entremuros, Guadiamar, Agrio, Groundwater, Pollution, Water treatment.*

## INTRODUCCIÓN

M. Manzano

En este capítulo se describen las actuaciones realizadas por diversos organismos para la depuración y seguimiento del impacto del vertido minero de Aznalcóllar sobre el medio hídrico.

Incluye una descripción del tratamiento que hizo el Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE, actualmente Instituto Geológico y Minero de España, IGME) del agua del vertido retenida inicialmente en Entremuros y de los resultados de esa actuación (apartado 6.1). Asimismo, se describen los objetivos, metodología y resultados del seguimiento conjunto que realizan varios organismos del impacto del vertido sobre el agua subterránea de los acuíferos afectados (apartado 6.2). Por último se describe cuál fue el impacto inmediato del vertido sobre la calidad del agua del río y cuál es la situación actual de la misma, según los resultados del seguimiento que realiza la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (apartado 6.3).

### 6.1. Depuración y eliminación del agua retenida en Entremuros

A. Guijarro y M. Sánchez Sánchez

#### Objetivos

Se exponen los estudios que han realizado distintas instituciones para solucionar el problema de la depuración de las aguas ácidas que queda-

ron retenidas en la zona denominada "Entremuros" tras el vertido minero de Aznalcóllar en abril de 1998.

Para ello, se hace una descripción de las diferentes alternativas que se propusieron, se analizan los resultados obtenidos y sus costes reales de ejecución, y se justifican las propuestas que fueron seleccionadas, teniendo siempre presente el marco jurídico en el que se establecían las condiciones y límites para la correspondiente autorización de vertido.

#### Metodología

En mayo de 1998 el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC), en colaboración con la Universidad Politécnica de Cataluña, realizó una serie de ensayos de laboratorio para estudiar la viabilidad del tratamiento de las aguas mediante la adición, bien in situ o en planta depuradora, de hidróxido cálcico.

El ITGE realizó también ensayos con tres reactivos básicos: hidróxido cálcico, carbonato sódico e hidróxido sódico, estudiándose el comportamiento de los distintos metales con cada uno de ellos en diferentes experimentos.

Las principales conclusiones obtenidas por ambas instituciones fueron las siguientes:

- 1- La concentración de Zn en el agua se reducía rápidamente al aumentar el pH a 9, llegando a ser inferior a 1 mg/L.

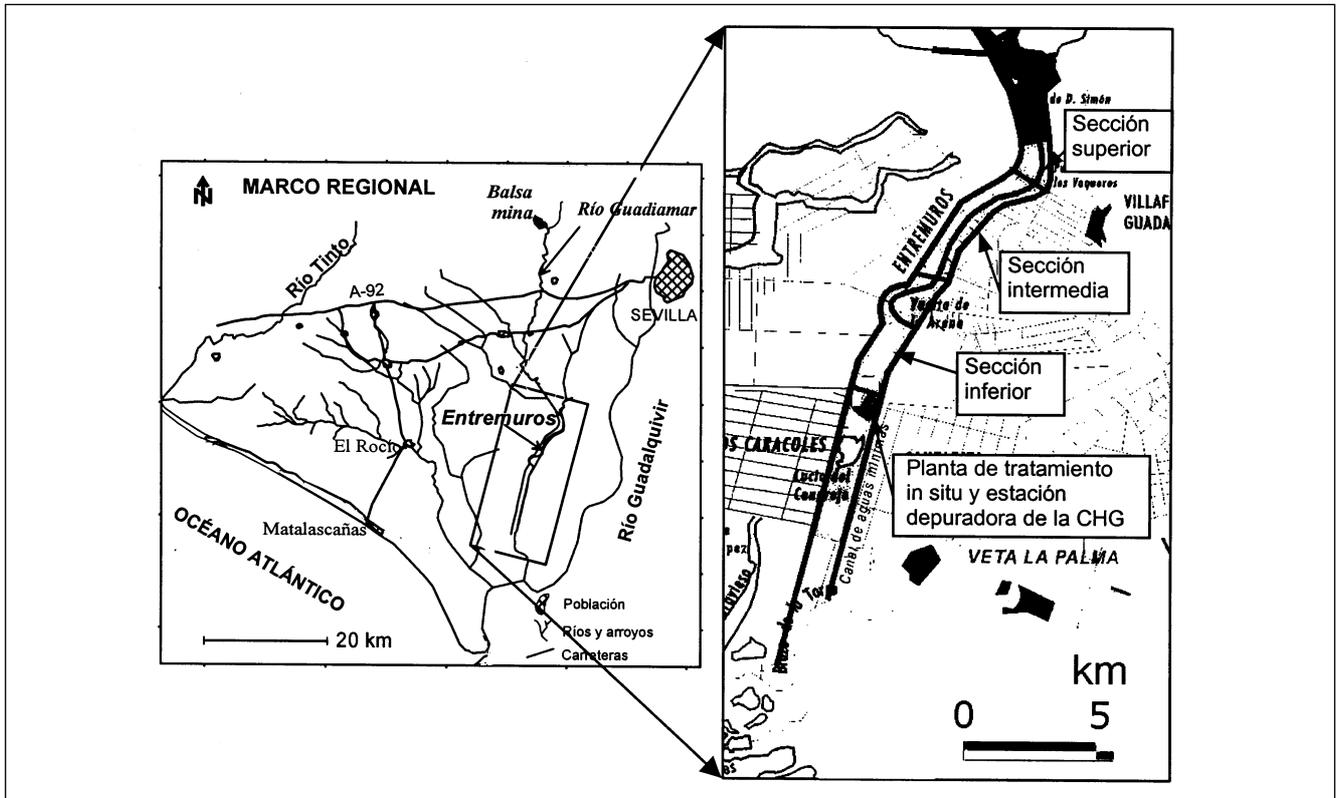


Fig. 6.1. - Ubicación de la planta de tratamiento del agua retenida en Entremuros.

- 2- La precipitación de Co, Cd, Cu, As y Pb era muy efectiva a medida que aumenta el pH.
- 3- La concentración de Mn en el agua se reducía sensiblemente a  $\text{pH} \geq 9,5$ .
- 4- La turbidez del agua se reducía de forma importante con la adición de sulfato de aluminio.
- 5- Como reguladores del pH, tanto el hidróxido cálcico como carbonato sódico o el hidróxido sódico producían resultados similares en cuanto a la precipitación de los metales. Cada uno de ellos demostró tener sus ventajas e inconvenientes: el más barato es el hidróxido cálcico, pero también es el de más difícil preparación y dosificación; el más caro y de mayor consumo es el carbonato sódico; el de uso más peligroso es el hidróxido sódico, pero también es el más reactivo (menor consumo necesario para alcanzar un determinado pH).

- 6- La producción de fangos precipitados estaba muy relacionada con el tipo de reactivo utilizado y con el contenido en metales del agua a tratar.

Por otro lado, diferentes instituciones y empresas propusieron distintas alternativas para la depuración de las aguas, que de manera sistemática se pueden resumir en las siguientes técnicas:

- Tratamiento "in situ" con hidróxido cálcico.
- Tratamiento en una planta de emergencia con carbonato sódico y/o hidróxido sódico.
- Tratamiento en una planta depuradora convencional con hidróxido cálcico y/o hidróxido sódico.

El tratamiento directo de la zona afectada quedó descartado por motivos técnicos. La gran superficie inundada (1500 hectáreas) y la irregularidad

del fondo, que suponía distintas profundidades de agua, hacían difícil estimar las condiciones del tratamiento. Quedaban por tanto dos alternativas:

- 1- El tratamiento en una planta de emergencia, propuesta por el ITGE, capaz de funcionar en menos de 14 días, de la que se realizó una prueba piloto de 0,1 hm<sup>3</sup> de agua con un coste estimado de 60 millones de PTA. El presupuesto final estimado en caso de tratar toda el agua retenida en Entremuros fue de 180 millones de PTA.
- 2- El tratamiento en una planta depuradora convencional, propuesta por la CHG, capaz de empezar a funcionar en 40 días y con un presupuesto estimado de 1200 millones de PTA.

El Ministerio de Medio Ambiente decidió, consciente de su mayor coste, pero buscando la máxima seguridad, la siguiente solución:

- La construcción de una ataguía en cabecera de la zona de Entremuros, a la altura de donde las aguas presentaban concentraciones de metales que permitían el vertido directo.
- La realización de forma inmediata de la prueba piloto propuesta por el ITGE y, caso de dar resultado positivo, la continuación del tratamiento in situ de las aguas restantes.
- Autorizar la construcción de la depuradora convencional propuesta por la CHG para tratar las aguas contaminadas, sola o en combinación con la planta del ITGE, en función del resultado de la prueba piloto realizada previamente con ésta.

La superficie de Entremuros se dividió en 3 áreas mediante la construcción de 2 ataguías, una en el puente de los Vaqueros y la otra a mitad de camino entre éste y el dique de retención construido a la altura del muro de la CHG que hace de límite N del Parque Nacional de Doñana. La sección de aguas abajo se consideró de aguas contaminadas y por tanto a tratar. La sección de aguas arriba tenía características que permitían el vertido directo, el cuál ha sido del orden de 1,5 hm<sup>3</sup>. La sección intermedia contenía aguas que se encontraban en el límite establecido para rea-

lizar el vertido directo (Fig. 6.1). En esta sección se instalaron dos bombas, una con una tubería para el vertido directo y otra para bombear agua al área de aguas contaminadas. La CHG bombeó 1 hm<sup>3</sup> de agua de la sección intermedia al área de aguas contaminadas, diluyendo éstas hasta rebajar la concentración de Zn de 90 mg/L a 50 mg/L. El resto del agua del área intermedia se vertió directamente sin depurar.

Justo al S del muro de retención transversal se construyó la planta depuradora de emergencia. El emplazamiento constaba de dos tanques de agitación/reacción y de una balsa de decantación de 2 m de profundidad, unos 1000 m de longitud y 50 m de anchura (Fig. 6.2). En los últimos 100 m de la balsa se colocaron 8 tubos de vertido situados a 30 y 60 cm del fondo de la balsa. Tras la decantación el agua sobrenadante era conducida al Canal de Aguas Mínimas, que discurre a lo largo del muro E de Entremuros hasta la confluencia de éste con el río Guadalquivir.

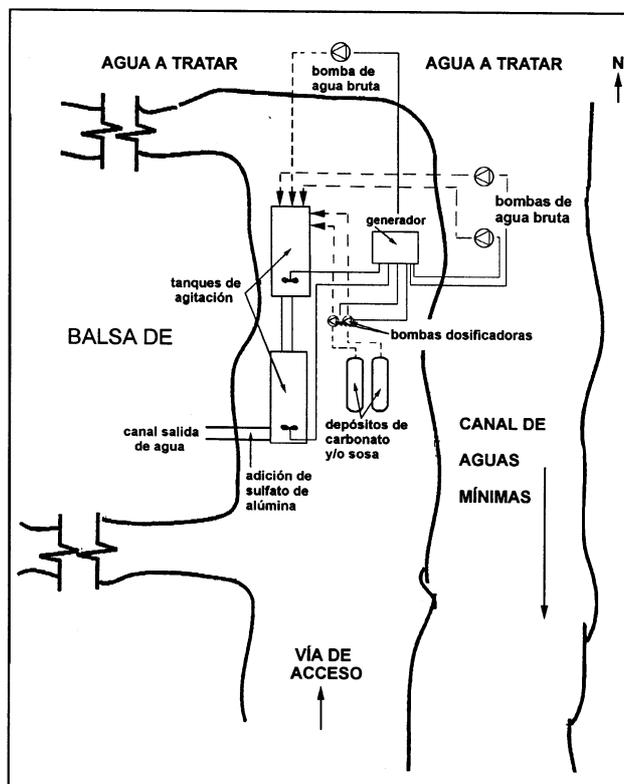


Fig. 6.2. - Configuración esquemática de la planta de depuración in situ.

La dirección, supervisión y control de la depuración in situ del agua contaminada y de su posterior eliminación fueron realizados por el ITGE.

#### *Control del tratamiento químico y vertido de las aguas*

El CIEMAT contribuyó al control "in situ" del tratamiento químico del agua ácida y del agua tratada con la Unidad Móvil de Caracterización Hidrogeoquímica CIEMAT-ENRESA.

Los trabajos se llevaron a cabo entre el 25 de mayo y el 21 de agosto de 1998.

Dadas las características del trabajo a realizar y los parámetros y especies a determinar, se utilizaron los siguientes métodos analíticos:

- La determinación de metales pesados, Zn, Cd, Pb, Cu y Tl se realizó mediante técnicas voltamperométricas con un equipo Metrohm VA 693/694. Se utilizó la voltamperometría de redisolución anódica (ASV), que incluye una etapa previa de concentración de la muestra para bajas concentraciones de analitos. Para concentraciones mayores se prescinde de esta etapa y se realiza un barrido catódico de potencial mediante polarografía diferencial de pulsos (DPP).
- Los aniones comunes y el calcio y magnesio fueron determinados con un cromatógrafo iónico Dionex 4500i, con supresión química de la conductividad. En el caso de los aniones se utilizó una columna separadora Dionex Ionpack AS14; para cationes se utilizó la columna Dionex Ionpack CS12A.
- También se determinaron la conductividad eléctrica (conductivímetro WTWLF 325), el pH (Orión EA920) y la turbidez (Nefelómetro HACH DR/2000).

Todas las determinaciones se llevaron a cabo siguiendo procedimientos específicos desarrollados previamente en los laboratorios del Área de Química del CIEMAT. La metodología fue posteriormente contrastada con las mismas técnicas en el laboratorio del mismo organismo. En el caso de los metales pesados se empleó también

espectroscopía de plasma, absorción atómica y espectrometría de plasma-masas.

La actuación de la Unidad Móvil tuvo lugar en dos fases:

- *Primera fase: caracterización de las aguas de la Zona de Entremuros (25-28 mayo).* Se determinaron diversas especies químicas y parámetros en diferentes puntos, previamente seleccionados en una primera campaña de muestreo realizada por el grupo de Hidrología Subterránea CSIC-UPC (Barcelona). De este modo se tuvo información actualizada y los datos obtenidos in situ pudieron ser contrastados con los obtenidos en los laboratorios analíticos del CIEMAT con objeto de validar la metodología utilizada.
- *Segunda fase: tratamiento químico in situ y desembalse (6 julio-21 agosto).* Comprende todo el período en el que tuvo lugar la operación de desembalse de todas las aguas retenidas en Entremuros. Se pueden considerar varias etapas:
  - 1- Prueba experimental con carbonato sódico (8-17 julio). Se trataron alrededor de 0,1 hm<sup>3</sup> de agua con solución de carbonato sódico al 25 % en los tanques de reacción. Posteriormente el agua se dejó decantar en la balsa de decantación.

Durante esta etapa se realizó una caracterización química de la zona de bombeo de la balsa, el control in situ del tratamiento químico del agua (llevado a cabo por la empresa Aguas Filtradas S.A.), y el control de la evolución química con el tiempo del agua en la zona de bombeo y en la balsa de decantación.

- 2- Caracterización del agua almacenada aguas arriba de la balsa de tratamiento (16-24 julio). Se realizaron medidas de pH, conductividad, zinc, sulfatos y cloruros en diversos puntos situados por encima de la balsa de tratamiento, con objeto de decidir los trasvases de agua necesarios a ésta y reducir, en su caso, el volumen de agua a tratar. Una vez que las concentraciones de especies químicas en esta agua estaban por debajo de lo permitido por la Ley de Vertidos a Cauces Públicos y los acuer-

dos de gobierno de la Junta de Andalucía, su tratamiento no fue finalmente necesario. Este agua se vertió a través de una tubería de aproximadamente 4 km colocada a lo largo del muro izquierdo de Entremuros, sobre el Canal de Aguas Mínimas.

3- Desembalse de las aguas tratadas y de las aguas sin tratar (25 julio-21 agosto). Durante este período se controló el proceso de neutralización del agua, en el que tuvo lugar un cambio de reactivo: del carbonato sódico inicial se pasó a una solución de hidróxido sódico al 50 %, ya que siendo igual de efectivo su empleo es más económico. Se establecieron varios controles diarios del agua de vertido al Canal de Aguas Mínimas. Se determinaba pH, Zn y turbidez. Se estudió la evolución con el tiempo del agua en la balsa de tratamiento, en las zonas de bombeo y en la balsa de descarga-decantación.

Una vez se puso en marcha la depuradora de la CHG también se establecieron controles diarios del agua de vertido a la salida de la misma. Por lo que respecta al vertido del agua no tratada, se realizó un control diario de Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ , pH y conductividad eléctrica en el punto de bombeo y en el punto de descarga de la tubería al Canal de Aguas Mínimas.

Algunos de los resultados de las determinaciones efectuadas in situ fueron contrastados con los obtenidos más tarde en los laboratorios convencionales de la CHG y en los del ITGE de Madrid, con una buena concordancia entre los mismos. En la Tabla I se indican los valores máximos y mínimos medidos in situ y, posterior-

	pH	Zn mg/L	Turbidez FTU
Valores máximos y mínimos medidos in situ	7,9-8,9	0,45-4,2	74-280
Valores más comunes medidos in situ	8,2-8,4	1,0-3,0	130-140
Valores máximos y mínimos medidos en laboratorio	7,2-8,1	0,05-1,09	10-158

Tabla I. Valores de los parámetros más críticos en las aguas de vertido.

mente, en laboratorio, para pH, Zn y turbidez en el agua de vertido durante toda la operación de desembalse (aguas tratadas y no tratadas).

La operación de desembalse del agua retenida en Entremuros transcurrió en todo momento con la garantía de que los valores de concentraciones de especies y parámetros estudiados estaban por debajo de lo autorizado por la Junta de Andalucía (Decreto 14/1996 de 16 de enero). En la Fig. 6.3 se representan las concentraciones de Zn medidas in situ antes y después del tratamiento del agua ácida. En todos los casos los valores del agua de vertido fueron inferiores a los 10 mg/L.

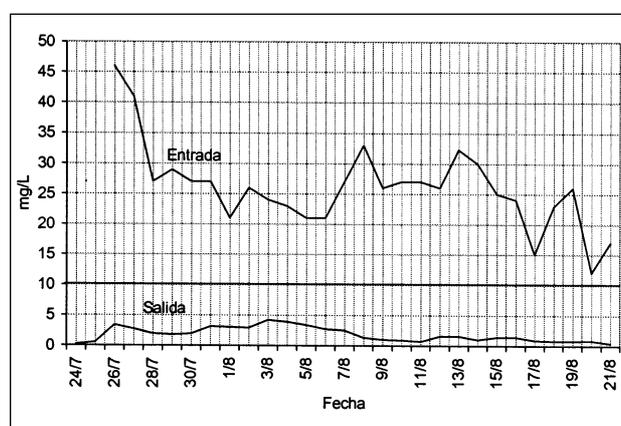


Fig. 6.3. Concentraciones de Zn medidas in situ antes (Entrada) y después (Salida) del tratamiento químico.

## 6.2. Caracterización y seguimiento de la contaminación del agua subterránea

M. Manzano, C. Ayora, P. Navarrete, P. Gómez, L. Moreno, C. Domènech, I. Fernández

### Introducción

Como se ha dicho en el Apartado 4.3, no existe información hidroquímica del agua del aluvial anterior al vertido de 1998. Por tanto, la única referencia que se posee respecto a las características químicas del agua subterránea no afectada por el vertido de abril de 1998 es el estudio hidroquímico que se expone en el Capítulo 4.3, realizado paralelamente al seguimiento de los pozos contaminados.

Los objetivos del estudio de la contaminación son conocer cómo se modifica la calidad del agua afectada y disponer de datos reales de evolución temporal para calibrar los modelos hidrogeoquímicos y de flujo y transporte que se están realizando.

### Metodología

El estudio se basa en los cerca de 550 análisis químicos de aguas subterráneas procedentes de los 120 puntos de la red de muestreo que se detalla en el Apartado 4.3. De éstos, 16 son pozos de brocal que resultaron inundados por el vertido. Aunque se dispone también de algunos análisis (noviembre de 1998 a mayo de 1999) procedentes de los 4 perfiles de sondeos (19 piezómetros) que Bolíden-Apirsa construyó en 1998 transversales al río y situados entre la carretera de Sanlúcar la Mayor a Huévar y la balsa, no se utilizan aquí por no estar actualizados.

El método de muestreo de las aguas y los parámetros físico-químicos medidos en campo y en laboratorio son los mencionados en el Apartado 4.3.

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

### Características químicas iniciales y evolución de las aguas de los pozos afectados por el vertido

El Análisis de Componentes Principales (ACP) realizado con las muestras de la campaña de mayo de 1998, con los pozos inundados aún sin limpiar, permitió establecer parámetros indicadores del impacto del vertido sobre el agua subterránea natural de la zona (ver Apartado 4.3). Se vio que tres factores explicaban el 89,1 % de la varianza de la composición de las muestras. El factor F1 correspondía a la asociación Fe + Zn + Ni + Co + Mn + Cd, metales característicos del vertido; el factor F2 correspondía a la asociación Cl + Na + K + Mg y representa la salinidad de origen marino de los sedimentos de marisma; el factor F3 correspondía a la asociación Ca + SO<sub>4</sub>-

HCO<sub>3</sub> y describe la influencia opuesta de la disolución de carbonatos y de las distintas fuentes de SO<sub>4</sub> existentes (el vertido de la balsa, el agua salina de la marisma y, probablemente, los agroquímicos) (Fig. 6.4 a y b). Las concentraciones de Zn, Mn, Co, Cd y Pb en los pozos inundados eran entre uno y dos órdenes de magnitud superiores a las de los pozos no inundados, si bien las de otros metales pesados tales como el As y el Cu no eran discriminantes, entre otras causas

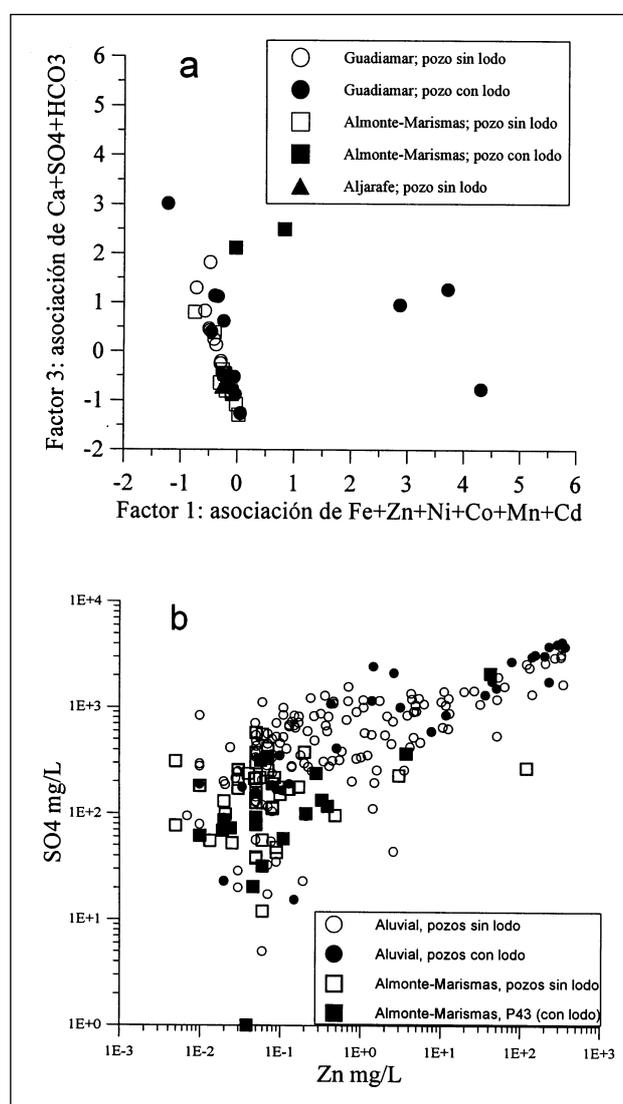


Fig. 6.4. - a) Relación entre los factores F1 y F3 del Análisis de Componentes Principales de las muestras de la primera campaña. b) Relación entre las concentraciones de SO<sub>4</sub> y de Zn en muestras representativas de las 12 campañas realizadas. Ver discurso en texto.

debido a la presencia de estos metales en varios agroquímicos utilizados en la zona.

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

A partir de julio de 1998 la CHG y Boliden comenzaron la limpieza de los pozos inundados. El procedimiento habitual fue la remoción del agua y lodo contenidos en el pozo, el bombeo y la adición de cal. En la mayoría de los casos el procedimiento parece haber sido efectivo, pues las concentraciones de metales en el agua de esos pozos han disminuido hasta prácticamente los valores habituales en los pozos no inundados ( $\leq 0,1$  mg/L de Zn; Fig. 6.5). Sin embargo, tres de ellos (P17, P18 y P19) han tenido varios episodios de acidificación y basificación durante estos dos años. Debido a su ubicación en una zona donde hay otros muchos pozos no contaminados, su comportamiento se atribuye a una causa localizada. La acidificación se atribuye a episodios de exposición aérea (en época de niveles bajos) y oxidación de partículas de pirita remanentes en las paredes del pozo tras una limpieza poco efectiva o inadecuada. La basificación tiene lugar tras cada una de las reiteradas limpiezas a las que han sido sometidos.

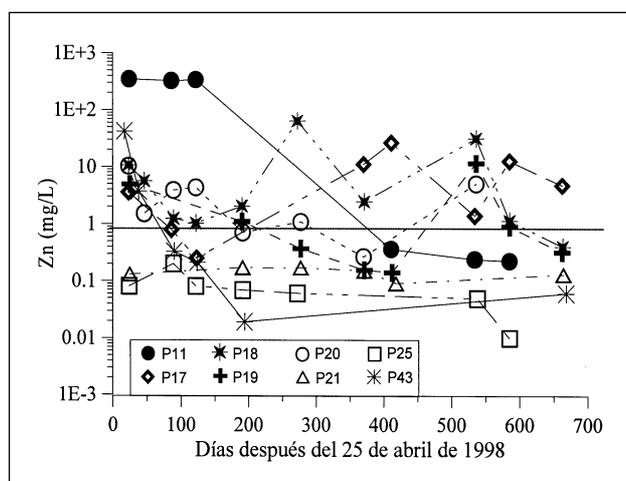


Fig. 6.5. Evolución de la concentración de Zn en pozos inundados por el vertido.

En cuanto a los iones mayoritarios, todos los pozos inundados muestreados tenían agua claramente sulfatada cálcica en mayo de 1998, independientemente de su ubicación en el aluvial. Según los últimos análisis disponibles de estos pozos (muestreos realizados entre diciembre de 1999 y febrero de 2000), sólo tres de ellos muestran una disminución significativa de las sales disueltas tras la limpieza (Fig. 6.6, P11, P13 y P43). No obstante sólo el P43, situado en la marisma, ha recuperado el carácter clorurado sódico propio de las aguas de su entorno. El resto mantiene el carácter sulfatado cálcico, probablemente debido a la persistencia y oxidación de partículas de pirita y a la disolución de la cal añadida a los pozos. Esto justifica que la mayoría de estas aguas se mantenga cerca del equilibrio con yeso y que muchas hayan aumentado el índice de saturación de la calcita. Dado el pequeño tamaño de las partículas de lodo (10  $\mu$ m), es probable que éstas se introdujeran en el terreno en torno al pozo a través de los mechinales y fisuras. La eliminación de estas partículas es difícil o incluso imposible, pues requiere bombeos intensos y duraderos, muchas veces inabordables por las condiciones hidráulicas del pozo.

#### *Modificaciones de la composición natural de algunas aguas subterráneas de pozos no afectados observadas tras el vertido*

La composición química del agua de algunos pozos no inundados por el vertido ha evolucionado durante estos dos años, haciéndose también ligeramente más sulfatada cálcica. El cambio sólo es algo significativo en los pozos P6, P10, P12, P28 y P33, en los cuáles se observa un incremento del índice de saturación del yeso y una disminución del de la calcita. El proceso va acompañado de una disminución del índice de saturación de todas las especies minerales del hierro y otros metales pesados, lo que apunta hacia una eficiente retención de los mismos.

La hipótesis más razonable para este cambio es la oxidación de sulfuros de origen pirítico y la disolución de calcita y el transporte de los componentes de ambos hasta la zona saturada. Las posibles fuentes de sulfuros en la zona son las partículas de lodo remanentes en el suelo tras la limpieza y las dispersas por vía aérea durante el

año y medio que ha durado la limpieza total del terreno. Las fuentes de Ca son tanto los carbonatos propios del terreno como la calcita que se ha añadido al mismo como parte de las tareas de remedio. La disolución de  $\text{CaCO}_3$  justifica además los valores de pH observados ( $\approx 7$ ) y el mantenimiento de las condiciones adecuadas para la precipitación y/o adsorción de los metales pesados, cuyas concentraciones no han aumentado en estas aguas.

El aporte de partículas de pirita y de calcita hasta la superficie del terreno o incluso al interior de los pozos por vía aérea (se trata de pozos abiertos de gran diámetro) puede haber sido apreciable, ya que alguno de ellos (P12) se encuentra lejos de la zona inundada y en restauración, pero cerca de la carretera de Aznalcóllar, por la que

han transitado los camiones durante más de un año. No obstante, queda por contrastar la posible magnitud de este proceso.

Como se comenta en el Apartado 4.3, aguas abajo de la balsa y en la margen derecha del Agrío hay varios pozos y sondeos recientes situados sobre la terraza  $T_2$  (puntos J3, J2, 163CHG y 66CHG) y por encima de la cota de inundación de abril de 1998 que tienen aguas ácidas y contaminadas con los metales característicos de la mina. Como allí se comenta, el origen de esta contaminación no puede ser el vertido de 1998. Debe tratarse de contaminación histórica cuya posible fuente (flujo subterráneo desde la balsa, situada a menos de 1 km aguas arriba del emplazamiento de la barrera hidráulica o flujo subterráneo desde las escombreras situadas a espaldas -W- de la balsa) está aún por confirmar.

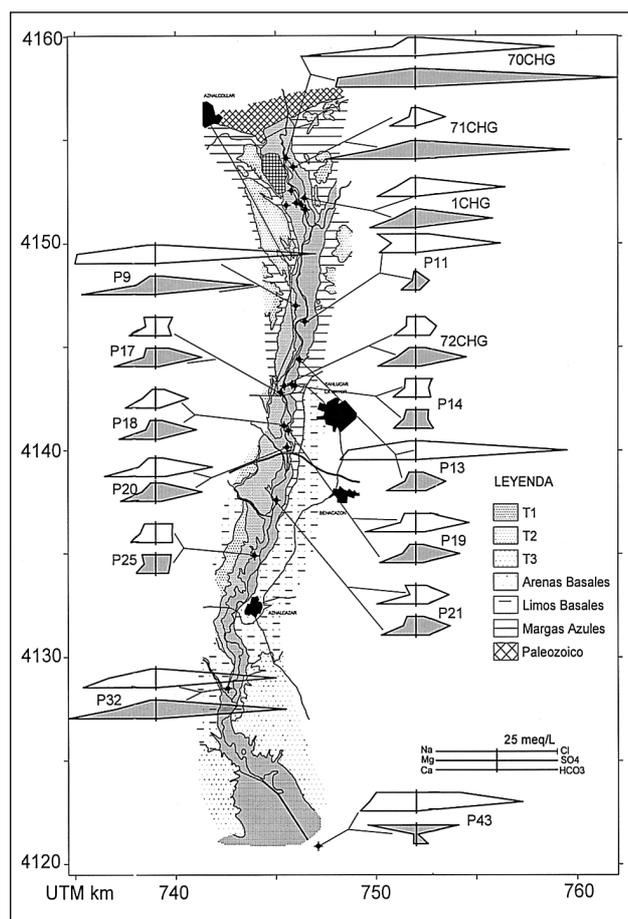


Fig. 6.6. Diagramas de Stiff de las aguas de los pozos inundados por el vertido. Mayo-1998: con lodo dentro (blanco) y febrero-2000: tras una o varias limpiezas (gris).

#### *Estado de la contaminación del acuífero aluvial*

Entre la balsa y la confluencia Agrío-Guadiamar, el agua subterránea de la zona que resultó inundada y también el agua del río (que drena al acuífero entre la mina y Vado del Quema) están claramente contaminados, con aguas ácidas ( $\text{pH} \leq 4$ ) y elevadas concentraciones metálicas (Zn entre 40 y 65 mg/L; ver Apartado 10.2). Entre la confluencia Agrío-Guadiamar y la zona de El Guijo (unos 4 km) el agua del río tiene pH entre 6 y 6,5 y en el acuífero se han medido valores entre 6 y 7. Por tanto, la contaminación más o menos generalizada del aluvial se restringe al sector situado entre la balsa y la confluencia de los dos ríos (ver capítulo 10).

### **6.3. Seguimiento y evolución de la calidad del agua de los ríos Agrío y Guadiamar**

*A. Mora y J. Serrano*

#### *Introducción*

El río Guadiamar tiene algunas peculiaridades que condicionan la calidad de sus aguas. Su cuenca, de 1300 km<sup>2</sup> es marcadamente torrencial y se encuentra prácticamente sin regulación, de forma que se pasa de caudales mínimos a caudales de hasta 745 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> en determinados años. Por

otra parte, uno de sus afluentes más importantes, el río Agrío o Crispinejo, discurre en su cabecera por la faja pirítica ibérica y se alimenta de escorrentías de las antiguas explotaciones mineras. Hay pues causas geológicas que provocan un fondo metálico importante y que tienen una larga historia. Además de esta circunstancia hay que tener en cuenta que aunque en la actualidad este aporte histórico se encuentra interrumpido por el embalse de abastecimiento a la mina, la instalación de la mina con su balsa de residuos contribuyó a mantener los aportes metálicos al río durante muchos años.

Desde el vertido de abril de 1998, las medidas de corrección impuestas garantizan la ausencia de nuevos aportes directos al cauce. No obstante, las características de los terrenos tratados, los aportes del aluvión y la descarga del acuífero (contaminado probablemente desde antes del accidente) al río Agrío en el tramo entre la balsa y su confluencia con el Guadiamar, implican que hasta la fecha se sigan detectando cantidades significativas de metales disueltos en el tramo del río más próximo a la mina, entre la balsa y el puente de la autovía Sevilla-Huelva.

Otro problema importante que en la actualidad causa un daño ambiental mayor es que hasta la fecha ninguna de las poblaciones vertientes a la cuenca cuenta con sistemas de depuración de aguas residuales urbanas, y que las industrias de aderezo de aceituna (lejía de cocción y salmueras) viertan también sin depurar. No obstante, el carácter altamente reactivo del río Guadiamar hace que tenga una especial facilidad de recuperación, que se muestra siempre que se disminuye la tensión (ausencia de vertidos, etc.).

Con el objeto de evaluar el impacto del vertido de 1998 en la calidad del agua del río, desde el primer día la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía constituyó un amplio dispositivo de vigilancia y control ambiental a lo largo del cauce de los ríos Agrío y Guadiamar, y en el estuario del Guadalquivir. Este dispositivo consiste en la toma de muestras de agua en una red de puntos a lo largo del Agrío, Guadiamar, Brazo de la Torre, Guadalquivir y desembocadura del Guadalquivir para su análisis (Fig. 6.7). El muestreo rutinario es semanal, determinándose entre otros parámetros el pH, la conductividad eléc-

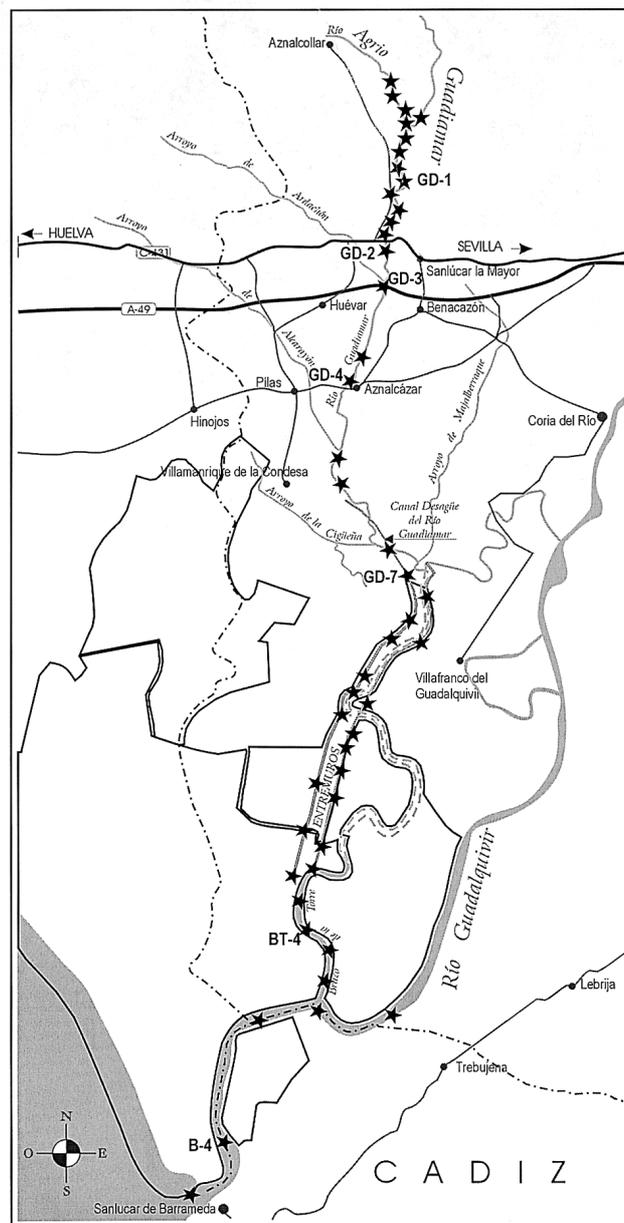


Fig. 6.7. Situación de los puntos de muestreo rutinario de las aguas superficiales (red de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía).

trica, el oxígeno disuelto, y las concentraciones de arsénico y metales como zinc, manganeso y cobre. Con una periodicidad mensual se aumenta el número de determinaciones analíticas, incluyéndose otros metales (Fe, Ni, Pb y Hg entre otros), aniones inorgánicos (p.e.  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), DQO y la presencia de aceites y grasas, entre

otros parámetros. El dispositivo de vigilancia y control también contempla muestreos y análisis de las aguas cuando se detectan episodios puntuales de contaminación, cosa que ha ocurrido varias veces.

El dispositivo se mantiene en la actualidad con el fin de observar la evolución de la calidad de las aguas tras la aplicación de las medidas correctoras y restauradoras.

*Efectos inmediatos del vertido sobre la calidad de las aguas*

Tras el vertido de aproximadamente 6 millones de m<sup>3</sup> (2 de lodos y 4 de aguas) la calidad de las aguas superficiales sufrió una importante alteración. La Tabla 2 muestra la composición mayoritaria del vertido. En los primeros días tras el vertido se alcanzaron concentraciones superiores a los 450 mgL<sup>-1</sup> de Zn y 90 mgL<sup>-1</sup> de Mn en el río. El oxígeno disuelto desapareció casi por completo, siendo inferior a 1 mgL<sup>-1</sup> el día 25 de abril del 1998 a lo largo de prácticamente todo el curso afectado del Guadiamar. Los valores más ácidos de pH, en torno a 4, se registraron en el tramo norte, entre la balsa rota y la carretera Aznalcázar-Pilas (punto GD4 en Fig. 6.7). Los sólidos en suspensión presentaron valores muy altos durante los primeros días en los puntos más al norte del cauce, registrándose valores cercanos a 30 gL<sup>-1</sup>.

En el tramo alto y medio de la zona afectada, entre la balsa rota y el puente de Don Simón (punto GD7 en Fig. 6.7), los niveles de oxígeno disuelto se restablecieron a partir del día siguiente al vertido. El pH volvió a tomar valores cercanos a los del día anterior al vertido, aunque de una manera más lenta (la Tabla 3 muestra algunos parámetros del agua del río en el punto

pH	Oxígeno disuelto	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)
7,9	5,7	0,4	0,6

Tabla 2. Valores de algunos parámetros en el río Agrío a la altura del puente Don Simón (punto GD7 en Fig. 6.7) medidos el día anterior al vertido (24/4/1998).

GD7 el día anterior al accidente). La concentración de metales también disminuyó, aunque después de un mes se registraban concentraciones residuales del orden de 5 mgL<sup>-1</sup> para Zn y Mn en determinados puntos. En la Fig. 6.8 puede verse la evolución del pH y del contenido en Zn durante las semanas posteriores al vertido en dos puntos: el GD4, situado unos 24 km aguas abajo de la balsa accidentada, y el GD7, situado unos 42 km al sur de la balsa. El máximo de la curva de concentración del Zn y el mínimo de la de pH (día 27 de abril de 1998) representan prácticamente los mismos valores que se podían medir en el agua contenida en la balsa antes del vertido (ver Tabla 3).

El impacto del vertido sobre el tramo de cauce que discurre por Entremuros se ha comentado en el Apartado 6.1.

*Evolución de la calidad del agua superficial hasta la actualidad*

Después de los primeros meses en los que se realizaron las actuaciones de urgencia, las aguas han ido mejorando progresivamente los valores de los parámetros que definen su calidad. No obstante, ésta no es uniforme en todo el recorrido desde la balsa minera hasta el estuario del Guadalquivir en lo que se refiere a la concentración de metales: ésta es mayor en la parte alta y va disminuyendo hacia el sur, existiendo aún una

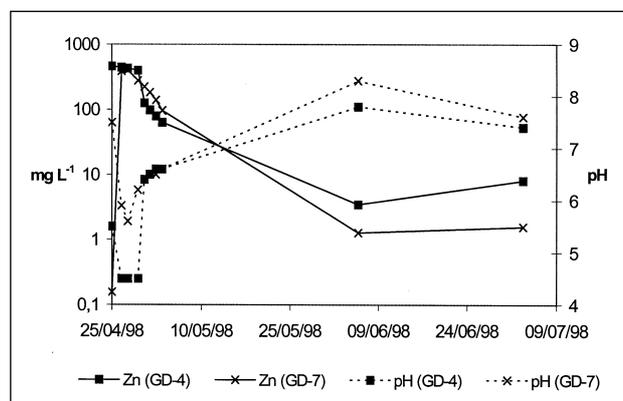


Fig. 6.8. Evolución del pH y de las concentraciones de zinc en el río Guadiamar a la altura de la carretera Aznalcázar-Pilas (punto GD4 en Fig. 6.7) y el puente de Don Simón (punto GD7 en Fig. 6.7) en las semanas posteriores al vertido.

	Aguas Balsa	Lodos Balsa
	(mg/L)	(g/kg)
As	0,270	2,784
Cd	0,854	0,107
Zn	462,8	38,8
Cu	0,021	9,509
Mn	91,7	0,270
Pb	3,655	39,9

Tabla 3. Algunas características medias de las aguas y lodos vertidos procedentes de la balsa de lodos mineros de Aznalcóllar.

afección residual en el tramo norte, desde la balsa hasta el punto GD4 (carretera Aznalcázar-Pilas), con concentraciones especialmente elevadas de Zn y Mn.

En este punto se debe considerar el efecto a corto y medio plazo de las actuaciones iniciales de limpieza y retirada de lodos de los suelos afectados y de la relimpieza del cauce que se efectuó en el verano de 1999. Han tenido consecuencias positivas sobre la calidad de las aguas debido a que evitan de esta forma que por diversos procesos (lixiviación, percolación, escorrentía, etc.) puedan llegar metales provenientes de la contaminación residual que pueda persistir, incluso fuera del propio cauce. Hay que mencionar también que las actuaciones que más recientemente han empezado a acometerse, tales como las repoblaciones y cuidados en las márgenes, influirán además en la mejora del estado de las aguas en un plazo medio y largo.

La Tabla 4 recoge los valores medios anuales registrados en seis de los puntos de muestreo rutinario durante los años 1999 y 2000 (ver ubicación en Fig. 6.7). Tres de ellos representan al tramo norte (puntos GD1, GD2 y GD4), uno al medio (punto GD7), el cuarto es del Brazo de la Torre (punto BT4) y el último es del estuario (punto B4). Se puede ver claramente cómo las concentraciones de metales disminuyen hacia el sur, existiendo aún una afección residual en el

tramo norte con concentraciones elevadas especialmente de Zn y Mn. No obstante, la comparación de los valores medios anuales de 1999 y 2000 muestra la recuperación de calidad en las aguas. Esta recuperación de la calidad se ve también reflejada en la disminución general de los valores máximos de concentración detectados en el año 2000 respecto del año 1999. La reducción es especialmente significativa en las concentraciones de As, Zn y Mn en el punto de control GD2, Puente de Sanlúcar.

Por otra parte, es preciso destacar que de forma recurrente se ha detectado contaminación de origen orgánico causada por vertidos procedentes de la industria del sector del aceite y de la aceituna, principalmente a través del arroyo Alcarayón. Se han efectuado muestreos de estos vertidos así como informes y denuncias. Es urgente la puesta en funcionamiento de las distintas Estaciones de Depuración de Aguas Residuales Urbanas recientemente construidas y que paliarán en gran medida la contaminación de origen urbano que aún recibe el Guadiamar.

Con respecto al estuario del Guadalquivir no se han detectado durante los últimos dos años problemas de contaminación derivados del vertido, estando los parámetros de calidad del agua en los mismos niveles que los observados en años anteriores.

#### 6.4. Conclusiones

*Respecto a la operación de tratamiento del agua de Entremuros*

La planta de emergencia del ITGE depuró en 33 días de operación un total de 1,639 hm<sup>3</sup> de agua contaminada, de los cuales 0,12 hm<sup>3</sup> fueron tratados con carbonato sódico y el resto con sosa, adicionándose sulfato de aluminio al detectarse un incremento de la turbidez. Se paró la planta el 21 de agosto de 1998, cuando sólo quedaban del orden de 0,35 hm<sup>3</sup> de agua a tratar, pues se decidió que fueran tratados por la depuradora convencional de la CHG.

El coste total de la operación bajo la dirección del ITGE ascendió a 227 MPTA, lo que supuso un

ACTUACIONES PARA LA CORRECCIÓN Y EL SEGUIMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA

	GD1-Aforador CHG (El Guijo)		GD2-Puente de Sanlúcar		GD4-Carretera Aznalcóllar-Pilas		GD7-Puente de D. Simón		BT4-Brazo de la Torre		B4-Guadalquivir	
	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000
As	0,002 0,001-0,003	0,002 0,001-0,009	0,005 0,001-0,016	0,002 0,001-0,005	0,018 0,003-0,053	0,007 0,002-0,023	0,015 0,002-0,047	0,011 0,002-0,033	0,005 0,001-0,014	0,004 0,002-0,009	0,004 0,001-0,007	0,005 0,002-0,007
Zn	12,205 3,838-19,311	7,874 0,159-33,837	3,879 0,030-13,19	2,835 0,098-7,620	0,768 0,031-3,952	0,589 0,03-2,349	0,252 0,038-1,213	0,092 0,030-0,658	0,038 0,030-0,073	0,034 0,030-0,105	0,035 0,026-0,064	0,030 0,030-0,044
Mn	6,010 4,776-7,869	3,535 0,342-13,743	2,330 0,362-6,554	1,718 0,275-2,943	1,466 0,101-3,363	0,953 0,036-1,973	0,839 0,063-2,459	0,767 0,029-1,844	0,017 0,010-0,098	0,016 0,010-0,039	0,023 0,010-0,051	0,033 0,010-0,059
Cd	0,028 0,023-0,036	0,010 0,005-0,019	0,010 0,050-0,023	0,011 0,005-0,019	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005	0,005 0,005-0,005
Cu	0,157 0,020-0,299	0,109 0,010-0,979	0,024 0,010-0,148	0,022 0,010-0,108	0,011 0,01-0,028	0,01 0,01-0,011	0,011 0,010-0,018	0,010 0,010-0,015	0,013 0,010-0,026	0,018 0,010-0,041	0,034 0,010-0,065	0,044 0,011-0,073

Tabla 4. Concentraciones medias (línea superior), mínimas y máximas (línea inferior) anuales de varios metales en seis localizaciones del área afectada. Valores en mg/L.

coste unitario de 138 PTA/m<sup>3</sup>. El coste del tratamiento, sin incluir los gastos previos de la experiencia piloto, supuso un precio unitario de depuración del agua de 98 PTA/m<sup>3</sup>.

La depuradora convencional de la CHG trató un volumen aproximado de 0,35 hm<sup>3</sup> de agua contaminada en 8 días de prueba y puesta a punto, más 31 días de operación. Este volumen constituía el resto de lo almacenado en Entremuros cuando se detuvo la planta del ITGE. El proceso acabó el 21 de septiembre de 1998. El coste total de la operación de la depuradora convencional ascendió a 1200 MPTA.

La evaporación existente en la zona fue clave en la resolución del problema, especialmente los meses de julio y agosto. La evaporación ha llegado a estimarse en algunos días del orden de 0,01 md<sup>-1</sup>.

Tanto los fangos precipitados en la planta de emergencia como en la depuradora convencional fueron trasladados a la corta de Aznalcóllar.

La participación del laboratorio móvil del CIEMAT puso de manifiesto las principales ventajas de disponer in situ de un laboratorio bien dotado y con metodología contrastada para obtener resultados en el momento, lo que permite una actuación correctora inmediata, con una alteración mínima de la muestra, y ofrece la posibilidad de realizar repeticiones al instante para confirmar datos que pudieran alejarse de lo esperado, permitiendo así eludir muestras no suficientemente representativas.

### *Respecto al seguimiento del impacto sobre el agua subterránea*

Durante dos años se ha realizado el seguimiento de la composición del agua de 16 pozos que resultaron inundados por el vertido de lodo de abril de 1998, de unos 50 pozos que no resultaron inundados y de unos 40 sondeos perforados con posterioridad al vertido. Los resultados indican lo siguiente:

- Prácticamente todos los pozos que resultaron inundados han sido limpiados una o varias veces mediante remoción, bombeo y adición de cal. En la mayoría de ellos las concentraciones de metales han descendido hasta los valores habituales en los pozos no contaminados, pero los iones mayoritarios indican que en ellos sigue ocurriendo oxidación de sulfuros, es decir, sigue habiendo restos de lodo. Los sulfatos resultantes, junto con el calcio añadido en forma de cal, imprimen un acusado carácter sulfatado cálcico a esta agua.
- En general, los sondeos perforados tras el vertido y dentro el perímetro que resultó inundado tienen también aguas sulfatadas cálcicas, incluso los situados en la mitad sur del aluvial, donde la composición natural de las aguas es bicarbonatada cálcica. En cambio los sondeos perforados fuera del perímetro inundado tienen aguas de composición similar a las aguas naturales propias de la zona donde están ubicados (ver Apartado 4.3). Esto indica un relativamente rápido proceso de transporte de solutos hasta la zona saturada. La calcita añadida al

terreno proporciona las condiciones necesarias para mantener el pH en torno a 7 y facilitar así la precipitación de los metales pesados liberados durante la oxidación de la pirita. La adsorción en el terreno debe jugar también un papel importante en la retención de estos metales.

- Hasta el momento no existe una contaminación generalizada del agua subterránea del aluvial debida al vertido de 1998. Sí está contaminado el aluvial entre la balsa y la confluencia Agrio-Guadiamar, aunque es posible que la contaminación ocasionada por el vertido de 1998 se superponga a otra anterior. En esta zona se construirá la barrera geoquímica experimental a la que se dedica el Capítulo 10.

#### *Respecto al seguimiento del impacto sobre el agua del río*

Las medidas adoptadas desde el momento del accidente y las que se siguen ejecutando desde entonces han impedido que el impacto en la calidad de las aguas superficiales y por tanto en el medio ambiente fuese mayor.

El tramo superior del cauce, entre la balsa y el punto de control GD4 (carretera Aznalcázar-Pilas), sigue manifestando concentraciones significativas de metales, aunque muy alejadas de las encontradas en las primeras semanas. Esto es debido fundamentalmente a factores ajenos al incidente de la ruptura de la balsa y que están relacionados con la propia naturaleza de la cuenca así como con su historia, y también a la contaminación del acuífero que descarga al río Agrio antes de su confluencia con el Guadiamar.

Debido a las medidas inmediatamente adoptadas así como a la alta reactividad del río, el cauce medio, entre los puntos de control GD4 y GD7 (puente de D. Simón), presenta unas concentraciones de metales similares a las del día anterior al vertido, siendo el problema actual en esta zona el vertido sin depurar de aguas residuales urbanas y de la industria agroalimentaria.

En el cauce bajo, desde el punto GD7 hasta el río Guadalquivir, así como en la zona de influencia de marismas y estuario del Guadalquivir, salvo en los primeros días después del vertido no se han observado afecciones importantes de la calidad.