

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y VARIABILIDAD ESPACIAL DE UN SUELO AFECTADO POR EL VERTIDO MINERO DE AZNALCÓLLAR

P. Burgos, E. Madejón, A. Pérez de Mora, I. Girón y F. Cabrera.

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Apartado 1052. Sevilla. 41080.
fcabrera@irnase.csic.es

RESUMEN. Se han analizado las propiedades físico-químicas de un suelo franco, situado en la cuenca del Guadiamar (parcela experimental “el Vicario”), afectado por el vertido tóxico de la mina de Aznalcóllar. Para el estudio del suelo, se estableció una malla de 50 x 20 m en la que se seleccionaron 48 puntos. En estos puntos se tomaron muestras a las profundidades de 0-15, 15-30, 30-60 cm determinándose la granulometría, el pH, el contenido de materia orgánica, el N-Kjeldhal y las concentraciones totales de As, Cd, Cu, Mn, Fe, Pb, S y Zn del suelo. Se llevaron a cabo análisis estadísticos y geoestadísticos de los resultados. En general se observó una alta variabilidad espacial en cuanto a la contaminación de la parcela. Se encontró una correlación significativa ($p < 0,01$) entre el contenido de azufre total y las concentraciones totales de As, Cd, Cu y Pb. El análisis geoestadístico de los parámetros estudiados mostró que la variabilidad espacial está relacionada fundamentalmente con la presencia o no de lodo remanente en el suelo.

ABSTRACT. Soil physico-chemical properties were analysed in a loam soil located in the Guadiamar valley (Experimental plot “el Vicario”), affected by the toxic spill of the mine of Aznalcóllar. Soil samples were collected at different depth (from 0-15cm, 15-30cm, 30-60cm) on a 50 by 20m grid (48 samples at each depth). Samples were analysed for granulometry, pH, organic matter content, Kjeldhal-N and total contents of As, Cd, Cu, Mn, Fe, Pb, S and Zn. Statistical and geostatistical analysis were applied to the data for each soil variable. In general a high spatial variability with respect to soil contamination was observed in the plot. A significant correlation ($p < 0.01$) was found between the total content of sulphur and total contents of As, Cd, Cu and Pb. Geostatistical analysis showed that the spatial variability is related to the presence of remained sludge in the soil.

lodos piríticos y 4 hm³ de aguas ácidas, provocando la contaminación con metales pesados y elementos traza de más de 4.000 ha de suelo de ambas márgenes de los ríos Agrio y Guadiamar (Grimalt et al., 1999). Tras el accidente, se emprendieron una serie de actuaciones cuyo objetivo final era la retirada de los lodos piríticos depositados sobre el terreno, y posterior recuperación de los suelos.

La primera medida adoptada tras el vertido, fue la retirada de los lodos de la superficie de los suelos y la remoción de una capa de suelo contaminado de hasta 20 cm. A pesar de estas labores de limpieza, en la capa superficial de los suelos siguen permaneciendo cantidades variables de lodo que pueden oscilar entre el 0,5 y el 3% en peso (Cabrera, 2000; Moreno et al, 2001). La presencia de estas cantidades de lodos, tiene gran importancia porque contribuye a aumentar las concentraciones totales de metales pesados y de otros elementos traza componentes de los sulfuros, así como al aumento de la movilidad y la disponibilidad, con el consiguiente peligro de lixiviación y de absorción por las plantas.

Las obras de retirada de lodos han supuesto una afección a los suelos complementaria a la propia contaminación generada por el residuo minero, puesto que la retirada por medios mecánicos ha inducido la extracción también de parte del perfil edáfico, pérdida de la fertilidad y modificación de la estructura de los suelos.

El conocimiento de la variabilidad de las propiedades de los suelos es esencial para hacer una interpretación y una predicción correcta del funcionamiento de estas (Acuña et al., 2001). Los métodos geoestadísticos han sido la herramienta más utilizada por los científicos del suelo en las dos últimas décadas, ya que permite estudiar la variabilidad y la estructura de variación de las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los suelos (Tsegaye y Hill, 1998; Lark, 2002; B. Sun et al, 2003).

Los objetivos de este trabajo son i) determinar las propiedades físico-químicas correspondientes a la superficie de la parcela ii) evaluar la correlación entre los distintos parámetros iii) estudiar la variabilidad espacial de los elementos contaminantes más característicos del vertido.

1. Introducción

La rotura de una balsa en la mina de Aznalcóllar (Sevilla, España) en abril de 1998, provocó el vertido de 2 hm³ de

2. Material y métodos

Este trabajo se ha realizado en una parcela experimental situada en la cuenca del Guadiamar “El Vicario” (N 37° 26' 21"; O 6° 12' 59"), afectada por el vertido de Aznalcóllar. La concentración media de algunos de los metales pesados componentes del lodo se muestran en la Tabla 1. La única labor de recuperación que se llevó a cabo en dicha parcela fue la retirada de la capa de lodo y una capa de suelo de 10-20 cm.

Tabla 1. Concentración media y rango (mg kg⁻¹) de algunos metales pesados en las muestras de lodo. (Cabrera et al., 1999).

Elemento	Valor medio	Intervalo
As	2878	1028 - 4022
Cd	25,1	15,1 - 36,4
Cu	1552	715 - 2035
Mn	647	393 - 954
Ni	15,9	10,1 - 23,2
Pb	7888	3664 - 9692
Zn	7096	4424 - 10950

Para determinar la variabilidad espacial de la textura y de las propiedades químicas del suelo, se estableció una malla de 50 x 20 m que cubre 0,10 ha, con 48 puntos en los cuales se tomaron muestras a las profundidades de 0-15, 15-30, 30-60 cm. En este trabajo sólo se presentan los datos correspondientes a la capa más superficial (0-15 cm).

En las muestras de suelo se determinó la granulometría por el método descrito por Gee y Bauder (1986), el pH en extracto suelo/KCl 1:2,5 mediante electrodo de vidrio, el contenido de carbono orgánico por el método de oxidación con dicromato potásico (Walkley y Black, 1934), el S-sulfato mediante extracción con agua caliente y las concentraciones totales de elementos trazas, mediante ICP-OES (espectrometría óptica-plasma acoplado inductivamente), previo tratamiento de las mismas con agua regia, HCl:HNO₃ (3:1). Las pruebas de normalidad de las variables, el análisis estadístico de los resultados y el estudio de la correlación entre parámetros se realizó con el programa SPSS 11.5 para Windows.

La variabilidad espacial de los diferentes parámetros se realizó por métodos geoestadísticos (semivariograma y kriging), utilizando el programa SURFER v.7.0.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del suelo

Las características texturales del suelo se presentan en la Tabla 2. De acuerdo con los datos obtenidos, la zona de estudio representa un suelo franco con baja variabilidad textural.

Tabla 2. Distribución de tamaño de partículas del suelo de la parcela.

Tamaño de partícula (%)	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típ.
>200 µm	28,5	55,7	39,8	5,4
200-20 µm	4,0	26,0	10,0	3,5
20-2 µm	17,9	36,7	29,1	3,5
<2 µm	13,9	28,2	21,1	2,7

Los resultados de algunos de los parámetros químicos analizados en las muestras tomadas en los puntos de la malla establecida en la zona de estudio, se muestran en la Tabla 3. En general se observó una gran variabilidad en la mayor parte de los parámetros medidos.

Después de las tareas de limpieza llevadas a cabo en esta zona, las concentraciones de As, Cd, Cu, Pb y Zn siguen siendo muy superiores a los valores de fondo de la zona (Cabrera et al., 1999). Se han encontrado valores puntuales muy elevados de algunos metales pesados, lo cual está relacionado con los restos de lodo que no fueron retirados en las labores de limpieza y que quedaron distribuidos aleatoriamente sobre la superficie de los suelos.

Tabla 3. Parámetros característicos medidos en la superficie del suelo (0-15 cm).

Parámetro	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típ.	Valor de fondo de la zona
pH	2,45	7,28	3,86	1,32	
Corg (%)	0,62	1,33	0,92	0,16	
As (mg kg ⁻¹)	49,6	355	178	86,7	18,9
Cd (mg kg ⁻¹)	1,18	5,45	2,93	0,77	0,33
Cu (mg kg ⁻¹)	86,8	199	123	27,4	30,9
Fe (mg kg ⁻¹)	32043	52443	40231	5373	
Mn (mg kg ⁻¹)	319	2240	1098	457	678
Ni (mg kg ⁻¹)	16,5	32,1	26,4	3,7	26,9
Pb (mg kg ⁻¹)	114	792	339	156	38,2
S (mg kg ⁻¹)	529	25663	8693	5739	
Zn (mg kg ⁻¹)	129	782	367	131	109

3.2. Correlaciones entre los parámetros

La Tabla 4 muestra los coeficientes de correlación lineal encontrados entre pH, carbono orgánico (Corg), azufre, S-sulfato, arcilla y los metales más característicos medidos en el suelo.

Se han observado correlaciones positivas altamente significativas ($p < 0,01$), entre el contenido de azufre total y S-sulfato y las concentraciones totales de As, Cd, Cu, Fe y Pb, lo cual pone de manifiesto que los puntos en los que el lodo quedó en el suelo presentan contaminación por metales y elementos traza componentes de los sulfuros del vertido minero. En el caso de Mn y Ni, las correlaciones no son significativas e incluso son negativas, debido principalmente a que el lodo vertido presenta concentraciones bajas de estos dos elementos (Tabla 1).

También se observan correlaciones negativas significativas entre los principales componentes del lodo y pH, ya que las zonas contaminadas son las que presentaron un pH más ácido. Hay que tener en cuenta que en el proceso de oxidación de los sulfuros además de los sulfatos, se liberan protones que causan una acidificación del suelo. En las zonas en las que quedaron manchas de lodo este proceso se acentúa, siendo zonas con pH más bajo y con contenidos más altos de metales pesados.

En la Tabla 5 se observan correlaciones positivas y significativas entre los metales más abundantes en el lodo (As, Cd, Cu, Pb). Obviamente estas altas correlaciones nos vuelven a indicar que existen zonas en la parcela con una alta contaminación por metales pesados y As procedente del lodo que no fue retirado de la superficie del suelo.

Tabla 4. Coeficientes de correlación entre los metales y los principales parámetros determinados en el suelo.

	pH	Corg	S	S-SO ₄ ²⁻	Arcilla
As	-0,555**	-0,303*	0,932**	0,570**	0,482**
Cd	-0,120	0,161	0,653**	0,395**	-0,022
Cu	-0,103	0,181	0,658**	0,422**	0,064
Fe	-0,511**	-0,290*	0,878**	0,482**	0,492**
Mn	0,713**	0,615**	-0,560**	-0,404**	-0,446**
Ni	0,566**	0,461**	-0,475**	-0,284	-0,392**
Pb	-0,521**	-0,311*	0,829**	0,520**	0,505**
Zn	0,288*	0,548**	0,255	0,240	-0,156

**la correlación es significativa p<0,01

* la correlación es significativa p<0,05

Tabla 5. Coeficientes de correlación entre los metales

	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
As	0,517**	0,573**	0,952**	-0,708**	-0,657**	0,922**	0,039
Cd		0,699**	0,489**	0,019	0,126	0,386**	0,720**
Cu			0,619**	-0,007	0,019	0,514**	-0,103
Fe				-0,618**	-0,547**	0,898**	0,039
Mn					0,874**	-0,671**	0,548**
Ni						-0,701**	0,607**
Pb							-0,062

**la correlación es significativa p<0,01

3.3. Distribución espacial de algunos parámetros medidos en el suelo.

Todas las variables estudiadas tuvieron una distribución cercana a la curva normal, a excepción de As, Cu y Zn, para los cuales se tomaron logaritmos, lográndose una mejor aproximación a la distribución normal. Con los datos obtenidos para cada parámetro se ha calculado el semivariograma experimental. El ajuste del modelo teórico al semivariograma muestral se realizó con el método de mínimos cuadrados (Samper y Carrera, 1996). En general, los semivariogramas experimentales mostraron una estructura espacial no demasiado clara, aunque en la mayoría de los casos los semivariogramas se ajustaron a modelos esféricos con efecto pepita (nugget effect), excepto las variables As, S y pH que se ajustaron mejor a modelos lineales. En figuras 1 y 2 se observa un ejemplo de cada semivariograma muestral.

En las variables relacionadas con la contaminación se observó cierta independencia entre el semivariograma, el valor de la semivarianza y la distancia, lo que es indicativo de que esta contaminación se distribuye de manera aleatoria.

Con la información derivada de los semivariogramas, se estimaron valores en los lugares no muestreados utilizando el proceso de interpolación conocido como “kriging puntual”, generándose los mapas de contorno (Fig. 3 y 4) que nos permiten caracterizar espacialmente la variabilidad presente en el área de estudio y pueden utilizarse para representar las propiedades de los suelos (Goodchild et al., 1993).

Las distribuciones espaciales de las concentraciones totales de As, Cd, Cu, Pb y S son muy similares (Figs. 3 y 4), lo cual nos permite identificar las zonas de la parcela que presentan restos de lodo. Estos mismos metales son los que presentaron correlaciones positivas y significativas con el contenido de azufre (Tabla 4).

Asimismo, se observa una gran variabilidad en los

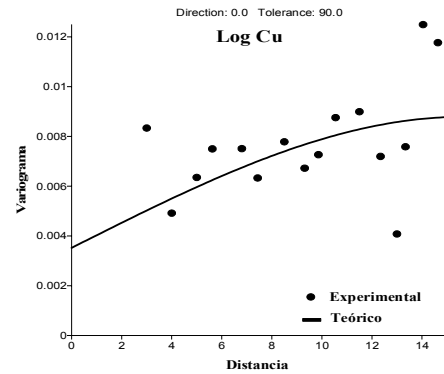


Fig.1. Semivariograma experimental y modelo ajustado de log Cu. Modelo esférico: pepita (C_0) = 0,00352; rango (C) = 0,00526; alcance

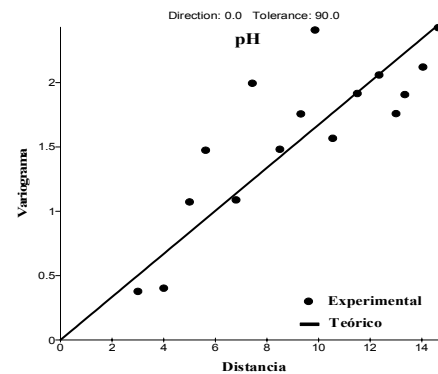


Fig. 2. Semivariograma experimental y modelo ajustado de pH. Modelo lineal: pepita (C_0)=0; pendiente = 0,1607.

valores de pH en la parcela (Fig. 4), encontrándose zonas con pH comprendidos entre 2-4 que coinciden con contenidos altos de S, As, Cd, Cu y Pb, y por tanto, con los puntos en los que se encuentra lodo depositado sobre la superficie del suelo. Del mismo modo, los valores más altos de pH correspondieron a la zona con concentraciones más bajas de los elementos traza característicos del lodo, lo cual confirma las correlaciones negativas encontradas entre estos elementos y el pH (Tabla 4). Vanderlinden et al. (2001), en estudios realizados en la cuenca del Guadiamar, encontraron una alta variabilidad espacial del lodo pirítico que coincidió con los valores más bajos de pH y con las concentraciones más elevadas de Fe y Zn disponibles.

Existen, sin embargo, otros parámetros que no están directamente relacionados con el lodo y que presentan una distribución espacial muy distinta a la de los parámetros citados. Un ejemplo lo tenemos en la distribución espacial del Ni (Fig.4), en la que se observan diferencias con respecto a los otros elementos estudiados, ya que al igual que el Mn (datos no mostrados), no estaba presente en grandes cantidades en el lodo.

Las mismas consideraciones pueden hacerse con otros parámetros que han presentado una menor variabilidad, como el contenido de carbono orgánico (Fig.4) y la textura (datos no mostrados). Evidentemente, ninguno de estos parámetros se puede relacionar con los lodos que quedaron en el suelo después de la limpieza y tienen una distribución distinta en la parcela de estudio.

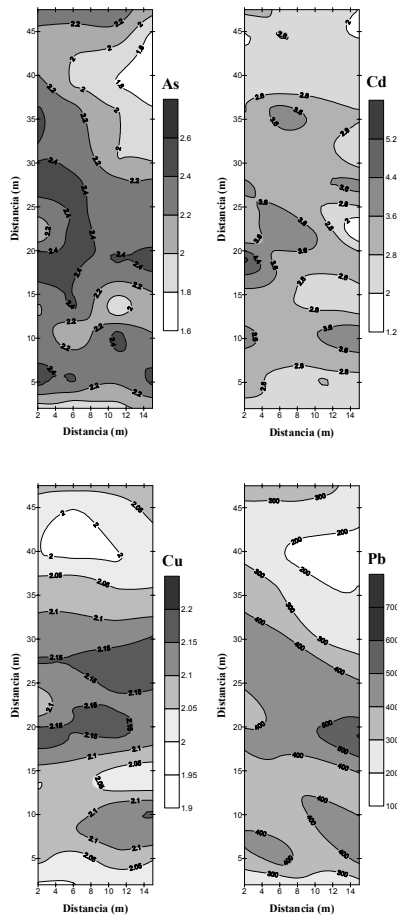


Fig.3. Distribución espacial de las concentraciones totales (ppm) de logAs, Cd, logCu y Pb.

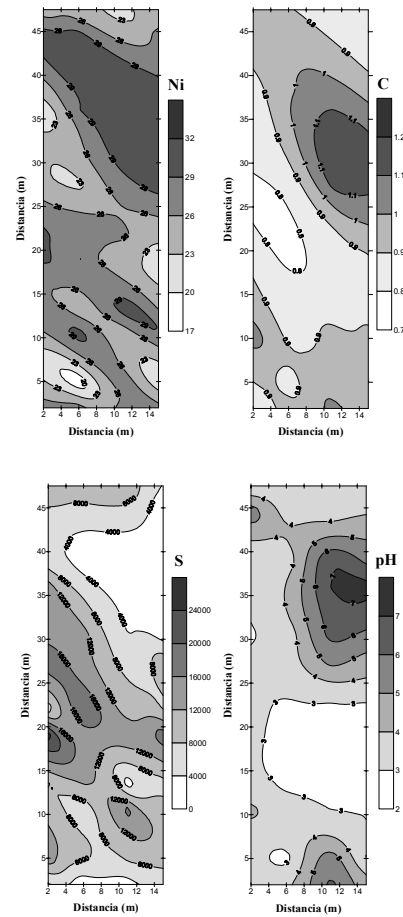


Fig.4. Distribución espacial de las concentraciones totales (ppm) de Ni, S y contenido total de C (%) y pH.

4. Conclusiones

Las labores de limpieza y retirada de lodos fueron necesarias y en gran medida efectivas dada la gravedad de la situación tras el desastre de Aznalcóllar. Sin embargo en la zona de estudio, las concentraciones totales de S, As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn siguen siendo bastante superiores a los valores de fondo, lo cual indica que la limpieza de los suelos no eliminó completamente el lodo del suelo.

Tanto los coeficientes de correlación estudiados en los distintos parámetros, como el análisis geoestadístico realizado a los mismos, muestra la presencia en el suelo de puntos contaminados con sulfuros metálicos que indican la presencia de lodo procedente del vertido.

Agradecimientos. Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco del proyecto REN-200 1519 TECNO financiado por la CICYT. La Dra Burgos agradece al Fondo Social Europeo la financiación de su contrato I3P y Pérez de Mora al MECD la financiación de su beca.

Referencias

Acuña, E. y Poch, R.M. 2001. Variabilidad de propiedades físicas de suelos forestales. Aplicación a la cuenca rasa de Cogulers (el Solsonès, prepirineo catalán). *Edafología*, Vol.8 (3), pp 11-23, 2001.
 Cabrera, F., Clemente, L., Díaz Barrientos, E. López, R. y Murillo, J.M. 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The science of the Total Environment* 242:117-129.
 Cabrera, F. 2000. La contaminación por metales pesados en el valle del

Guadiamar tras el vertido de Aznalcóllar. *Revista Técnica de Medio Ambiente* 74: 37-48.
 Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle size analysis. En: *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Agronomy nº 9 (2ª ed.) ASA.
 Goodchild, M.F., Parks, B.O., Steyaret, L.T. (Eds.), 1993. *Environmental Modeling with GIS*. Oxford University Press, New York, USA.
 Grimalt, J.O., Ferrer, M. y Macpherson, E. 1999. The mine tailing accident in Aznalcóllar. *The Science of the Total Environment* 242: 2-11.
 Lark, R.M., 2002. Optimized spatial sampling of soil for estimation of the variogram by maximum likelihood. *Geoderma* 105, 49-80.
 Moreno, F., Cabrera, F., Fernández, J.E., Girón, I.F., 2001. Propiedades hidráulicas y concentración de metales pesados en los suelos y en las aguas de drenaje de dos zonas afectadas por el vertido. En *Las aguas y los suelos tras el vertido de Aznalcóllar*. Revista de Ciencias de la Tierra y el Medio Ambiente. Boletín Geológico y Minero, 178-184.
 Samper Calvete F.J. – Carrera Ramirez, J., 1996. Estimación del semivariograma. En *Geoestadística. Aplicaciones a la hidrología subterráneas* 117-150. Ed. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona, 2ª Ed.
 Sun, B., Zhou, S. Y Zhao, Q. 2003. Evaluation of spatial and temporal changes of soil quality based on geostatistical analysis in the hill region of subtropical China. *Geoderma* 115, 85-99.
 Tsegaye, T., Hill, R.L. 1998. Intensive tillage effects on spatial variability of soil test, plant growth, and nutrient uptake measurement. *Soil Sci.* 163,155-165.
 Vanderlinden, K., Giraldez, J.V., Ordoñez, R., Van Meirvenne, M., 2001. Local interpolation of some chemical parameters after the removal of the Aznalcóllar mine spill sludge (South-West Spain). P. Monestiez et al. (Eds.) *geo ENV III-Geostatistics for Environmental Applications*, 137-147. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
 Walkley, A., Black, J.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29-38.