

# Contaminación actual del acuífero aluvial de los ríos Agrío y Guadiamar (Aznalcóllar, España)

*Present contamination of the alluvial aquifer of the Agrío and Guadiamar rivers (Aznalcóllar, Spain)*

Manuel Olías y Laura Galván

Departamento de Geodinámica y Paleontología. Facultad de CC. Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071-Huelva. manuel.olias@dgyp.uhu.es; laura.galvan@dgyp.uhu.es

## ABSTRACT

*In April 1998 the breakage of the pyritic tailings dam of Aznalcóllar mines occurred and approximately 2 hm<sup>3</sup> of sludges and 4 hm<sup>3</sup> of acidic waters spilled to the Agrío and Guadiamar rivers. The environmental disaster was enormous, approximately 4600 ha were flooded by toxic sludges and the acidic waters reached the limit of the Doñana National Park. The remediation measures undertaken, together with the ending of the mining, have produced the water quality recovery of the Guadiamar river. A sampling of groundwaters along the Agrío and Guadiamar alluvial aquifer was carried out in the summer of 2009. Results show that, eleven year after the spill, this aquifer is still contaminated, with low pH values and high concentrations of sulphates and toxic metals. While the aquifer contamination exists, groundwater flow will continue affecting the water quality of the Agrío and Guadiamar rivers. Nevertheless, the contamination levels of groundwaters have decreased and are much lesser now than those existing after the spill.*

**Key words:** Acidic sludge, groundwater, Guadiamar, mining contamination.

Geogaceta, 48 (2010), 99-102  
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010  
Fecha de revisión: 21 de abril de 2010  
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

## Introducción

En abril de 1998 se produjo la rotura de la balsa de lodos de la mina de Aznalcóllar. Se liberaron unos 2 hm<sup>3</sup> de lodos piríticos muy finos procedentes de la planta de tratamiento del mineral y 4 hm<sup>3</sup> de aguas ácidas, que avanzaron con rapidez a través de los ríos Agrío y Guadiamar hasta llegar a las proximidades del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1). Los lodos contenían fundamentalmente pirita junto a cantidades menores de esfalerita, galena, arsenopirita, etc. El agua ácida vertida también tenía en disolución elevadas concentraciones de sulfatos y elementos tóxicos (Arenas *et al.*, 2001). Este vertido provocó un gran desastre medioambiental y todo el ecosistema fluvial resultó devastado (Prat *et al.*, 1999; Toja *et al.*, 2003).

Las actuaciones de recuperación emprendidas urgentemente fueron: recogida de los lodos, tratamiento de las aguas ácidas almacenadas en la zona de entremuros, bombeo y encalado de los pozos en los que habían penetrado los lodos y aguas ácidas, etc. (Manzano *et al.*, 1999; Ayora *et al.*, 2001). Posteriormente se realizaron otras actuaciones

como el sellado de la balsa minera, desmantelamiento de las escombreras más contaminantes, la construcción de una barrera reactiva para la descontaminación del acuífero aluvial del río Agrío, etc. (Alcolea *et al.*, 2001; Bolzico *et al.*, 2004).

Todo ello, junto con el cese de la actividad minera, ha provocado una recuperación de la calidad del agua del río y del ecosistema fluvial (Toja *et al.*, 2003; Solá *et al.*, 2004; Olías *et al.*, 2006). No obstante, además del efecto del vertido, existía una contaminación histórica de los ríos Agrío y Guadiamar por la actividad minera (Cabrera *et al.*, 1987; Olías *et al.*, 2006) y todavía existen aportes contaminantes al río Agrío en las proximidades de la zona minera (Olías *et al.*, 2008).

El objetivo de este trabajo es evaluar los niveles actuales de contaminantes en el acuífero aluvial del río Guadiamar, en especial en la zona del río Agrío, la más próxima a la mina.

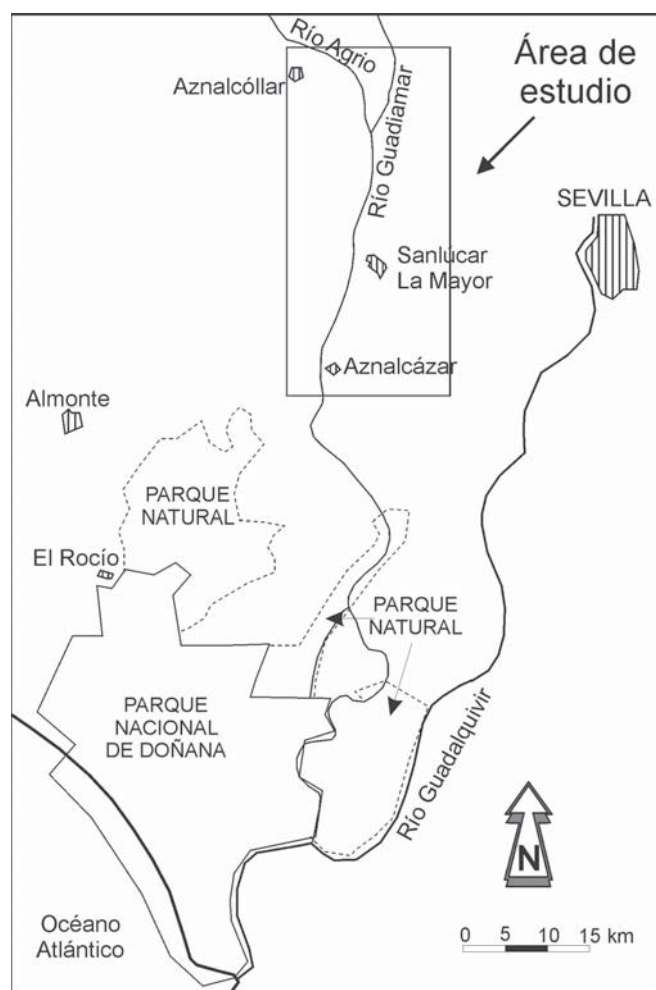
## Marco hidrológico

El río Guadiamar tiene una cuenca con una superficie próxima a 1300 km<sup>2</sup> y un caudal muy variable en función del régimen de las precipitaciones. El río Agrío

es un afluente del Guadiamar y está regulado mediante un embalse construido para el abastecimiento de la mina de Aznalcóllar.

En la parte norte de su cuenca afloran materiales metamórficos paleozoicos pertenecientes a la zona Surportuguesa, con predominio de pizarras y rocas subvolcánicas. Sobre éstos se depositan discordantemente: conglomerados y calcarenitas del Mioceno superior, margas azules de edad Mioceno superior-Plioceno inferior, limos arenosos de edad Plioceno Medio, arenas de edad Pliocuatnario, arcillas de marismas de edad Holoceno y, finalmente, los depósitos aluviales del río Guadiamar, constituidos por 4 niveles de terrazas (Salvany *et al.*, 2001).

Los materiales acuíferos en el área son: 1) los conglomerados y calcarenitas del Mioceno Superior que forman el acuífero denominado Niebla-Posadas y están confinados hacia el sur por los depósitos de margas azules; 2) las arenas del Pliocuatnario que constituyen el acuífero Almonte-Marismas al oeste del río Guadiamar y el acuífero Aljarafe al este y 3) el acuífero aluvial del río Guadiamar (Manzano *et al.*, 1999).



**Fig. 1.-** Mapa de localización Situación de los puntos de muestreo y concentración de Zn (en mg/L) en el acuífero aluvial de los ríos Agrio y Guadimar.

*Fig. 1.- Location map. Localization of sampling points and Zn concentration (in mg/L) in the alluvial aquifer of the Agrio and Guadimar rivers.*

## Metodología

Los datos expuestos en este trabajo corresponden a un muestreo realizado, a final del estiaje de 2009, en 23 piezómetros y pozos del acuífero aluvial del río Guadimar y, sobre todo, del acuífero aluvial del río Agrio en el entorno de las minas de Aznalcóllar.

Se determinaron in situ: conductividad eléctrica, pH, temperatura y potencial redox. La medida del potencial redox en campo se corrigió en función de la temperatura para obtener el Eh. Las muestras se almacenaron en botes de polietileno de alta densidad, previamente descontaminados con ácido nítrico al 10% y posteriormente enjuagados con agua milli-Q (18.2 MΩ) para los destinados al análisis de cationes, y solamente con agua milli-Q para los aniones. Las muestras fueron filtradas in

situ con filtros de teflón de 0,45 μm de tamaño de poro, y las destinadas al análisis de cationes, aciduladas al 2% con ácido nítrico de calidad suprapur. Desde el momento de la recogida y hasta su análisis fueron mantenidas en la oscuridad y conservadas a temperatura inferior a 4°C.

Los análisis se realizaron en los Servicios Centrales de I + D de la Universidad de Huelva. La alcalinidad se determinó mediante valoración con HCl estandarizado dentro de las 24 horas siguientes a la recogida de la muestra. Los elementos Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si y Zn se analizaron mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES marca Jobin Yvon modelo Ultima 2). La concentración de sulfatos se ha calculado a partir del contenido en S (en las condiciones de

potencial redox existentes todo el S está en forma de SO<sub>4</sub>).

## Resultados

En la tabla I se expone un resumen de los resultados obtenidos. Destacan los bajos valores de pH (mínimo de 2,91 y media de 5,34), altos valores de conductividad eléctrica (media de 1544 y máximo de 3460 μS/cm) y elevadas concentraciones de metales tóxicos (máximos de 98 mg/L de Al, 40 mg/L de Mn, 20 mg/L de Zn y 15 mg/L de Fe, entre otros).

Los menores valores de pH y los máximos de metales tóxicos se producen en el aluvial del río Agrio, próximo a la zona minera (Fig. 2). No obstante, se observan elevadas concentraciones de contaminantes en otros puntos más alejados situados en el aluvial del Guadimar. Así destaca un pozo con un valor de pH de

	Media	Mínimo	Máximo	Desv.Est	Coef.Var
Temp. (°C)	22,9	19,3	26,2	2,1	9%
C.E. (μS/cm)	1544	500	3460	673	44%
pH	5,34	2,91	7,65	1,40	26%
Eh (mV)	473	218	750	120	25%
SO <sub>4</sub> (mg/L)	853	129	2649	577	68%
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	156	0	265	85	54%
Ca (mg/L)	235	65	527	112	48%
Mg (mg/L)	76	26	229	52	69%
Na (mg/L)	41	14	99	17	42%
K (mg/L)	5,6	2,7	12,0	2,2	39%
Si (mg/L)	13	2	43	10	71%
Al (mg/L)	10,2	<0,01	98,0	23,5	230%
Cu (mg/L)	0,30	<0,01	1,05	0,35	120%
Fe (mg/L)	3,09	<0,20	15,0	4,94	160%
Mn (mg/L)	3,67	0,01	40,0	8,42	230%
Zn (mg/L)	4,27	0,03	20,0	6,24	146%
As (μg/L)	15	<4	35	12	77%
Ba (μg/L)	21	8	83	17	80%
Be (μg/L)	2,3	<0,5	6,0	1,6	71%
Cd (μg/L)	19	<1	49	17	88%
Co (μg/L)	68	<3	318	86	126%
Cr (μg/L)	20	<10	45	8	41%
Li (μg/L)	112	<10	332	84	75%
Ni (μg/L)	68	<10	291	75	109%
Pb (μg/L)	62	<25	76	13	22%
Sr (μg/L)	725	181	1966	427	59%

**Tabla I.-** Resultados del muestreo en el acuífero aluvial de los ríos Agrio y Guadimar.

*Table I.- Results of the sampling in the alluvial aquifer of the Agrio and Guadimar rivers.*

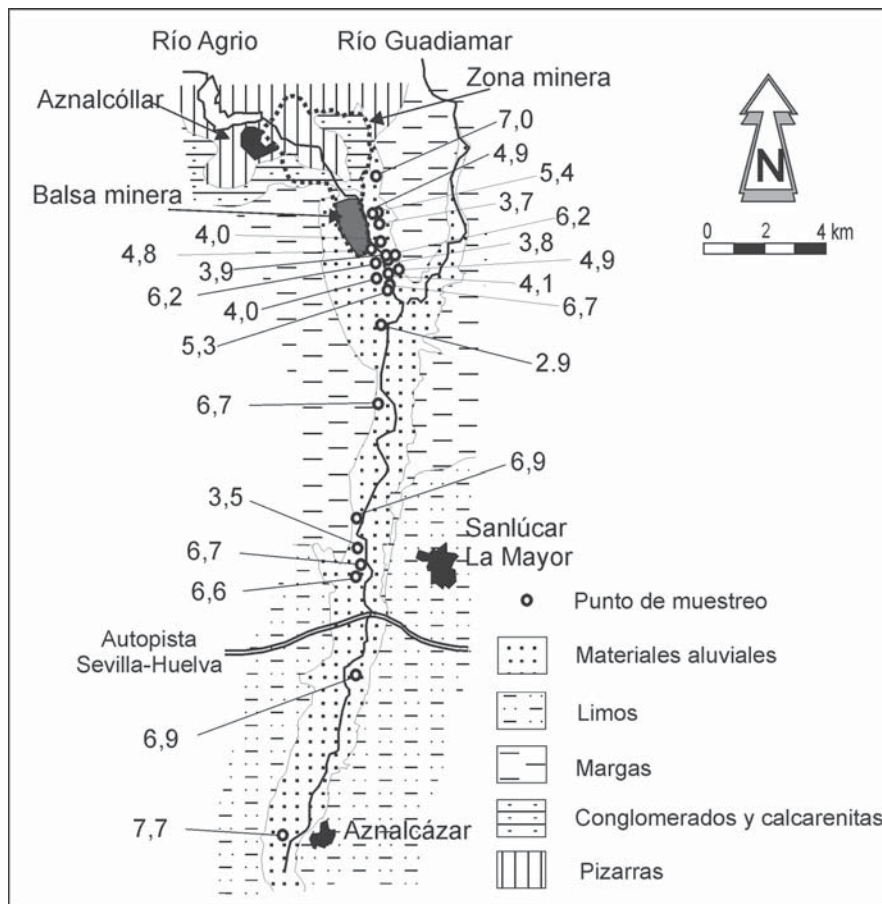


Fig. 2.- Valores de pH en los puntos de muestreo del acuífero aluvial de los ríos Agrio y Guadimar.

Fig. 2.- pH values in the sampling points in the alluvial aquifer of the Agrio and Guadimar rivers.

3,54, 21,0 mg/L de Al y 6,2 mg/L de Zn a 12 km de la balsa minera (Fig. 2).

Existe una buena correlación entre el contenido en metales tóxicos (Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, etc.) y el pH; en condiciones ácidas se incrementa exponencialmente la concentración de estos elementos (Fig. 3). Se puede observar la misma tendencia en la relación entre pH y sulfatos (Fig. 3), aunque el valor del coeficiente de correlación es mucho menor (la correlación es estadísticamente significativa con  $p < 0.05$ ).

**Discusión y Conclusiones**

Los bajos valores de pH y elevadas concentraciones de sulfatos y metales tóxicos están ligados a la oxidación de sulfuros por la actividad de las minas de Aznalcóllar. Este problema ya se detectó en los trabajos inmediatamente posteriores al vertido de 1998 (e.g. Manzano *et al.*, 1999; Alcolea *et al.*, 2001). Los niveles actuales de contaminantes han disminuido; así en Alcolea *et al.* (2001) y Bolzicco *et al.* (2004) se llegan a detectar

concentraciones de Zn de hasta varios centenares de mg/L, mientras que el máximo encontrado en este trabajo es de 20 mg/L (Tabla I).

La zona más contaminada sigue siendo el acuífero aluvial del río Agrio, próximo a las instalaciones mineras, no obstante existen pozos contaminados aislados en zonas del aluvial del río Guadimar. En estos casos se trata de pozos abiertos que fueron cubiertos por la avenida provocada por el vertido de 1998. La contaminación puede estar localizada únicamente en los pozos debido a una deficiente limpieza y la existencia de lodos piríticos en su interior o puede representar una contaminación más amplia del acuífero en el entorno de esos puntos.

Por otro lado, los pozos más contaminados con valores de pH muy ácidos presentan elevados contenidos de sulfatos (Fig. 3). No obstante, existen algunos pozos con elevadas concentraciones de sulfatos y valores de pH cercanos a la neutralidad. Probablemente esto es debido a la existencia de zonas del acuífero con un mayor contenido en carbonatos o, en algún caso, a la disolución de la calcita de la barrera reactiva permeable construida en el tramo final del aluvial del río Agrio (Bolzicco *et al.*, 2004).

El factor fundamental que controla la concentración de metales tóxicos disueltos en el agua (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, etc.) es el pH, como se comprueba por los buenos coeficientes de correla-

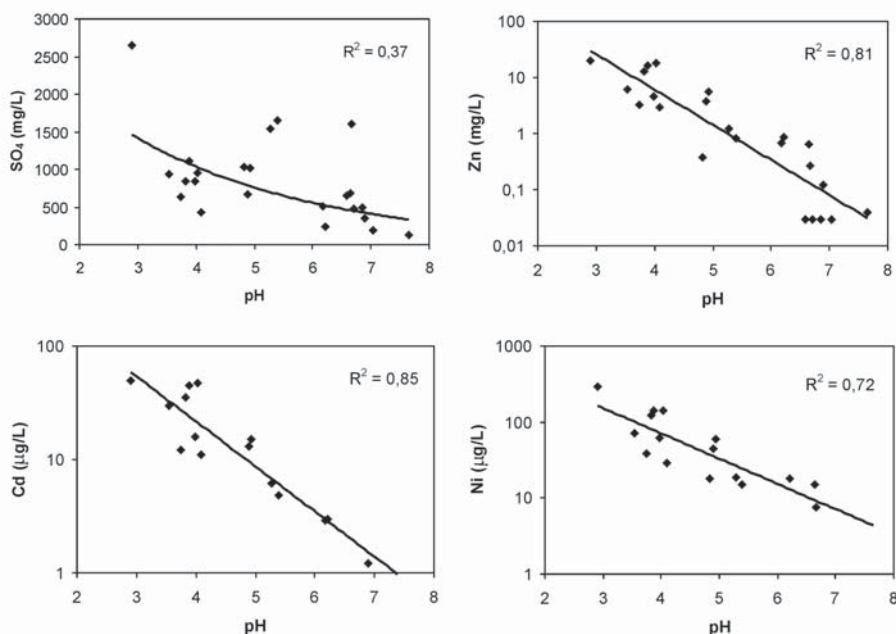


Fig. 3.- Relaciones entre el pH y la concentración de algunos elementos.

Fig. 3.- Relationships between pH versus concentrations of some elements.

ción entre el pH y estas variables. Si el pH asciende estos elementos rápidamente precipitan, coprecipitan o son adsorbidos sobre la superficie de los minerales (Olías *et al.*, 2005). Debido a este control, la concentración de metales tóxicos varía de una forma muy acusada; desde valores del orden del  $\mu\text{g/L}$  a, en algunos casos, decenas de  $\text{mg/L}$ . Ello queda reflejado por coeficientes de variación muy elevados (superiores al 100%) para este grupo de elementos (Tabla I).

La distribución de los contaminantes parece deberse a una contaminación histórica previa al vertido, aunque evidentemente agravada por éste. De hecho, en varias investigaciones (e.g. Cabrera *et al.* 1987; Olías *et al.*, 2006) se ha puesto de manifiesto que en los años 80 los niveles de contaminantes en el río Guadamar eran muy superiores a los valores existentes inmediatamente después del vertido.

Los resultados expuestos en este trabajo muestran una evolución positiva en cuanto a la contaminación del acuífero. Pese a esta mejora, se comprueba la existencia de una contaminación todavía importante. Debido a la lenta dinámica del agua subterránea los niveles de elementos tóxicos pueden continuar siendo elevados durante muchos años. Es necesario plantear medidas para la recuperación del acuífero, pues mientras exista contaminación las aguas subterráneas seguirán aportando acidez y elementos tóxicos al río Agrío y, a través de éste, al Guadamar.

### Agradecimientos

Agradecemos a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía las facilidades para la realización del muestreo. Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto 'Procesos de autodepuración natural en los ríos Agrío y Guadamar y acuíferos subyacentes', financiado por la Consejería de Presidencia de la Junta de Andalucía. Los autores también agradecen los comentarios y sugerencias de dos revisores anónimos, que han contribuido a la mejora del manuscrito original.

### Referencias

- Arenas, J.M., Carrero, G., Galache, J., Mediavilla, C., Silgado, A. y Vázquez, E.M. (2001). *Boletín Geológico y Minero*, 112, 35-56.
- 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.
- Ayora, C., Guijarro, A., Doménech, C., Fernández, I., Gómez, P., Manzano, M., Mora, A., Moreno, L., Navarrete, P., Sánchez, M. y Serrano, J. (2001). *Boletín Geológico y Minero*, 112, 123-136.
- Bolzico, J., Carrera, J. y Ayora, C. (2004). *Revista Latinoamericana de Hidrogeología*, 4, 27-34.
- Cabrera, F., Soldevilla, M., Cordón, R. y Arambarri, P. (1987). *Chemosphere*, 16, 463-438.
- Manzano, M., Ayora, C., Doménech, C., Navarrete, P., Garralon, A. y Turrero, M.J. (1999). *Science of the Total Environment*, 242, 189-209.
- Olías, M., Cerón, J.C., Fernández, I., Moral, A. y Rodríguez-Ramírez, A. (2005). *Water, Air and Soil Pollution*, 166, 103-119.
- Olías, M., Cerón, J.C., Moral, F. y Ruiz, F. (2006). *Chemosphere*, 62, 213-225.
- Olías, M., Moral, F., García-Guerrero, A. y Cerón, J.C. (2008). En: *VII Simposio sobre el Agua en Andalucía*, 1167-1176.
- Prat, N., Toja, J., Solà, C., Burgos, M.D., Plans, M. y Rieradevall, M. (1999). *Science of the Total Environment*, 242, 231-248.
- Salvany, J.M., Mediavilla, C., Mantecón, R. y Manzano, M. (2001). *Boletín Geológico y Minero*, 112, 57-68.
- Solà, C., Burgos, M., Plazuelo, A., Toja, J., Plans, M. y Prat, N. (2004). *Science of the Total Environment*, 333, 109-126.
- Toja, J., Alcalá, E., Martín, G., Solà, C., Plans, M., Burgos, A., Plazuelo, A. y Prat, N. (2003). En: *Ciencia y Restauración del río Guadamar*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía, Sevilla, 78-92.