

Niveles de contaminación por metales pesados en el acuífero aluvial del Agrío en el entorno minero de Aznalcóllar (Sevilla) durante el periodo 2012-2018

Heavy metal contamination levels in the aquifer of the Agrío River in the mining area of Aznalcóllar (Seville) during the period 2012-2018

Joaquín Delgado, Miguel Rodríguez-Rodríguez y Manuel Díaz-Azpiroz

Universidad Pablo de Olavide. Carretera de Utrera, km 1, 41013. Sevilla. jmdelrod1@upo.es, mrodrod@upo.es, mdiaazp@upo.es

ABSTRACT

In 1998, the rupture of the Aznalcóllar (Seville) mine-tailing dam caused an avenue of pyritic mud and acid water in the Agrío River that caused the degradation of the fluvial ecosystem. After the cleaning activities, sealing of the tailing dam and other recovery measures, the quality of the Agrío River water has improved considerably. However, the results of the hydrochemical studies that have been carried out in the area, published between 2005 and 2010, have detected contamination to the Agrío and Guadiamar rivers from the dam. In the present work, measurements of the piezometric level, pH, temperature and electrical conductivity of groundwater have been made from 2012 to 2018 in piezometers of the area near the mine and also in the Agrío River, as well as a sampling campaign of dissolved metals in groundwater and surface water in February 2018. The results indicate that, although pollution levels have been decreasing since 1998, there is still contamination to the Agrío.

Key-words: metal mining, IPB, heavy metals, groundwater, Aznalcóllar mine.

RESUMEN

En el año 1998, la rotura de la balsa de lodos piríticos de la mina de Aznalcóllar (Sevilla) causó una avenida de lodos ácidos en el río Agrío que provocó la degradación del ecosistema fluvial. Tras las actividades de limpieza, sellado de la balsa minera y otras medidas de recuperación, la calidad de las aguas del río y del aluvial del río Agrío ha mejorado considerablemente. Sin embargo, los resultados de los estudios hidroquímicos que se han llevado a cabo en la zona, publicados entre 2005 y 2010, han detectado aportes contaminantes a los ríos Agrío y Guadiamar desde la balsa minera. En el presente trabajo, se han realizado medidas del nivel piezométrico, pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua subterránea desde el año 2012 a 2018 en piezómetros de la zona cercana a la mina y en el río Agrío, así como un muestreo de metales en aguas subterráneas y superficiales en febrero de 2018. Los resultados indican que, si bien los niveles de contaminación se han ido reduciendo desde 1998, aún sigue habiendo aportes contaminantes al río Agrío.

Palabras clave: minería metálica, FPI, metales pesados, aguas subterráneas, mina de Aznalcóllar.

Geogaceta, 66 (2019), 47-50
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 29 de junio de 2018
Revisión: 23 de octubre de 2018
Aceptación: 24 de mayo de 2018

Introducción

El yacimiento de Aznalcóllar se sitúa en el extremo este de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La rotura, el 25 de abril de 1998, de la balsa minera causó una avenida de lodos ácidos en el río Agrío que provocó un desastre ecológico en toda la zona (Grimalt *et al.*, 1999). Previsiblemente, en el año 2022, la empresa Minera Los Frailes, controlada por Minorbis y Grupo México, comenzará la extracción de 30 millones de toneladas de zinc, cobre, plomo y plata de la Corta Los Frailes en Aznalcóllar (Fig. 1). Actualmente, el nuevo proyecto minero se encuentra en

fase de exploración y de puesta a punto de las instalaciones mineras. La futura explotación será de tipo subterráneo, mediante el método conocido como *longhole stoping* o corte y relleno, que consiste en extraer el mineral a través de grandes cámaras. Una vez explotada, la cámara se rellenará con pasta cementada (www.mineralosfrailes.es).

El objetivo del presente trabajo es la evaluación de los niveles de contaminación en los acuíferos aluvial del río Agrío y Niebla-Posadas, así como del propio río Agrío, en el entorno de la antigua balsa de lodos de la mina de Aznalcóllar desde el año 2012 al año 2018.

Área de estudio

El río Agrío, afluente del río Guadiamar por su margen derecha, tiene una cuenca vertiente de 325 km² de extensión. Este río está regulado por un embalse construido para el abastecimiento de la mina de Aznalcóllar, el pantano del Agrío, si bien actualmente sus recursos hídricos se destinan a cuatro latifundios cercanos y a la multinacional Abengoa, para el funcionamiento de la plataforma solar Solúcar.

La zona minera de Aznalcóllar, con una superficie aproximada de 7,5 km² (Fig. 1), se sitúa inmediatamente al oeste de la población

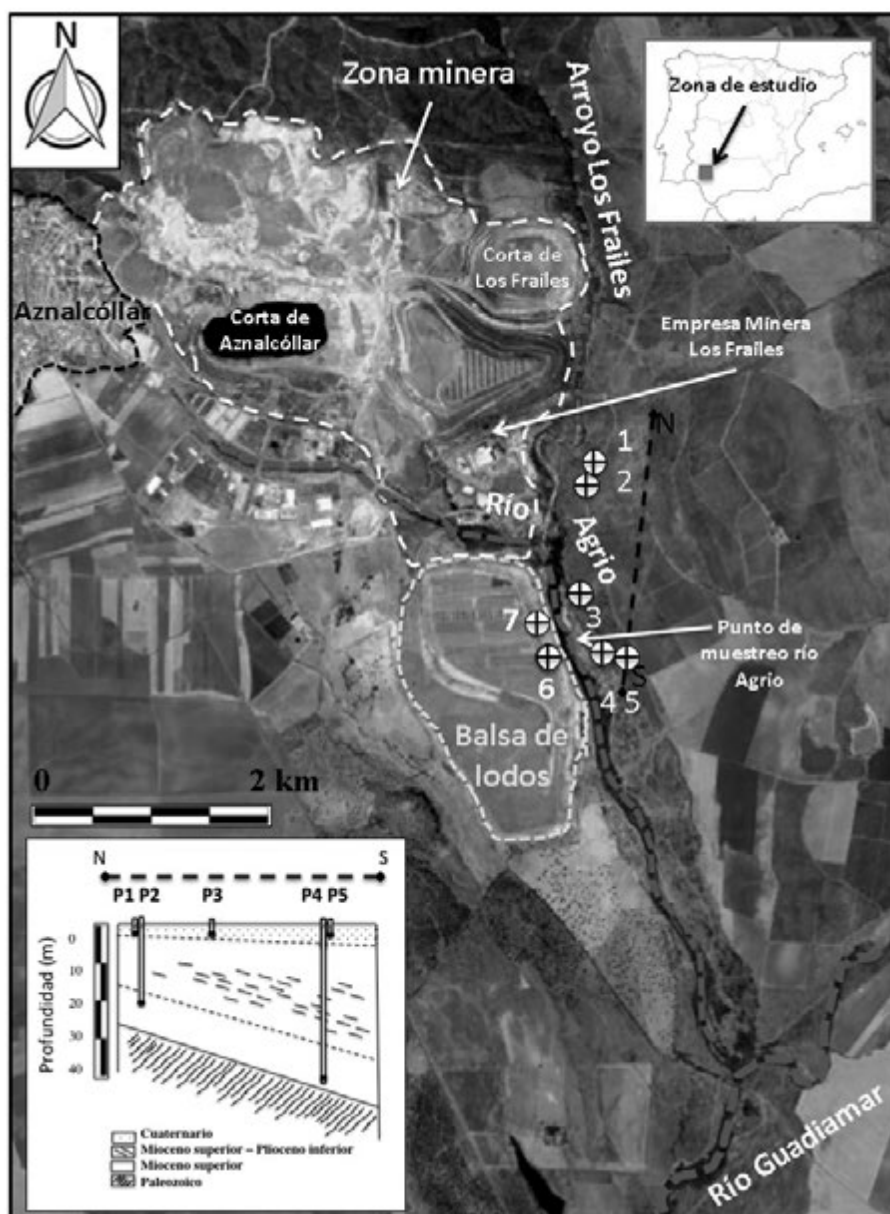


Fig. 1.- Ortofoto de localización, situación de los piezómetros de muestreo (1-7) y corte hidrogeológico esquemático N – S desde el piezómetro 1 al piezómetro 5. *Las cenozoicas y calciruditas terciarias (Mioceno superior) constituyen el acuífero Niebla-Posadas. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- Aerial photo, location of the piezometers (1-7) and schematic hydrogeological cross-section N - S from piezometer 1 to piezometer 5. *Calcarenites and cenozoic calcirudites (upper Miocene) constitute the Niebla-Posadas aquifer. See color figure in the web.

de Aznalcóllar. Por la margen izquierda del río Agrio desemboca uno de sus principales afluentes, el arroyo de Los Frailes. Inmediatamente al sur de la confluencia del arroyo de Los Frailes con el río Agrio, se encuentra la antigua balsa de lodos piríticos.

Los materiales metamórficos paleozoicos pertenecientes a la zona Surportuguesa constituyen el sustrato geológico (Fig. 1). Sobre ellos se disponen calcarenitas y calciruditas bioclásticas de edad Mioceno superior (acuífero Niebla-Posadas) y un paquete de margas azules de edad Mioceno superior – Plioceno inferior, que confinan al

acuífero Niebla-Posadas. Ambas formaciones miocenas buzan ligeramente hacia el S.

Finalmente, sobre las margas, se disponen discordantemente las terrazas aluviales cuaternarias del río Agrio, que constituyen el acuífero libre denominado "Aluvial del Agrio" y que, hacia el S, están hidráulicamente conectadas con las terrazas y aluvial del río Guadiamar.

Metodología

Tal y como se observa en el corte esquemático de la figura 1, los piezómetros

1-3-5 son someros y captan los materiales del acuífero libre del aluvial del Agrio, y los piezómetros 2 y 4 son más profundos y captan el acuífero confinado Niebla-Posadas. Las medidas de campo del nivel piezométrico, conductividad eléctrica (C.E.), temperatura (T°) y pH del agua se realizaron anualmente, en otoño, entre los años 2012 y 2018. El nivel piezométrico se registró con una sonda Nordmeyer de 50 m y las variables físico – químicas con una sonda multiparamétrica (HACH-HQ40D) calibrada antes de cada salida de campo. El 07/02/2018 se realizó un muestreo de iones mayoritarios y metales pesados disueltos en cuatro de estos piezómetros y en el río Agrio. Las muestras se almacenaron en botes de polietileno previamente filtradas con filtros de teflón de 0,2 μ m de tamaño de poro y aciduladas al 2% con HNO_3 . Desde su recogida hasta su posterior análisis se mantuvieron en oscuridad y a temperatura inferior a 4 $^{\circ}\text{C}$.

El análisis del contenido total en elementos mayores y traza (Al, As, Cd, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, K, Zn) se llevó a cabo mediante ICP-OES (equipo Horiba Yobin Yvon). El contenido en aniones fue determinado por cromatografía iónica (equipo CI Metrohm 930) en el Servicio General de Investigación de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los resultados mostraron un error medio de 1,8%, bastante inferior al 5%, lo que determina la buena calidad de los resultados.

Resultados y discusión

La descripción de los puntos de muestreo (localización, cota, nivel piezométrico), los valores medios de los principales parámetros físico-químicos para el periodo 2012-2018, así como un análisis químico (07/02/2018) de cuatro piezómetros situados en el acuífero aluvial y una muestra situada en el río Agrio, en las inmediaciones de la mina de Aznalcóllar (Fig. 1), se muestran en la tabla I. Además, los valores medios sobre la hidroquímica del entorno minero también han sido recogidos en la tabla I.

Por lo general, los piezómetros situados en la margen izquierda del río Agrio (P1 a P4) presentan valores medios de pH entorno a la neutralidad (entre 6,2 y 7,7) con valores de C.E. que no suelen superar 1 mS/cm. Es importante resaltar que los piezómetros más profundos P2 y P4 tienden a

PIEZOMET. Periodo 2012-2018	P1	P2*	P3*	P4*	P5	P6**	P7**	RÍO AGRIO	DAM ^a Aznalcóllar	Río Agrío 4 Km aguas arriba	Río Agrío	Aluvial Agrío	"El Guijo" ^{nb} ED2 Guadamar
N (observaciones)	8	4	5	5	8	2	2	4				Media valores	Oliás <i>et al.</i> (2006)
UTM-X	745457	745458	745398	745554	745559	745436	745396	745500	Santos <i>et al.</i> (2002)	Oliás <i>et al.</i> (2005) Julio 2002 (N=1)	Oliás <i>et al.</i> (2006) Media 2000 -2003	Oliás <i>et al.</i> , 2005 (N=8); Oliás y Galván, 2010 (N=23); Santos <i>et al.</i> (2002) (N=5); Manzano <i>et al.</i> (1999)	"El Guijo" Estación Aforo Media 1980 - 2003; 24 años
Cota (m s.n.m)	52	52	44	44	44	50	50	40					
Prof. Total (m)	4	14	5	40	5	6	17	-					
Prof. Sup. piez. (m)	2,84	13,39	2,58	5,77	2,43	3,00	3,88	-	-	-	-	-	-
Nivel piez. (m s.n.m)	49,2	38,6	41,4	38,2	41,6	47,0	46,1	-	-	-	-	-	-
C.E. (µS/cm)	1193	660	922	719	913	2083	3453	1022	4680	540	2210	1575	1636
Temp. (°C)	25,0	22,2	22,8	23,6	24,0	22,9	-	21,2	-	19,6	16,6	22	18
pH	6,6	7,3	6,2	7,7	4,2	4,1	3,5	5,3	5,5	7,44	4,96	6	7
Análisis químicos 07-02-2018									Fuente: Valores medios obtenidos según referencias				
Al (mg/L)	0,05				3,05	4,24	596	0,49	-	-	-	10,2	-
As (mg/L)	≤ 0,007				≤ 0,007	≤ 0,007	≤ 0,007	≤ 0,007	0,27	-	0,005	7,55	0,01
Cd (µg/L)	2,2				17,0	16,0	30,0	8,0	0,85	0,22	0,017	0,09	0,02
Ca (mg/L)	197				164	208	538	35,2	-	-	353	226	271
Cu (mg/L)	0,03				0,09	0,44	14,9	0,047	0,021	0,008	0,41	0,25	0,10
Fe (mg/L)	4,41				0,171	16,5	186	0,43	138	-	0,69	13,1	1,58
Mg (mg/L)	29,2				24,9	78,8	434	16,9	-	-	74,3	61,7	59,5
Mn (mg/L)	1,24				0,87	28,5	70,8	1,42	91,7	-	5,87	4,54	3,27
Na (mg/L)	31,2				21,8	28,5	12,9	20,8	-	-	39,5	34,6	42,0
Pb (mg/L)	≤ 0,002				≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	3,66	0,001	-	15,5	0,04
Si (mg/L)	7,92				16,3	29,0	60,8	3,80	-	-	-	13,0	18,7
K (mg/L)	6,42				2,83	6,937	15,0	3,45	-	-	15,5	4,43	9,95
Zn (mg/L)	0,08				<0,05	24,7	121	1,80	462	0,015	14,8	4,28	5,78
Cl ⁻ (mg/L)	53,9				42,1	33,9	16,6	31	-	-	-	-	74
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	≤ 0,2				≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	-	-	0,71	-	0,46
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	259				245	904	6773	126	-	18	1291	698	841
NO ₃ ⁻¹ (mg/L)	1,4				6,83	0,54	≤ 0,5	2,19	-	-	5,7	-	8
HCO ₃ ⁻¹ (ppm)	275				15,3	<l.d.	<l.d.	68,6	-	-	-	156	73

< l.d. menor al límite de detección. * Con candado a partir del 03/11/2017 // ** Sondeos en la margen derecha del río Agrío (Junto a la presa de lodos de la mina de Aznalcóllar).

a: Datos obtenidos del Comité de coordinación para la recuperación de la Cuenca del Guadamar, 2001. Obtenidos de Santos *et al.* (2002). DAM = Drenaje ácido de minas.

b: Estación de Aforo "El Gijón" situada aguas abajo del río Guadamar; datos obtenidos de Oliás *et al.* (2006).

Tabla I.- Valores medios de parámetros físico-químicos y concentración de mayores, trazas y aniones (en mg/L) de los piezómetros bajo estudio, el punto de control de calidad de aguas en el río Agrío de las áreas limítrofes a la mina de Aznalcóllar, así como valores medios obtenidos de los estudios previos.

Table I.- Mean values of physical-chemical parameters, major, trace elements and anions (mg/L) measured at the sampling point of piezometers and the Agrío river in the Aznalcóllar mine surrounding area, as well as mean values obtained from previous studies.

presentar un pH más elevado y menores valores de C.E., probablemente debido a que no están sometidos a procesos de contaminación antrópica derivados del procesamiento mineral, ya que estos son piezómetros que captan el acuífero semiconfinado de Niebla-Posada, cubierto por las margas azules miocenas impermeables desde el punto de vista hidrológico.

Los datos de concentración de elementos en el piezómetro P1, y por lo tanto datos sobre el acuífero aluvial, revelan bajas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos y facies mixtas con 197 mg/L de ion calcio y 259 y 275 mg/L de sulfatos y bicarbonatos, respectivamente.

Comparativamente, las concentraciones obtenidas para Al, As, Cu, Fe, Pb y Zn, elementos típicamente asociados a procesos de contaminación por drenaje ácido de mina (DAM) (e.g., Delgado *et al.*, 2009), son inferiores a los datos obtenidos por Oliás *et al.* (2005a,b), Oliás y Galván (2010) y Santos *et al.* (2002) para aguas del acuífero aluvial del río Agrío (Tabla I).

Los menores valores medios de pH (4,2, 4,1 y 3,5) y más elevados de C.E. (913, 2083 y 3454 µS/cm) asociados a los máximos de metales tóxicos se producen en el aluvial del río Agrío y corresponden con los piezómetros P5 a P7 (Fig. 1). Es importante destacar que los resultados analíticos a 07/02/2018 mostraron bajas concentraciones de As y Pb en las aguas del acuífero aluvial. Estas bajas concentraciones podrían estar relacionadas con procesos de sorción y/o coprecipitación junto con oxihidróxidos de Fe, frecuentemente descritos en la literatura (Oliás *et al.*, 2005a; Delgado *et al.*, 2018) cuando las condiciones hidroquímicas del agua alcanzan valores de pH superiores a 3.

Por el contrario, elementos como Al, Cu, Fe y Zn se presentan con concentraciones muy similares a las halladas en otros estudios en el piezómetro P5, y son ostensiblemente más elevadas en los piezómetros de la margen derecha P6 y P7. De hecho, si se comparan los resultados con estudios detallados sobre las caracte-

terísticas hidroquímicas de las aguas provenientes de escombreras mineras (e.g., Santos *et al.*, 2002) puede contrastarse la mala calidad de las aguas en la margen derecha del aluvial del río Agrío, donde se han medido concentraciones de Fe (186 mg/L) y de sulfatos (6773 mg/L) en el piezómetro P7 superiores a las publicadas por la Comisión de Coordinación para la Recuperación de la Cuenca del Guadamar (Arenas *et al.*, 2001) para las aguas de escombrera. Es evidente, además, que estos valores anómalos ponen de manifiesto procesos de oxidación de los residuos de la balsa de lodos, que generan aguas ácidas (pH medio de 3,5), con elevadas concentraciones de elementos tóxicos (Delgado *et al.*, 2009) como Al, Cd, Cu, Mn y Zn que presentaron concentraciones de 596; 30; 14,9; 70,8 y 121 mg/L, respectivamente. De hecho, existe una buena correlación entre el contenido en metales tóxicos (Al, Cd, Cu y Zn) y el pH, con valores R² de 0,81; 0,99; 0,63 y 0,79, respectivamente

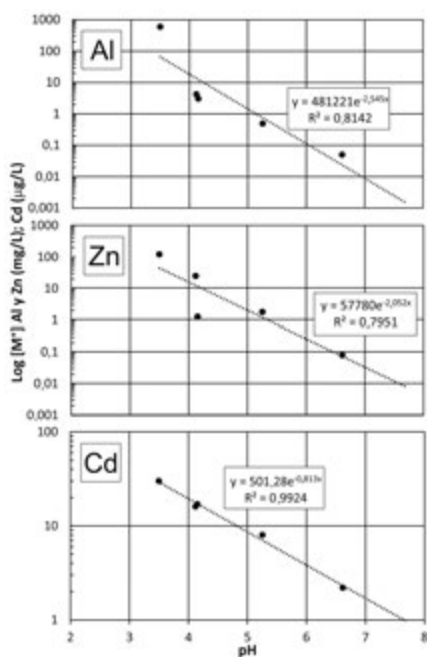


Fig. 2.- Relación entre el pH y algunos elementos contaminantes en aguas del acuífero aluvial del entorno minero de Aznalcóllar.

Fig 2.- Relationships between pH versus concentrations of some contaminant elements from the Agrio river alluvial aquifer in the surroundings of the Aznalcóllar mine.

(Fig. 2). Esta relación determina que en condiciones ácidas se incrementa la concentración de estos elementos, como ya han obtenido otros autores (Olías y Galván, 2010). Tendencias similares han sido observadas entre pH y Mn y sulfatos, aunque los coeficientes de correlación fueron relativamente bajos y no superaron el umbral de $R^2=0,6$.

Teniendo en cuenta la distribución espacial de los piezómetros, es lógico pensar que existe una fuerte dependencia entre las características hidroquímicas de las muestras estudiadas y su cercanía la balsa de lodos. Si comparamos los resultados obtenidos en la muestra del río Agrio con los datos históricos de la tabla I (Olías *et al.*, 2006), se observa que actualmente las concentraciones han disminuido. No obstante, dichos valores históricos son relativamente mayores a los detectados en la margen izquierda (piezómetro P5), lo que denota el marcado carácter tempo-espacial de la contaminación metálica en el aluvial del río Agrio. Dicha contaminación fluye de manera general desde la balsa hacia el aluvial del Agrio en su margen derecha, y de éste hacia el cauce del río

Agrio, si se tiene en cuenta que el gradiente hidráulico es desde el acuífero hacia el río.

Conclusiones

El factor fundamental que controla la concentración de metales tóxicos disueltos en el agua (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) en el acuífero aluvial del río Agrio, en las inmediaciones del complejo minero de Aznalcóllar, es el pH, como queda patente por los altos coeficientes de correlación encontrados.

Además, la distribución espacial de contaminantes de origen minero, principalmente elementos como Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn y, en menor medida, As, Pb y Cd, está fuertemente condicionada por la ubicación de los puntos de control del aluvial del río Agrio, disminuyendo a medida que nos alejamos de la balsa minera. Además, de acuerdo con los estudios existentes, la contaminación presenta un origen histórico principalmente relacionado con la generación de DAM en las escombreras de la mina de Aznalcóllar, aunque evidentemente agravada por el vertido del año 1998, problemática que ya fue detectada en los estudios inmediatamente posteriores al vertido (*e.g.*, Manzano *et al.*, 1999; Alcolea *et al.*, 2001). No obstante, estudios posteriores a la actuación de restauración por parte de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (2014) mostraron una evolución positiva de los niveles de contaminación en el acuífero aluvial (Olías y Galván, 2010).

Dado que el nuevo proyecto de explotación de la mina de Aznalcóllar se llevará a cabo mediante minería subterránea y posterior sellado de galerías, ésta no debe alterar el estado actual del sistema. Sin embargo, los autores recomiendan realizar controles exhaustivos sobre las aguas de pluviometría en las escombreras y en los canales de recogida y/o tratamiento de las mismas, así como en la cercanía de la antigua balsa de lodos. Estos controles servirían para abordar medidas de descontaminación del acuífero aluvial, contaminación que parece proceder de la lixiviación de metales desde la balsa minera, como así han confirmado las elevadas concentraciones de Al, Fe, Cu, Mn, Zn, Cl⁻ y SO₄²⁻ detectadas en P7.

Agradecimientos

Las medidas de nivel, C.E., T^a y pH del agua en los piezómetros del aluvial del Agrio entre los años 2012 y 2018 se realizaron en las salidas de campo de la asignatura optativa "Técnicas de campo en medio físico", de 4º curso del Grado en Ciencias Ambientales de la Universidad Pablo de Olavide. Los alumnos de TFM Alejandro Jaén y José Carlos Hernández colaboraron en el muestreo de aguas para análisis de metales pesados disueltos del día 07/02/2018. Los autores agradecen los comentarios y correcciones de los revisores que han mejorado sustancialmente la calidad del manuscrito.

Referencias

- Alcolea, A., Ayora, C., Bernet, O., Bolzico, J., Carrera, J., Cortina, J.L., Coscera, G., De Pablo, J., Doménech, C., Galache, J., Gibert, O., Knudby, C., Mantecón, R., Saaltink, M. y Silgado, A. (2001). *Boletín Geológico y Minero* 112, 229-256.
- Arenas, J.M., Carrero, G., Galache, J., Mediavilla, C., Silgado, A. y Vázquez, E.M. (2001). *Actuaciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar. Boletín Geológico y Minero* Vol. Especial, 35-56.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso De Melo, M. y Nieto, J. (2009). *Water Air Soil Pollution* 199(1), 323-41.
- Delgado, J., Ayala, D. y Simón-Páez, H. (2018). *Geogaceta* 64, 63-66.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M., y Macpherson, E. (1999). *Science of the Total Environment* 242 (1-3), 3-11.
- Junta de Andalucía. CEICE (2014). *Dossier informativo mina de Aznalcóllar*.
- Manzano, M., Ayora, C., Doménech, C., Navarrete, P., Garralón, A. y Turrero, M.J. (1999). *The Science of the Total Environment* 242, 189-209.
- Olías, M., Cerón, J.C., Fernández, I., Moral, F. y Rodríguez-Ramírez, A. (2005a). *Water, Air, and Soil Pollution* 166(1-4), 103-119.
- Olías, M., Cerón, J.C. y Moral, F. (2005b). *Geogaceta* 37, 119-122.
- Olías, M., Cerón, J.C., Moral, F. y Ruiz, F. (2006). *Chemosphere* 62(2), 213-225.
- Olías, M. y Galván, L. (2010). *Geogaceta* 48, 99-102.
- Santos, A., Alonso E., Callejón, M. y Jiménez, J.C. (2002). *Chemosphere* 48, 279-285.