



Trabajo Fin de Grado

Atenuación natural de la contaminación por hexaclorociclohexanos en los suelos del vertedero de Bailín (Sabiñánigo, Huesca)

Natural attenuation of contamination by hexachlorocyclohexanes in the soils around Bailín landfill (Sabiñánigo, Huesca)

Autor/es

Lizara Oliván Beltrán

Director/es

Javier Gómez Jiménez (Departamento de Ciencias de la Tierra, UZ)
Jesús Fernández Cascán (Departamento de Desarrollo Rural y Sostenibilidad, Gobierno de Aragón)

Facultad de Ciencias
2022

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL LINDANO EN LA ZONA DE SABIÑÁNIGO	2
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
1.3. OBJETIVOS.....	5
2. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	6
2.1. GEOLOGÍA	6
2.2. GEOMORFOLOGÍA, HIDROGEOLOGÍA Y SUELOS	7
2.3. VEGETACIÓN	9
3. METODOLOGÍA	10
3.1. CAMPAÑA DE RECOGIDA DE MUESTRAS.....	10
3.2. MUESTREO Y ANÁLISIS DE SUELOS Y VEGETACIÓN	11
4. RESULTADOS	11
5. DISCUSIÓN	15
5.1. Sumidero VEGETACIÓN.....	15
5.2. Sumideros SUBSUELO y AGUAS SUBTERRÁNEAS	16
5.3. Sumideros SEDIMENTOS y RÍO GÁLLEGU	17
5.4. Sumidero ATMÓSFERA	18
5.5. Sumidero DEGRADACIÓN	22
5.6. Balance de masas final.....	24
6. CONCLUSIONES.....	24
7. BIBLIOGRAFÍA.....	25
Apéndice A. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS	27
Apéndice B. RESULTADOS ANALÍTICOS	29
Apéndice C. programa en BASIC para el cálculo de área y volúmenes a partir de un mapa de isolíneas de surfer	31

ABSTRACT

Sabiñánigo is a municipality located in the Aragonian Pyrenees with an important chemical industry. Between 1978 and 1992, the company INQUINOSA was dumping waste from the industrial synthesis of its product, lindane, in the area. Lindane, used as a fertiliser, is an organochlorine compound currently classified as a POP (persistent organic pollutant). To be more precise, it corresponds to the gamma isomer of the hexachlorocyclohexane or HCH molecule. The uncontrolled dumping on the unsuitable landfills of Sardas and Bailín has turned the case into one of the most serious pollution episodes in Europe.

During the summer of 2014, after discovering the migration of the polluting substance towards the Gállego river, more than 400,000 tons of contaminated soil material were moved from the Bailín landfill to a new safety cell. During the transfer, the compound was dispersed in the area, a much smaller quantity than the immense amount of waste that was moved. The new landfill has insulating materials that prevent the migration of the compounds into the soil and into the atmosphere, as the molecule has a semi-volatile behaviour.

The aim of this work is to study the variations in the concentration of HCH isomers in the first 15 cm of the soil from the contamination event to the present day. To this end, a sample collection campaign was carried out in which the amount of each HCH isomer was measured by chromatographic analysis, together with other physico-chemical parameters in soil and pine leaf samples.

The values obtained for this campaign have been compared with those of other campaigns (DGA 2014, CHE 2016, Hernández-Espinal 2017 and Urcola 2019). The amount of HCH present in the soils has decreased from 167 kg in 2014 to 2.4 kg in February 2022 and is mainly concentrated on the road along which the trucks that moved the contaminated material from the old landfill to the new one travelled. The amount of contaminant accumulated in vegetation, less than 1 kg, cannot justify such a significant decrease in the amount HCH, nor can the downward movement of HCH through the vadose zone into the water table. Surface runoff would act very quickly during the transfer of waste into the Bailín stream, adding 20 kg more released to the environment in addition to those recorded in the soils. Thus, the main HCH sinks in the study area are the volatilisation of HCH to the atmosphere and the aerobic bacterial degradation of HCH to other organochlorine compounds.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas de contaminación en el municipio de Sabiñánigo tienen una historia de más de 100 años. Comenzaron con el advenimiento del siglo XX, con la puesta en marcha del ferrocarril que unía Sabiñánigo con Zaragoza y Francia, lo que atrajo inversiones para el desarrollo industrial de la zona. La primera empresa en instalarse fue EIASA (Energía e Industrias Aragonesas S. A., hoy Ercros), en 1918, para aprovechar los enormes recursos hidroeléctricos de la región. En 1923 se funda Explosivos S. A. (que más tarde cambiaría su nombre a Compañía Ibérica de Explosivos). Un año después se crea Aluminio Español S.A., que tuvo el monopolio de la fabricación de aluminio en España hasta 1944, y en 1927 se abre la fábrica de ácido sulfúrico de EIASA. Los años 30, con la Guerra Civil, y los 40, con la posguerra, son de estancamiento, pero en los años 50 se reanuda la expansión industrial con la apertura en 1952 de la fábrica de Celulosas del Pirineo (que en 1965 se reconvirtió en Fósforos del Pirineo S. A.). En 1962 se crea la sociedad Desarrollo Química Industrial (Dequisa) para la fabricación de fungicidas. Y, por fin, en 1975, se instala en Sabiñánigo la empresa INQUINOSA, para la fabricación de plaguicidas.

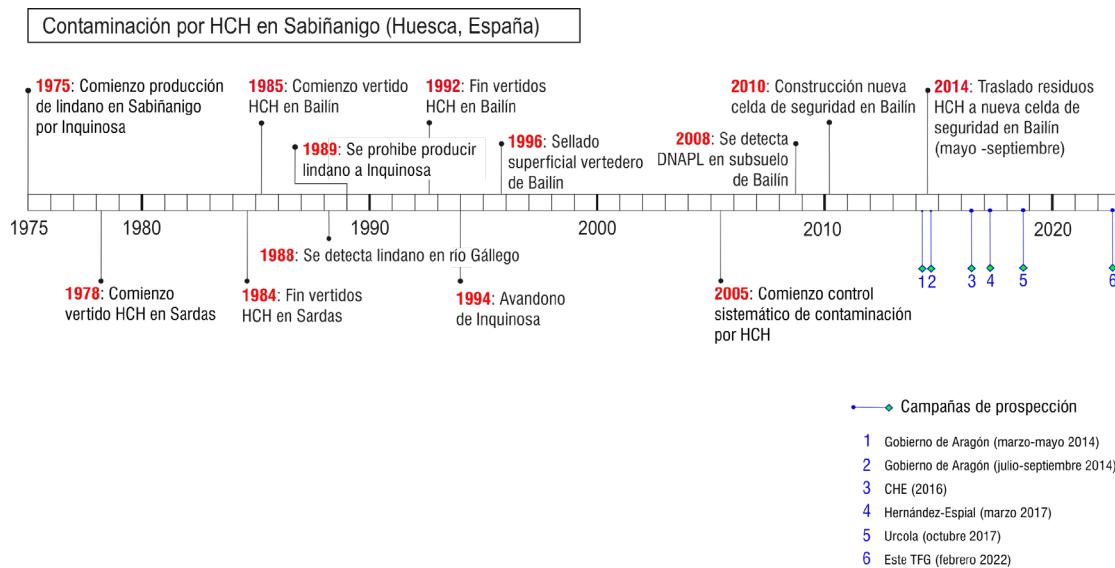


Figura 1. Historia de contaminación por HCH en el área de Sabiñánigo. INQUINOSA utilizó el vertedero de Bailín desde 1984 hasta 1992 y dos años después cesó la actividad de INQUINOSA. Aunque en 1996 el vertedero fue cubierto superficialmente con una lámina de polietileno de alta densidad (PEAD) para evitar el lixiviado superficial, no fue hasta 2014 cuando se produjo el traslado de todos los residuos hasta la nueva celda de seguridad, construida cuatro años antes unos 500 metros barranco arriba. En la línea de tiempo se muestran también todas las campañas de prospección que se ha realizado en el entorno del vertedero de Bailín desde el traslado de los residuos en 2014, incluyendo la realizada para este TFG.

El episodio más grave de contaminación, tanto por su alcance como por la dificultad de mitigar la contaminación ya producida, es precisamente el relacionado con el **lindano**, un plaguicida del grupo de los hexaclorociclohexanos fabricado por INQUINOSA. Esta empresa se instaló a las afueras de Sabiñánigo, muy cerca del río Gállego, y estuvo vertiendo de forma incontrolada los residuos de la fabricación de lindano en dos puntos cercanos a Sabiñánigo (Sardas y Bailín) desde 1978 hasta 1992 (Figura 1). En este Trabajo fin de Grado (TFG) se pretende contribuir al conocimiento de la evolución de la contaminación superficial por hexaclorociclohexano (HCH) en el vertedero de Bailín desde 2014, cuando se trasladaron los residuos de la fabricación de lindano a la nueva celda de seguridad hasta la actualidad, centrando el estudio de forma principal en los suelos de la zona y de forma secundaria en la vegetación, principalmente en los pinos. Este TFG parte de lo ya aprendido en un Trabajo fin de

Máster desarrollado durante el curso 2016-2017 (Hernández-Espinal, 2017) y en un Trabajo fin de Grado del curso 2018-2019 (Urcola, 2019).

1.1. EL LINDANO EN LA ZONA DE SABIÑÁNIGO

El lindano se ha utilizado durante las últimas décadas para el control de plagas y enfermedades de los cultivos, motivo por el cual la empresa INQUINOSA comenzó en 1975 en Sabiñánigo su producción. Después de trece años produciendo este compuesto y vertiendo los residuos en zonas cercanas, Bailín y Sardas (Figura 2), en 1988 se detectó lindano en el río Gállego lo que impulsó a prohibir, en 1989, la producción de lindano a esta empresa. Sin embargo, no fue hasta 1992 cuando acabó el vertido del tóxico en la zona. Durante los años que estuvo en funcionamiento INQUINOSA, se calcula que los vertidos ascienden a entre 115.000 y 160.000 toneladas, entre residuos sólidos y líquidos de HCH (Vega et al. 2016).



Figura 2. Ubicación de los principales vertederos de lindano de la zona de Sabiñánigo y antigua fábrica de INQUINOSA. En la zona del barranco de Bailín, se localizan el antiguo vertedero (1985-2014) y la nueva celda de seguridad (desde 2014). Tomado de Gobierno de Aragón (2016).

Los vertidos de HCH en la zona de Bailín, aproximadamente 2 kilómetros al sur de Sabiñánigo, se hicieron directamente sobre el terreno, sin acondicionar ni aislarlo, sobre una zona de unos 31.000 m² (\approx 3 ha) y albergaba un volumen de unos 210.000 m³ de residuos, recubiertos por una membrana impermeable, suelo y vegetación (Figura 3). En 2008, tras una campaña de sondeos, se detectó que los residuos se desplazaban hacia el río Gállego a favor de las fracturas en los estratos verticales de arenisca del sustrato geológico. Por este motivo, se decidió construir una nueva celda de seguridad o vertedero nuevo (Figura 3) a 400 metros en línea recta hacia el este del original, al que se trasladaron los residuos durante el verano de 2014. Esta celda cuenta con una impermeabilización en la base constituida por geotextiles y geomembranas separadas por un geodréén que permite la detección de fugas. Además, la celda está sellada superficialmente.

Actualmente, la zona vallada de acceso restringido del barranco de Bailín tiene una extensión de unas 40 ha. Las instalaciones constan de: el antiguo vertedero de HCH (1985-2014); la nueva celda de seguridad de residuos de HCH (desde 2014); instalaciones para el control hidrogeológico de bombeo

de fase libre densa; dos depuradoras, una de lixiviados (e instalaciones anexas tales como depósitos, balsas de tormenta, etc.) y otra para el tratamiento de las aguas del barranco de Bailín en la parte baja del barranco; laboratorio de análisis de suelos y aguas; instalaciones y oficinas del control y seguimiento ambiental (Gobierno de Aragón, 2016).



Figura 3. Arriba: Foto aérea del complejo de Bailín. Delimitado en color naranja se sitúa la zona contaminada del vertedero original. En azul se muestra el área de la celda de seguridad a la que se trasladaron los residuos en 2014. Modificado de Google Earth. **Abajo:** Aspecto del vertedero antiguo antes de ser desmantelado. El recubrimiento con una lámina impermeable, suelo y vegetación proporcionó durante muchos años una falsa sensación de seguridad. La foto está hecha desde el vertedero en dirección este.

Entender la problemática ambiental de la zona implica conocer la sustancia contaminante de la misma, el isómero γ-HCH o lindano. Este compuesto no existe en la naturaleza si no que se trata de una sustancia de síntesis industrial. Para producir este isómero, es necesario realizar un procedimiento químico, en el que se hacen reaccionar moléculas de benceno con cloro gas mediante luz ultravioleta, para generar un primer compuesto denominado “HCH técnico”, que es una mezcla de todos los isómeros del HCH, que se pueden observar en la Figura 4. Esta sustancia precursora se disuelve en metanol y se somete a un proceso de destilación para generar, entre muchos otros compuestos, el lindano. El HCH técnico tiene una composición variable: 55-80% α; 5-14% β; 8-15% γ; 2-16% δ; 1-5% el resto según Calvelo-Pereira (2008) Este proceso genera residuos líquidos y fases densas (DNAPL: *dense non-aqueous phase liquid*).

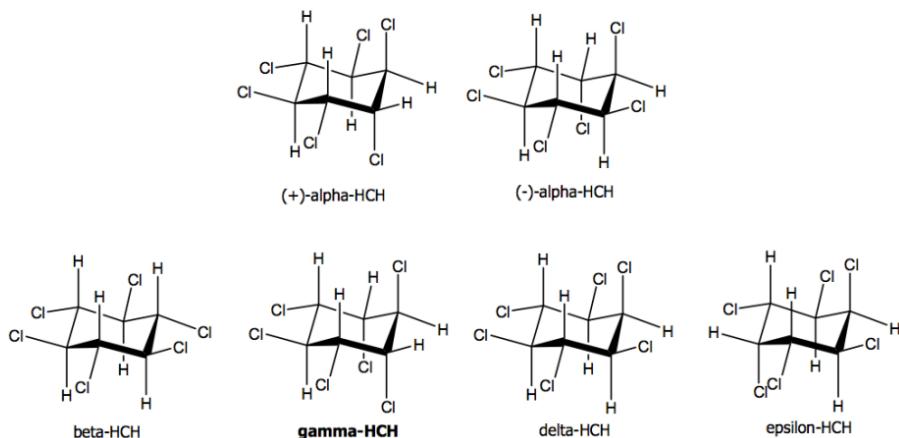


Figura 4. Estructura molecular de los diferentes isómeros de HCH. Tomado de Vega et al. (2016).

El lindano forma parte de los contaminantes orgánicos persistentes o COP (POPs según sus siglas en inglés). Estas sustancias presentan características preocupantes para el medio ambiente y los seres vivos (Figura 5), incluidas las personas, ya que son tóxicas, muy persistentes y resistentes, capaces de introducirse en la cadena trófica (bioacumulables) y móviles por agua y aire (según la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas químicas, ECHA). Al introducirse en la cadena alimentaria, se magnifica y alcanza su máxima concentración en el último eslabón de la cadena, donde nos situamos los humanos. Concretamente, el lindano puede provocar daños en los órganos por exposición prolongada o repetida. Algunos estudios experimentales han determinado que se trata de una sustancia que funciona como interruptor endocrino y que se podría asociar con algunos tipos de cáncer (Louis et al. 2017). Por todas estas razones, el Tratado de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes del 22 de mayo de 2001 se puso de objetivo la reducción y posterior eliminación total de este tipo de sustancias. Actualmente, el uso y la producción del lindano está prohibido en la mayoría de los países del mundo.

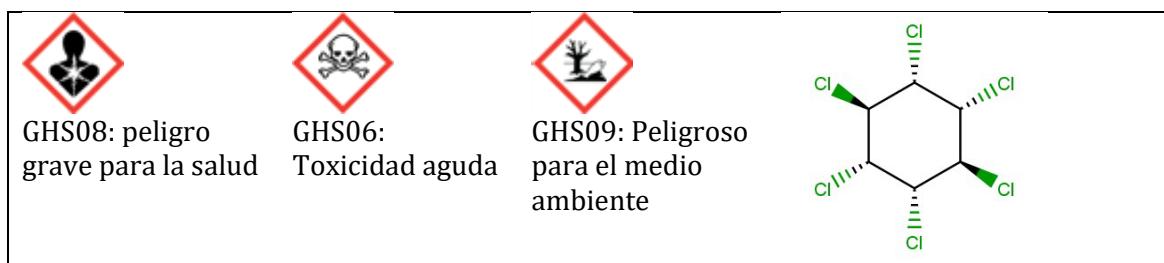


Figura 5. Etiquetado del lindano de acuerdo con la clasificación y etiquetado armonizados (CLP00) aprobados por la Unión Europea y molécula de lindano a la derecha. Tomado de: <<https://echa.europa.eu/es/substance-information-/substanceinfo/100.000.365>>

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Tras la construcción de la nueva celda de seguridad, se trasladaron, durante el verano de 2014, unas 429.000 toneladas de materiales contaminados, de las cuales 65.000 t eran de isómeros de HCH (Gobierno de Aragón, 2016). Este traslado se hizo mediante 20.127 viajes de camión a lo largo de una carretera de 950 metros, durante los cuales se extremaron las medidas de seguridad. Sin embargo, el traslado coincidió con varios episodios de tormenta, lo que favoreció que una pequeña parte de los residuos se dispersara. Cabe destacar que ese verano las precipitaciones fueron notablemente superiores a lo habitual de la zona (Figura 6). Esto provocó un pico de contaminación en el río Gállego, que trajo consigo la degradación de categoría de las aguas a no apta para el consumo humano en varias localidades aguas abajo de la confluencia del barranco de Bailín con este río.

Además, en el entorno de la carretera por donde circulaban los camiones, aumentaron los niveles de contaminación como consecuencia de este movimiento. Así queda registrado en los datos de las campañas de prospección de suelos a partir de esa fecha. Como se puede observar en la Figura 1, se han realizado 6 campañas desde 2014 para monitorizar la evolución de la contaminación de la zona. Las dos primeras las realizó el Gobierno de Aragón, entre marzo y mayo de 2014 y entre julio y septiembre de ese mismo año. Posteriormente, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) realizó en 2016 la que sería la tercera campaña. En marzo de 2017, Hernández-Espinal (2017) estudió, además de la concentración de HCH en el suelo, la concentración de esta sustancia en la vegetación de la zona. En octubre de ese año, Urcola (2019) obtuvo nuevos datos de contaminación en el suelo y en la vegetación. Con los datos de esas campañas, se ha observado que, además del suelo, la vegetación de la zona está contaminada, y que la concentración de hexaclorociclohexano en el área de Bailín ha disminuido con el paso del tiempo.

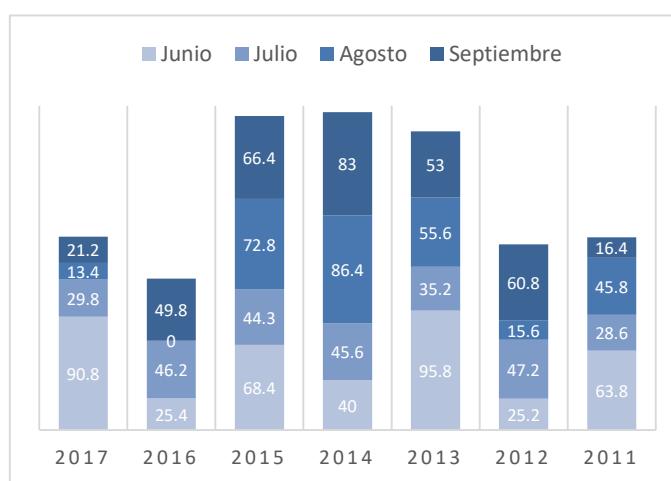


Figura 6. Precipitaciones en los meses junio, julio, agosto y septiembre en Sabiñánigo para el 2014 (año en el que se trasladaron los residuos), años anteriores (2011, 2012, 2013) y años posteriores (2015, 2016, 2017). Datos tomados del IAEST: Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de Aragón.

Finalmente, en febrero de 2022, se realizó la última campaña hasta la fecha para la realización de este TFG. En esta última prospección se han tomado datos de suelo y de vegetación. Con respecto a la flora, se han tomado muestras de acículas de pino (frescas y secas), ya que los datos obtenidos por Hernández-Espinal (2017) reflejaban que las hojas de los pinos eran las que mayor concentración de HCH tenían de todas las plantas analizadas. Con los datos obtenidos en 2022 y con los datos de años anteriores se ha realizado un estudio de cómo ha ido disminuyendo de forma natural la cantidad de HCH en el ambiente superficial en las inmediaciones del vertedero de Bailín.

1.3. OBJETIVOS

Con los datos obtenidos en la campaña de prospección de este TFG, junto con los de campañas anteriores, se van a estudiar las variaciones en los niveles de HCH tanto en el suelo, como en las hojas de los pinos desde el momento del traslado de los residuos a la nueva celda de seguridad (verano de 2014-2022). El objetivo es, por tanto, el estudio de la atenuación natural de los isómeros de hexaclorociclohexano en el área del barranco de Bailín, intentando averiguar cómo se ha ido redistribuyendo entre los diferentes subsistemas superficiales del entorno del vertedero de Bailín el HCH dispersado durante el traslado.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. GEOLOGÍA

A nivel regional, la zona se sitúa en la Cuenca de Jaca, limitada al norte por las Sierras Interiores y al sur por las Sierras Exteriores, como se puede observar en la Figura 7A. El área del vertedero de Bailín se encuentra situada al sur del anticlinal de Basa, en el flanco norte del sinclinalio del Guarga (Montes, 2009), en la zona en la que las estructuras presentan una dirección preferente ONO-ESE, en lugar de una dirección O-E como ocurre en el núcleo de este sinclinalio (Figura 7B). Estas estructuras están formadas principalmente por pliegues kilométricos de poca continuidad lateral y algunas fallas inversas. De acuerdo con Montes (2009), las estructuras son posteriores al depósito de los materiales y consecuencia del levantamiento de las sierras exteriores durante el Oligoceno superior, que cabalgarían sobre la cuenca del Ebro, dotando al sinclinalio del Guarga características de una cuenca de piggy-back.

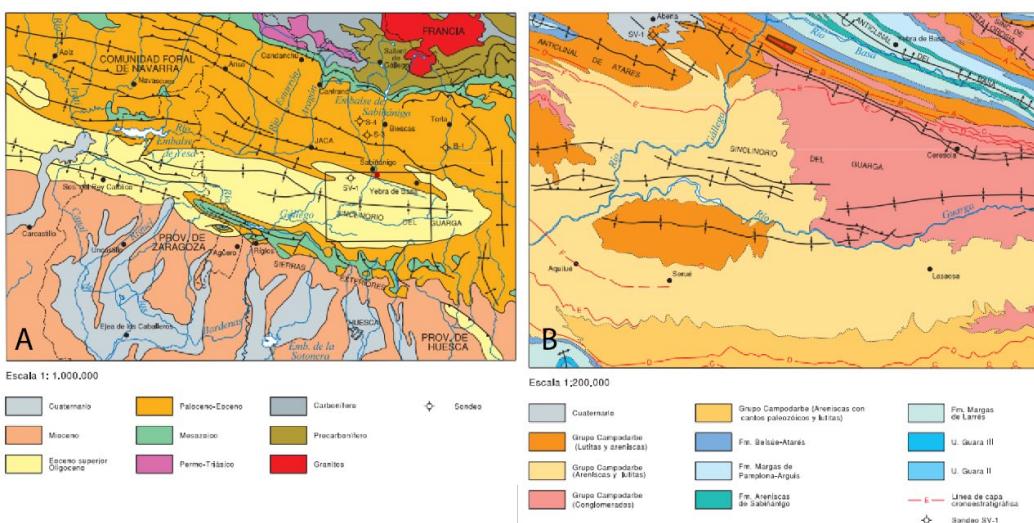


Figura 7. Esquema regional y tectónico del área estudiada. La imagen de la izquierda (A) corresponde al esquema regional, donde el recuadro negro muestra la zona correspondiente a la hoja 210 (Yebra de Basa) del Magna, y el punto rojo en la parte superior del recuadro muestra la ubicación aproximada del área de Bailín. A la derecha, la imagen B muestra el esquema tectónico correspondiente a la hoja 210, y en la parte central superior se ha delimitado con un recuadro rojo de borde negro el área aproximada del vertedero de Bailín. Tomado de IGME, hoja 210: Yebra de Basa.

En lo referente a la estratigrafía, la zona de estudio se sitúa sobre materiales cenozoicos paleógenos del Eoceno superior, depositados en un ambiente continental, correspondiente a sedimentos principalmente fluviales y aluviales. Los materiales forman parte del grupo Campodarbe, que corresponden al depósito de relleno más moderno de la cuenca turbidítica de Jaca. Estos materiales presentan una alternancia entre cuerpos de areniscas o conglomerados con lutitas y limolitas (Montes, 2009).

Dentro de este grupo se diferencian varias unidades. Entre ellas se distinguen las “facies Bailín”, sobre las cuales están localizados los vertederos y las instalaciones asociadas, y que corresponden al color naranja en la Figura 8. Estas facies están formadas por lutitas y limolitas rojas con intercalaciones de capas de areniscas y conglomerados de espesor métrico (Montes, 2009). La dirección de las capas es ONO-ESE y se encuentran en posición subvertical. En algunas zonas, las capas de conglomerados se han erosionado, y los clastos redondeados que estaban contenidos en ellos han quedado distribuidos sobre los materiales más blandos en las inmediaciones de estos estratos.

Toda la unidad cambia lateralmente a otras unidades, situándose en la base y parte inferior la Fm. Belsué-Atarés. Intercaladas con las facies Bailín, y correspondientes a un cambio lateral hacia el este, se presentan las capas de los conglomerados de Santa Orosia, unidad que genera un relieve característico en la zona. Los conglomerados son masivos, con morfologías lenticulares, correspondientes a sedimentos de abanico aluvial proximal con depósitos de tipo *sheet flood*. Hacia el techo de la serie hay un cambio lateral a una unidad de lutitas pardas edafizadas, con niveles de areniscas y calizas con gasterópodos, y a una unidad de conglomerados en paleocanales, calizas con gasterópodos y lutitas pardo-rojizas.

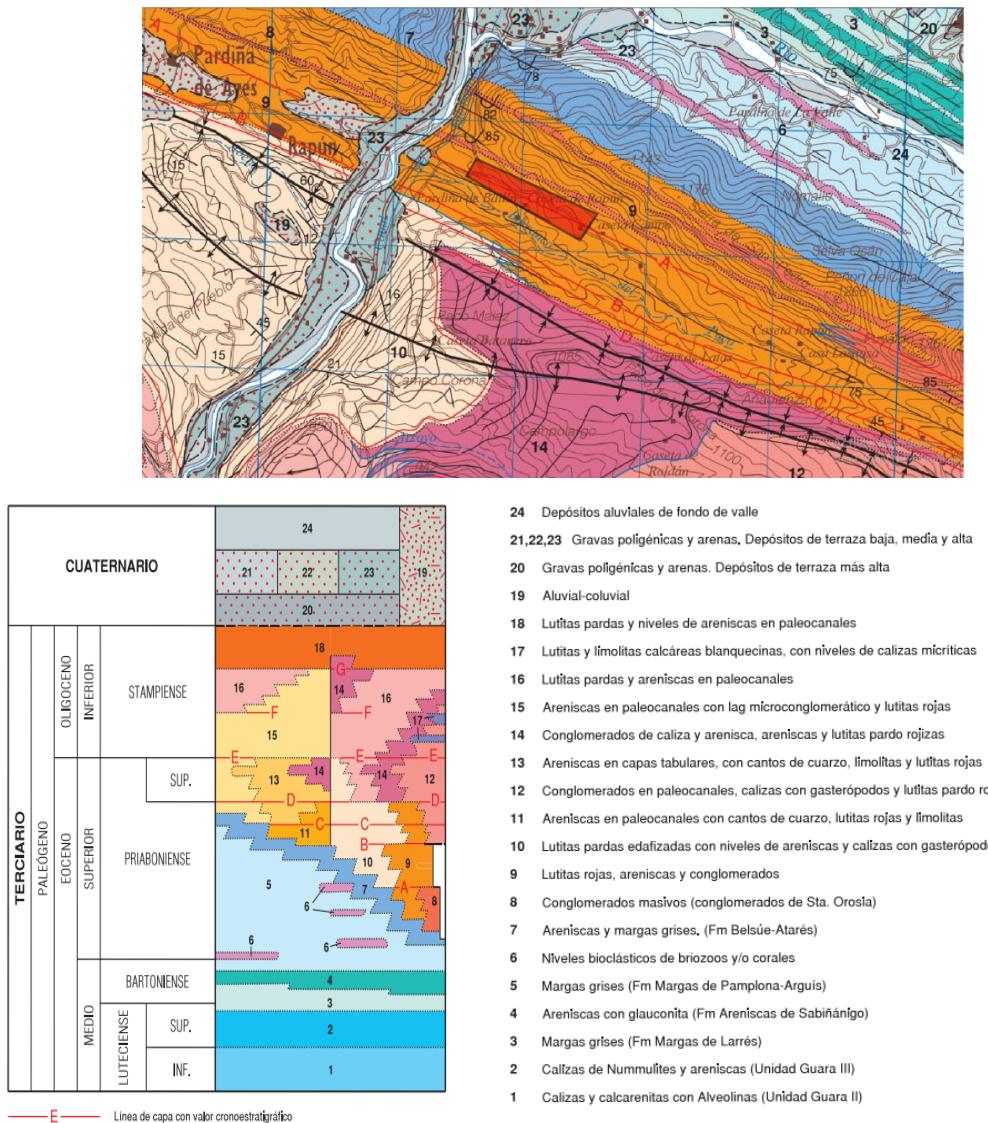


Figura 8. Mapa geológico y leyenda de la zona de estudio. El cuadrilátero rojo muestra aproximadamente la superficie que ocupan las instalaciones del vertedero de Bailín. Los materiales de color naranja (9) corresponden a las llamadas “facies Bailín”. (IGME, hoja 210: Yebra de Basa).

2.2. GEOMORFOLOGÍA, HIDROGEOLOGÍA Y SUELOS

A nivel regional, el área corresponde a una cuenca entre las sierras exteriores e interiores. A nivel local, el vertedero de Bailín se encuentra en un valle entre dos sierras de dirección ONO-ESE. Limitando al norte se encuentra la Sierra de San Pedro, mientras que al sur se encuentra la continuación de la Sierra

de Portiello, situada más al este. Entre esta última ladera y las instalaciones se encuentra la depresión correspondiente al barranco del Paco, que fluye hacia el río Gállego, al oeste. Aunque el nombre oficial de este río es "barranco del Paco", comúnmente se le conoce como el "arroyo de Bailín". La geomorfología del entorno del vertedero está condicionada por la geología de la misma. En aquellas zonas donde el terreno es de carácter más blando (lutitas o limolitas), se generan pequeñas depresiones, mientras que los estratos verticales de conglomerados y areniscas generan relieves en el paisaje, a veces muy llamativos.

En la Figura 9 podemos observar cómo estas dos alineaciones montañosas (sierras de San Pedro y Portiello) están surcadas por varios barrancos menores transversales que fluyen hacia el barranco del Paco, que genera una incisión lineal. Al oeste de la autopista y en dirección aproximada N-S, discurre el río Gállego, a cuyos lados se desarrollan distintas terrazas fluviales. El curso del río Gállego a su paso por la zona de Bailín está condicionado por las precipitaciones y por varios embalses situados aguas arriba del mismo: el embalse de Sallent de Gállego, el de Lanuza y el de Búbal.

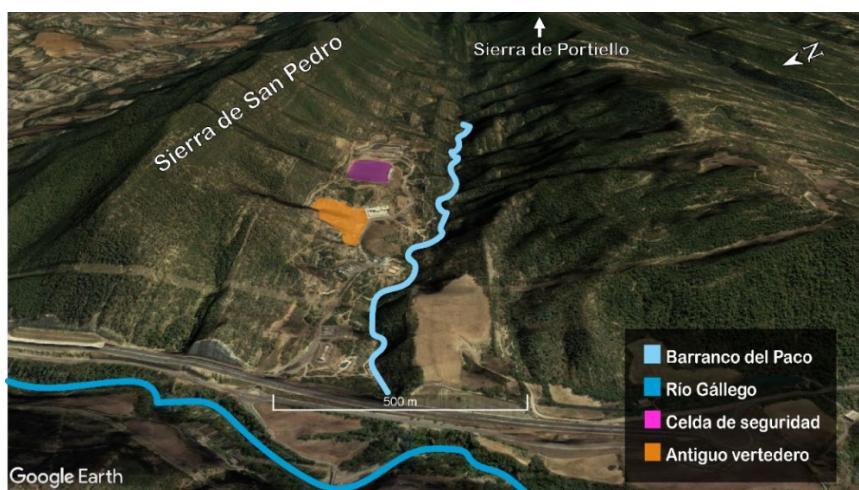


Figura 9. Imagen de relieve modificada de Google Earth del área de Bailín y alrededores. Sobre la imagen se han marcado el barranco del Paco y el río Gállego como principales cursos fluviales. Además, se ha marcado la localización del antiguo vertedero y del nuevo. Se pueden distinguir pequeños resalte en dirección vertical a la imagen, que corresponden a capas de conglomerados o areniscas. En la parte inferior de la imagen se puede diferenciar la autopista A-23.

Los estratos de areniscas y conglomerados se encuentran fracturados. Estas fracturas aumentan la permeabilidad de los materiales y permiten la circulación de fluidos hacia el río Gállego a favor de estos niveles. Cabe destacar que la complicación técnica de descontaminar un acuífero es muy elevada, más todavía si se trata de un acuífero en roca fracturada contaminado por líquido en fase densa (DNAPL: *dense non-aqueous phase liquid*), y por eso ha sido fundamental aislar los residuos para evitar su infiltración a favor del gradiente hidráulico.

En cuanto a los suelos (Figura 10), la combinación de las características geomorfológicas, litológicas y climáticas han hecho que se formen los siguientes tipos de suelos en la zona de estudio (Hernández-Espinal, 2017):

- **Regosoles.** Son suelos minerales muy poco evolucionados. Se asocian a zonas donde los procesos de formación han actuado durante muy poco tiempo o con poca intensidad por climas muy fríos o muy cálidos, o por el rejuvenecimiento por erosión (Badía *et al*, 2009).
- **Cambisoles calcáricos.** Suelos que presentan cambios en profundidad, evidenciados por el

contenido de arcilla y carbonatos, el color y la estructura respecto al sustrato. Muestran un desarrollo moderado con un elevado contenido en minerales alterables de fracción limo y arena. Los cambisoles háplicos del Alto Aragón se localizan en zonas húmedas, de montaña, desarrollándose sobre material parental calizo (Badía et al, 2009).

- **Calcisoles.** Suelos que tienen una acumulación de carbonato cálcico por translocaciones laterales de aguas ricas en bicarbonatos. Ocupan áreas semiáridas y subhúmedas con precipitación estacionalmente irregular, por lo que son muy abundantes en el Alto Aragón, sobre relieves estables, apareciendo sobre plataformas estructurales, terrazas y glacis (Badía et al, 2009).
- **Leptosoles.** Suelos delgados que a escasa profundidad presentan roca dura continua o mucha pedregosidad, que suponen una barrera física o barreras químicas como un sustrato muy carbonatado. La capacidad de retención de agua y nutrientes es escasa. Las propiedades químicas están muy influenciadas por el material parental del que derivan. Se localizan en zonas con elevada pendiente, predominan en el Pirineo axial (Badía et al, 2009).



Figura 10. Ejemplos de perfiles edáficos de los cuatro tipos que se diferencian en la zona de estudio. De izquierda a derecha: Regosol, Cambisol calcárico, Calcisol y Leptosol (Hernández-Espinal, 2017).

2.3. VEGETACIÓN

Como se explicaba anteriormente, Bailín está situado entre dos laderas de orientaciones opuestas. La ladera sur corresponde a la zona de mayor umbría, mientras que la ladera norte es la zona de solana. La diferencia de radiación sobre las laderas es consecuencia directa de la posición geográfica de las mismas con respecto al Sol. Esta característica, junto con el tipo de suelo van a determinar la vegetación de la zona. Según Hernández-Espinal (2017), en las solanas la vegetación es principalmente arbustiva, con poco dominio arbóreo, mientras que en las zonas de umbría hay un predominio de pino royo (*Pinus sylvestris*) y quejigo (*Quercus cerris*), ambas especies menores de 15 metros de altura.

Además de estas dos especies, Hernández-Espinal (2017) señala la presencia de otras especies que se enumeran a continuación: el boj (*Buxus sempervirens*), aliaga (*Genista scorpius*), guillomo (*Amelanchier ovalis*), (*Cytisophyllum sessilifolium*), acerollero (*Sorbus domestica*), rosa (*Rosa canina*), (*Coronilla minima*), junquillo falso (*Aphyllantes monspeliensis*), llantén (*Plantago lanceolata*), ginebro (*Juniperus oxycedrus*), espino albar (*Crataegus monogyna*), esparceta (*Onobrychis viciifolia*), etc.

3. METODOLOGÍA

3.1. CAMPAÑA DE RECOGIDA DE MUESTRAS

Para poder realizar un análisis de la evolución de la contaminación por HCH lo más cercano a la realidad posible, las muestras recogidas en la campaña de febrero de 2022 se tomaron en los mismos puntos que las muestras recogidas por Hernández-Espinal (2017) y Urcola (2019).

El diseño de la campaña de recogida de muestras se hizo teniendo en cuenta (i) la ubicación del antiguo vertedero, (ii) la ubicación de la nueva celda de seguridad, (iii) el trayecto de la carretera que los conecta y por la cual los camiones desplazaron las toneladas de tierra contaminada, y (iv) la dirección preferente del viento en la zona (hacia el oeste), ya que los diferentes isómeros del HCH son sustancias semivolátiles. De esta manera se han distinguido varias zonas de muestreo como se detalla en la Figura 11.

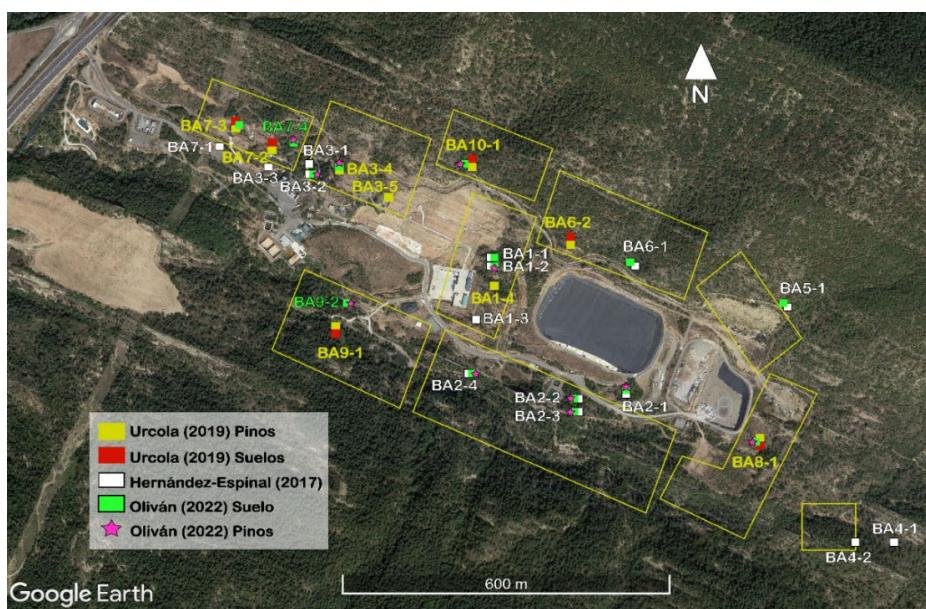


Figura 11. Zonas de muestro en el entorno de los vertederos de Bailín, dentro del perímetro de seguridad. En diferentes colores se marcan las diferentes muestras tomadas en las campañas como indica la leyenda abajo a la izquierda. La imagen sobre la que se han indicado los puntos se ha tomado de Google Earth.

Tabla 1. Correspondencia de las muestras tomadas en 2022 con las muestras de años anteriores

Oliván (2022)	Hernández-Espinal (2017)	Urcola (2019)
BA1-1	BA1-1	-
BA1-2	BA1-2	-
BA2-1	BA2-1	-
BA2-2	BA2-2	-
BA2-3	BA2-3	-
BA2-4	BA2-4	-
BA3-2	BA3-2	-
BA3-4	-	BA3-4
BA5-1	BA5	-
BA6-1	BA6	-
BA7-3	-	BA7-3
BA7-4	-	-
BA8-1	-	BA8-1
BA9-2	-	-
BA10-1	-	BA10-1

Como se puede observar en el mapa de la Figura 11, muchas muestras se encuentran superpuestas en el espacio, pero corresponden a tiempos diferentes. En esos casos, la nomenclatura de las muestras tomadas para este TFG coincide con las de trabajos anteriores. En la Tabla 1 se recoge la relación de los puntos en los distintos trabajos. El motivo de muestrear puntos ya muestreados es para que los mapas de isocontenidos de HCH sean comparables entre campañas, como se explicará más adelante.

3.2. MUESTREO Y ANÁLISIS DE SUELOS Y VEGETACIÓN

Se han recogido muestras de suelo en 15 puntos diferentes (Figura 11), coincidiendo la mayoría de ellos con los puntos donde se recogieron en las campañas de Hernández-Espinal (2017) y Urcola (2019), a excepción de dos, que se han tomado en zonas cercanas.

Las muestras se recogieron utilizando una pala y una espátula de jardinería. Estas muestras corresponden a los primeros 15 centímetros de suelo. Una vez extraídos, se introdujeron en bolsas de plástico ziploc sigladas, hasta alcanzar unos dos kilos aproximadamente.

Una vez recogidas, las muestras de suelo se trasladaron al laboratorio del área de Geoquímica de la Universidad de Zaragoza, donde se procesaron en varios pasos. En primer lugar, se procedió al secado al aire y a la eliminación manual de los restos orgánicos que se encontraban con el suelo. A continuación, se tamizaron y se trajeron los fragmentos mayores de 2 mm y se realizó la granulometría. Se realizaron los análisis de contenido en materia orgánica y pérdida por calcinación. Por último, se enviaron al laboratorio de *Pirenarium* en Sabiñánigo, perteneciente al Gobierno de Aragón, con el fin de determinar la cantidad de cada uno de los isómeros de HCH mediante cromatografía. Estos procedimientos se describen con detalle en el Apéndice A.

Además de recoger muestras de suelo, en los puntos indicados en la Figura 11, se cogieron también muestras de hojas de los pinos situados en las inmediaciones. Para ello se arrancaron de forma manual las hojas de las ramas inferiores y se recogieron en bolsas de plástico ziploc sigladas, coincidiendo estas siglas con las de los suelos, pero añadiendo una V después del número de muestra. Una vez obtenidas las muestras, se analizaron los isómeros de HCH mediante análisis cromatográfico, como se explica en el Apéndice A.

4. RESULTADOS

El objetivo fundamental del trabajo, como se ha dicho ya, es analizar cómo ha ido disminuyendo la concentración de HCH en los suelos de los alrededores del vertedero de Bailín desde septiembre de 2014, momento en el que hubo una inyección de HCH como consecuencia del traslado de los residuos de HCH desde el vertedero viejo hasta la nueva celda de seguridad. Para realizar este análisis se cuenta con un total de cinco campañas de muestreo de suelos, que abarcan los años 2014 a 2022: 8 años durante los cuales no ha vuelto a haber una entrada de contaminación por HCH, lo que hace de la zona un excelente campo de pruebas para comprobar la atenuación natural de la contaminación por HCH.

La Figura 12 resume en los resultados de todas las campañas en forma de mapas de isolíneas de concentración de HCH en la zona de estudio (un rectángulo de unos 1200 m en la dirección E-O y de 800 m en la dirección N-S, que incluye todo el recinto de acceso restringido del vertedero). Los mapas han sido realizados con el programa *Surfer*, versión 13, de Golden Software (Golden Software, 2015). Debido a las diferencias tan grandes de concentración de HCH entre unas muestras y otras (unos cinco órdenes de magnitud), los mapas han sido realizados transformando las concentraciones al logaritmos

de las concentraciones, expresadas en partes por billón, ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Esto quiere decir que un valor de 4 en la escala de color que acompaña a los mapas equivale a una concentración de 10,000 ppb. Al confeccionar los mapas se ha usado un límite inferior de 1 ppb (es decir, un valor de 0 en la escala de color de la Figura 12), valor que es representativo del límite de detección promedio para los análisis químicos de todas las campañas (los análisis de las campañas más recientes tienen un límite de detección menor, pero no se ha tenido en cuenta para homogeneizar los mapas).

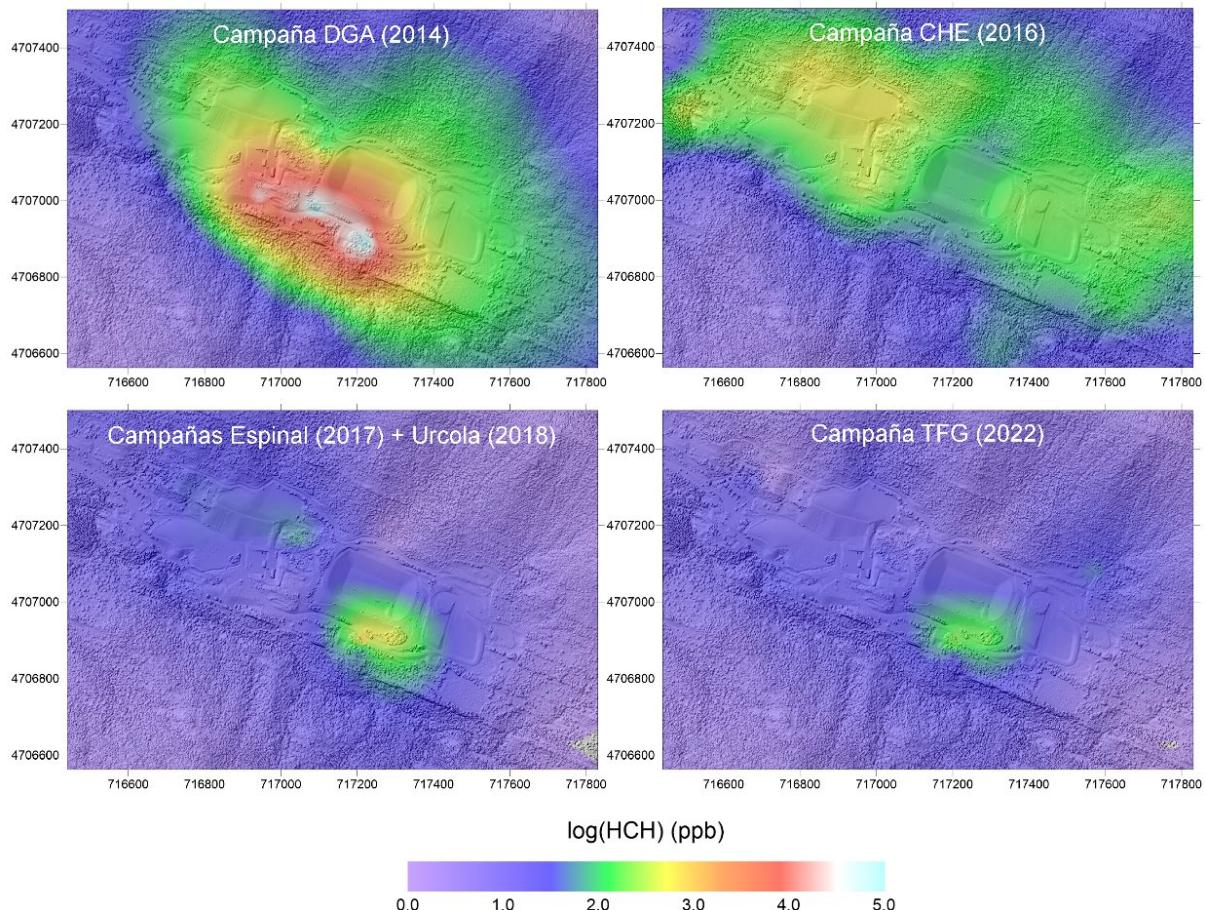


Figura 12. Mapas de isolíneas de la concentración de HCH en la zona de estudio para las campañas realizadas desde 2014 hasta 2022. La concentración de HCH en ppb está representada en escala logarítmica. Las zonas de color morado y sin colorear representan lugares donde la concentración de HCH se encuentra por debajo del límite de detección.

En la Figura 12 se puede observar claramente cómo ha ido evolucionando la concentración de HCH en las diferentes campañas. La campaña de 2014 realizada por la DGA (esquina superior izquierda) es la que presenta, con diferencia, los valores más elevados de contaminación, llegando a alcanzar valores superiores a 100,000 ppb, es decir, 0.1 gramos de HCH por kilo de suelo. Las zonas más contaminadas se sitúan a lo largo de la carretera que conecta los vertederos y que transcurre a lo largo del margen meridional de la nueva celda de seguridad. El patrón de contaminación presenta la misma orientación que el valle, extendiéndose hacia el noroeste debido a los vientos dominantes en la zona (que soplan del SE con mayor frecuencia).

En la campaña de 2016 realizada por la CHE, se amplió la zona de recogida de muestras lo que aportó nueva información de la contaminación en lugares más alejados del foco principal. Se puede observar una disminución muy importante en la contaminación, que ya no alcanza colores blancos y rojos, si no que presenta sus máximos en color amarillo. Es decir, que los valores mayores son de hasta

2,5 ordenes menores respecto a la campaña realizada dos años antes (300 veces menor). El patrón de dispersión también presenta su eje mayor alineado con la morfología del valle. En esta campaña se puede observar como la zona entorno al vertedero antiguo también presenta una concentración elevada de HCH, zona que no se había estudiado tan ampliamente en la campaña anterior. También se observa una zona contaminada al este del nuevo vertedero y la balsa de residuos. En este caso no se ha manifestado un foco en la carretera de la zona sur de la nueva celda, sin embargo, posiblemente sea por una ausencia de datos, puesto que en las siguientes campañas sí aparece representado ese foco.

El siguiente mapa corresponde al resultado de las campañas de Hernández-Espinal (2017) y Urcola (2019). Esto se ha hecho así porque entre ambas campañas hay menos de un año de diferencia (de marzo de 2017 a febrero de 2018) y Urcola (2019) muestreó una zona que Hernández-Espinal no había muestreado, lo que mejora la cobertura de las muestras sobre la zona de estudio. Este mapa combinado también muestra un descenso significativo de la contaminación general, oscilando entre el 2 y el 3 de máximo en la escala logarítmica. La zona de mayor contaminación se sitúa entre el margen sur de la nueva celda y la carretera por la que se transportaban los residuos, siendo este el punto de valores más altos de HCH entorno, como ocurría en la primera campaña. Se puede observar una zona de contaminación ligeramente superior al resto de la zona al antiguo vertedero.

Por último, los datos obtenidos para este TFG (recogidos en febrero de 2022), refuerzan la idea de que la zona de mayor contaminación se encuentra entre la carretera y el sur de la celda nueva, si bien los valores han ido descendiendo con el trascurso de los años, registrando valores 1000 veces menores. Los colores morados y azules son signo de unos niveles de contaminación poco preocupantes.

Como idea general podemos interpretar que el HCH se ha concentrado principalmente en un foco en la carretera al sur de la celda nueva y que su distribución coincide con el eje del valle, mientras que en el resto de la zona la cantidad de HCH de los primeros 15 centímetros del suelo es poco significativa.

Con ayuda de los mapas generado con *Surfer 13*, se ha realizado un cálculo de la masa total de HCH presente en los suelos de la zona mediante el *script* de *Surfer* para el cálculo de áreas y volúmenes entre isolíneas (*contarea2.bas*), cuyo código fuente se encuentra en el Apéndice C. Entre las múltiples columnas del fichero de salida del *script* *contarea2.bas*, una de ellas es la superficie de terreno que hay entre dos isolíneas de concentración de HCH consecutivas. Nosotros hemos usado una distancia entre isolíneas de 0.1 unidades logarítmicas, comenzando en la isolínea de 0 (1 ppb) y terminando en el valor máximo, distinto para cada campaña. Una vez conocida la superficie de suelo entre dos isolíneas consecutivas (m^2), este valor se ha multiplicado por el espesor de suelo muestreado (15 centímetros), para obtener el volumen de suelo entre isolíneas (m^3). Para pasar de volumen de suelo a masa de suelo (que es lo que necesitamos para calcular la masa de HCH), hemos multiplicado los volúmenes obtenidos por la densidad aparente del suelo (kg/m^3). Como no conocemos la densidad aparente de los suelos de la zona de estudio, hemos realizado los cálculos con tres densidades aparentes diferentes: 1000 kg/m^3 como valor más probable, y 900 y 1100 kg/m^3 como límites inferior y superior. Estos valores han sido estimados a partir del porcentaje de materia orgánica en las muestras, usando el procedimiento de Curtis y Post (1964) descrito en Schaetzl y Thomson (2021), que relaciona la densidad aparente de un suelo con el porcentaje de materia orgánica (estimado por el método de las pérdidas al fuego). Como nosotros disponemos del porcentaje de materia orgánica de todas las muestras recogidas (véase la Tabla B2 en el Apéndice B), hemos calculado el valor promedio y la desviación estándar (media: 3.0%, desviación estándar: 1%) y con esos datos hemos usado el

polinomio de ajuste de Curtis & Post (1964):

$$\log(100 \times \rho_a) = a + b \log(\%MO) + c \log(\%MO)^2,$$

con $a = 2.1$, $b = -0.00064$, $c = -0.22302$ y la densidad aparente ρ_a expresada en g/cm^3 . Para $\%MO = 3\%$ se obtiene una densidad aparente de unos 1000 kg/m^3 , y un rango de 900 a 1100 kg/m^3 teniendo en cuenta la desviación estándar de $\pm 1\%$.

Finalmente, para estimar la masa de HCH entre dos isolíneas consecutivas, basta con multiplicar la masa de suelo, tal y como se acaba de calcular, por la concentración media de HCH entre dos isolíneas consecutivas. Como estamos trabajando con el logaritmo de la concentración, la el valor medio correcto es la media geométrica, no la media aritmética. Así por ejemplo, la media geométrica entre las isolíneas de 0 y 0.1 (es decir entre 1 ppb y 1.26 ppb) es de 1.12 ppb , que no coincide con la media aritmética.

Por medio de este procedimiento hemos calculado la masa de HCH en las cuatro campañas de prospección de suelos que se han realizado en Bailín desde 2014. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2, donde el valor medio se ha calculado con la densidad aparente de 1000 kg/m^3 y el error con los valores de 900 y 1100 kg/m^3 .

Tabla 2. Masa total de HCH en los primeros 15 cm de suelo en el área del TFG para todas las campañas.

Campaña	Masa HCH (kg)
Campaña DGA julio-septiembre 2014	167 ± 15
Campaña CHE 2016	17 ± 2
Campaña Hernández-Espinal 2017 + Urcola (2018)	3.5 ± 0.4
Campaña para este TFG 2022	2.4 ± 0.2

Estos datos se han representado en la Figura 13, donde el eje X representa el trascurso de los años de la primera campaña en adelante y el eje Y corresponde a la cantidad de HCH en kilogramos que hay en la zona de estudio en los primeros 15 centímetros de suelo. Se puede observar con claridad cómo ha disminuido muy rápidamente en los primeros años desde el movimiento de los residuos, mientras que conforme pasan los años el descenso es mucho más lento y prácticamente se ha estabilizado en valores bajos.

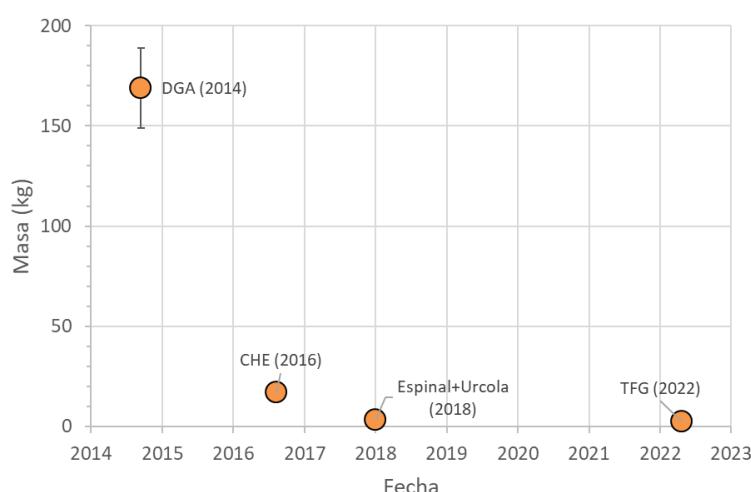


Figura 13. Cantidad de HCH (kg) en los primeros 15 centímetros del suelo del área de Bailín en las cuatro campañas realizadas hasta la fecha.

5. DISCUSIÓN

Como se ha podido observar en el apartado anterior, es evidente que con el paso de los años la concentración de HCH presente en los primeros 15 centímetros del suelo en la zona de estudio ha disminuido considerablemente. Los datos de la campaña de julio-septiembre de 2014 realizada por la DGA permiten estimar una cantidad de HCH de unos 167 ± 15 kg en los suelos de la zona, frente a los últimos datos (febrero de 2022) que sitúan la cantidad en el entorno de 2.4 kg. Es decir, la cantidad de HCH almacenado en la parte superior del suelo ha disminuido un 98 % en los 8 años que van desde 2014 a 2022. Cabe preguntarse entonces, ¿qué ha sido de la masa "desaparecida"? Si ese HCH no está en la capa superficial del suelo, ¿se han transferido a otra localización en la zona?, ¿han salido de la zona de estudio?, ¿se ha transformado en otros productos? En este apartado trataremos de dar respuesta a estas preguntas. La Figura 14 muestra de forma gráfica todos los posibles "sumideros" para el HCH que se ha perdido de la capa superficial del suelo. Vamos a tratar a continuación, y en el siguiente orden, los sumideros VEGETACIÓN, SUBSUELO Y AGUA SUBTERRÁNEA, SEDIMENTOS Y RÍO GÁLLEGO, ATMÓSFERA y DEGRADACIÓN.

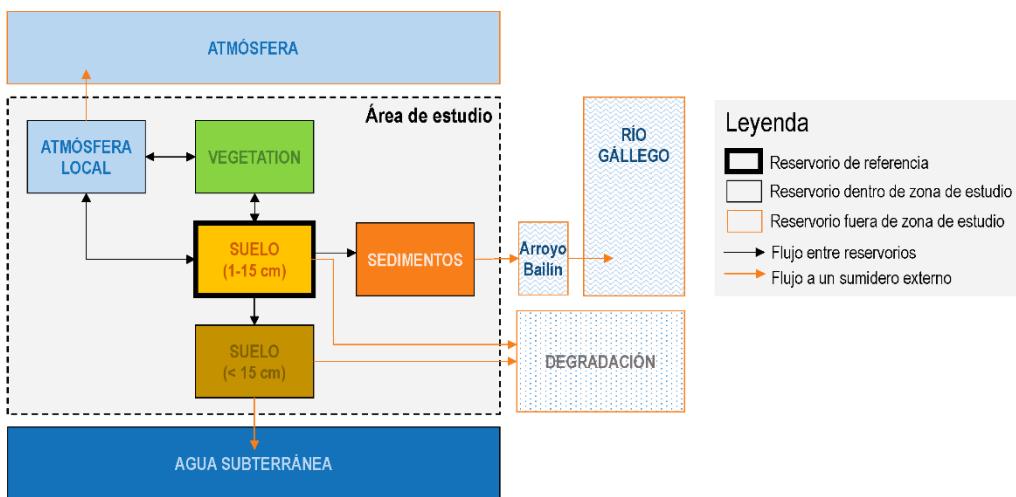


Figura 14. Reservorios y flujos entre reservorios para el HCH en la zona de estudio. El suelo superficial (1 a 15 cm de profundidad) es el reservorio que se toma como referencia. Los reservorios dentro de la zona de estudio están en el interior del rectángulo (y se identifican por un borde negro), mientras que los que son externos a la zona de estudio están fuera de dicho rectángulo (y se identifican con un borde naranja). Los flujos entre reservorios internos están representados por flechas negras y los flujos que conectan reservorios internos con externos por flechas naranjas.

5.1. Sumidero VEGETACIÓN

Tanto en esta campaña como en las campañas anteriores de Urcola (2019) y Hernández-Espinal (2017), se han recogido muestras de la vegetación y se ha analizado su contenido de HCH. Hernández-Espinal (2017) muestreó varias especies de plantas de la zona en parcelas de 5x5 metros, tomando muestras de la raíz, el tallo y las hojas. Esta investigación llegó a la conclusión de que las especies vegetales del área de estudio eran capaces de almacenar HCH en sus estructuras y demostró que la especie *Pinus sylvestris* (pino royo) era la que mayores cantidades acumula, principalmente en sus hojas. Además, al ser el *Pinus sylvestris* la especie con mayor cobertura en el área de Bailín, una estimación de la masa de HCH en las hojas de los pinos del área de estudio permite tener una idea aproximada de la cantidad de HCH almacenado en la vegetación. Este cálculo no es sencillo, ya que la distribución de los pinos no es homogénea, ni todos los pinos tienen el mismo tamaño, ni es fácil saber cuántos kilos de hojas tiene cada pino (los detalles de los cálculos se pueden consultar en Hernández-Espinal, 2017).

El valor final de este cálculo, ofreció una cantidad de HCH muy pequeña, de unos 0.016 kg en todos los pinos del área de estudio. Por lo que se ha comentado anteriormente, aunque se trata de un límite inferior para la cantidad de HCH almacenado en la vegetación, lo esperable es que el orden de magnitud sea el correcto y que, en ningún caso, la cantidad de HCH presente en toda la vegetación de la zona sea superior a 10 veces dicha cantidad, lo que situaría la masa total por debajo de 0.2 kg, resultando imposible justificar la pérdida de más de 150 kilos de HCH de la capa superficial del suelo como consecuencia de su transferencia a la vegetación. Hay que tener en cuenta que este valor corresponde a mediados de 2017.

Por su parte, Urcola (2019) realizó medidas del contenido en HCH en los troncos de algunos de los pinos de la zona. Extrajo unos testigos con una barrena y luego, mediante técnicas dendrocronológicas, estimó la cantidad de HCH en diferentes intervalos temporales desde la instalación de INQUINOSA en Sabiñánigo en 1978. Siguiendo una metodología similar a la de Hernández-Espinal (2017) pero teniendo en cuenta la cantidad de HCH en los anillos de crecimiento y la masa de madera en los troncos de los pinos de la zona de estudio, calculó para los períodos comprendidos entre 2014 y 2018 una cantidad de HCH en los troncos cercana a los 0.25 kg.

En la campaña realizada para este TFG en febrero de 2022 también se tomaron muestras de hojas de pino, cuyos resultados se recogen en el Apéndice B. Los valores de HCH obtenidos son, en general, menores que los analizados por Hernández-Espinal (2017), con la excepción de las muestras de la zona BA-3, donde los contenidos son algo mayores, por motivos que se desconocen. En cualquier caso, no se ha producido un aumento significativo de la cantidad de HCH en la vegetación en los últimos 4 años, aunque tampoco parece haber disminuido al mismo ritmo que lo ha hecho en la capa superior del suelo.

Teniendo en cuenta todos estos datos, podemos concluir que la cantidad de HCH contenida en la vegetación es inferior a 0.5 kg y que, por lo tanto, queda descartado que la vegetación sea el sumidero principal de HCH.

5.2. Sumideros SUBSUELO y AGUAS SUBTERRÁNEAS

En esta campaña se han tomado muestra de suelo solo de los primeros 15 centímetros. Sin embargo, en la campaña de Hernández-Espinal (2017) se tomaron muestras en dos intervalos de profundidad: de 0 a 15 cm y de 15 a 30 cm. En la campaña de 2014 de la DGA se tomaron sobre todo muestras de los primeros 15 cm, pero también alguna de los primeros 5 cm. Gracias a las muestras tomadas en el mismo punto a dos profundidades distintas se puede estimar la velocidad de lixiviado vertical (descendente) del HCH en el perfil edáfico.

Como la contaminación por HCH en 2014 se produjo en la misma superficie, por caída directa del HCH sobre el suelo, su distribución inicial se puede considerar como una fina capa de residuo de HCH mezclado con el material del suelo. De hecho, las concentraciones medidas en la campaña de 2014 en los primeros 5 cm de suelo y en los primeros 15 cm (en un mismo punto) muestran que todo el HCH está concentrado en esos primeros 5 cm (seguramente estaba concentrado en mucho menos que 5 cm, pero eso es algo que no podemos cuantificar, de momento).

El movimiento del HCH hacia el nivel freático por la zona vadosa se produce tanto por difusión como por advección (percolación). Dada la distribución inicial de HCH en el suelo, esto tiende a crear un perfil vertical de concentración de HCH que se mueve hacia abajo con una velocidad determinada,

y que puede estimarse de forma aproximada considerando que dicho perfil tiene la forma de una exponencial decreciente. Es por ello que los datos de concentración de HCH a dos profundidades distintas fueron ajustados por Hernández-Espinal (2017) a una función del tipo

$$[\text{HCH}](z) = [\text{HCH}]_0 \exp(z/z^*) ,$$

donde $[\text{HCH}]_0$ es la concentración de HCH en la superficie. El parámetro z^* indica la rapidez con la que la concentración de HCH disminuye con la profundidad: un valor pequeño de z^* implica una disminución rápida del contaminante con la profundidad y, por tanto, una velocidad baja de lixiviado.

Los valores medios de z^* para las campañas de 2014 y 2017 fueron, según Hernández-Espinal (2017), de 2.7 cm y de 5.1 cm, respectivamente. Con estos valores se llega a la conclusión de que el contaminante se desplaza hacia abajo por la zona vadosa, pero muy lentamente: en 2.5 años se había desplazado unos 5 cm, a una velocidad media de 2 cm/año. En estas condiciones, en los 8 años que han transcurrido (en 2022) desde la inyección de HCH en la superficie, el HCH solo se ha podido desplazar unas pocas decenas de centímetros, insuficiente como para llegar al nivel freático, que en esta zona está a varios metros de profundidad (URS, 2008). De hecho, esta velocidad tan baja de desplazamiento vertical implica que el HCH que se pierde de los primeros 15 cm del suelo tampoco está en la zona vadosa por debajo de 15 cm de profundidad. Usando los datos de Hernández-Espinal (2017) de la concentración de HCH en la capa de suelo entre 15 y 30 cm de profundidad, hemos estimado (por medio del script *contarea2.bas*) que la masa de HCH en esta capa de suelo era de unos 0.15 kg en 2017, totalmente insuficiente para compensar los más de 160 kg de HCH que se habían perdido ya entonces en los primeros 15 cm con respecto a la masa inicial de 167 kg de HCH (cfr. Tabla 2).

Por tanto, este análisis descarta la zona vadosa y la capa freática como sumideros principales del HCH en la zona de estudio.

5.3. Sumideros SEDIMENTOS y RÍO GÁLLEG

Durante la campaña de muestreo de julio-septiembre de 2014, además de los suelos se tomaron muestras en los sedimentos del cauce del arroyo de Bailín en sus dos últimos km de recorrido antes de su desembocadura en el río Gállego y en varis barrancos que atraviesan el vertedero. Estas muestras resultaron estar muy contaminadas, con valores de HCH de hasta 10^6 ppb, 10 veces más altos que las muestras de suelos más contaminadas, como puede observarse en la Figura 15, donde los cuadrados azules son las muestras de sedimentos y los cuadrados verdes las de suelos.

En la Figura 15 también se ha representado la concentración de HCH disuelta en las aguas del arroyo de Bailín (medida en una estación de aforo situada en el extremo oeste de la zona de estudio), así como el caudal del arroyo (línea roja). Se observa un aumento muy grande del caudal del arroyo (y de la concentración de HCH disuelto) a partir del 27 de agosto, que se prolonga durante todo septiembre. Este aumento se debe a unas fuertes lluvias que descargaron en la zona en septiembre de 2014 y que produjeron la rápida movilización de parte del HCH del suelo hacia los sedimentos de los barrancos que lavan el vertedero y la nueva celda de seguridad y, de ahí, al arroyo de Bailín, que es la única salida para todas las aguas de la zona de estudio.

Como este lavado superficial se produjo *después* de tomar las muestras de suelos de la campaña de 2014, muestras con las que se ha realizado el mapa de la Figura 12 y los cálculos que se resumen en la

Tabla 2, parece claro que una parte de los 167 kg estimados para la masa de HCH en los primeros 15 cm de suelo fue rápidamente movilizada por lavado superficial hacia el cauce del arroyo de Bailín, y que una pequeña parte de esa cantidad se disolvió en las aguas del arroyo de Bailín y llegó al río Gállego. Esta es la causa de la alarma que hubo en septiembre de 2014 en Aragón y que supuso la prohibición del uso de las aguas del río Gállego para consumo humano (Heraldo de Aragón, 2014).

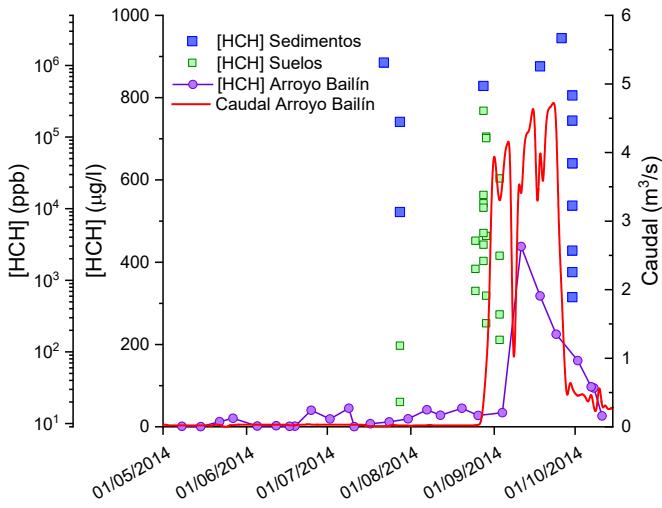


Figura 15. Concentración de HCH en los sedimentos muestreados en la campaña de la DGA de 2014 (cuadrados azules).

Hernández-Espinal et al. (2018) han hecho una estimación de la masa de HCH que se movilizó en esas fechas. El cálculo, que es aproximado, se basa en conocer la masa de sedimentos afectada y multiplicar ésta por la concentración media de HCH en dicha capa de sedimentos. Para el cálculo de la masa de sedimentos afectada los autores asumieron una anchura constante para el cauce del arroyo de Bailín y una densidad aparente de dichos sedimentos también constante. Multiplicando la anchura del cauce por la longitud de cauce afectado y por la profundidad de muestreo (5 cm) se obtiene el volumen de sedimentos, que se transforma en masa multiplicando por la densidad aparente. Por último, la masa de HCH se obtiene multiplicando la masa de sedimentos por la concentración promedio de HCH en las muestras de sedimentos. Hernández-Espinal et al. (2018) obtienen de esa manera una masa de HCH en los sedimentos del arroyo de Bailín de unos 20 kg.

Podemos concluir que los sedimentos de la zona de estudio han supuesto un sumidero de una parte del HCH inicialmente almacenado en la capa superficial del suelo, de forma que aproximadamente un 10% de esa masa fue rápidamente transferida desde el suelo a los sedimentos. A partir de ese momento, la transferencia por lavado superficial ha tenido que ser mucho menor, pero no podemos estimarla porque en 2021 el Gobierno de Aragón acometió el entubado del cauce del arroyo Bailín en sus últimos 2 km antes de desembocar en el río Gállego, dragando y eliminando la capa superficial de sedimentos durante las obras (Heraldo de Aragón, 2021).

5.4. Sumidero ATMÓSFERA

Como hemos podido ver, no podemos justificar la pérdida de HCH por transferencia a otro reservorio "sólido" (suelo de la zona vadosa, vegetación, sedimentos) dentro de la zona de estudio, ni por transporte hacia el río Gállego o las aguas subterráneas fuera de la zona de estudio. Solo nos quedan dos posibilidades: (i) la volatilización del HCH del suelo hacia el aire situado por encima y, posteriormente, su transporte fuera de la zona de estudio por los vientos; y (ii) la transformación del

HCH en otras sustancias por degradación bacteriana aerobia en el propio suelo. En este apartado vamos a abordar el primero de estos sumideros, mientras que la pérdida por degradación será analizada en el siguiente.

La volatilidad de una sustancia (un contaminante en este caso), depende principalmente de tres parámetros (e.g., Hemond y Fechner, 2015):

1. **La presión de vapor, P_v** , que determina cómo se reparte una sustancia pura entre la fase líquida o sólida y la fase gas. Cuanto mayor es la presión de vapor, mayor es la volatilidad de un compuesto.
2. **La constante de la ley de Henry, K_H** , que determina la distribución de una sustancia entre una disolución acuosa de dicha sustancia y el aire. Cuanto mayor sea esta constante, mayor será la volatilidad del isómero. Al contrario que la presión de vapor, la constante de la ley de Henry depende también de la solubilidad de la sustancia en agua.
3. **El coeficiente de reparto carbono orgánico-agua, K_{oc}** , que determina el movimiento vertical del isómero en el perfil del suelo ya que está directamente relacionado con la intensidad con la que un compuesto se adsorbe sobre las partículas de materia orgánicas del suelo. Cuanto mayor es este parámetro, más se fijará el contaminante al suelo y menor será su volatilidad.

Las sustancias que presenten mayor volatilidad serán, por tanto, aquellas con mayor P_v , mayor K_H y menor K_{oc} . En concreto, para los diferentes isómeros de HCH, el isómero α es el más volátil, seguido del β -HCH, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de los isómeros de HCH necesarias para el cálculo de su velocidad de volatilización.

Propiedad	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Formula molecular		$C_6H_6Cl_6$		
Masa molecular ($g\ mol^{-1}$)		290.85		
Solubilidad en agua (sólido, $mg\ L^{-1}$)	1.6	0.32	6.2	9.0
Presión de vapor, P_v (sólido, $Pa@20^\circ C$)	5.3×10^{-3}	4.3×10^{-5}	2.9×10^{-3}	2.3×10^{-3}
Constante de Henry, K_H ($Pa\ m^3\ mol^{-1}$)	0.870	0.120	0.130	0.073
Coeficiente de reparto carbono-orgánico-agua, $\log K_{oc}$	3.0	3.57	3.57	3.8

Para hacer el cálculo de la cantidad de HCH perdido por volatilización, se va a emplear el modelo propuesto por Jury et al. (1983), basado en el concepto de **capa difusa**, que es el más usado para la estimación de los flujos de contaminantes volátiles y semivolátiles hacia la atmósfera (e.g., Hemond y Fechner, 2015). El **modelo de capa difusa** asume que en el aire situado justo por encima del suelo existe una capa muy fina (del orden de milímetros o, a lo sumo, de unos pocos centímetros), en la cual el transporte de gases se realiza exclusivamente por difusión, debido a que es una capa estacionaria en la que no hay turbulencia ni flujo horizontal. Por tanto, es la parte de la atmósfera que actúa de "resistencia" para el transporte de los contaminantes volátiles presentes en el suelo y la que determina en última instancia el ritmo al que se produce la volatilización: cuanto más gruesa es esa capa, mayor resistencia hay a la volatilización y, por tanto, menor el ritmo de transferencia del contaminante desde el suelo a la atmósfera. El espesor d de la capa difusa es un parámetro clave en el modelo de Jury et al. (1983). Este espesor se puede estimar si se conoce la humedad relativa y la evapotranspiración, ya que su expresión es:

$$d = \frac{D_{vapor}^{aire} P_{vapor}^* (1 - HR)}{2 E \rho_{agua}},$$

donde $D_{\text{vapor}}^{\text{aire}}$ es el coeficiente de difusión del vapor de agua en el aire ($\approx 2 \text{ m}^2/\text{día}$; Jury et al., 1983), ρ_{vapor}^* es la densidad del vapor de agua en condiciones de saturación (que depende de la temperatura y puede obtenerse fácilmente a partir de tablas de saturación; e.g., <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/watvap.html>), HR es la humedad relativa, E es la evapotranspiración (m/día) y ρ_{agua} es la densidad del agua. Necesitamos, por tanto, conocer, para Bailín, los valores medios anuales de (1) temperatura, (2) humedad relativa, y (3) evapotranspiración. Los dos primeros son accesibles a través de los datos de la estación meteorológica de Sabiñánigo, mientras que la evapotranspiración hay que calcularla a partir de una de las muchas relaciones empíricas que se han propuesto. En este TFG hemos usado la ecuación de Thornthwaite (1948) con las modificaciones de Pereira y Pruitt (2004). La Tabla 4 recoge los valores necesarios para el cálculo del espesor d de la capa difusa. Con estos datos, se obtiene el siguiente valor para la zona de estudio:

$$d = 1.63 \text{ mm}$$

En el modelo de Jury et al. (1983) el espesor d de la capa difusa aparece "oculto" dentro de otro parámetro, H_E (m/día), que es la velocidad a la que el contaminante se desplaza en fase gaseosa por la capa difusa (de espesor d) de la atmósfera justo por encima de la superficie del suelo.

Tabla 4. Parámetros necesarios para el cálculo del espesor de la capa difusa.

Parámetro	Valor
Temperatura media anual	11.1 °C
Humedad relativa media anual	69.5%
Evapotranspiración media anual	1.87 mm/día
Coeficiente de difusión del vapor de agua en aire	2 m ² /día
Densidad del vapor de agua saturado (a 11.1 °C)	10.01 g/m ³
Densidad del agua (a 11.1 °C)	999.7 kg/m ³

El modelo de Jury et al. (1983) asume que inicialmente el contaminante está distribuido de manera homogénea en el suelo hasta una profundidad L (con una concentración C_0) y que por debajo de esa profundidad la concentración inicial del contaminante es cero. Esa profundidad L es el segundo parámetro clave del modelo. Como no se conoce este valor para el caso de Bailín, será un parámetro que habrá que estimar a partir del ajuste del modelo a los datos de la masa de HCH en el suelo en las cuatro campañas (véase Tabla 2, pág. 14).

Otro parámetro que se necesita para usar el modelo de Jury et al. (1983) es la velocidad neta de percolación del agua en el suelo, v , promediada a lo largo de un año (en m/día). Esto es así porque el modelo incluye el movimiento de un contaminante tanto por difusión (con un coeficiente efectivo de difusión D_E) como por advección (a una velocidad V_E , que es donde se "oculta" en el modelo de Jury et al., 1983 la velocidad de percolación efectiva v). Este valor tampoco se conoce para Bailín, por lo que también habrá que estimarlo. Sin embargo, se puede asumir que es un valor pequeño, o incluso nulo, a partir de la precipitación media anual en la zona de estudio, que es de 620 mm/año o, lo que es lo mismo, de 1.78 mm/día, y de la evapotranspiración, que es de 1.87 mm/día (Tabla 4), lo que implica que la cantidad de agua efectiva en el suelo es de $1.78 - 1.87 = -0.09 \text{ mm/día}$, lo que supone un balance hídrico negativo. Con este valor, es muy probable que la velocidad neta anual de percolación esté próxima a cero.

En resumen, el modelo de de Jury et al. (1983) para la volatilización de un contaminante se expresa en términos de los siguientes parámetros:

- L (m), el espesor inicial de la capa de superficial del suelo con contaminante. El contaminante tiene una concentración constante C_0 en esa capa de espesor L y cero por debajo de ella.
- H_E (m/día), la velocidad a la que el contaminante se mueve hacia arriba en la capa difusa de espesor d . En el caso del HCH, cada isómero tendrá un valor distinto de H_E .
- V_E (m/día), la velocidad efectiva de advección (percolación) del agua en el suelo, que depende de la velocidad de percolación v y del coeficiente de reparto de cada isómero de HCH en la fase líquida.
- D_E ($\text{m}^2/\text{día}$), el coeficiente efectivo de difusión del contaminante en el suelo, que incluye su difusión en fase sólida, líquida y gaseosa. Para el caso del HCH, cada isómero tendrá un valor diferente de D_E .

Con estos parámetros, el ritmo J_S de volatilización de un contaminante desde la superficie de un suelo ($z = 0$) hacia la atmósfera es (Jury et al., 1983, ecuación 25):

$$J_S(0,t) = \frac{1}{2} C_0 \left[V_E \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{V_E t}{\sqrt{4D_E t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{L + V_E t}{\sqrt{4D_E t}} \right) \right\} + (2H_E + V_E) \exp \left(\frac{H_E(H_E + V_E)t}{D_E} \right) \left\{ \exp \left(\frac{H_E L}{D_E} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + (2H_E + V_E)t}{\sqrt{4D_E t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{(2H_E + V_E)t}{\sqrt{4D_E t}} \right) \right\} \right].$$

En esta ecuación el ritmo de volatilización J_S se expresa en kilogramos de contaminante volatilizado por metro cuadrado de suelo y por segundo ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$) y permite calcular ese ritmo en función del tiempo t transcurrido desde el momento en el que se inyecta el contaminante en el suelo. La función $\operatorname{erfc}(x)$ es la denominada función de error complementaria que, para valores positivos de x , tiene un valor máximo de 1 en $x = 0$ y tiende rápidamente a cero al aumentar x , de modo que para $x = 2$ la función de error complementaria es menor de 0.005. Esta función está disponible en Excel y en casi todos los programas de cálculo. En Excel su formato es `FUN.ERROR.COMPL(x)`.

De todos estos parámetros, hay dos de ellos que son parámetros libres, que son L y v y, por lo tanto, habrá que estimar un rango de valores (máximo y mínimo) en función de las características de la zona de estudio (y que, en última instancia, habrá que estimarlos a partir del ajuste a los datos de la masa de HCH en los suelos de Bailén). Para estimar aproximadamente L , se va a tomar como referencia el parámetro z^* ya que indica la profundidad de penetración del contaminante (véase el Apartado 5.2). Teniendo esto en cuenta parece prudente tomar un rango entre 1 y 5 cm para L ya que, en la campaña de 2014 $z^* = 2.7\text{cm}$. El valor real no puede ser mayor de 5 cm ya que, para esa campaña, las muestras que se tomaron en el mismo punto en dos rangos de profundidad (0-5 cm y 0-15 cm), las concentraciones de HCH son compatibles con que todo el HCH está concentrado en los primeros 5 cm.

En cuanto a la velocidad efectiva de percolación (v), debido a las características climáticas de la zona es muy probable que sea cero o muy pequeña (del orden de mm/día, a lo sumo), pero no existe una manera independiente de poder calcular un valor preciso. Así que tendrá que ser el ajuste de los datos al modelo el que proporcione un valor. La verosimilitud de dicho valor podrá servir para evaluar la calidad del ajuste.

Se ha realizado el ajuste del modelo de Jury et al (1983) a los datos de la masa de HCH que aparecen en la Tabla 2 mediante el módulo SOLVER de Excel (Kemmer y Keller, 2010) y los resultados se

muestran en la Figura 16. Del valor inicial de 167 kg de HCH en la campaña de 2014 se han restado 20 kg, tal y como se ha explicado en el Apartado 5.3 al hablar del lavado superficial del HCH durante las lluvias de septiembre de 2014.

Los valores de L y v para el mejor ajuste encontrado por SOLVER son $L = 5 \text{ mm}$ y $v = 2.3 \text{ mm/día}$.

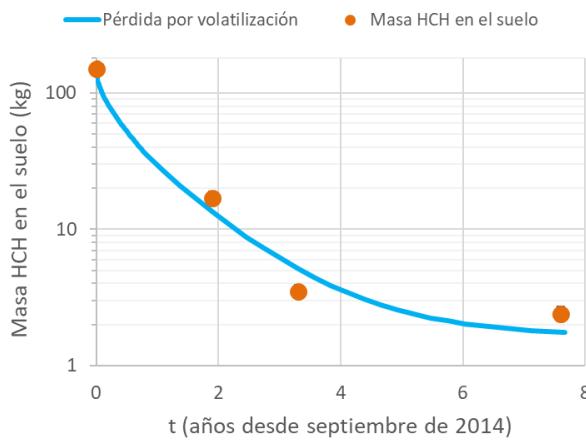


Figura 16. Ajuste del modelo de Jury et al. (1983) para la pérdida de masa de HCH por volatilización desde la campaña de 2014 ($t=0$) a la última campaña de 2022 ($t=7.6$ años). Los parámetros del mejor ajuste mediante Solver son $L = 5 \text{ mm}$ y $v = 2.3 \text{ mm/día}$.

El valor de L es posible, pero pequeño si tenemos en cuenta las fuertes lluvias que hubo en el mes final del traslado de los residuos, que hicieron que el HCH se distribuyera en una capa superficial que, dada la textura de los suelos de la zona, es difícil que fuera de solo 5 mm de espesor. En cuanto al valor de v , aunque no es inverosímil, es demasiado grande para una zona con una precipitación media anual de solo 620 mm y un balance hídrico negativo. Si se intenta obtener un ajuste forzando que la velocidad de percolación neta sea cero, SOLVER no es capaz de encontrar ninguna solución aceptable.

Sin embargo, no hay que olvidar que en este ajuste se ha asumido que el HCH no se degrada en el suelo, algo que se sabe que es falso (e.g., Toan et al, 2009). De cualquier manera, el modelo indica que es posible explicar la pérdida total de masa de HCH de los suelos de la zona de Bailín solo por volatilización. Es decir, la volatilización hacia la atmósfera parece ser un sumidero principal de HCH. Como, una vez volatilizado, los vientos transportan el contaminante fuera de la zona, la volatilización representa una pérdida absoluta de masa de HCH de la zona de estudio.

5.5. Sumidero DEGRADACIÓN

La degradación de las moléculas se puede dar por dos vías diferentes. O bien de forma abiótica (fotodegradación e hidrólisis) o bien por vía biótica donde los responsables de la misma son organismos vivos. La investigación sobre este tema para el hexaclorociclohexano es escasa, y en la literatura se pueden encontrar valores de vida media para el isómero γ del HCH (lindano) entre 1 mes y 5 años (Samuel y Pillai, 1991; Martijn et al., 1993; Cheah et al., 1998), aunque la mayoría de las estimaciones son del orden de un año. La mayor parte de las estimaciones de la vida media del lindano se han hecho mediante estudios de la disminución progresiva del HCH en el suelo, tanto en el medio natural como en experimentos de laboratorio y, por lo tanto, no solo se tiene en cuenta la degradación, sino también la volatilización. Del resto de los isómeros del HCH todavía se cuenta con menos datos o, directamente, no se tiene dato alguno de su ritmo de degradación.

Por todo ello, se va a volver a usar el modelo de Jury et al. (1983) para intentar estimar las constantes de degradación de los isómeros de HCH en los suelos de Bailín, separando de forma clara la degradación de la volatilización. Es muy sencillo incluir el efecto de la degradación en el modelo de Jury et al. (1983). De hecho, su ecuación (25) ya lo incluye, en forma de una exponencial decreciente con una constante de degradación μ , que tiene el mismo significado que la constante de desintegración en los procesos radiactivos. Por tanto, el ritmo de disminución de la masa de HCH en el suelo por volatilización (vol) y degradación (deg) es:

$$J_{\text{vol+deg}}(0,t) = J_{\text{vol}}(0,t) \exp(-\mu t)$$

donde $J_{\text{vol}}(0,t)$ es el flujo por volatilización (tal como ha sido calculado en el apartado anterior) y μ es la constante de degradación para cada isómero de HCH. Para tener una primera idea aproximada de la velocidad de degradación de cada isómero en los suelos de Bailín, se han calculado los cocientes de concentración de los diferentes isómeros en la primera campaña (2014) y en la última (2022). Es evidente que si un cociente no cambia con el tiempo es porque la velocidad de degradación de los dos isómeros del cociente es similar, si el cociente disminuye es porque el isómero del numerador se degrada más rápido y si aumenta es porque se degrada más lentamente. La Tabla 5 recoge los cocientes más importantes. De los resultados recogidos en la tabla se deduce que el isómero alfa es, con mucho, el que desaparece más rápidamente del suelo y el isómero beta el que desaparece más lentamente. Los isómeros gamma y delta tienen un ritmo de desaparición intermedio y muy parecido entre sí. Es decir $\mu_\alpha > \mu_\gamma \approx \mu_\delta > \mu_\beta$. Incluyendo estas restricciones en el modelo, Solver obtiene los siguientes valores de los parámetros como mejor ajuste a los datos:

$$L = 1.0 \text{ cm}$$

$$v = 0$$

$$\mu_\alpha = 1.5 \times 10^{-3} \text{ días}^{-1}, \mu_\gamma = \mu_\delta = 1.27 \times 10^{-3} \text{ días}^{-1}, \mu_\beta = 6.37 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}.$$

Tabla 5. Principales cocientes de concentración de isómeros de HCH en las campañas de 2014 y 2022.

Cociente	Campaña 2014	Campaña 2022
$\alpha\text{-HCH}/\beta\text{-HCH}$	6.9	0.03
$\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$	22.1	0.24
$\alpha\text{-HCH}/\delta\text{-HCH}$	31.9	0.22
$\beta\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$	3.2	8.97
$\beta\text{-HCH}/\delta\text{-HCH}$	4.6	8.00

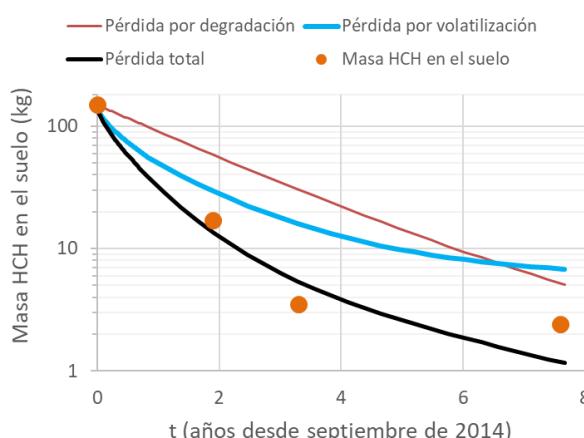


Figura 17. Ajuste del modelo de Jury et al. (1983) para la pérdida conjunta por volatilización y degradación (línea negra). En la figura se muestra también la contribución por separado de la volatilización (línea azul) y la degradación (línea naranja). Los parámetros del ajuste son: $L = 1.0 \text{ cm}$, $v = 0$, $\mu_\alpha = 1.5 \times 10^{-3} \text{ días}^{-1}$, $\mu_\gamma = \mu_\delta = 1.27 \times 10^{-3} \text{ días}^{-1}$, $\mu_\beta = 6.37 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$.

La Figura 17 muestra el ajuste del modelo a los datos de las campañas de muestreo de suelos. Junto con la variación total de la masa de HCH (línea negra), se muestra también la contribución de la

volatilización (línea azul) y la de la degradación (línea naranja). Se observa que en los primeros años las pérdidas por volatilización eran más importantes que las pérdidas por degradación pero que, actualmente (2022) ya se pierde más masa de HCH por degradación que por volatilización.

Podemos concluir que tanto la volatilización como la degradación parecen ser los dos mecanismos principales por los que los suelos de la zona de Bailín están perdiendo el HCH que se inyectó de forma súbita durante el traslado de los residuos de HCH a la nueva celda de seguridad.

5.6. Balance de masas final

Como hemos podido ir viendo a lo largo de este apartado y tal y como se recoge en la Figura 18, los depósitos de HCH han ido evolucionando a lo largo del tiempo. De los casi 168 kg registrados en el suelo en año 2014, prácticamente todo ha desaparecido como consecuencia de la degradación de las moléculas y de la volatilización hacia la atmósfera, que después ha podido ser movilizada por el viento hacia otras zonas. La vegetación y el subsuelo son sumideros poco importantes, almacenando apenas medio kilo. Además de los 168 kg, durante el transporte se liberarían aproximadamente 20 kg más, que rápidamente acabaron en los sedimentos fluviales del barranco de Bailín por lixiviación. Parte de esa masa alcanzaría el río Gállego. Posteriormente, parte de la masa contenida en el suelo ha podido lixiviarse hacia el barranco. La cantidad de HCH todavía presente en el suelo en la campaña de febrero de 2022 es de 2,4 kg.

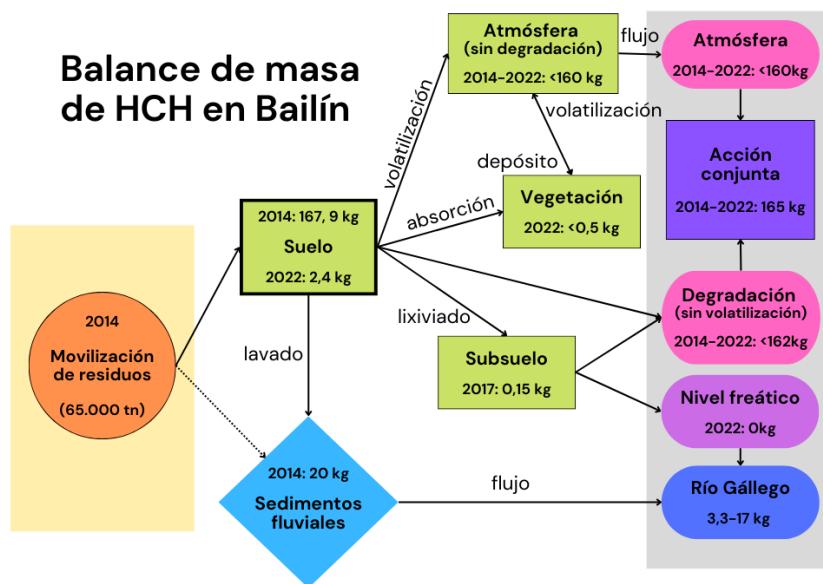


Figura 18. Cuadro resumen de los sumideros de HCH en la zona de Bailín desde la movilización de los residuos a una celda de seguridad en 2014 hasta la actualidad.

6. CONCLUSIONS

- Of the 65,000 tonnes of HCH moved in 2014, approximately 190 kg were released into the environment.
- The amount of HCH in the topsoil of Bailin area has decreased from 168 kg in 2014 to 2.4 in 2022. The area with the highest concentration of pollutants is the road connecting the landfills, where the lorries were driven on the transfer.

- In addition to the 168 kg present in the soil after the mobilization of HCH, between 20-150 kg more would be released, which were recorded in fluvial sediments.
- The predominant isomer in the leaves of pine trees is alpha, as opposed to beta which is predominant in the soil.
- The main sink for HCH mass loss are the degradation of the molecules and the volatilization of the isomers into the atmosphere.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Badía, D., Cuchí, A., Ibarra, P., Longares, L., Macías, F., Martí, C., Peña, P., Pérez, C., Poch, R., Romero, D., Sancho, C., Saz, M y Silva, J. (2009): *Itinerarios edáficos por el Alto Aragón*, Cuadernos Altoaragoneses de Trabajo 28, 191 p.
- Calvelo-Pereira, R. (2008): Estudio del comportamiento del hexaclorociclohexano en el sistema suelo-planta para su aplicación en técnicas de fitocorrección. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 192 pp.
- Cheah U-B., Kirkwood, R.C., Lum, K-Y. (1998). Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 1217-1223.
- Curtis R. O. y Post, B.W. (1964). Estimating bulk density form organic-matter content in some Vermont forest soils. *Soil Science Soc. Proc.*, 1964: 285-286.
- ECHA (en línea). Substance information. ECHA, European Chemicals Agency (fecha de consulta 20/08/2022). Disponible en: <<https://echa.europa.eu/es/substance-information/-/substanceinfo/100.000.365>>
- Gobierno de Aragón, (2016): Plan estratégico de lucha integral contra la contaminación de los residuos generados por la fabricación de lindano en Aragón. Departamento de Medio Ambiente, 104 pp.
- Golden Software (2015). *Surfer 13 Full User Guide*. Golden Sofware LLC 2015, 1120 pp. (fecha de consulta: 25/11/2022) Disponible en <http://downloads.goldensoftware.com/guides/Surfer13UsersGuidePreview.pdf>.
- Hemond, H.F. y Fechner, E.J. (2015). *Chemical fate and transport in the environment*. Elsevier, 3^a edición, 476 pp.
- Heraldo de Aragón (2014). *La prohibición de beber agua del Gállego por el lindano se extiende a Piedratajada*. Heraldo de Aragón, 25 de septiembre de 2014 (fecha de consulta 27/11/2022). Disponible en https://www.heraldo.es/noticias/aragon/2014/09/25/la_prohibicion_beber_agua_del_gallego_por_linda_no_extiende_piedratajada_312088_300.html.
- Heraldo de Aragón (2021). *La derivación de aguas del barranco de Bailín reducirá la aportación de contaminación por lindano al río Gállego*. Heraldo de Aragón, 4 de marzo de 2021 (fecha de consulta 27/11/2022). Disponible en <https://www.heraldo.es/noticias/aragon/2021/03/04/derivacion-aguas-barranco-bailin-reducira-aportacion-contaminacion-lindano-1475349.html>.
- Hernández-Espinal, M. (2017): Relaciones suelo-vegetación-contaminación en entornos contaminados por hexaclorociclohexano (vertedero de Bailín, Sabiñánigo, Huesca). Trabajo Fin de Máster, Universidad de Zaragoza, 104 pp.
- Hernández-Espinal, M., Fernández-Cascán, J., Gómez, JB. (2018): Evolution of the level of contamination by HCH in a soil-plant system at the Bailín dumping site (Sabiñánigo, Aragón, Spain). Manuscrito no publicado, 31 pp.
- HyperPhysics (2016). Kinetic Energy, Water Vapor and Vapor Pressure. Georgia State University, Department of Physics and Astronomy (fecha de consulta: 29/11/2022). Disponible en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/watvap.html>.
- IAEST (en línea). Datos climatológicos. IAEST, Instituto Aragonés de Estadística (fecha de consulta: 01/09/2022).

Disponible en: <https://servicios3.aragon.es/iaeaxi/tabla.do?path=/14/05/02/&file=14050201.px&type=pcaxis&L=0>.

Jury W.A., Spencer W.F., Farmer W.J. (1983). Behavior Assesment Model for Trace Organics in Soil: I.Model Description. *Journal of Environmental Quality*, 12(4): 558-564.

Kemmer, G. y Keller, S. (2010). Nonlinear least-squares data fitting in Excel spreadsheets. *Nature Protocols* 5(2): 267-281.

Louis, L., Lerro, C., Friesen, M., Andreotti, G., Koutros, S., Sandler, D., Blair, A., Robson, M., Beane, L. (2017): A prospective study of cancer risk among Agricultural Health Study farm spouses associated with personal use of organochlorine insecticides. *Environmental Health*, 16:95-106.

Martijn, A., Bakker, H., Schreuder, R. H. (1993). Soil persistence of DDT, dieldrin and lindane over a long period. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 5, 178-184.

Montes, M.J. (2009): Mapa Geológico de España 1:500000, hoja nº 210, (Yebra de Basa) y memoria. IGME, Madrid. 42 p.

Pereira, A.R. y Pruitt, W.O. (2004). Adaptation of Thornthwaite shceme for estimating daily evapotranspiration. *Agricultural Water Management*, 66: 251-257.

Samuel, T., Pillai, M. K. K. (1991). Impact of repeated application on the binding and persistence of [14 C]-DDT y [14 C]-HCH in a tropical soil. *Environmental Pollution*, 74: 205-216.

Schaetzl, R. y Thomson, M.L. (2021). *Soil genesis and geomorphology*. Cambridge University Press, 795 pp.

Thornthwaite, C.W. (1948). An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review* 38: 55-94.

Toan, V. D., Thao, V. D., Walder, J. y Ha, C.Th. (2009). Residue, temporal trend and half-life time of selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils from Bacninh, Vietnam. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 82:516–521.

Urcola, C. (2019): Estudio de la evolución temporal de la contaminación por hexaclorociclohexano (HCH) en la vegetación del entorno del vertedero de Bailín (Sabiñánigo, Huesca). Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, 55 p.

URS (2008). *Plan de seguimiento y control del vertedero de HCH de Bailin, Sabiñánigo (Huesca)*. United Registrar of Systems Spain, año 2008, informe anual, 213 pp.

Vega, M., Romano, D., Uotila, E. (2016): *El lindano (contaminante orgánico persistente) en la UE*. En: Departamento temático C: Derechos de los Ciudadanos y Asuntos Constitucionales. Bruselas. 98 p.

Apéndice A. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

A.1. MUESTRAS DE SUELOS

A.1.1. Preparación de las muestras

En primer lugar, se extendieron las muestras de suelo en bandejas de plástico sigladas, se dejaron secar las muestras al aire libre durante aproximadamente una semana, dependiendo del contenido en humedad de cada muestra. Una vez secas las muestras, se retiró toda la materia orgánica constituida por raíces, vegetación, caparazones e insectos de cada muestra con la ayuda de unas pinzas para la extracción de la materia orgánica de menor tamaño, a continuación, con la ayuda de un rodillo, se disgregó la muestra, para posteriormente tamizarla a través de una malla de luz de 2 mm, separando la muestra en la fracción inferior de 2 mm y la mayor de 2 mm. Se pesa la fracción de gruesos con una aproximación de gramo.

A.1.2. Análisis de las propiedades físicas y químicas de las muestras

Una vez preparadas las muestras de suelo extraída se realizó el análisis geoquímico en el laboratorio del área de Geoquímica del departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza, a partir del cual se analizaron de cada muestra los siguientes parámetros:

Granulometría

Contenido en materia orgánica

- Pesar con precisión de 0.0001g del orden de 0.5g de la fracción de suelo inferior a 2 mm secada al aire y se coloca en un Erlenmeyer de 500 mL.
- Se añaden 10 mL de solución de dicromato potásico 1N, se agita suavemente hasta que todo el suelo se haya empapado en esta solución.
- Se añaden lentamente y se agita a la vez 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, dejando la mezcla en reposo durante treinta minutos.
- Se agregan 200 mL de agua destilada y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
- Se añaden 10 mL de ácido fosfórico concentrado y se introduce una barra agitadora de teflón.
- Utilizando un electrodo Eh y un potenciómetro, se valora junto con una solución de sulfato ferroso amónico 0.5N mediante una bureta.

Perdida por calcinación

- Se pesa en un crisol previamente tarado (m_0) aproximadamente 5g de muestra con una precisión de 0.0001g (m_1).
- Se seca el crisol con la muestra a 105°C durante 24 horas.
- Se enfría en un desecador y se pesa la muestra (m_2).
- Se vuelve a calentar el crisol con la muestra a 400°C durante 16 horas.
- Se vuelve a enfriar en el desecador y se pesa (m_3)
- Se calcina el crisol con la muestra a 900°C durante 2h.
- Se enfría en un desecador y finalmente se vuelve a pesar la muestra resultante (m_4).

A.1.3. Análisis de los isómeros de HCH en las muestras

De cada muestra de suelo, se pesó 10 gramos en una báscula de precisión 0.0001g, se introdujo

cada muestra en bolsas de plástico sigladas y se trasladaron al laboratorio del Servicio de Cromatografía y Espectroscopía (SeCrEs) del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (iSQCH) de la Universidad de Zaragoza, con el fin de determinar la cantidad de cada uno de los isómeros de HCH.

Previamente al análisis, las muestras se disgran y tamizan a través de una luz de malla de 2 mm, se cuartean y se toman 50 gramos de cada una. Luego se pesan aproximadamente 10 gramos en una balanza (precisión de 0.0001 g) y se procede a realizar una extracción de los compuestos orgánicos semi-volátiles con hexano a reflujo durante 2 horas a 130°C en un extractor Soxhlet FOSS. El análisis de las concentraciones para los distintos isómeros se realizó en un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas Agilent 5973N, que consiste en separar por retención a diferentes tiempos en la fase de la columna cada uno de los compuestos de mezclas complejas. El límite de detección para cada isómero en el extracto líquido es de 0.02 µg/l.

A.2. MUESTRAS DE VEGETACIÓN

La extracción de los isómeros de HCH de las muestras de tronco de pino se realizó por maceración en metanol durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, para el análisis cromatográfico, se tomó una alícuota de 1 mL del extracto y se inyectó en la columna de un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas Agilent 5973N.

A.3. BIBLIOGRAFIA

- Preparación de la muestra. Métodos oficiales de análisis, tomo III, págs. 222-223. MAPA (1994)
- Carbono orgánico oxidable (materia orgánica). Métodos oficiales de análisis, tomo III, págs. 281-283, MAPA (1994)

Apéndice B. RESULTADOS ANALÍTICOS

B.1. Muestras de suelo

Tabla B.1. Granulometría de las muestras de suelo del vertedero de Bailín.

MUESTRA	%>1000	%>500	%>250	%>125	%>62	%>31	%>16	%>8	%>4	%>2	%<2
BA1-1	0	0.9	3.52	6.78	14.96	23.19	15.35	11.46	10.16	5.84	7.89
BA1-2	1.24	5.84	5.42	9.19	15.33	21.32	13.04	8.98	8.13	5.06	6.46
BA2-1	0.78	5.55	7.79	14.36	14.8	16.26	10.01	7.81	8.55	5.66	8.43
BA2-2	0	3.38	5.99	10.08	15.59	21.35	13.01	9.3	8.7	5.26	7.32
BA2-3	0.07	4.86	6.62	9.7	14.78	19.96	12.73	9.36	8.9	5.46	7.58
BA2-4	0.48	5.16	6.66	12.16	16.79	18.01	9.78	8.24	9.12	5.87	7.7
BA3-2	0	4.31	9.82	18.59	21.61	19.36	8.38	5.39	5.17	3.35	4.03
BA3-4	0	1.82	5.24	11.22	18.36	22.34	12.56	8.84	8.23	5	6.38
BA5-1	0	3.52	6.16	10.4	12.61	16.92	12.86	10.29	10.99	7.01	9.23
BA6-1	0	1.36	2.26	3.93	5.61	9.35	12.73	15.76	19.24	13.19	16.53
BA7-3	0	2.58	5.65	11.55	20.18	23.14	11.2	7.8	7.28	4.43	6.18
BA7-4	0	3.2	9.52	13.29	15.51	19.46	11.59	8.11	7.74	4.84	6.75
BA8-1	0	1.29	4.24	8.4	13.03	19.77	15.2	11.87	10.86	6.39	8.99
BA9-2	0	1.48	4.01	7.92	14.05	20.72	14.7	11.17	10.55	6.55	8.85
BA10-1	0.22	5.68	6.47	8.04	8.37	13.26	13.4	12.27	12.97	8.34	10.98

Tabla B.2. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de los suelos analizados en el área de estudio del vertedero de Bailín.

MUESTRA	% M.O.	% CaCO ₃
BA1-1	2.82	38.43
BA1-2	2.07	47.56
BA2-1	3.65	24.22
BA2-2	2.54	39.36
BA2-3	3.94	37.89
BA2-4	3.19	40.58
BA3-2	1.51	49.24
BA3-4	1.48	44.23
BA5-1	4.60	36.34
BA6-1	2.64	41.71
BA7-3	2.73	39.18
BA7-4	3.46	43.29
BA8-1	4.38	34.49
BA9-2	2.45	44.79
BA10-1	3.28	44.75

Tabla B.3. Granulometría de las muestras de suelo del vertedero de Bailín normalizada a 100 gramos.

MUESTRA	% ARENA	% LIMO	% ARCILLA
BA1-1	27.20	65.04	7.76
BA1-2	36.00	57.43	6.56
BA2-1	45.04	46.86	8.11
BA2-2	32.35	60.89	6.76
BA2-3	36.02	56.40	7.58
BA2-4	41.26	51.04	7.70
BA3-2	54.32	41.65	4.03
BA3-4	36.64	56.98	6.38
BA5-1	32.69	58.08	9.23
BA6-1	12.98	70.37	16.64
BA7-3	39.78	54.03	6.19
BA7-4	41.52	51.73	6.75
BA8-1	26.95	64.06	8.99
BA9-2	27.46	63.69	8.85
BA10-1	28.78	60.24	10.98

Tabla B.4. Concentración (en ppb) de los isómeros de HCH en las muestras de suelos. La última columna (HCH total) es la suma de los cinco isómeros para cada muestra.

Muestra	alfa-HCH (ppb)	beta-HCH (ppb)	gamma-HCH (ppb)	delta-HCH (ppb)	épsilon-HCH (ppb)	total HCH (ppb)
BA1-1	<0.08	7.101	<0.08	<0.08	0	7.424
BA1-2	<0.08	21.233	<0.08	<0.08	0	21.6
BA2-1	0.831	184.036	<0.08	2.584	0	187.636
BA2-2	0.571	215.65	<0.08	<0.08	2.066	218.463
BA2-3	0.214	33.659	<0.08	<0.08	0	34.194
BA2-4	0.398	16.269	0.228	<0.08	0	17.179
BA3-2	0.79	23.502	0.691	0.444	1.629	27.057
BA3-4	0.252	0.554	0.101	0.101	0.101	1.108
BA5-1	5.903	2.33	18.9	15.897	3.625	46.654
BA6-1	<0.08	2.291	<0.08	<0.08	0	2.568
BA7-3	0.182	5.809	<0.08	<0.08	0	6.262
BA7-4	0.969	0.842	1.306	<0.08	0	3.285
BA8-1	<0.08	3.385	<0.08	<0.08	0	3.728
BA9-2	0.785	32.098	<0.08	<0.08	0	33.131
BA10-1	0.411	22.37	<0.08	<0.08	0	23.054

B.2. Muestras de pinos

Tabla B.5. Concentración (en ppb) de los isómeros de HCH en las hojas de *Pinus syvestris*. La última columna es la suma de los cinco isómeros (HCH total).

Muestra	alfa-HCH (ppb)	beta-HCH (ppb)	gamma-HCH (ppb)	delta-HCH (ppb)	épsilon-HCH (ppb)	HCH total (ppb)
BA1-V2	182	53	173	93	43	545
BA2-V1	4	2	2	2	0	9
BA2-V1S	25	85	10	14	5	138
BA2-V2S	133	55	24	49	5	266
BA2-V3	3	1	1	1	0	6
BA2-V3S	28	18	8	19	2	76
BA2-V4	3	1	2	1	0	7
BA3-V2	234	54	374	290	116	1067
BA3-V4	224	38	410	195	66	933
BA7-V4	94	27	93	54	40	308
BA8-V1	2	0	1	1	0	5
BA9-V2	48	19	53	37	23	180
BA10-V1	12	2	8	5	3	29

0.0 = por debajo del LOD

Apéndice C. PROGRAMA EN BASIC PARA EL CÁLCULO DE ÁREA Y VOLÚMENES A PARTIR DE UN MAPA DE ISOLÍNEAS DE SURFER.

```
'=====
'CONTAREA2.BAS
'
'This script demonstrates the following:
'
'    Calculates the volume and area between contours
'    Extracts area and volume information from calculations
'    Prints extracted area and volume to the Immediate Window
'    and to output file
'=====

Sub Main
    'Declare the variable that will reference the application
    Dim SurferApp As Object

    'Creates an instance of the Surfer Application object
    ' and assigns it to the variable named "SurferApp"
    Set SurferApp = CreateObject("Surfer.Application")
    Debug.Print SurferApp.Version

    'Makes Surfer visible
    SurferApp.Visible = False
    path1 = SurferApp.Path+"\samples\
    path2 = "d:\incoming\
    path3 = "d:\program files\golden software\surfer\samples\
    'Input upper surface for volume calculations
    'Upper$ = InputBox$("Enter path and grid filename for Upper Surface")
    Upper$ = GetFilePath( , "grd;dem;ddf",path1, "Upper Surface")
    If Upper$ ="" Then End

    'Creates a volume report to get zMin, zMax, xMin, xMax, yMin, yMax
    Dim Results() As Double
    SurferApp.GridVolume(Upper:=Upper$,Lower:=0, _
        pResults:= Results, ShowReport:=False)

    'Set ZMin and ZMax
    Dim Grid As Object
    Set Grid = SurferApp.NewGrid
    Grid.LoadFile (Upper$, False)
    ZMin=Grid.zMin
    ZMax=Grid.zMax
    XMin=Grid.xMin
    XMax=Grid.xMax
    YMin=Grid.yMin
    YMax=Grid.yMax

    'Obtain user defined min, max, and interval
    cMin= Val(InputBox$("Enter minimum Z contour value", "ZMin", ZMin))
    cMax=Val(InputBox$("Enter maximum Z contour value", "ZMax", ZMax))
    cInterval=Val(InputBox$("Enter Contour Interval", "CI", "5"))
```



```

PrevNegArea=NegPlanArea
PrevSurf=PosSurfArea
PrevNegSurf=NegSurfArea
PrevVol=PosVol
PrevNegVol=NegVol
PrevCVal=CValue
If CValue = CMax Then
    Debug.Print      "      ";CValue;"      ";PosPlanArea;"      ";NegPlanArea;""
";PosPlanArea;"  ";PosSurfArea;"  ";NegSurfArea;"  ";PosSurfArea;"  ";PosVol;"  ";NegVol;""
";PosVol
        Print #1, "  ";CValue;"  ";PosPlanArea;"  ";NegPlanArea;"  ";PosPlanArea;""
";PosSurfArea;"  ";NegSurfArea;"  ";PosSurfArea;"  ";PosVol;"  ";NegVol;"  ";PosVol
    End If
    Next
    MsgBox outfile+" created."
End Sub

```