

## CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS AFECTADOS POR EL VERTIDO DE AZNALCÓLLAR Y SU EVOLUCIÓN EN EL TIEMPO (1998 – 2001)

J. AGUILAR, P. BOUZA, C. DORRONSORO, E. FERNÁNDEZ, J. FERNÁNDEZ, I. GARCÍA, F. MARTÍN, I. ORTIZ y M. SIMÓN

Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Campus Fuentenueva s/n, 18002, Granada, España.

**Abstract.** Soil pollution has been studied after the spill of the Aznalcollar's mine (As, Zn, Cd, Cu y Pb) between July 1998 and December 2001, both in total concentrations, as in soluble and bioavailable elements. The main remediation measures realized in that period were: Cleaning-up of the tailings and polluted soils, and application of amendment materials (liming). The results indicate that, after three years, between 50 – 70% of the acidic soils and 25 – 30% of the basic soils are still highly polluted in total arsenic. Only in the saline soils (sector 5) the pollution of this element affect to less than 10% of these areas. In relation to the soluble-in-water arsenic, the limit of 0,04 mg kg<sup>-1</sup> is exceeded in the 15 – 20% of all soils, with the exception of the saline soils. The EDTA-extractable arsenic (bioavailable) exceed the limit of 2 mg kg<sup>-1</sup> only in the acidic sectors (1 and 2).

**Key words:** Aznalcollar, soil pollution, heavy metals, solubility, bioavailability.

**Resumen.** Se ha estudiado la contaminación de los suelos afectados por el vertido minero de Aznalcóllar (As, Zn, Cd, Cu y Pb) entre Julio de 1998 y Diciembre de 2001, tanto en lo referente a contenidos totales, como a elementos solubles y biodisponibles. Las principales medidas de remediación llevadas a cabo en este periodo fueron: la retirada de lodos y suelos contaminados, y la aplicación de varios materiales encalantes. Los resultados muestran que, tras tres años, entre el 50 – 70% de los suelos ácidos y el 25 – 30% de los suelos básicos presentan aún una elevada contaminación en arsénico total. Solamente en los suelos salinos (sector 5) la contaminación en este elemento no llega a afectar a más del 10% de los mismos. Con respecto al arsénico soluble en agua, superaron el límite de 0,04 mg kg<sup>-1</sup> el 15 – 20% de todos los suelos, excepto los de carácter salino. En cuanto al arsénico extraíble con EDTA (biodisponible), sólo se superó el límite de 2 mg kg<sup>-1</sup> en los sectores ácidos (1 y 2).

**Palabras clave:** Aznalcóllar, contaminación de suelos, metales pesados, solubilidad, biodisponibilidad.

### INTRODUCCIÓN

El 25 de Abril de 1998 la rotura del dique de contención de la balsa de acumulación de estériles de la mina de pirita de Aznalcóllar (Sevilla), vertió a los ríos Agrio y Guadiamar

unos 36 x 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup> de aguas ácidas (fase líquida) y 9 x 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup> de lodos (fase sólida) con altas concentraciones de azufre, hierro y otros elementos contaminantes, afectando un área de unos 43 km<sup>2</sup>. Los principales contaminantes en los suelos fueron: Zn, Pb,

Cu, As y Cd. La mayor parte del Cu, Zn y Cd penetraron en el suelo a través de la fase líquida, mientras que los otros elementos lo hicieron fundamentalmente como parte de la fase sólida (Simón *et al.*, 1999). Como consecuencia del secado y aireación de los lodos, los sulfuros se oxidaron a sulfatos, el pH descendió bruscamente debido a la formación de ácido sulfúrico y los contaminantes se solubilizaron (Alastuey *et al.*, 1999; Simón *et al.*, 2001). Los sulfatos, Zn, Cd y Cu solubles en agua se incrementaron de forma intensa (se solubilizó el 45% del Cu total y el 65% del Zn y Cd) y rápida (los valores más altos se alcanzaron a los 25 días del vertido). Mientras que el incremento en As y Pb soluble fue menos intenso (menos del 2,5% del contenido total pasó a formas solubles) y menos rápido (los valores más altos se alcanzaron a los 40 días del vertido). Las lluvias posteriores infiltraron en el suelo las aguas ácidas y contaminadas procedentes del lodo, incrementando los contenidos medios en Zn y Cu en los primeros 10 cm entre 2 y 2,5 veces, en As y Pb entre 3 y 3,5 veces y en Cd 4,5 veces (Simón *et al.*, 2001).

La primera medida de remediación fue la retirada de lodos, durante la cual se eliminó también parte de los suelos contaminados (primavera-verano de 1998). En una segunda etapa (primavera-verano de 1999) se procedió a la limpieza de los sectores más contaminados, encalado generalizado de toda la cuenca afectada y mezcla del encalante (espuma de azucarera) mediante arado de los suelos. En una tercera etapa (primavera-verano de 2000) se volvieron a limpiar las zonas más contaminadas y se adicionaron materiales orgánicos y otros arcillosos de color rojo ricos en hierro, mezclándose todos ellos mediante arado de los primeros 20 cm de los suelos.

El objetivo de este estudio ha sido caracterizar la contaminación de los suelos afectados por el vertido (no sólo en lo referente al contenido total de los distintos contaminantes

sino también en cuanto a su solubilidad y biodisponibilidad) y controlar su evolución en el tiempo, a fin de conocer el estado de contaminación a los tres años del vertido y evaluar los resultados de las diferentes medidas de remediación.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se realizó a partir de un muestreo sistemático-aleatorio, en el que el área afectada se subdividió por medio de una rejilla centrada de 400 m de lado, a partir de la cual se seleccionaron un total de 100 puntos de muestreo georeferenciados (GPS) repartidos homogéneamente. En cada punto, se tomaron muestras compuestas, mezclando 250 g de suelo de cada una de las cuatro esquinas y el centro de un cuadrado de 10 m de lado, a las profundidades de 0 – 10 cm, 10 – 30 cm y 30 – 50 cm, obteniéndose por tanto, tres muestras compuestas por cada punto de muestreo. El primer muestreo se realizó en 1998, inmediatamente después de las labores de retirada de lodos; el segundo muestreo, realizado en 1999, se llevó a cabo tras la segunda fase de remediación; y el tercer muestreo, en 2001, después de la tercera fase.

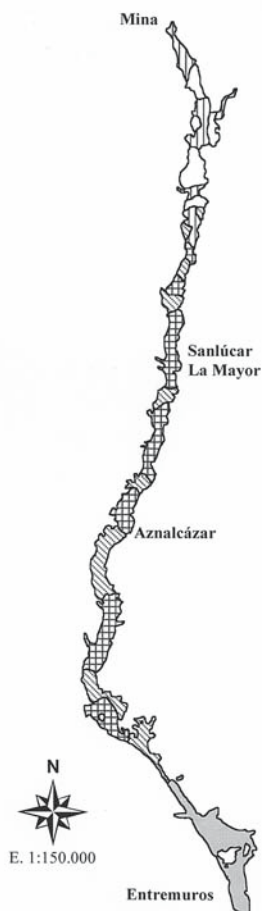
Todas las muestras fueron secadas al aire y tamizadas a 2 mm, calculando el porcentaje en gravas (> 2 mm) y tierra fina (< 2 mm). Los análisis de laboratorio se realizaron con la fracción tierra fina. La textura se realizó por el método de la pipeta (Loveland y Whalley, 1991). El pH se midió en una suspensión suelo:agua de 1:2,5. El contenido en carbonato cálcico equivalente según el método de Bascomb (1961). Carbono y azufre totales se analizaron por combustión seca a 1100°C con un equipo LECO-SC32. El carbono orgánico se determinó por la diferencia entre el carbono total y el inorgánico procedente del CaCO<sub>3</sub>. La capacidad de intercambio catiónico se determinó con acetato sódico 1N a pH 8,2. Los elementos contaminantes se anali-

zaron, previa molienda muy fina y digestión en ácidos fuertes, mediante ICP-MS con un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000A. Las formas solubles en agua de los elementos contaminantes se midieron directamente en el extracto de la pasta saturada, previa acidificación con  $\text{HNO}_3$  concentrado, y las bio-disponibles se extrajeron con EDTA 0,05M a pH 7 según Quevauviller *et al.*, (1998); los elementos de ambos extractos se analizaron también por ICP-MS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Propiedades de los suelos afectados

El análisis de conglomerados jerárquicos (Cluster) mediante el método de la distancia euclídea al cuadrado, en el que se utilizaron todas las propiedades de los suelos, dio como resultado la división de la cuenca en 5 sectores (Fig. 1). En cada uno de ellos las propiedades de los suelos eran relativamente homogéneas y significativamente diferentes de las de los



	1	2	3	4	5
pH	5.8	5.9	7.7	7.8	8.0
CaCO <sub>3</sub> (%)	< 2	< 1	≈ 10	5 - 10	> 10
Grava (%)	< 10	> 35	< 10	< 10	< 10
Textura	Franca	Franco arenosa	Franco arcillo limosa	Franca	Arcillo limosa
C.O. (%)	≈ 1	< 0.5	≈ 1	≈ 1	1 - 2
C.I.C. (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	15 - 20	< 10	15 - 20	10 - 15	> 20

FIGURA 1. Distribución espacial de los 5 sectores y valores medios de las principales propiedades de sus suelos. (C.O.: carbono orgánico, C.I.C.: capacidad de intercambio catiónico)

demás. En todos los casos, las diferencias de las propiedades de los suelos en profundidad no fueron significativas, indicando su escasa evolución. Los suelos de los sectores 1 y 2, localizados en la parte superior de la cuenca, son ácidos, con poco o ningún  $\text{CaCO}_3$  y se diferencian en la textura, franca en el sector 1 y franco-arenosa con mayor contenido en gravas en el sector 2. Los suelos de los sectores 3, 4 y 5 son neutros o ligeramente básicos y tienen un contenido en  $\text{CaCO}_3$  mayor al

5%, diferenciándose también en función de la textura: franco-arcillosa en los suelos del sector 3, franca en los del sector 4 y arcillo-limosa en los del sector 5.

El contenido en  $\text{CaCO}_3$  en los primeros 10 cm de los suelos se incrementó ligeramente en 1999 como consecuencia de la adición de espuma de azucarera, no obstante, el pH apenas experimentó variación en relación a 1998 (Fig. 2). La solución ácida que se fue formando como consecuencia de la

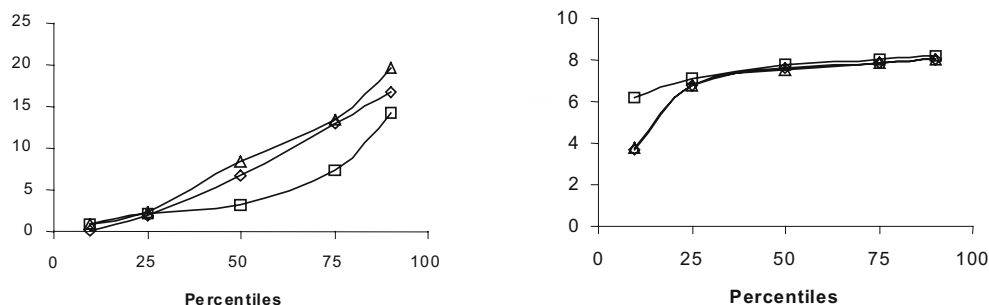


FIGURA 2. Percentiles del contenido en  $\text{CaCO}_3$  y pH de los 10 primeros cm de los suelos en los tres muestreos. (◇: 1998; △: 1999; □: 2001)

oxidación del lodo residual, fue neutralizada por el  $\text{CaCO}_3$  del suelo (tanto añadido en la enmienda como presente originalmente en cada suelo), lo que dio lugar a un claro descenso del contenido en  $\text{CaCO}_3$  en 2001. Este descenso en relación a 1998 y 1999 indica que las cantidades añadidas como enmienda fueron insuficientes para neutralizar la acidez generada, meteorizándose parte de los carbonatos originales. No obstante, el pH de los suelos experimentó un claro incremento en 2001, especialmente en los suelos más ácidos. Si excluimos a las enmiendas calizas (por insuficientes) como responsables del incremento del pH, éste debe haberse producido como consecuencia de la homogeneización de los primeros 20 cm de los suelos, dado que la contaminación y acidificación se

produjo fundamentalmente en los primeros 10 cm (Simón *et al.*, 2001).

### Contaminación de los suelos

Desde la retirada de los lodos hasta el final de nuestras experiencias, en general, el contenido total en los diferentes elementos contaminantes fue decreciendo progresivamente (Fig. 3). Si tenemos en cuenta que los distintos contaminantes se concentraron fundamentalmente en los primeros 10 cm, sin afectar de forma considerable al subsuelo y a las capas freáticas (Simón *et al.*, 1999, 2001, 2002; Dorronsoro *et al.*, 2002), la disminución de la contaminación habría que atribuirla tanto a las labores de limpieza de las zonas más contaminadas como al arado y homogeneización de los primeros 20 cm

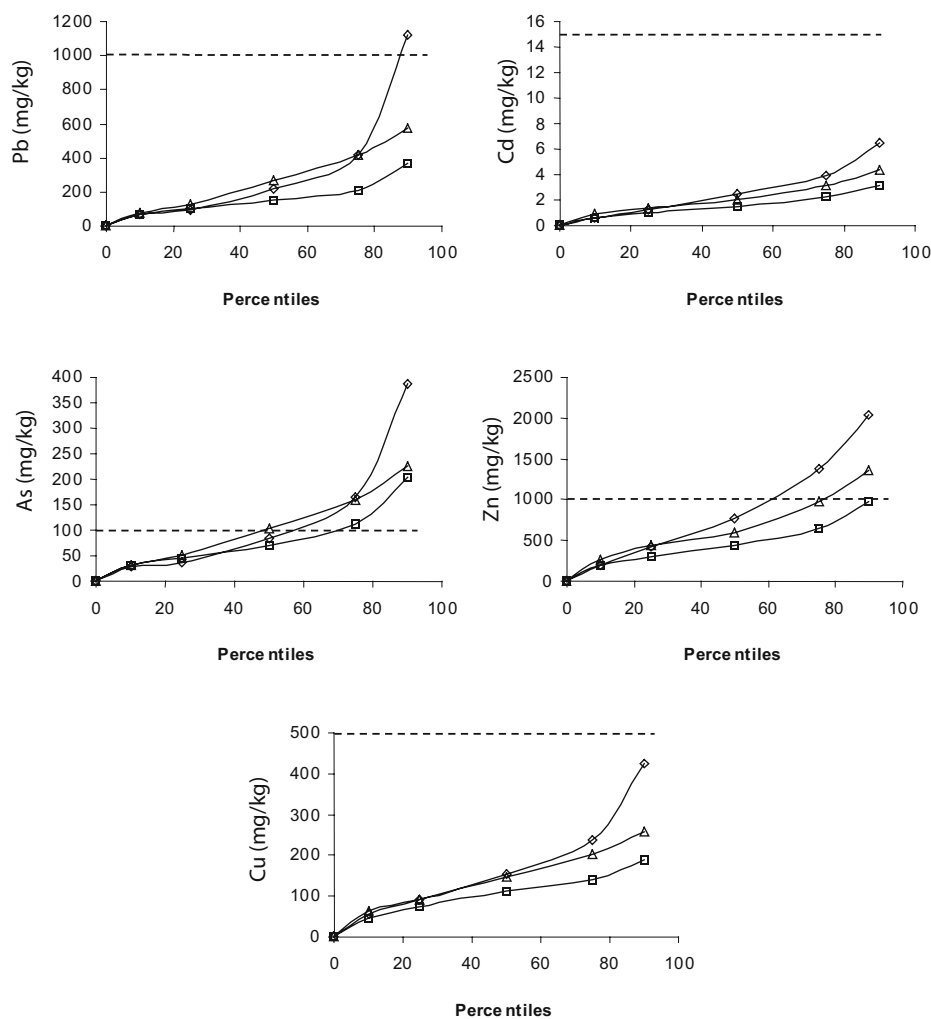


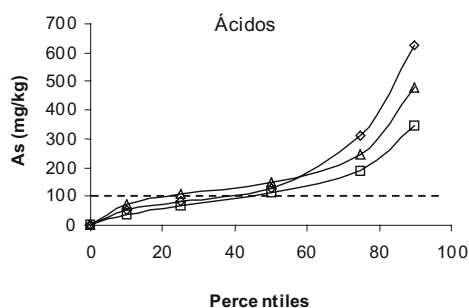
FIGURA 3. Percentiles del contenido total en Pb, Cd, As, Zn y Cu en los 10 primeros cm de todos los suelos en los tres muestreos. (◇: 1998; △: 1999; □: 2001; Línea discontinua = nivel de intervención en parques naturales y zonas forestales, Aguilar *et al.*, 1999)

de los suelos y, en menor medida, al efecto diluyente de los distintos productos añadidos al suelo (espuma de azucarera y materiales orgánicos y arcillosos).

Estas diferentes medidas de regeneración consiguieron que en 2001 el contenido total en Cu, Zn, Cd y Pb de los 10 primeros cm de

los suelos no supere los niveles de intervención para parques naturales y zonas forestales ( $500 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Cu,  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Pb y Zn y  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Cd; Aguilar *et al.*, 1999) en prácticamente la totalidad de los suelos muestreados. No obstante, estas medidas fueron menos efectivas en la disminución

del contenido en As que, si bien redujo su contenido en las áreas más contaminadas (especialmente entre 1998 y 1999), posteriormente se ha mantenido prácticamente constante y con valores altos (más del 55% de las muestras estudiadas por nosotros en 2001 superaron el nivel de intervención de 100 mg kg<sup>-1</sup>: Aguilar *et al.*, 1999) (Fig. 3).



Por tanto, se puede considerar que, a los tres años del vertido y después de las labores de limpieza realizadas, los suelos aún presentan una elevada contaminación en As. No obstante, esta contaminación no se distribuye por igual en los diferentes sectores (Fig. 4).

Así, en los sectores 1 y 2 (ácidos y des-carbonatados) es donde la contaminación en

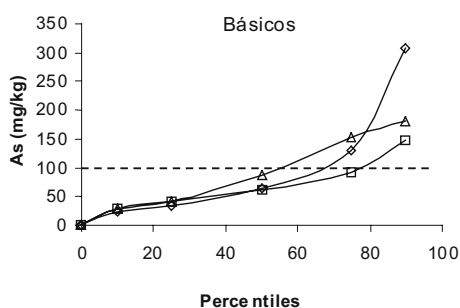


FIGURA 4. Percentiles del contenido total en As en los 10 primeros cm de todos los suelos de los sectores ácidos (1 y 2) y básicos (3, 4 y 5) en los tres muestreos. (◇: 1998; △: 1999; □: 2001; Línea discontinua = nivel de intervención en parques naturales y zonas forestales, Aguilar *et al.*, 1999)

As sigue siendo más importante, superando los 100 mg kg<sup>-1</sup> casi el 70% de los suelos del sector 1 y el 45% de los suelos del sector 2. Por el contrario, en los sectores básicos y con carbonatos, la contaminación es claramente inferior, superándose el nivel crítico de 100 mg kg<sup>-1</sup> en el 20% de los suelos estudiados en los sectores 3 y 4 y en sólo el 10% de los suelos del sector 5.

#### Concentración en elementos solubles y biodisponibles

En este tipo de contaminación no interesa tanto conocer la cantidad total de elementos contaminantes como las formas en las que éstos se presentan, especialmente las formas solubles y biodisponibles que son las que podrán moverse tanto en el suelo como en el paisaje y ser absorbidas por los organismos (animales y vegetales) que colonizan el ecosistema. Los niveles máximos permitidos

en suelos (mg kg<sup>-1</sup>) para las formas solubles en agua y para los elementos considerados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Límites máximos permitidos (mg kg<sup>-1</sup>) para las formas solubles en agua de los elementos considerados.

Elemento	Límites permitidos (mg kg <sup>-1</sup> )	Autor
Cd	0,03	Ewers, 1991
Zn	0,5	Ewers, 1991
Cu	0,7	Ewers, 1991
Pb	1,0	Ewers, 1991
As	0,04	Bohn <i>et al.</i> , 1985

Con respecto al As, principal contaminante como se ha puesto de manifiesto anteriormente, su solubilidad disminuyó rápidamente entre 1998 y 1999 (Fig. 5), indicando un paso rápido de este elemento a formas precipitadas; no obstante, esta precipitación

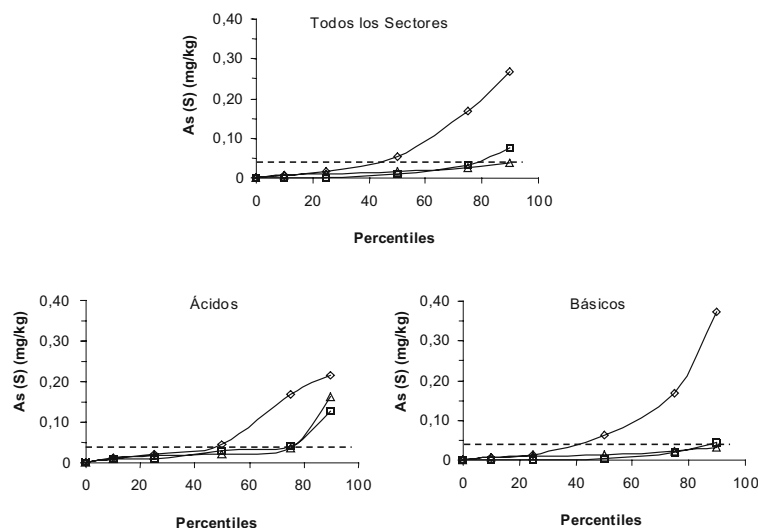


FIGURA 5. Percentiles del contenido en arsénico soluble en agua [As(S)] en los 10 primeros cm de todos los suelos, en los sectores ácidos (1 y 2) y básicos (3, 4 y 5) en los tres muestreos. (◇: 1998; △: 1999; □: 2001; Línea discontinua = nivel máximo permitido, Bohn *et al.*, 1985)

no parece progresar en el tiempo, de manera que el contenido en As soluble no varía significativamente entre 1999 y 2001, e incluso se incrementa en los sectores más contaminados (Fig. 5). En 2001, el 19% de los suelos ácidos (sectores 1 y 2) superan el valor crítico de  $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (Bohn *et al.*, 1985), disminuyendo este valor hasta el 10% en el caso de los sectores básicos, siendo el sector 5 el único donde el As(S) no supera dicho valor crítico en ninguna de las muestras analizadas. Por tanto, la solubilidad del As no parece estar relacionada con el pH del suelo, sino más bien con la precipitación y cristalización de los óxidos de hierro que son los principales encargados de adsorber el As presente en dichas soluciones (Dorransoro *et al.*, 2002;

Simón *et al.*, 2002). Por otro lado, la adición de enmiendas de hierro para la precipitación de este elemento, debería estudiarse más detenidamente, ya que la estabilidad de los compuestos formados en estas condiciones parece verse alterada en el tiempo.

Con respecto a los otros elementos contaminantes, si bien ninguno de ellos superaba la concentración total crítica en 2001, no ocurre lo mismo con la concentración soluble, especialmente en el caso del Cu, Zn y Cd; aunque los dos elementos que seguían presentando mayores problemas de solubilidad en 2001 fueron el As, por su ligero pero preocupante incremento con respecto al año anterior, y el Zn que afectaba seriamente a casi el 30% de la superficie ocupada por los suelos ácidos (Tabla 2).

TABLA 2. Superficie afectada (%) por encima de los límites máximos permitidos (Tabla 1), en los suelos ácidos (sectores 1 y 2) y básicos (sectores 3, 4 y 5) en los tres muestreos considerados.

Elemento	Ácidos			Básicos		
	1998	1999	2001	1998	1999	2001
Cd	62	48	13	26	1	3
Zn	96	81	28	70	13	7
Cu	48	48	13	12	3	1
Pb	0	0	0	13	0	0
As	58	15	19	53	6	10

En el caso de los 2 elementos más problemáticos (As y Zn), se analizaron las formas supuestamente biodisponibles (extraídas con EDTA), para obtener más datos a cerca de su movilidad. El arsénico extraído con EDTA [As(EDTA)], al igual que en el caso del arsénico soluble, decrece considerablemente en 1999 en relación a 1998, indicando un paso rápido del As a formas no biodisponibles. No obstante, en los suelos ácidos de los sectores 1 y 2, la disminución de la biodisponibilidad parece detenerse en el tiempo, no variando significativamente entre los muestreos de 1999 y 2001; mientras que, por el contrario, en los suelos de los sectores básicos y carbonatados siguió decreciendo en el tiempo. Este comportamiento hace que en el año 2001, el 40% de los suelos del sector 2 y el 30% de los suelos del sector 1 superen el valor crítico de 2 mg kg<sup>-1</sup> de As extraído con EDTA; mientras que en ninguno de los suelos básicos y carbonatados (sectores 3, 4 y 5) se superó dicho valor crítico.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con nuestros resultados, tres años después del vertido, entre el 50 y el 70% de los suelos ácidos y sin carbonatos del norte de la cuenca y entre el 25 y el 30% de los suelos básicos y carbonatados del centro-sur de la zona afectada, aún presentan una elevada concentración de As total; únicamente en los suelos del sector 5, localizado al final del vertido, la contaminación grave en As no superó el 10% de los suelos analizados. Si bien la solubilidad y biodisponibilidad del As disminuyó en el tiempo, en el año 2001 se aprecia un ligero incremento con respecto al año anterior. Entre el 15 y 20% de los suelos de todos los sectores, excepto el 5, superaron el nivel de 0,04 mg kg<sup>-1</sup> de As soluble, y entre el 30 y el 40% de los suelos de los sectores 1 y 2 el nivel de 2 mg kg<sup>-1</sup> de As extraíble con EDTA. Los demás elementos, si bien no superaron los niveles críticos totales en 2001,

sí que superaron en determinadas zonas los niveles máximos permitidos en las formas solubles y biodisponibles, especialmente en los sectores ácidos del norte de la cuenca. En el caso del Zn biodisponible también superó los niveles críticos en el 50% de los suelos del sector 5.

La homogeneización de los primeros 20 cm de los suelos parece ser la práctica más recomendable para disminuir la contaminación. No obstante, si ésta no fuera acompañada del encalado y neutralización de los suelos ácidos, cabría esperar que los contaminantes permaneciesen parcialmente solubles y, con la alta evapotranspiración de la zona, ascendiesen de nuevo a la superficie del suelo, neutralizando así el efecto de la dilución.

## REFERENCIAS

- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Galán, E., Gómez, L. (1999): Criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía. Public. Universidad de Sevilla. 252 p.
- Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F., Querol, X. (1999): Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after de Aznacóllar spill, south-west Spain. *Sci. Total Environ.* 242 (1-3), 41-55.
- Bascomb, C.L. (1961): A calcimeter for routine use on soil samples. *Chem. Ind.* 45, 1826-1827.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. (1985): Soil Chemistry. Wiley Interscience. Wiley & Sons, New York. 320 p.
- Dorronsoro, C., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Simón, M., Fernández, E., Fernández, J., Aguilar, J. (2002): Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *J. Environ. Qual.* 31, 829-835.
- Ewers, W. (1991): Standards, guidelines and legislative regulatory concerning metals and their compounds. En E. Merian (Ed.), *Metals and their compounds in the envi-*



- ronment. VCH Publishers. Weinheim, Alemania, 707-711.
- Loveland, P.J. y Whalley, W.R. (1991): Particle size analysis. En K. A. Smith y Ch.E. Mullis (Ed.), *Soil analysis: Physical methods*. Marcel Dekker, New York, 271-328.
- Quevauviller, Ph., Lachica, M., Barahona, E., Gómez, A., Rauret, G., Ure, A., Muntau, H. (1998): Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000). *Presenius J. Anal. Chem.* 360, 505-511.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J. (1999): Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *Sci. Total Environ.* 242 (1-3), 105-115.
- Simón, M., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Fernández, J., Fernández, E., Dorronsoro, C., Aguilar, J. (2001): Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *Sci. Total Environ.* 279 (1-3), 63-74.
- Simón, M., Dorronsoro, C., Ortiz, I., Martín, F., Aguilar, J. (2002): Pollution of carbonate soils in a Mediterranean climate due to a mailing spill. *European J. Soil Sci.* 53, 321-330.