

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL VERTIDO TÓXICO SOBRE LA CALIDAD DEL AGUA Y LOS SEDIMENTOS DE LOS RÍOS AGRIO Y GUADIAMAR

J. Toja¹, E. Alcalá, G. Martín, C. Solà, M. Plans, M. Burgos, A. Plazuelo y N. Prat²

¹ Departamento Biología Vegetal y Ecología. Fac. Biología. Apartado 1095, 14080 Sevilla
jtoja@us.es

² Departamento de Ecología. Fac. Biología. Avda. Diagonal 645, 08028 Barcelona
csola@porthos.bio.ub.es

RESUMEN

La calidad del agua de los ríos Agrío y Guadiamar así como de los sedimentos fluviales se ha estudiado durante los 3 años después del accidente de las Minas de Aznalcóllar. En las zonas no afectadas por el vertido la calidad del agua es buena pero los resultados revelan la existencia de una fuerte contaminación metálica en casi todo el tramo afectado por el vertido juntamente con unas fluctuaciones temporales de la concentración de metales en el agua que muestran la incompleta recuperación del río. Además, entre Aznalcázar y el Vado del Quema, el río Guadiamar sufre una contaminación de tipo orgánico que a veces es muy grave. Los sedimentos fluviales de todo el tramo afectado también presentan concentraciones de metales muy superiores a las zonas de referencia. A pesar de que, en general, los niveles de metales tanto en agua como en sedimento han disminuido desde 1998, los niveles en el año 2001 siguen siendo muy elevados cerca de la mina, intermedios hasta el Vado del Quema y variables según la época del año en Entremuros. En general, cuando los caudales son medios o altos y el Guadiamar lleva tanta o más agua que el Agrío, la contaminación tanto minera como orgánica es más leve. Sin embargo, en las épocas de estiaje, cuando el caudal del Agrío es mayor que el del Guadiamar, los efectos de los distintos tipos de contaminación son muy acusados.

Palabras clave

Guadiamar, Aznalcóllar, contaminación, metales, agua, sedimentos fluviales

ABSTRACT

The water and sediment quality of the Agrío and Guadiamar rivers has been studied for the 3 years after the Aznalcóllar mining accident. The environmental quality of the Guadiamar river upstream from the mine zone was good. However, it became very poor downstream from the mine, with high values of conductivity and metal concentrations, and low pH and alkalinity. In general, metal concentrations have decreased since the accident. In July 2001 they were very high in the area close to the mine, intermediate from 15 to 40 km downstream, and lower in the farthest marshland stations. In spite of these lower metal concentrations in the marshland, some high metal peaks were detected, indicating only a partial recovery of that zone. Besides this, some organic pollution was recorded in some reaches of the Guadiamar. Water quality depended on the season, being worse in the drier periods than in medium or high flow periods.

Keywords

Guadiamar, Aznalcóllar, pollution, metals, water, fluvial sediment

INTRODUCCIÓN

Han pasado ya más de 3 años desde el accidente de las minas de Aznalcóllar, que se produjo en abril de 1998. El vertido tóxico y las labores de limpieza y otras modificaciones realizadas, tanto en el propio cauce como en los sistemas terrestres adyacentes, modificaron sensiblemente las características fisicoquímicas del agua y de los sedimentos del río Guadiamar. Estas variaciones afectaron, lógicamente a todas las comunidades asociadas al río. Desde el punto de vista de las comunidades acuáticas, la situación de dichas poblaciones después de una pequeña recuperación inicial se mantuvo estática durante muchos meses, ya que tanto las condiciones físicas como las químicas no permitían una mejora sensible. Sin embargo, ya a mediados del año 2000 empezaron a producirse nuevos acontecimientos que han marcado un ligero cambio en el río Guadiamar. Por una parte, empezó la retirada de las trampas de sedimento, que habían convertido el río en toda una sucesión de pozas. Por otra parte se realizó la limpieza del cauce de la parte superior del río. Finalmente tuvieron lugar las primeras lluvias fuertes desde abril de 1998, con las consecuentes avenidas. Siguiendo a estos acontecimientos llegó un año 2001 mucho más lluvioso que los anteriores, especialmente en invierno, cosa que, en principio, es favorable para la recuperación de las comunidades acuáticas.

Pero, además de este vertido tóxico, el Guadiamar ha soportado durante las últimas décadas una contaminación orgánica creciente, por vertidos urbanos o agropecuarios que se producen, sobre todo a partir del Puente de las Doblas, llegando a su punto álgido a la altura del Vado del Quema. Para controlar tanto el efecto del vertido como

la posible recuperación se inició en julio de 1998, apenas tres meses después de producido el accidente, un programa de seguimiento que se esquematiza en la figura 1, y que ha producido ya algunas publicaciones (Prat *et al.*, 1999, 2001; Solà *et al.*, 2000, en prensa; Solà, 2001; Plans, 2001) así como varias presentaciones a congresos. Aquí se van a tratar los datos obtenidos, a lo largo de todo el periodo de estudio, referentes a la calidad del agua y de los sedimentos fluviales, de forma que se tenga un marco de referencia para el estudio de los distintos organismos acuáticos, que se tratarán en otros artículos de este libro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se seleccionaron 10 puntos de muestreo, cuya situación se muestra en la figura 2. De éstos, dos: el 1 (zona fluvial) y el 10 (zona marismeña) sirven de referencia al no haber estado afectados por el vertido tóxico. Estos 10 puntos han sido comunes para todos los grupos de investigación que han estudiado algún grupo de organismos acuáticos, y representan tanto la parte propiamente fluvial de los ríos Agrio y Guadiamar (puntos 1 a 5) como la zona de marisma (puntos 6 a 8). La frecuencia de muestreo ha sido variable a lo largo del periodo de estudio, oscilando entre 6 semanas en 1998 y 1999, cada 3 meses en 2000 y cada 6 meses en 2001.

La conductividad, el pH y la temperatura se midieron in situ con un equipo de sensores portátiles (Cica-Corning M90). Para los análisis químicos, se obtuvieron muestras de agua en botellas de plástico y se preservaron en frío en una nevera. Los análisis se realizaron en un periodo de 72 horas con los siguientes métodos: Reserva alcalina mediante valoración



Fig. 1. Plan de trabajo diseñado para evaluar el efecto del vertido tóxico en el medio físico y sobre las comunidades de plancton, perifiton y macroinvertebrados del río Guadiamar.

Fig. 1. Working plan of the whole project.



Fig. 2. Situación de los puntos de muestreo en los ríos Agrio y Guadimar.

Fig. 2. Sampling station location in Agrio and Guadimar rivers.

usando H_2SO_4 e indicador mixto (APHA, 1985); nitratos con ácido sulfopénico (APHA, 1981); nitritos por el método de Shinn (APHA, 1985), amonio por nesslerización tras precipitación con SO_4Zn y $NaOH$ (APHA, 1981) y fosfatos por el método Murphy & Riley (APHA, 1985). Los sulfatos se determinaron por el método de Kato *et al.* (1955). Para la materia total en suspensión, se filtró el agua con filtros de fibra de vidrio WHATMAN GF/C previamente muflados y pesados. Los filtros se secaron en estufa a $100^\circ C$ hasta peso constante.

Para el análisis de metales en agua, se tomó una muestra de agua sin filtrar en un tubo de plástico de 14 ml. Por otra parte, se tomaron 3 réplicas de agua filtrada a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0.45 m de poro con el fin de obtener la concentración de metales disueltos, y se guardaron también en tubos de plástico. Todas las muestras de agua se acidificaron al 1-2% con HNO_3 calidad "instra", con niveles mínimos de metales, y se mantuvieron a $4^\circ C$ hasta su posterior análisis de metales.

La concentración de metales también se analizó en el sedimento superficial (primeros 5 cm) del lecho del río. Para ello, en todos los puntos de muestreo excepto el 5, se tomó sedimento de distintas zonas del cauce y se mezcló en un cubo limpio del que se extrajeron 3 submuestras, que fueron conservadas en frío. En el laboratorio, las muestras se dejaron secar al aire libre protegidas con un papel de posibles contaminaciones. Una vez secas, se pasaron por un tamiz de 1 mm para eliminar las piedras, y sólo la fracción menor fue analizada después de ser triturada hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a $150 \mu m$. La digestión se realizó siguiendo una variación del método ISO 11466 puesta a punto por los laboratorios de los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, con HCl y HNO_3 3:1. En todos los ataques se incluyeron al menos dos blancos, así como el material de referencia apropiado (LGC 6139, River Clay Sediment) para controlar todo el proceso.

Tanto en agua como en sedimento se analizó la concentración de 7 metales y metaloides, que fueron escogidos por ser o bien muy abundantes en los residuos mineros vertidos durante el accidente, o bien por su potencial toxicidad sobre los organismos: cinc (Zn), cobre (Cu), plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), talio (Tl) y antimonio (Sb).

El análisis de metales se efectuó por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (espectrómetro ICP-MS Perkin-Elmer modelo Elan-6000), utilizando Rh como estándar interno. Se midió también la concentración de cloro con el fin de calcular la posible interferencia del As con este elemento. Aquellos valores de As inferiores a la interferencia con el Cl fueron desestimados.

Todo el material utilizado en el tratamiento de las muestras para el análisis de metales y metaloides, tanto en el campo como en el laboratorio, fue previamente lavado con HNO_3 al 10% y enjuagado varias veces con agua bidestilada para eliminar los posibles restos metálicos.

Las correlaciones entre la concentración de distintos metales entre ellos o con la distancia a la mina se calcularon mediante el coeficiente de correlación de Spearman. La diferencia entre valores de distintos puntos se midió mediante un análisis de la varianza (ANOVA) y

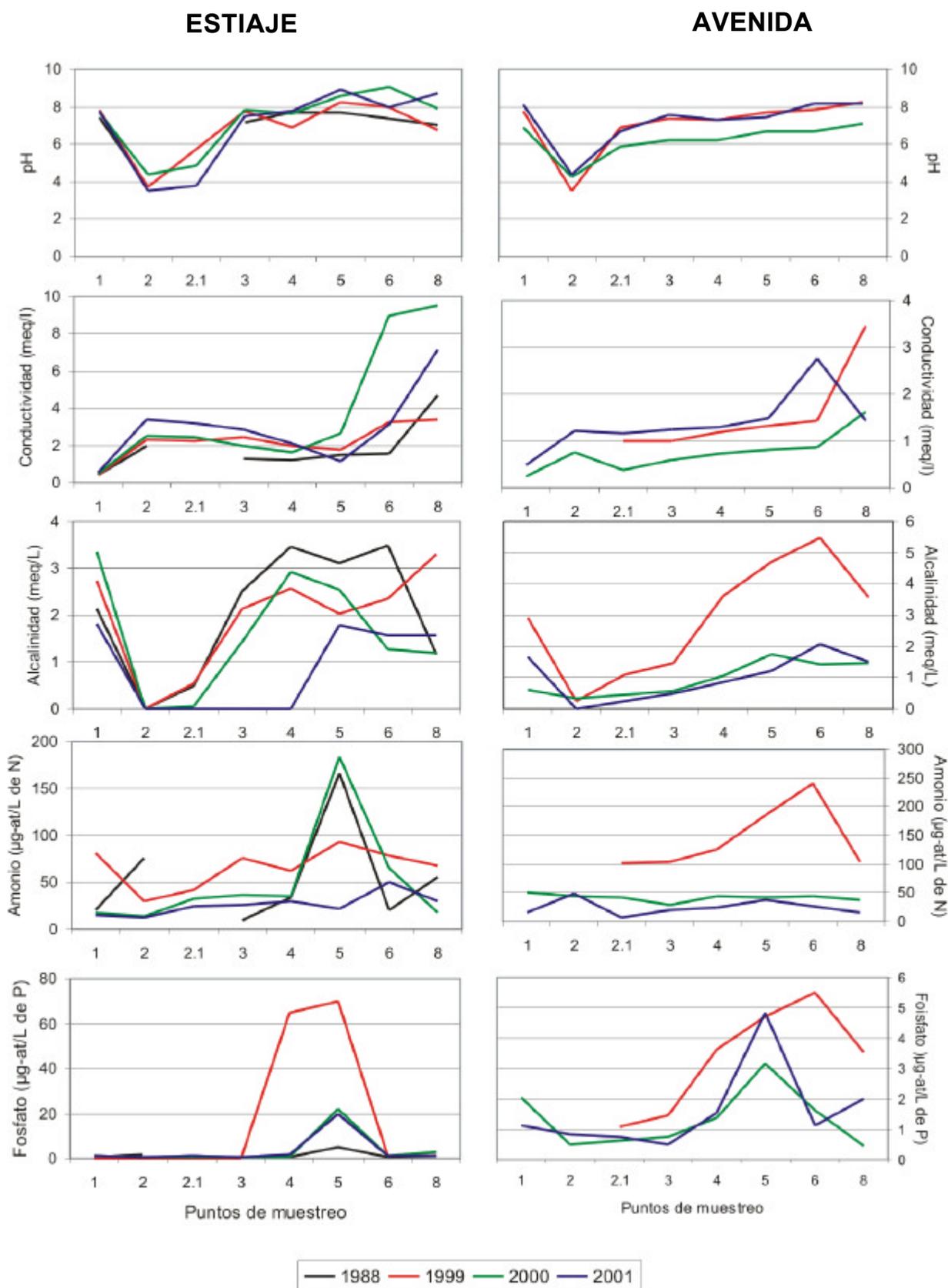


Fig. 3. Comparación de la distribución a lo largo del río Guadiamar de algunos parámetros indicadores tanto de contaminación minera como de contaminación orgánica. Se representan por separado las medias obtenidas cada año en los periodos de caudales altos-medios y de estiaje.

Fig. 3. Physico-chemical parameters measured in Guadiamar river. Wet and dry periods of each year have been separated.

el test de Games-Howell. Todo ello con el programa informático SPSS.

RESULTADOS

Evolución de las características fisicoquímicas a lo largo de los 4 años de estudio

Se han calculado las medias de los valores obtenidos para cada parámetro en dos situaciones de caudal diferentes (caudal medio-alto y estiaje) y año, con el fin de observar los cambios ocurridos en los 4 años transcurridos. Ha habido una gran variabilidad, debido a todas las incidencias que han ocurrido, tanto naturales (diversa pluviometría) como antrópicas (labores de limpieza, construcción y destrucción de trampas de sedimentos, enmienda cálcica, vertidos urbanos y agropecuarios, etc.). Pero, en todos los años el patrón de comportamiento del río se repite, aunque haya algunas diferencias, bien entre los distintos años, bien en distintos periodos del año (Fig. 3). A grandes rasgos este patrón es el siguiente:

Parámetros que indican contaminación minera

El pH, la conductividad y la reserva alcalina son parámetros que reflejan la incidencia de la mina. Esta hace bajar extraordinariamente el pH, por producción de SO_4^{2-} a partir de la oxidación bacteriana de las piritas. Esto se refleja en el incremento de la concentración de sulfatos y, por lo tanto, de la conductividad. Por el contrario, la reserva alcalina disminuye, al estar favorecida la combinación ácido carbónico-dióxido de carbono del carbono inorgánico, con pérdida de dióxido de carbono hacia la atmósfera al alcanzar el producto de solubilidad (Vallentyne, 1978). Este efecto se observa hasta el Puente de las Doblas (punto 3). Posteriormente el efecto combinado de diversos vertidos y la actividad fotosintética, determina que el pH se encuentre cerca de la neutralidad y la reserva alcalina recupere valores similares a los del punto de referencia de Gerena (punto 1). La conductividad se mantiene relativamente constante, aunque haya un descenso en la concentración de sulfatos (probablemente por reducción bacteriana de los mismos), porque se incrementa la cantidad de cloruro, primero por

los vertidos y después por disolución a partir de los suelos marismeños.

Parámetros que indican contaminación orgánica

El amonio y el fosfato, como productos de degradación de la materia orgánica, son indicadores de la contaminación urbana y agropecuaria, y no tienen relación con la actividad minera. Se observa un incremento de estos parámetros (Fig. 3) y un descenso en el oxígeno disuelto desde Las Doblas hasta el Vado del Quema (punto 5), registrándose un descenso hacia la zona de Entremuros por un proceso de autodepuración.

Diferencias entre los periodos de avenida y estiaje

Durante los periodos de caudales medio-altos (avenida, para simplificar), la mayor parte del caudal del río que circula por el tramo estudiado procede del propio Guadiamar, por lo que el pH sólo presenta valores ácidos en el Agrio. En el resto del río se mantiene cercano a la normalidad. Sin embargo, el efecto en la reserva alcalina se deja sentir hasta La Doblas (punto 3). Por el contrario, en el periodo de estiaje, salvo en Gerena (punto 1), la mayor parte del agua procede del Agrio y son mucho más notorios los efectos en el pH y la reserva alcalina. Especialmente acusados lo han sido en el año 2001, con respecto a otros años. El mayor caudal procedente del Agrio ha determinado que el pH se haya mantenido con valores relativamente bajos en un tramo largo y la alcalinidad haya sido prácticamente nula hasta cerca del Puente de las Doblas y, además, los valores en todo el río han sido siempre inferiores a los de años anteriores.

Durante el periodo de estiaje la conductividad aumenta sensiblemente respecto a los periodos de avenida, debido a la evaporación, pero su patrón de distribución a lo largo del río, en general, es similar en ambos periodos. En la zona comprendida entre las Doblas (punto 3) y Aznalcázar (punto 4) hay una reducción de sulfatos (posiblemente por vía bacteriana), pero los valores de conductividad se compensan por el aumento de reserva alcalina y cloruro. El pH también aumenta como consecuencia del incremento de la fotosíntesis. Hay también diferencias en la conductividad entre el año 2001 y los anteriores, como

consecuencia de las avenidas de este año, siendo mayor en la zona fluvial (debido al lavado de sulfato de los sistemas terrestres adyacentes) y menor en la zona de marismas (por menor concentración de cloruro). Incluso, durante la época de estiaje es algo mayor en la zona fluvial, por la llegada de sulfatos procedentes del Agrío.

En cuanto a los parámetros que indican contaminación orgánica, también se observan diferencias entre las épocas de avenida y estiaje. En avenida en las zonas altas del río la concentración tanto de amonio como de fosfato son mayores que en estiaje, pero en las zonas más afectadas por la contaminación orgánica (puntos 4 y 5), los valores son inferiores. En los periodos de estiaje, sin embargo, los valores de nutrientes son bajos en el tramo comprendido entre Gerena a las Doblas (puntos 1 a 3) por consumición por parte de las algas, pero en la zona contaminada aumentan mucho debido a la menor dilución de los vertidos por el escaso caudal del río. También

hay diferencias entre los distintos años. El año 1999 fue un año muy seco, por lo que en época de avenida el caudal era muy bajo y el río se comportaba como otros años en época de estiaje. Sin embargo, en 2000 y 2001 la situación fue parecida, con bajas concentraciones de amonio, debido a que, por la buena oxigenación, predominaban los procesos de nitrificación. El año 2001 ha sido especialmente favorable, manteniéndose durante todo el año con una calidad mucho mejor que los anteriores.

Metales en agua

Se ha analizado por separado la concentración de metales disueltos en agua (agua filtrada) y la concentración de metales totales, resultando que las dos variables están altamente correlacionadas (Coef. Spearman > 0,9, $p < 0,001$). Por lo tanto, en este trabajo se utilizarán unos datos u otros dependiendo de la disponibilidad de los mismos. Todos los metales están significativamente

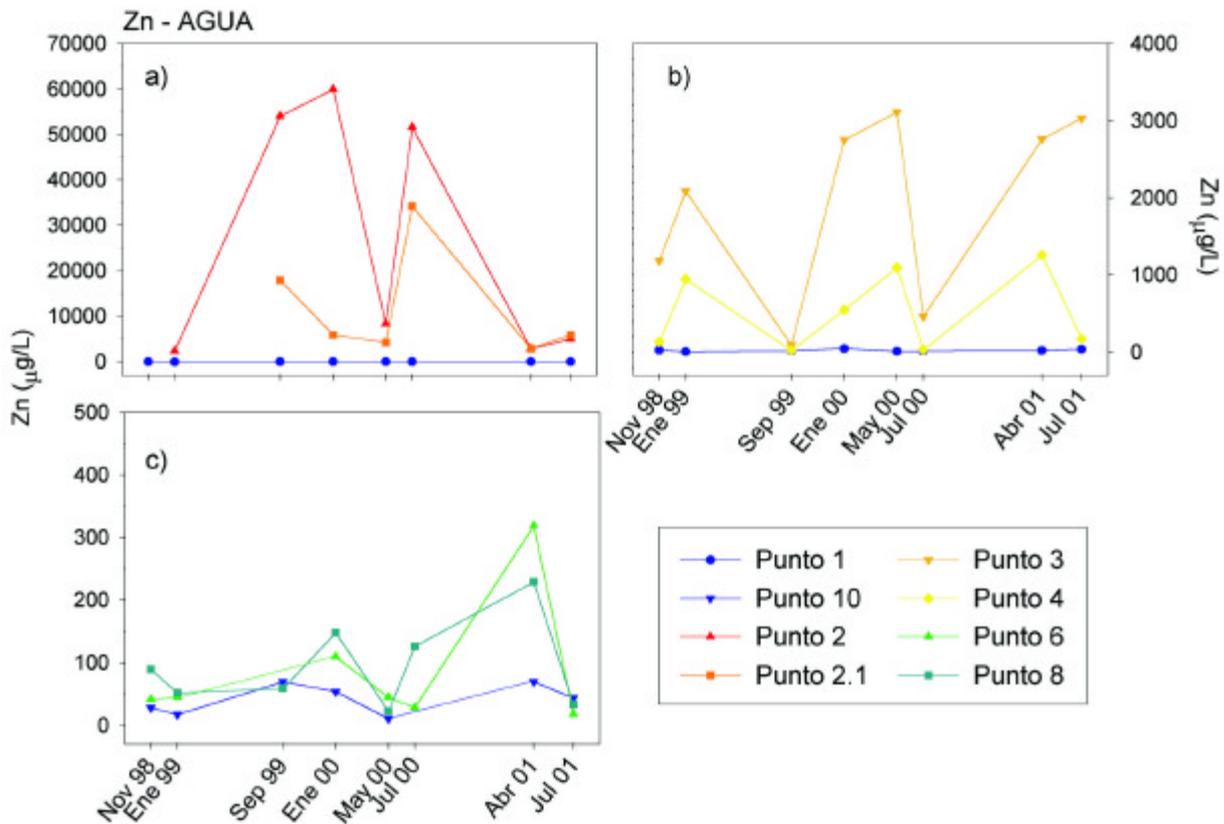


Fig. 4. Evolución temporal de la concentración de Zn en agua en los puntos estudiados. a) puntos cercanos a la mina y punto de referencia 1. b) puntos intermedios y punto 1. c) puntos de marisma y punto de referencia 10.

Fig. 4. Temporary evolution of Zn concentration in water in each sampling station. a) stations close to the mine. b) intermediate stations. c) marshland stations.

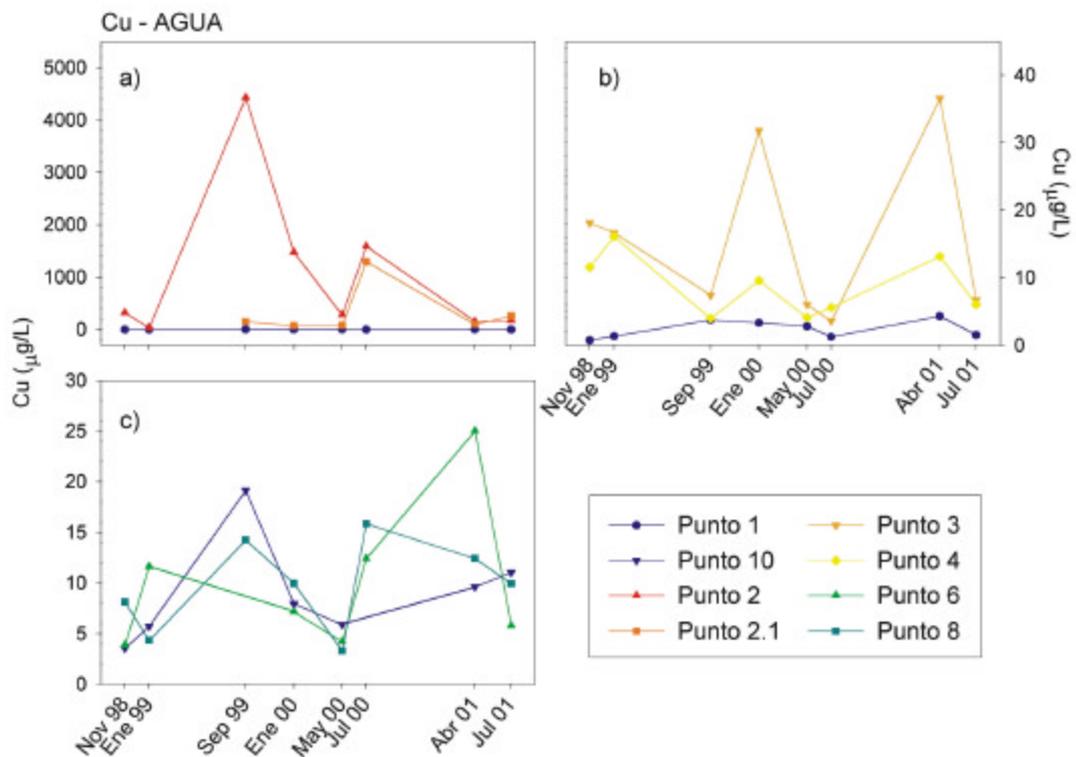


Fig. 5. Evolución temporal de la concentración de Cu en agua en los puntos estudiados. Los puntos se han agrupado como en la Fig. 4.

Fig. 5. Temporary evolution of Cu concentration in water in each sampling station. The stations are clustered together as in Fig. 4.

correlacionados con la distancia a la mina, Zn, Cu, Pb, Cd y Tl de forma negativa y As y Sb de forma positiva. Del mismo modo, todos los metales presentan entre ellos correlación significativa y positiva, salvo el caso del As, que se correlaciona negativamente con los demás (Coef. Spearman $>0,5$, $p < 0,05$) y el Sb, que presenta coeficientes no significativos.

La concentración de metales en agua varía mucho en el tiempo, por lo que muestreos tan espaciados dificultan la observación de tendencias. A grandes rasgos puede verse una pequeña disminución de los metales a lo largo del tiempo, pero con muchas fluctuaciones que conllevan picos de elevadas concentraciones de metal en distintos momentos y puntos de muestreo (Figs. 4, 5, 6 y 7).

En el último muestreo realizado (julio de 2001), las concentraciones de todos los metales, excepto el As, seguían siendo muy elevadas en la zona más cercana a la mina y las de algunos de ellos (Tl y Sb) incluso en la zona de Entremuros (Fig. 8). En los puntos 2 y 2.1, las

concentraciones de metales siguen siendo entre 4 y 400 veces más elevadas que en el punto de referencia. En el punto 3, son de 2 a 80 veces superiores. En los puntos 4 y 5 entre 1,5 y 15 veces superiores y, a partir del punto 6, los aumentos son menores. El Pb es el metal que más aumenta de concentración en el río Agrio y en las inmediaciones de la confluencia, pero decrece rápidamente aguas abajo (Figs. 6 y 8). Le sigue el Zn, que aumenta un poco menos cerca de la mina, pero se mantiene con valores elevados a lo largo de un tramo más largo de río (Figs. 4 y 8). El As es más elevado en el punto de referencia 1 que en la zona superior fluvial afectada por el vertido (puntos 2 a 4) y aumenta a partir del punto 5 (Figs. 7 y 8).

Metales en sedimento

Las concentraciones de metales en sedimento son irregulares en el espacio no mostrando, en casi ningún muestreo, unas correlaciones significativas con la distancia a la mina. Sin embargo, entre los distintos metales sí que se observan correlaciones positivas y

significativas (Coef. Spearman $>0,7$ $p<0,01$). El comportamiento espacial y temporal de los siete elementos en sedimento es muy parecido, por lo que aquí sólo se ilustra el caso del Zn, el metal más abundante (Fig. 9) En todos los puntos de muestreo de la zona fluvial, las concentraciones de los 7 metales analizados eran muy elevadas en septiembre de 1999, descendiendo bruscamente en enero de 2000 y manteniéndose más o menos estables desde entonces (Fig. 9a y 9b). En la zona marismesa, no se observa una clara evolución temporal (Fig. 9c). A pesar de la disminución de los niveles, en julio de 2001 las concentraciones de metales en la zona afectada continuaban siendo significativamente superiores a las de los puntos de referencia.

DISCUSIÓN

Ya en 1984 Arambarri y sus colaboradores detectaron los dos tipos de contaminación que

sufre el Guadiamar: la metálica debida a los trabajos rutinarios de la mina y la orgánica debida a los vertidos urbanos de las principales poblaciones ribereñas (Sanlúcar la Mayor, Aznalcázar, Pilas y Villamanrique) y de diversas industrias agropecuarias (especialmente almazaras y aderezo de aceitunas). Desde entonces los vertidos orgánicos han ido aumentando por incremento de las poblaciones y la rotura de la balsa de Aznalcóllar ha agudizado el problema de la contaminación metálica.

Las características fisico-químicas del agua, de los ríos en general y del Guadiamar en particular, son normalmente muy variables en el tiempo, ya que dependen de muchos factores tales como vertidos puntuales, aportaciones difusas, variaciones en el caudal (naturales o no), etc. Esto obliga a la realización de seguimientos continuos para la detección de tendencias y anomalías. Un seguimiento regular y estacional, como el

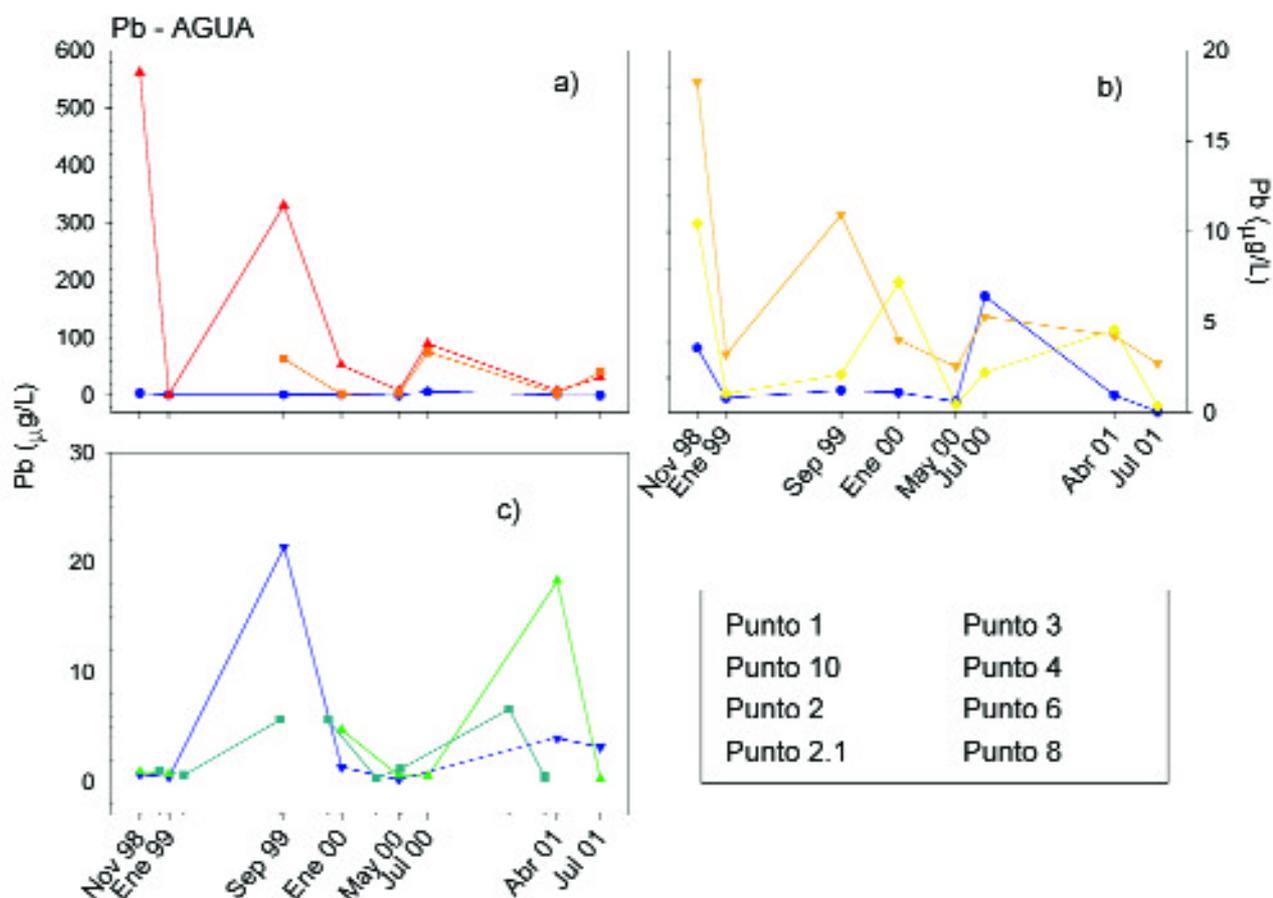


Fig. 6. Evolución temporal de la concentración de Pb en agua en los puntos estudiados. Los puntos se han agrupado como en la Fig. 4.

Fig. 6. Temporary evolution of Pb concentration in water in each sampling station. The stations are clustered together as in Fig. 4.

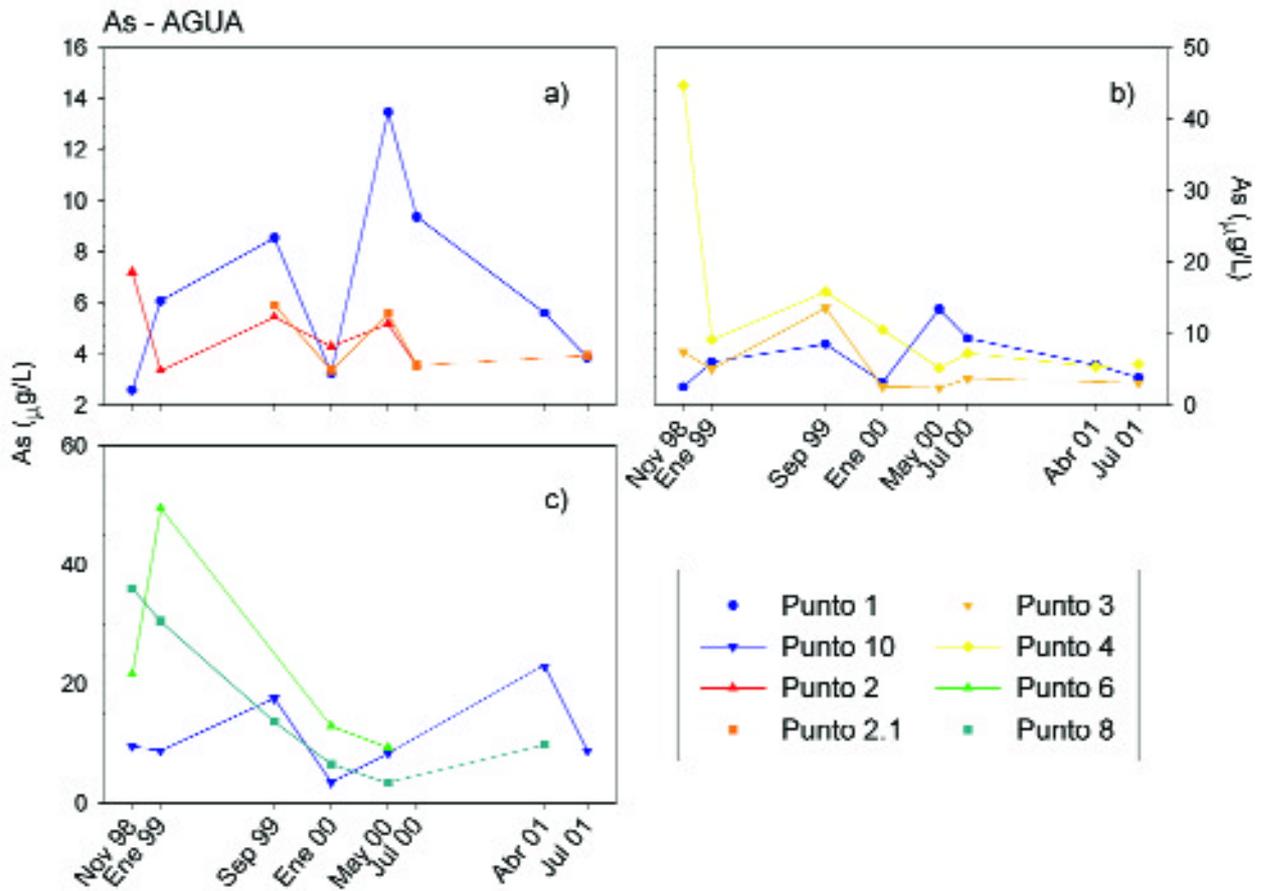


Fig. 7. Evolución temporal de la concentración de As en agua en los puntos estudiados. Los puntos se han agrupado como en la Fig. 4.

Fig. 7. Temporary evolution of As concentration in water in each sampling station. The stations are clustered together as in Fig. 4.

realizado en este estudio, permite deducir que a pesar de la variabilidad temporal, el patrón de comportamiento del río se ha mantenido en todos los muestreos, pudiéndose separar 4 zonas:

Zona de Gerena, aguas arriba del vertido, con una calidad del agua relativamente buena, aunque se observan algunos indicios de contaminación, que se reflejan en la concentración de nutrientes, especialmente de nitrato.

Zona más cercana a la mina (entre la confluencia con el Agrio y el Puente de las Doblas-punto 3), con escasa contaminación orgánica, pero en la que varían algunos parámetros afectados por la transformación bacteriana de las piritas: desciende el pH y la reserva alcalina y aumenta la concentración de sulfato, que determina que la conductividad

se multiplique por un factor comprendido entre 3 y 4.

Zona fluvial muy afectada por los vertidos orgánicos (Entre Aznalcázar y el Vado del Quema-puntos 4 y 5), en la que aunque persiste parte de la contaminación minera, sus efectos están enmascarados. Aumentan extraordinariamente las concentraciones de materia orgánica y de nutrientes procedentes de la degradación de aquella. Al mismo tiempo desciende la concentración de oxígeno que puede desaparecer durante largos periodos de tiempo del Vado del Quema. Estas condiciones determinan un incremento de la reducción bacteriana de sulfato. Pero el incremento de cloruro (por los vertidos) y el de reserva alcalina (tras la neutralización) hacen que la salinidad se mantenga con valores similares a los de la zona anterior.

Zona marismeña (entre el Puente de los Vaqueros y el Muro de la Fao-puntos 6 y 8), en la que se observa una autodepuración, descendiendo la concentración de nutrientes, por varios procesos: consumo por parte de las algas, desnitrificación (en el caso del nitrógeno) y por precipitación hacia los sedimentos (en el caso del fósforo). Sigue el descenso de la concentración de sulfatos, pero la salinidad aumenta por disolución de cloruro procedente de los sedimentos marismeños.

Sin abandonar este patrón, un incremento en pluviometría determina que, en general, la calidad del agua aumente. Por lo tanto es algo mejor en los periodos de avenida dentro de cada año y de unos años a otros. En particular, en el año 2001, especialmente lluvioso, la calidad (sobre todo en la zona sometida a contaminación orgánica) ha sido relativamente

buena. De todas formas, aún está por evaluar qué proporción de esta mejoría se debe a la pluviometría y cuál a la entrada en servicio de algunas depuradoras de aguas residuales.

Un factor importante que incide en la extensión del tramo de río más afectado por el vertido tóxico es la proporción de agua procedente del Agrío o del Guadiamar que circule por el cauce. En avenida, la mayor parte del agua procede del Guadiamar, lo que determina que ya en el Puente de las Doblas el efecto de la mina sea relativamente bajo, registrándose una neutralización del pH. Sin embargo, durante el estiaje, más del 90% del agua procede el Agrío, con lo que los efectos de la mina son mayores y en un tramo más largo, manifestándose con bastante intensidad en el Puente de las Doblas.

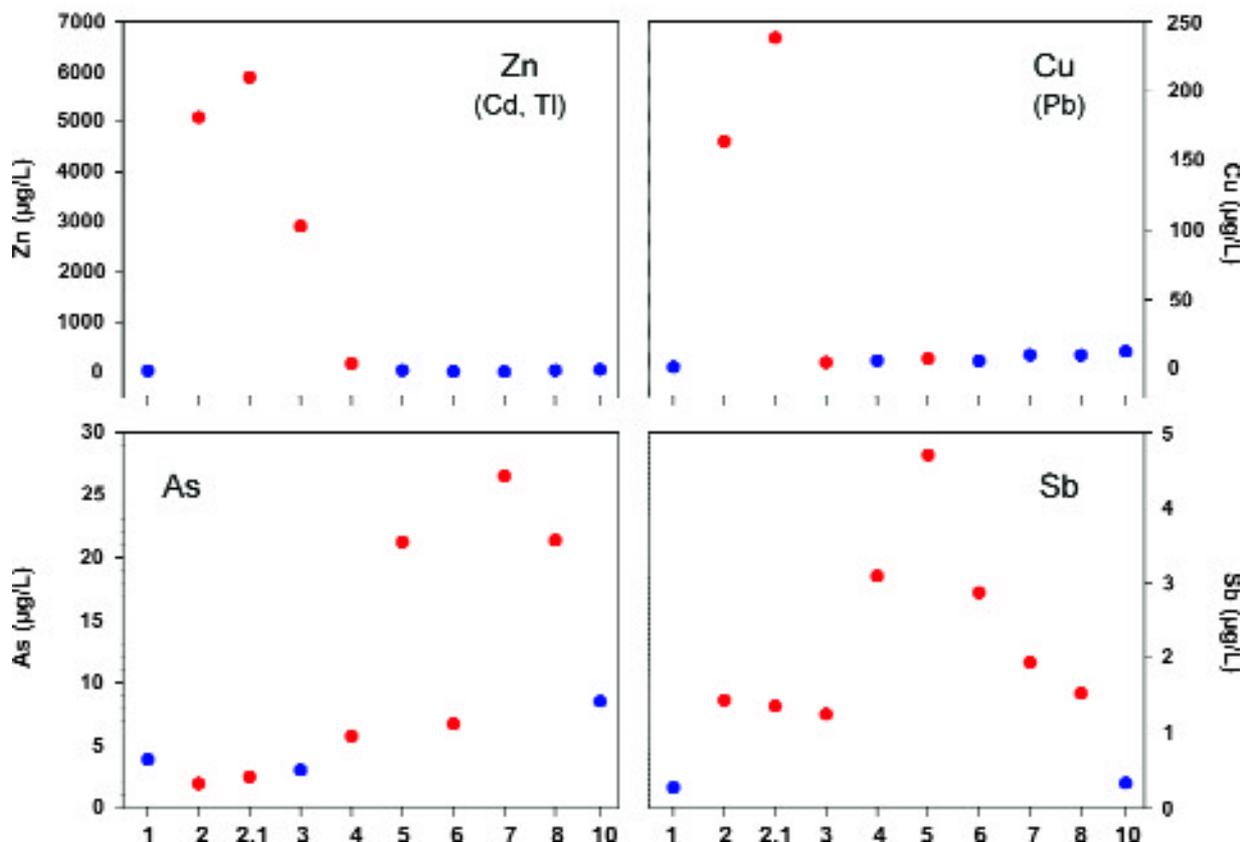


Fig. 8. Concentración de metales en agua durante julio de 2001. En azul se indican los puntos de referencia y aquellos que no presentan diferencias significativas con ellas. En rojo, puntos con concentraciones significativamente diferentes a las de referencia (Games-Howell, $p < 0.05$). Entre paréntesis se indican los metales que tienen una distribución parecida.

Fig. 8. Metal concentration in water in July 2001. Blue: reference stations and stations with no-significant differences in metal concentration. Red: stations with significant differences from reference stations (Games-Howell, $p < 0.05$). In brackets, metals with similar distribution.

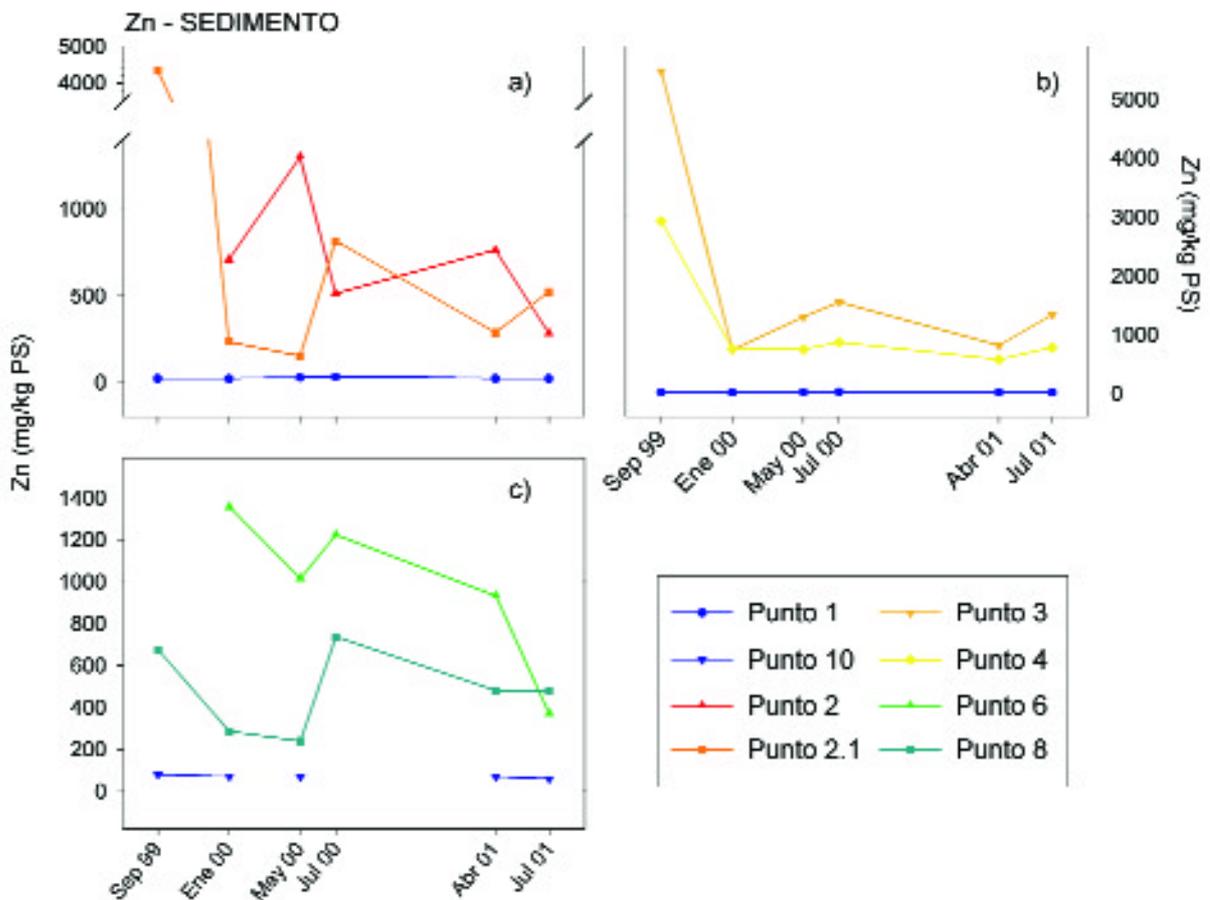


Fig. 9. Evolución temporal de la concentración de Zn en sedimentos fluviales de los puntos estudiados. Los puntos se han agrupado como en la Fig. 4.

Fig. 9. Temporary evolution of Zn concentration in sediments at each sampling station. The stations are clustered together as in Fig. 4.

Las distintas zonas del Guadiamar caracterizadas con los parámetros físico-químicos arriba mencionados pueden verse claramente también al analizar la concentración de metales, tanto en agua como en sedimento. Es evidente que la contaminación metálica que sufre el río Guadiamar proviene del Agrio y está debida a la presencia de las Minas de Aznalcóllar, tal y como indican las fuertes correlaciones entre la concentración de distintos metales en el agua y la distancia a la mina. Así, las correlaciones entre los distintos metales indican el origen común de ellos (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Jamil *et al.*, 1999). Aguas arriba de la confluencia del Agrio, el río Guadiamar presenta unas concentraciones de metales que pueden considerarse normales en ríos (Fernández *et al.*, 2001), a pesar de que sean elevadas para algún metal y para algún momento, alcanzando valores superiores a los que se considera como valores que no afectan

al ecosistema (NOEC) que han sido calculados con experimentos de laboratorio (RIZA, 1989). La razón de estos pequeños aumentos, con respecto a lo que ocurre en otros ríos, puede deberse a la localización de esta cuenca dentro de la Franja Pirítica de Sierra Morena.

El agua vertida durante el accidente de 1998 contenía unas concentraciones de metales muy elevadas (CSIC, 1998) que fueron descendiendo con el tiempo. A partir de noviembre, cuando empezó el registro que se recoge en este trabajo, las concentraciones encontradas ya no eran debidas tanto al vertido inicial como a la explotación minera de la cuenca y a los restos de pirita que habían quedado en el cauce y en los sistemas terrestres adyacentes. A pesar de que estas concentraciones no alcanzan los valores iniciales, siguen siendo elevadas, sobre todo en la zona más cercana a la mina.

Durante todo el periodo de muestreo se ha mantenido una tendencia general a la disminución de los metales río abajo. Los valores en los puntos 2 y 2.1 superan en un orden o más de magnitud a los del punto 1, mientras que los aumentos a partir del punto 3 son, como máximo, de un orden de magnitud. En la zona de Entremuros las concentraciones no se diferencian estadísticamente de las del punto de referencia 10. Sin embargo, la existencia de grandes fluctuaciones temporales de las concentraciones, hace que no se pueda afirmar con rotundidad la desaparición de los metales en agua, ni siquiera en la zona más alejada de la mina.

En todos los puntos del Agrío y del Guadiamar afectados por la mina, las concentraciones de metales han variado mucho dependiendo del muestreo, seguramente a causa de diferencias en el caudal circulante o el régimen de lluvias, la actividad minera o la proporción de los aportes de agua del Agrío y del Guadiamar, tal y como se ha comentado antes. Este hecho es de vital importancia para el ecosistema acuático pues, aunque durante algunas épocas el agua baje prácticamente limpia (sobre todo en la zona de Entremuros), el aumento puntual de los metales puede afectar a las comunidades acuáticas e impedir su completa recuperación y estabilización. Es decir, ningún tramo del Guadiamar, aguas abajo del río Agrío, puede considerarse completamente libre de metales en el agua ya que, para ello, la situación debería mantenerse estable en el tiempo.

Como ejemplo, se puede caracterizar la situación en julio de 2001, más de 3 años después del vertido tóxico. Excepto el As, todos los demás metales analizados presentaban concentraciones superiores a valores NOEC en alguna zona de muestreo, especialmente cerca de la mina. Zn, Cu y Cd superaban este límite ecológico a lo largo de todo el tramo aguas abajo de la mina, excepto en el punto 6 (el Zn). El Pb era muy elevado hasta el punto 2.1 y el Tl lo era hasta el Puente de las Doblas (RIZA, 1989). De este modo, aunque las concentraciones de metales en el tramo cercano a la mina sean muy superiores a las que se encuentran aguas abajo, no se puede afirmar que la parte inferior del río tenga, en julio de 2001, un agua apta para el desarrollo normal de las comunidades acuáticas desde el punto de vista de las concentraciones de metales en el agua.

El caso del As es distinto, ya que no sigue la misma evolución temporal ni espacial de los demás elementos. En el agua se ha mantenido más elevado en la estación de referencia 1 que en las estaciones 2 y 2.1, al menos desde enero de 1999 (Fig. 7a). Las concentraciones, entre el Agrío y el Vado del Quema son, en general, crecientes, superando en la zona de Entremuros a las concentraciones del punto de referencia 1. Las fluctuaciones que este elemento presenta a lo largo del tiempo en la zona afectada por la mina son menores que las que se registran en otros elementos y nunca superan los valores NOEC calculados en laboratorio (RIZA, 1989).

Los resultados en el análisis de sedimentos muestran que los metales también tienen un origen común, aunque 3 años después del vertido no se vea una distribución espacial clara. Las labores de limpieza en toda la zona afectada tienen mucha importancia en la distribución actual de los metales en el cauce. En la zona fluvial, desde el Agrío hasta el Vado del Quema, se observó una fuerte disminución de metales entre septiembre de 1999 y enero de 2000, coincidiendo con la limpieza del cauce realizada en el último trimestre de 1999. En Entremuros, sin embargo, esta disminución no se observó, seguramente porque la zona fue limpiada con anterioridad al primer muestreo realizado en septiembre de 1999 (Fig. 9c). La irregularidad en la distribución espacial de metales puede también estar indicando diferencias en las labores de limpieza. Aquellos lugares con concentraciones más bajas son, probablemente, los que se han limpiado mejor. Pero, a pesar de ello, las concentraciones en todo el cauce son todavía elevadas.

En julio de 2001, la concentración de la mayoría de metales en el sedimento de las estaciones afectadas era, todavía, significativamente más elevada que la de los puntos de referencia. Sólo el Sb entre las estaciones 6 y 8 no se diferenciaba de los niveles detectados en la estación de referencia 10.

Las labores de limpieza, por lo tanto, no han eliminado por completo los metales del cauce del río Guadiamar. Actualmente los niveles son parecidos a los que se encontraban en los años 80 (Manrique *et al.*, 1985), indicando que estos niveles de metales no se deben sólo al

accidente, sino que la sola presencia de la mina ya los elevaba con anterioridad. En los puntos 3 y 4, los niveles del 2001, son algo inferiores a los de los años 80, seguramente gracias a la limpieza. Sin embargo, en la zona de Entremuros los niveles actuales son superiores a los de antaño. La influencia de la actividad rutinaria de la mina es allí menor cobrando más importancia proporcionalmente el accidente minero.

Si se comparan los niveles de metales de los sedimentos del Guadiamar con valores de referencia calculados en laboratorio (RIZA, 1989, Grumiaux *et al.*, 1998) se observa que, en todas las estaciones afectadas por el vertido, al menos 2 metales superan los niveles NOEC y, por lo tanto, los sedimentos fluviales también pueden estar influyendo negativamente en la restauración del ecosistema fluvial. Los metales que se encuentran en concentraciones más preocupantes son el Zn, Cu y Cd, seguidos por el As y el Pb.

CONCLUSIONES

1. La calidad del medio físico del río Guadiamar-agua y sedimento-aguas arriba de las Minas de Aznalcóllar es buena, con sólo algún síntoma de eutrofización pero con niveles bajos de metales.
2. Bajo las Minas de Aznalcóllar las concentraciones de metales aumentan mucho, tanto en agua como en sedimento, y superan siempre los valores máximos que se considera que no afectan a los organismos acuáticos (NOEC). Así mismo, descienden mucho el pH y la reserva alcalina, y aumenta la conductividad.
3. Con la distancia a la mina las concentraciones de metales van disminuyendo, no siendo muy altas en la zona de marisma. A pesar de ello, en algunas épocas se detectan picos de metales incluso en Entremuros.
4. El río Guadiamar entre Aznalcázar y el Vado del Quema sufre, además, una contaminación orgánica importante, que se agudiza en épocas de bajo caudal. El año 2001, más lluvioso que los anteriores, ha conllevado una mejoría en la calidad del agua.

5. Las concentraciones de metales tanto en agua como en sedimento han disminuido desde 1998. En el agua la disminución sólo se aprecia en los puntos más alejados de la mina. En los sedimentos la disminución se dio en el momento de la limpieza del cauce.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a MA Bravo, A Sánchez, H Lefranc, M Sanabria y R Ruiz su colaboración y ayuda durante los muestreos. También a los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, donde se han realizado todos los análisis de metales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, AWWA, VPCP (1981, 1985) *Métodos estándar para el análisis de aguas y aguas de deshecho*. Interamericana. México.
- Arambarri P., Cabrera F., Toca C. (1984) *La contaminación del río Guadiamar y su zona de influencia, Marismas del Guadalquivir y Coto Doñana, por residuos de industrias mineras y agrícolas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 174 pag.
- CSIC (1998) Grupo de expertos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Organismos Colaboradores sobre la Emergencia Ecológica del Río Guadiamar. Tercer Informe. <http://www.csic.es/hispano/coto/inf3/info3.htm>
- Elbalz-Poulichet F., Morley N.H., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E.P., Braungardt C.B. (1999) Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ría de Huelva (SOTH-West Spain). *The Science of the Total Environment*, 227: 73-83.
- Fernández J.M., Gimeno D., Valero F., Carnicero M., Rodríguez J.J. (2001) Variacions espacials i temporals en la qualitat de l'aigua de la conca del riu Llobregat: parametres inorgànics. 1996-1999. *Quaderns ATLL*, 5. Barcelona, 122 pag.
- Grumiaux F., Leprêtre A., Dhainaut-Courtois N. (1998) Effect of sediment quality on benthic macroinvertebrate communities in streams in

the north of France. *Hydrobiologia*, 385: 33-46.

Jamil A., Lajtha K., Radan S., Ruzsa G., Cristofor S., Postolache C. (1999) Mussels as bioindicators of trace metal pollution in the Danube Delta of Romania. *Hydrobiologia*, 392: 143-158.

Kato, Kamizo, Shimra (1955) *J. Chem. Soc. Japan*, 76

Manrique A., Arroyo I., Nebreda A.M., Rodríguez J. (1985) *Niveles de metales pesados en los sedimentos actuales del Parque Nacional de Doñana*. Comunicaciones INIA. Serie Recursos naturales, nº 38. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid, 67 pag.

Plans M. (2001) *Ús dels macroinvertebrats en tests ecotoxicològics: Ecotoxicitat dels rius afectats pel vessament miner d'Aznalcóllar evaluada mitjançant els macroinvertebrats aquàtics Chironomus riparius i Ephoron virgo*. Trabajo para optar a la Titulación de Estudios Avanzados en Ecología, Universitat de Barcelona, 30 pag.

Prat N., Toja J., Solà C., Burgos M.D., Plans M., Rieradevall M. (1999) Effect of dump and cleaning activities on the aquatic ecosystems of the Guadiamar River following a toxic flood. *The Science of the Total Environment*, 242 (1-3): 231-248.

Prat N., Toja J., Solà C., Burgos M.D., Plans M., Rieradevall M. (1999) *Recovery of the aquatic communities in the Guadiamar River (Sevilla, SW Spain) following a toxic flood from a zinc mine*. Symposium for European Freshwater Science. University of Antwerp (RUCA), Belgium.

Prat N., Solà C., Plans M. (1999) *L'accident de Doñana: efectos sobre l'ecosistema aquàtic*. Seminari: Dels desastres naturals a la quotidianitat urbana. V Curs Superior d'Estudis Canadencs, Barcelona

Prat N., Solà C., Plans M., Rieradevall M., Toja J., Burgos M.D. (1999) *La restauración del estado ecológico del río Guadiamar*. Seminario Internacional sobre Corredores Ecológicos y Restauración de Ríos y Riberas. Aplicación a la cuenca del Guadiamar, Sevilla.

Prat N., Solà C., Plans M., Toja J., Burgos M.D. (2001) La restauración del estado ecológico del río Guadiamar. *MedioAmbiente*, 36: 50-55. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

RIZA (Institute for inland water management and water water treatment) (1989) *Perspectives for water organisms. An ecotoxicological basis for quality objectives for water and sediment. Part 1: Results and calculations*. 147 pag. Part 2: Data, 261 pag. Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Amsterdam.

Solà C. (2001) *Efecte de la contaminació minera sobre la comunitat de macroinvertebrats a la conca del riu Guadiamar*. Trabajo para optar a la Titulación de Estudios Avanzados en Ecología, Universitat de Barcelona, 95 pag.

Solà C., Toja J., Plans M., Prat N. (under revision) Evolution of heavy metal concentrations in water, sediments, plankton, biofilms and aquatic insects in the Guadiamar river after the Aznalcóllar incident. En *Integrated assessment and management of the ecosystems affected by the Aznalcóllar mining spill* (SW Spain). DelValls y Blasco eds. UNESCO-Technical Report

Solà C., Plans M., Burgos M.D., Plazuelo A., Toja J., Prat N. (2000) *Seguimiento de las comunidades de plancton, perifiton y macroinvertebrados del río Guadiamar*. I Jornadas de Investigación y Gestión en Doñana, El Rocío.

Solà C., Plans M., Burgos M.D., Plazuelo A., Toja J., Prat N. (2001) *Evolution of metal concentration in plankton, biofilms and macroinvertebrates after the Aznalcóllar mine spill*. 11th Annual Meeting of SETAC Europe: From basic science to decision-making, the Environmental Odyssey, Madrid.

Solà C., Plans M., Toja J., Burgos M.D., Prat N. (2000) El accidente de las minas de Aznalcóllar: Efectos sobre el ecosistema acuático del río Guadiamar. En *De las catástrofes ambientales a la cotidianidad urbana: La gestión de la seguridad y el riesgo. II Coloquio Hispano-canadiense de Barcelona*.

Solà C. , Plans M., Prat N. (2000) *Evolución de la comunidad de macroinvertebrados del río Guadiamar después del vertido tóxico desde las minas de Aznalcóllar*. X Congreso de la Asociación Española de Limnología y II Congreso Ibérico de Limnología, Universitat de València, Valencia

Solà C, Plans M., Plazuelo A., Burgos M.D., Toja J., Prat N. (2001) *Aznalcóllar accident assessment in River Guadiamar. Part I: Heavy metals in water and sediments*. 11th Annual Meeting of SETAC Europe: From basic science to decision-making, the Environmental Odyssey, Madrid.

Solà C., Plans M., Prat N. (2001) *Aznalcóllar accident assessment in River Guadiamar. Part II: Macroinvertebrate community*. 11th Annual Meeting of SETAC Europe: From basic science to decision-making, the Environmental Odyssey, Madrid.

Solà C. , Plans M., Prat N. (2001) *Aznalcóllar accident assessment in River Guadiamar. Part III: The ecotoxicological approach*. 11th Annual Meeting of SETAC Europe: From basic science to decision-making, the Environmental Odyssey, Madrid.

Vallentyne JDH (1978) *Introducción a la limnología. Los lagos y el Hombre*. Ed Omega. Barcelona.

