

Barrera geoquímica

Coordinador: Jesús Carrera⁽¹⁾

Autores: A. Alcolea⁽¹⁾, C. Ayora⁽²⁾, O. Bernet⁽¹⁾, J. Bolzicco⁽¹⁾, J. Carrera⁽¹⁾, J. L. Cortina⁽³⁾, G. Coscera⁽³⁾, J. de Pablo⁽³⁾, C. Domènech⁽²⁾, J. Galache⁽⁴⁾, O. Gibert⁽³⁾, C. Knudby⁽¹⁾, R. Mantecón⁽⁵⁾, M. Manzano⁽¹⁾, M. Saaltink⁽¹⁾ y A. Silgado⁽⁴⁾

(1) Grupo de Hidrología Subterránea Unidad Asociada al CSIC, Dept. Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña, c/ Jordi Girona, 1-3, Edif. D-2. 08034 Barcelona.

(2) Institut Jaume Almera, CSIC.

(3) Dep. Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona 08028.

(4) Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, Sevilla.

(5) Compañía General de Sondeos, Sevilla.

RESUMEN

Se ha diseñado una barrera geoquímica experimental con el doble objetivo de aprender sobre este tipo de tecnología y reducir la contaminación en el aluvial del río Agrío. Los trabajos realizados incluyen, en primer lugar, una caracterización detallada de la zona, para lo que se han realizado sondeos eléctricos verticales, sondeos mecánicos, ensayos hidráulicos y ensayos de trazadores, además de un exhaustivo muestreo de agua subterránea. En segundo lugar, se han realizado ensayos en columna para estudiar la efectividad de los distintos rellenos. Se ha realizado también un modelo numérico para simular el comportamiento de la barrera a largo plazo. Con todo ello, se ha optado por una barrera constituida por tres módulos de 30 m de largo por 1,4 m de grosor, ocupando todo el espesor saturado del acuífero y con proporciones variables de caliza, compost y hierro. En el momento actual (septiembre de 2000), la barrera está siendo construida con tablestacas metálicas.

Palabras clave: Barrera geoquímica, Acuífero aluvial, Contaminación, Restauración de acuíferos.

Permeable reactive barrier

ABSTRACT

An experimental geochemical barrier is being built in order to reduce pollution in the alluvial aquifer of the Agrío and gain experience with this type of technology. A wide range of lab and field experiments have been performed. Site characterization has been achieved by means of electrical vertical soundings, mechanical boreholes, pumping and tracer tests and extensive water sampling. Design of the barrier composition has been aided by laboratory column experiments. These have been qualitatively reproduced by means of a numerical model to simulate the long term behavior of the barrier. With all this information, we have opted for building three modules 30 m long, 1.4 m wide, spanning the saturated thickness. Each of these three modules is filled with a different proportion of calcite, organic compost and iron. The barrier is currently (september, 2000) under construction by means of steel sheet piles.

Key words: Permeable reactive barriers, Alluvial aquifer, Pollution, Aquifer rehabilitation.

INTRODUCCIÓN

J. Carrera, C. Ayora y A. Alcolea

Una barrera geoquímica es un dispositivo que permite el paso del agua pero crea unas condiciones químicas tales que reduce el paso de con-

taminantes. Por ejemplo, la generación de condiciones reductoras puede favorecer la precipitación de metales como sulfuros. También se puede plantear la construcción de barreras para la eliminación de contaminantes orgánicos, tanto por adición de aceptadores de electrones, para mantener condiciones oxidantes, como por crea-

ción de condiciones muy reductoras. La tecnología de barreras geoquímicas es relativamente moderna. Las referencias más antiguas no tienen una década (Blowes y Ptacek, 1992; Gillham y O'Hannesin, 1992) y no hay precedentes en España.

Pese a ello, parecen una solución razonable y con algunos precedentes para aguas ácidas de mina. Por ello, ya en los primeros documentos de propuestas de actuación (UPC, 1998) se avanzaba la posibilidad de construir una barrera si se llegaba a detectar contaminación en el acuífero aluvial.

Como era previsible, existe contaminación en el acuífero. Aunque su extensión es menor de lo inicialmente esperado, el aluvial del Agrío contiene aguas seriamente contaminadas. Por este motivo se ha previsto la construcción de una barrera geoquímica en el mismo.

En este capítulo se describe la caracterización de la zona donde se ubica la barrera (Apartado 10.1), los ensayos de laboratorio realizados para definir el material de relleno (Apartado 10.2), los modelos numéricos realizados para extender dichos ensayos a las condiciones de campo (Apartado 10.3) y el proyecto de la barrera propiamente dicho (Apartado 10.4).

El capítulo concluye con un apartado sobre las actividades de seguimiento previstas.

10.1. Estudios previos

*M. Manzano, J. Bolzicco, C. Knudby,
O. Bernet, R. Mantecón y J. Carrera*

Estado de la contaminación

En la Sección 6.2 se han expuesto la metodología y resultados del seguimiento de la contaminación del agua subterránea en el acuífero aluvial del Guadiamar. En esta sección se describe el estado del tramo contaminado de aluvial del Agrío, situado entre la balsa de residuos y la confluencia con el Guadiamar.

La mayor parte de los puntos de control existentes en esta zona son sondeos de reconocimiento y observación perforados entre 1998 y 1999 por

la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG) (series A, J, S, C, F). El resto son pozos agrícolas de brocal o perforados mecánicamente y entubados.

Los datos disponibles abarcan diversos períodos según los distintos grupos de puntos: entre mayo de 1998 y diciembre de 2000 para los pozos de brocal; entre noviembre de 1998 y mayo de 1999 para los sondeos de Boliden (serie A); entre abril y diciembre de 1999 para los sondeos de EMGRISA (series C y F) y entre junio de 1999 y febrero de 2000 para los sondeos de la CHG (1999). En la Sección 6.2 se describen los parámetros medidos en campo de forma sistemática y los medidos en laboratorio. De entre todos ellos, el pH de campo y la concentración de Zn medida en laboratorio son los dos mejores indicadores de la contaminación, razón por la cual se usarán en la discusión que sigue.

Se consideran claramente contaminadas las aguas con $\text{pH} < 5$ y con concentraciones de Zn superiores a unas pocas decenas de mg/L. Durante el período de observación no se han detectado evoluciones sistemáticas de estos dos parámetros en la zona. En las Figuras 10.1 (pH) y 10.2 (Zn) se muestran los valores característicos de ambos en los puntos de control del entorno y aguas abajo de la balsa. La evolución temporal de estos dos parámetros en los pozos de la barrera se muestra en la Figura 10.3.

Dejando de lado los pozos de brocal que resultaron completamente inundados por lodo y que no han sido suficientemente limpiados, el resto de puntos muestra tendencias bien definidas. Al norte de la balsa el agua del aluvial no está contaminada, ni tampoco en los pozos situados en la terraza T3 ni en los pequeños niveles detríticos del Mioceno (ver Fig. 10.1 para la ubicación y nomenclatura de las terrazas) (no se ha tenido acceso a puntos de control en el recinto de la mina). La contaminación aparece en el aluvial que resultó inundado (terrazas T1 y T2) al llegar a la altura de la balsa y parece extenderse hacia el S, hasta cerca de la confluencia Agrío-Guadiamar, con algunas incertidumbres.

En la terraza T2, inmediatamente aguas abajo de la balsa, dos sondeos situados fuera de la zona inundada y un pozo de brocal, que no resultó

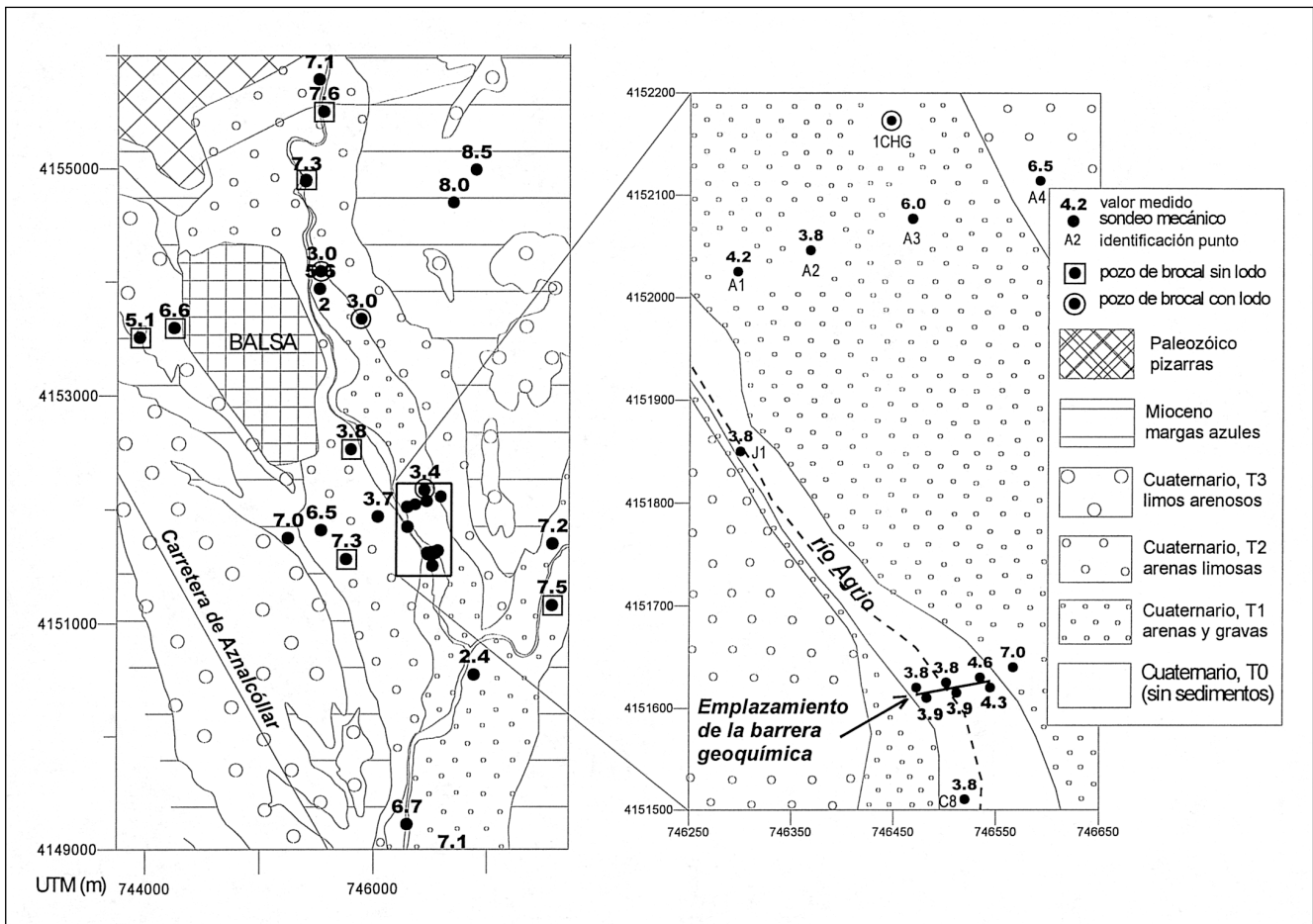


Figura 10.1. Valores característicos de pH en el agua subterránea del aluvial del río Agrío y de las formaciones colindantes. Los datos corresponden a la mediana de varias campañas de muestreo entre mayo de 1998 y enero de 2000. En los pozos de la barrera (zona ampliada a la derecha) debe tenerse presente la terraza T0 es sólo una morfología y que realmente informan sobre la terraza T1. La numeración de estos pozos es como sigue: los de aguas abajo son S1, S3 y S5, contando de Oeste a Este, y los de aguas arriba son S2, S4 y S6.

inundado tienen pH de 6.5, 3.8 y 3.7 y concentraciones de Zn de 30,300 y 300 mg/l, respectivamente. Esto indica la existencia de una franja de terreno contaminada cuyo origen no puede ser el vertido de abril de 1998, pero se desconoce aún con exactitud. Como hipótesis se puede señalar el flujo procedente de la balsa (antes del aislamiento con barrera hidráulica) o del arroyo de la Dehesa situado al oeste.

Ya en la terraza T1, de menor elevación topográfica que la T2, la margen derecha del río Agrío aparece tan contaminada como la margen izquierda, si bien su escasa anchura no permite

observar gradientes de contaminación. En cambio en la margen izquierda la contaminación disminuye claramente del eje del río hacia el exterior, hasta desaparecer en los materiales de la terraza T2 (sondeos A4 y S7). Con los datos disponibles no se observa ninguna distribución especial de la contaminación en ambas márgenes de la T1 respecto al eje del río.

En resumen, la zona contaminada es el sector aluvial que se encuentra entre el límite Norte de la balsa y unos 2 km al Sur de ésta. La contaminación de la terraza T2 parece tener extensión pequeña y su origen está pendiente de estudio.

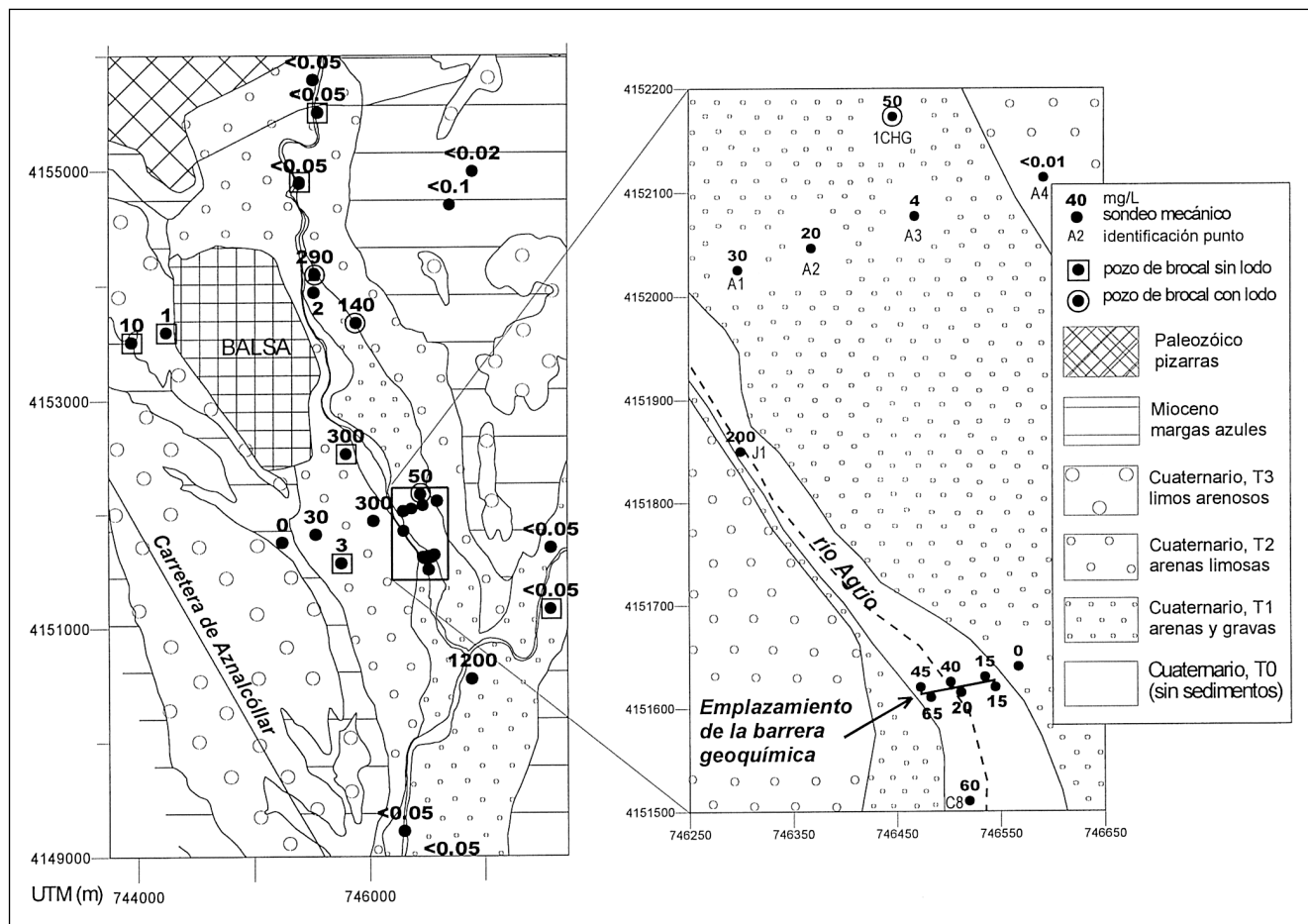


Figura 10.2. Concentraciones características de Zn (mg/L) en el agua subterránea del aluvial del río Agrío y de las formaciones colindantes. Los datos corresponden a la mediana de varias campañas de muestreo entre mayo de 1998 y enero de 2000. Los pozos de la barrera se numeran de Oeste a Este (S1, S3 y S5 del lado de aguas abajo y S2, S4 y S6 del lado de aguas arriba).

Caracterización

La zona de la barrera se ha caracterizado mediante geofísica, perforación de sondeos y ensayos de bombeo y trazadores.

a) Ejecución de SEV e interpretación

Uno de los objetivos del trabajo era identificar con la mayor precisión posible la profundidad de contacto entre las Margas Azules y el aluvial para identificar la posición del paleocanal, la ubicación más adecuada de la barrera y el volumen de material de relleno de la misma. Para ello se ejecutaron 61 SEV (Sondeos Eléctricos Verticales)

distribuidos en 4 perfiles, con un total de 1300 metros. Para la interpretación se contó con el apoyo de los sondeos del perfil A de Boliden (Figura 10.1)

Los perfiles, están separados entre sí unos 100 metros y tienen orientación aproximada W-E. Atraviesan en su totalidad la terraza T0 (zona de inundación ordinaria y cauce del río Agrío) e intersectan las terrazas T1 y T2.

La interpretación de los SEV se realizó considerando la heterogeneidad del medio, la variación de los espesores de aluvial y con el apoyo de los perfiles litológicos de los sondeos (Figura 10.4). En general se aprecian perfiles tipo de dos y tres

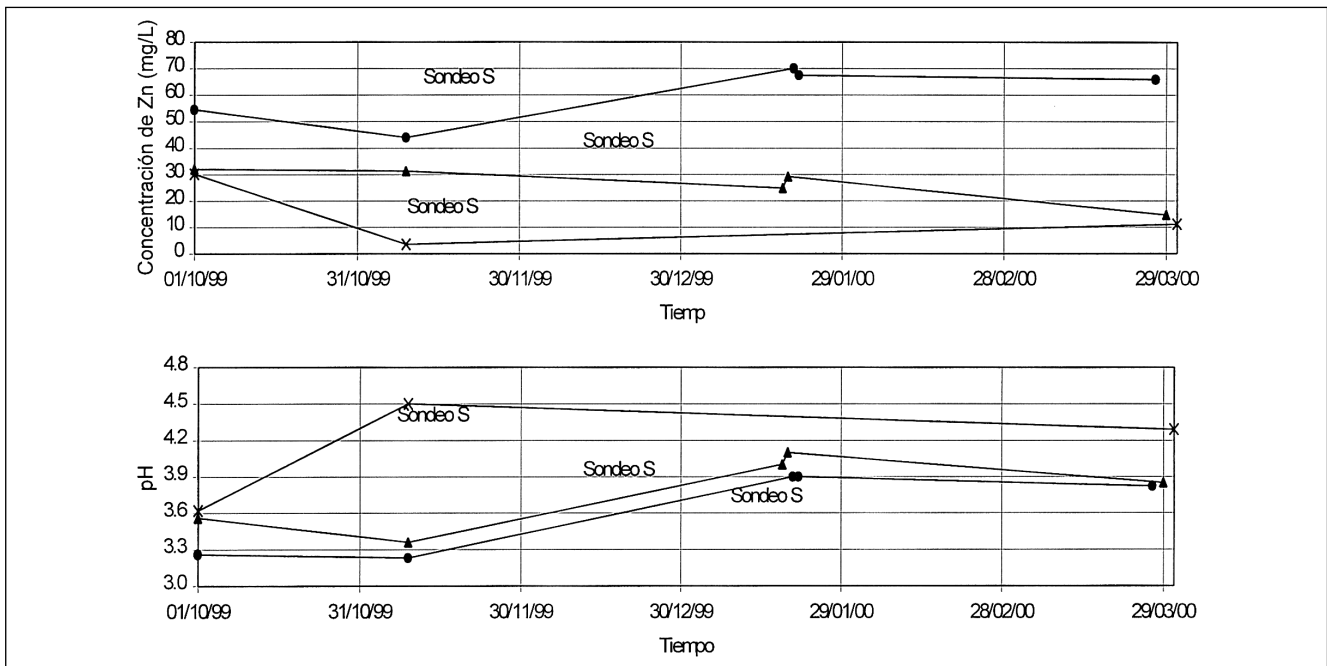


Figura 10.3. Evolución temporal de concentración de Zn y pH en los sondeos de la barrera.

capas, notándose un buen contraste de resistividades entre el aluvial y el substrato impermeable de las margas. Se obtuvo una buena correlación con los perfiles litológicos de los sondeos mecánicos ejecutados y la posición del fondo del aluvial. (Figura 10.4).

Se aprecia una disminución en el espesor del aluvial desde aguas arriba hacia aguas abajo. También se aprecia un aumento del espesor del aluvial de la margen izquierda a margen derecha.

b) Geología

De los 7 sondeos mecánicos perforados para la barrera, 6 se encuentran ubicados a pares sobre la terraza T0, tres de ellos aguas arriba de la barrera (S2, S4 y S6, de Oeste a Este) y tres de ellos aguas abajo (S1, S3 y S5), se utilizarán sondeos de control. El restante se ubicó sobre la terraza T1, en el mismo eje de la barrera, para controlar la posición de las margas y el posible flujo de agua por fuera de la barrera (Figura 10.1).

Los 6 sondeos muestran una configuración simi-

lar en cuanto a la litología, aunque con espesores variables. En general se tiene un primer paquete de 1 a 4 m de espesor de arenas finas, medianas y gruesas con algunas intercalaciones limosas. Por debajo y con espesores de 2 a 4 m existe un conjunto de gravas gruesas y cantos de hasta 8 y 10 cm de diámetro constituyendo este estrato el mencionado paleovalle. Por debajo y de forma discordante, aparecen las Margas Azules, que constituyen la base de la formación aluvial. Cabe destacar que en el sondeo S5 el fondo de margas aparece a tan sólo 3 m de profundidad y no se detecta la presencia del nivel de gravas.

La posición del nivel freático marca una tendencia drenante del acuífero hacia el río Agrío. El sondeo S7, ubicado sobre la margen izquierda y sobre la terraza T1, corta las margas a unos 4 m de profundidad sin alcanzar el nivel freático (Figura 10.4).

c) Ensayos de bombeo y trazadores

Los ensayos de bombeo permiten estimar parámetros hidráulicos del acuífero (permeabilidad,

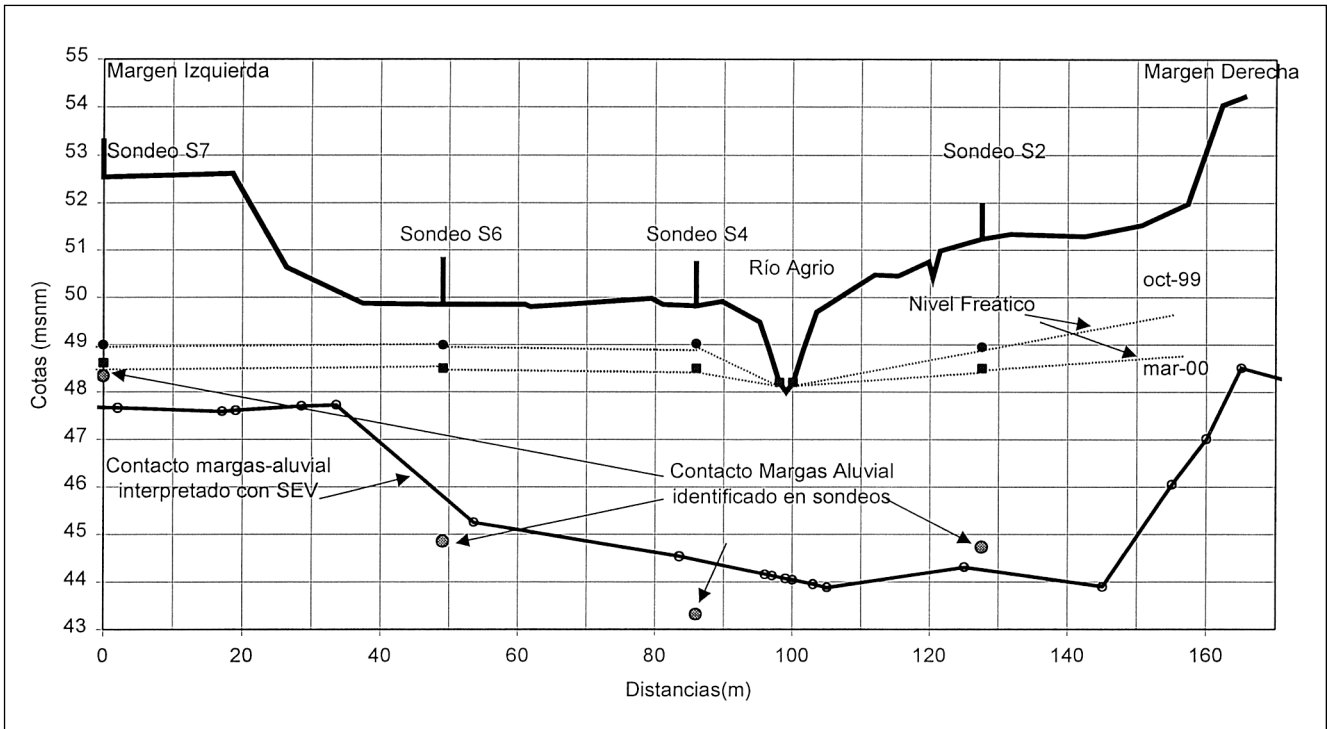


Figura 10.4. Perfil obtenido a lo largo de la línea de sondeos S2-S4-S6-S7 (vista desde aguas arriba de la barrera).

transmisividad, coeficiente de almacenamiento, etc.). Se ejecutaron un total de 12 ensayos de bombeo, distribuidos en cuatro campañas.

En cada ensayo se midió el descenso y la recuperación en todos los sondeos, utilizándose a tal efecto sondas manuales y de registro automático. Durante los ensayos se midieron caudales, pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua bombeada. Los caudales se mantuvieron constantes a lo largo de cada ensayo, excepto en los de la primera campaña, donde los ensayos fueron de tipo escalonado a fin de identificar el rendimiento de cada pozo de bombeo.

Junto con las tres últimas campañas de bombeo se efectuaron ensayos de trazadores de flujo convergente, de modo que la masa de trazador inyectada en el sondeo de aguas arriba fuese recuperada en el de aguas abajo, que para el caso es el de bombeo. Estos ensayos permiten estimar otros parámetros del acuífero (dispersividad longitudinal, porosidad cinemática, etc.).

El hecho de que los ensayos se realizasen en aguas muy ácidas, sobre las que la experiencia es limitada, hizo que algunos de los trazadores no diesen los resultados esperados. Algunos colorantes perdieron su fluorescencia, no registrándose la totalidad de la masa inyectada. Otros sufrieron interferencias en el momento de desarrollar la técnica analítica en laboratorio.

Por otra parte, si bien se efectuaron tres campañas de ensayos de esta naturaleza, los trazadores no fueron los mismos en cada campaña y además las condiciones del medio fueron variando. Ello ha permitido analizar la evolución del mismo.

Entre noviembre de 1999 y marzo del 2000 disminuyó el espesor saturado. En el mismo sentido, los caudales de bombeo para cada campaña de ensayos fueron disminuyendo en promedio. Los tiempos de bombeo oscilaron entre 12 y 24 horas, midiéndose recuperaciones durante al menos 6 horas.

En la Tabla 10.1 se presenta un listado de los trazadores utilizados en cada una de las tres campañas, así como los caudales de bombeo, pH y conductividad eléctrica medidos in situ.

d) Interpretación preliminar

Se ha realizado una interpretación de los ensayos de bombeo por los métodos tradicionales de

Theis y Cooper-Jacob, utilizando los programas MARIAJ y EPHEBO (Carbonell y Carrera, 1994). Los resultados (Tabla 10.2) son coherentes con las estimaciones previas efectuadas a partir de análisis granulométricos y del tipo de acuífero (Ver Capítulo 4). La zona central aparece como la más transmisiva, en tanto que los menores valores de almacenamiento sobre margen izquierda indicarían un menor grado de conectividad entre ésta zona y las de margen derecha y central.

	Noviembre 1999	Enero 2000	Marzo 2000
Ensayo E12			
Qbombeo(R/s)	19	13.8	12.4
pH	3.3		3.8
Conductiv.	2100		1900
Elect (μS/cm)			
Trazadores	Uranina (Colorante) Gd-DTPA (Complejo) ClNa (Iónico)	Eosina B (Colorante) BrK (Iónico)	Azul Dextran 2000 (Coloide) Tinopal CBS-X(Blanco Optico) KI (Iónico)(Iónico) Pentacloro benceno (Orgánico) HFE-71IPA (Orgánico) 1,1,1-tricloroetano(Orgánico)
Ensayo E34			
Qbombeo (l/s)	16.5	13.0	12.3
pH	3.3		3.9
Conductiv.	2300		1900
Elect (μS/cm)			
Trazadores	Piranina (Colorante) ClNa(Iónico)	Brilli.Suphaflavina(Col.) ClNa(Iónico)	Uranina(Colorante) BrLi(Iónico) Tinopal CBS-X(Blanco Optico) Triclorometano(Orgánico) Tetrabromobenceno(Orgánico) Perfluoropropilo(Orgánico)
Ensayo E56			
Qbombeo (l/s)	18.0	14.6	10.6
pH	3.8		4.4
Conductiv.	2100		1500
Elect (μS/cm)			
Trazadores	Eosina Amarilla(Colorante) BrLi(Iónico)	Phloxina B(Colorante) Co-DTA(Complejo)	Rodamina B(Colorante) BrLi(Iónico) Acido Amino G(Blanco Optico) Tinopal CBS-X(Blanco Optico) Triclorobenceno(Orgánico) HFE-71DE(Orgánico)

Tabla 10.1. Ensayos de trazadores realizados en la fase de caracterización.

	Margen derecha	Centro	Margen izquierda
b (m)	4.5	3.5	3.5
T (m ² /d)	2000	3000	1900
K (m/d)	440	850	540
S	0,23	0,25	0,05

Tabla 10.2. Parámetros hidráulicos obtenidos de la interpretación preliminar (método de Jacob) de los ensayos de bombeo (b es el espesor saturado).

	Margen derecho	Centro	Margen izquierdo
b(m)	4.5	3.5	3.5
φ (%)	10	11	-
α (m)	2.0	8.0	-

Tabla 10.3. valores promedio de porosidad (φ) y dispersividad (α) obtenidos de los ensayos de trazadores.

Los trazadores que han dado mejor resultado hasta la fecha son los de tipo iónico (ioduro, bromuro, cloruro) y, de entre los colorantes, la

Uranina, con recuperación de hasta un 80% de la masa de cada uno de ellos.

Las interpretaciones de los ensayos efectuadas con las curvas tipo de Carrera y Walters (1985) y con el programa TRAZADOR dan los valores promedio que se muestran en la Tabla 10.3. Estos valores son razonables para este tipo de medios. En la margen izquierda no se han obtenido resultados satisfactorios, ya que las masas de trazador recuperadas son pequeñas (los motivos aún se están analizando). De los ensayos interpretados, en la Figura 10.5 se muestra el ajuste a la curva de llegada del Bromuro en el ensayo realizado en enero del 2000 en el par de sondeos S1-S2.

Interpretación geoestadística de los ensayos de bombeo de Enero del 2000

La interpretación de los ensayos de bombeo presentada en el apartado anterior se basa en suponer que el acuífero es homogéneo. Aunque esta hipótesis no es estrictamente necesaria (Meier et

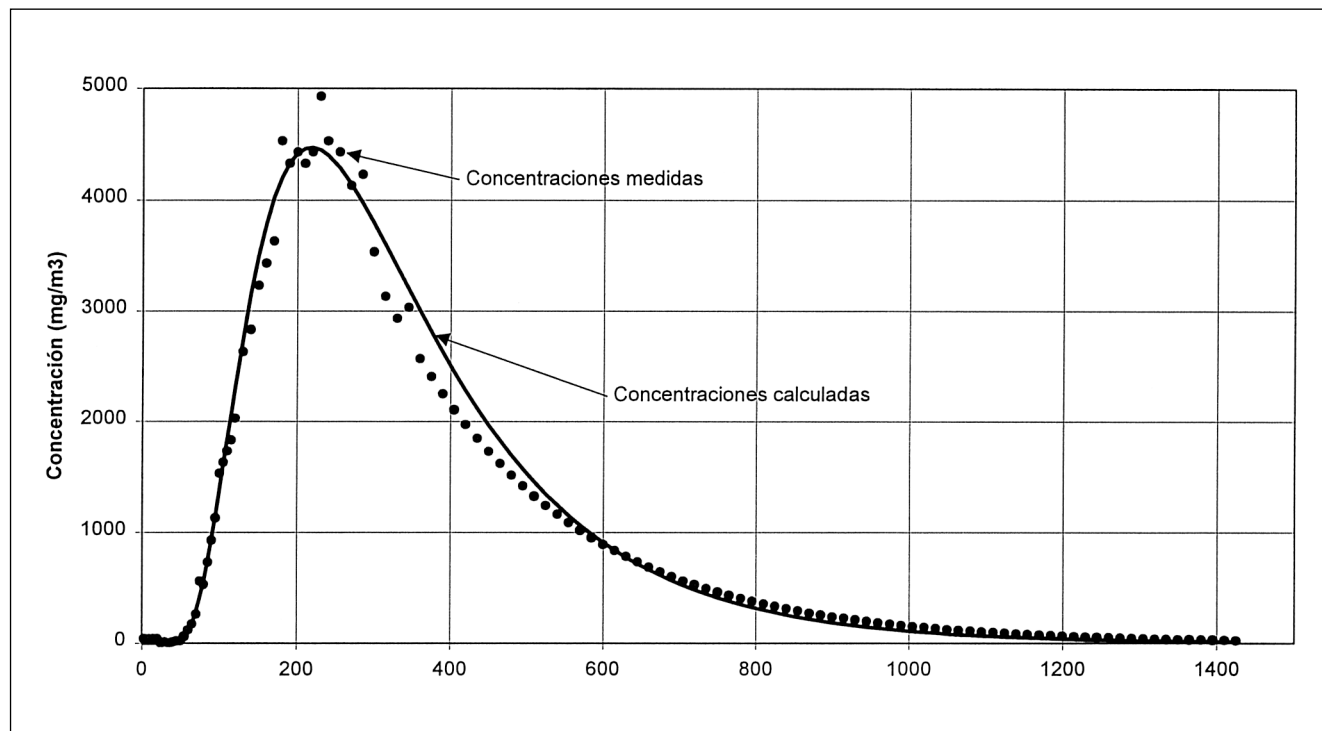


Figura 10.5. Concentraciones de bromuro en el ensayo de trazadores S12 (enero, 2000). Los puntos representan los valores medidos y la línea continua el ajuste.

al., 1998; Sanchez-Vila et al., 1999), la interpretación clásica no tiene en cuenta ni la heterogeneidad ni factores tales como la presencia del río Agrio. En algunos de los ensayos el tiempo de recuperación no fue suficiente para volver a los niveles iniciales. Irregularidades de este tipo pueden complicar o hacer imposible una interpretación clásica, pero pueden ser incorporadas fácilmente en un análisis integrado. Finalmente, y tal vez de mayor importancia, una interpretación clásica no puede tener en cuenta la correlación espacial de la transmisividad. Por este motivo los ensayos de bombeo han sido interpretados en manera geoestadística. A continuación se presenta brevemente la metodología aplicada y los resultados obtenidos.

a) Metodología

Las formulaciones geoestadísticas del problema inverso en aguas subterráneas se basan en tratar algunos de los parámetros como variables regionalizadas (Carrera et al., 1992). Para el análisis integrado de los ensayos de bombeo que se realizaron en el cauce del río Agrio se ha aplicado el método de máxima verosimilitud. Su aplicación consta de los pasos siguientes:

1. Estimación de un variograma de transmisividades. Para ello se han usado datos no empleados para la calibración (paso 3), tales como la granulometría y una estimación de la tortuosidad de los paleocanales. Como existen muy pocos datos, se han adoptado varianzas de log-transmisividad de entre 1.0 y 2.0 y rangos de entre 20 m y 200 m. Se usó un variograma esférico.
2. Determinación, mediante kriging, de la matriz de covarianza de las transmisividades y estimaciones iniciales de parámetros para todas las zonas de transmisividad. En el presente trabajo se usó KRINET (Olivella and Carrera, 1990) para el kriging.
3. Resolución de manera iterativa de la ecuación de flujo y modificación de los valores de transmisividad hasta obtener una combinación ponderada óptima de a) diferencias entre descensos simulados y medidos y b) diferencias entre transmisividades de kriging y las transmisivi-

dades que producen los descensos simulados. La matriz de covarianza se tiene en cuenta para el cálculo de la contribución de las transmisividades. En el presente trabajo se usó TRANSIN II (Medina et al. 1995) para la simulación y optimización iterativa.

b) Modelo conceptual y numérico

El dominio que se modeló tiene el ancho de la terraza T0 y una longitud que corresponde a unos 100 metros aguas arriba y aguas abajo de la barrera geoquímica. La distribución vertical de la conductividad hidráulica (conductividades más altas en el fondo del acuífero) permite tratar el acuífero como confinado en cuanto a transmisividad (independiente del espesor) y libre en cuanto a almacenamiento. El Río Agrio y las dos transiciones de T0 a T1 y T2 se incorporan como condiciones mixtas. El coeficiente de almacenamiento, que se supuso uniforme para todo el dominio, y los coeficientes de goteo, que controlan los flujos a través de los contornos de condición mixta, se estimaron junto con las transmisividades. El modelo de elementos finitos consta de 258 nudos y 482 elementos que se agruparon en 108 zonas de transmisividad rectangulares. La malla está refinada cerca de los 6 pozos (S1-S6) de la barrera.

c) Resultados

La estimación de las transmisividades se basó en los descensos medidos durante los 3 ensayos de bombeo que se realizaron en Marzo de 2000. En la Figura 10.6 se muestra un campo de transmisividades obtenido con un variograma esférico con varianza 2.0, un rango de 20 m en la dirección perpendicular al cauce del río y de 50 m en la dirección paralela al río.

Los descensos medidos y calculados se muestran en la Figura 10.7. Como se puede apreciar, el modelo reproduce bien los descensos medidos. Como la optimización implica un ajuste ponderado entre descensos y transmisividades, al aumentar el peso relativo de los descensos se puede obtener un ajuste mejor de los mismos. Sin embargo, el objetivo de la interpretación geoestadística es más obtener el campo de transmi-

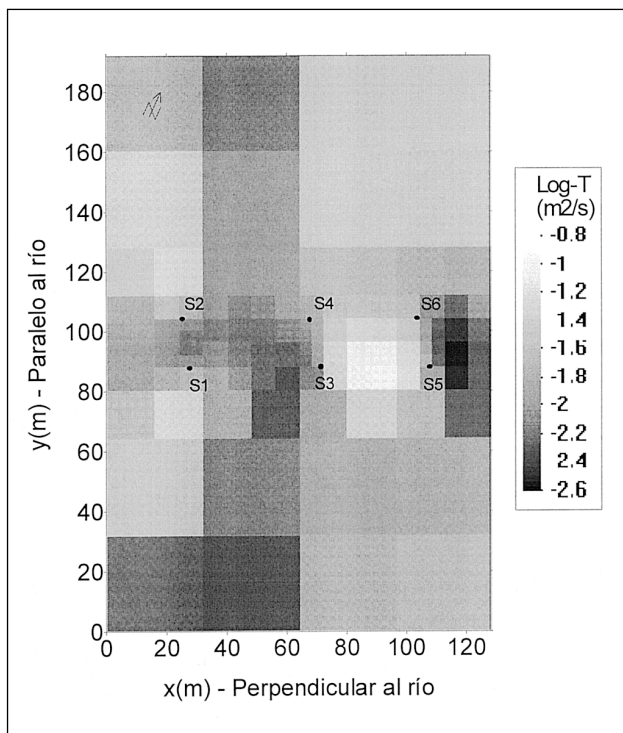


Figura 10.6. Campo de log-transmisividades (la escala de grises se refiere a log-T en m²/s)

sividades más probable que obtener un óptimo ajuste de los descensos.

El coeficiente de almacenamiento y los coeficientes de goteo son bastante inciertos y al mismo tiempo tienen una fuerte influencia en el análisis de los ensayos de bombeo. Por esto, una parte importante de la incertidumbre relativa a los campos de transmisividad procede de la incertidumbre relacionada con estos parámetros. Los parámetros del variograma usado para el kriging también son bastante inciertos y afectan considerablemente a los campos estimados. Sin embargo, todos los campos estimados tienen varias características en común. En todos ellos la transmisividad es más alta aguas arriba de la barrera que aguas abajo. Es muy probable que esto esté causado por un aumento del espesor saturado, debido a un nivel más profundo de la superficie de las margas aguas arriba que aguas abajo. En la zona central del campo simulado también se ven tendencias parecidas en todos los campos. Entre los pozos S3 y S6 la transmisividad es relativamente alta, mientras que es baja entre los pozos S1 y S4. La Figura 10.6 muestra

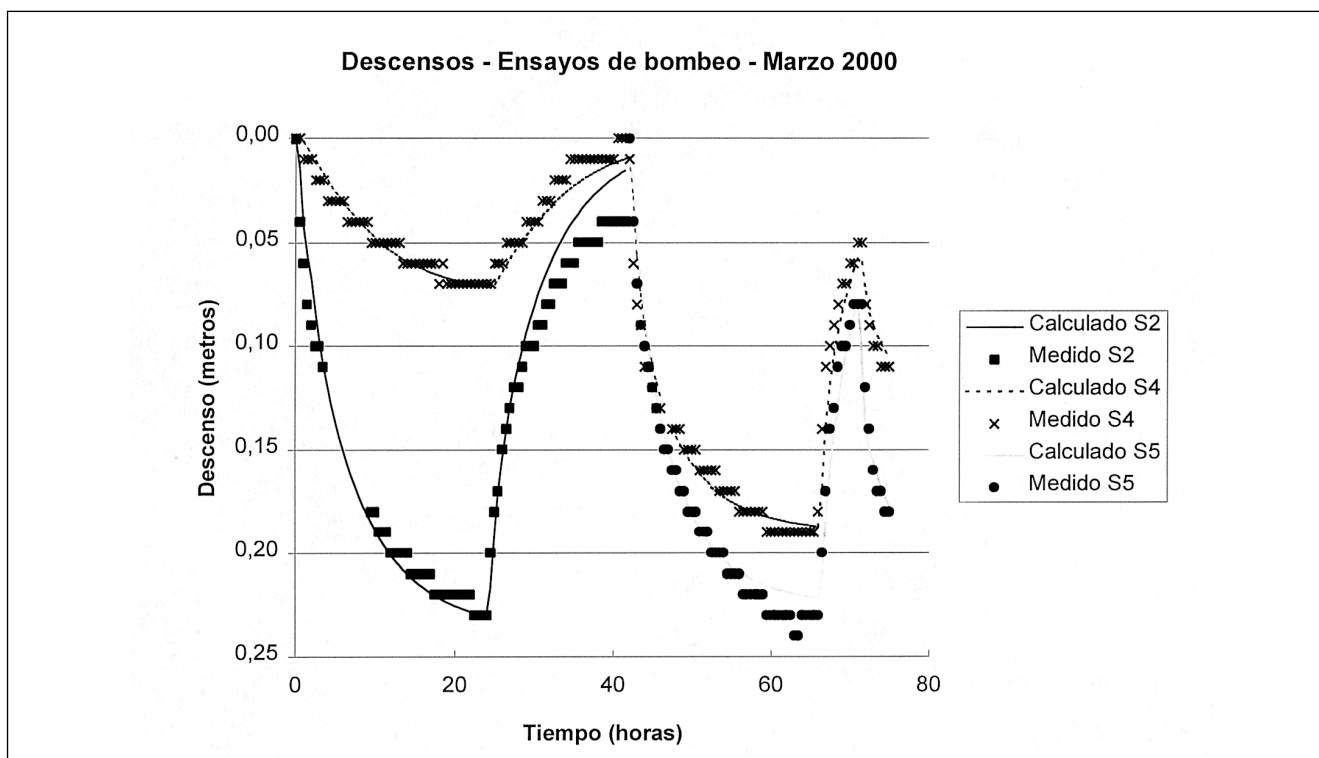


Figura 10.7. Descensos medidos y calculados (m) en pozos los S2, S4 y S5 en respuesta al bombeo sucesivo de S1, S3 y S6.

que la transmisividad se encuentra por encima de 10^{-2} m²/s (860 m²/d), llegando a alcanzar valores de 10^{-1} m²/s (8600 m²/d). Como se ha visto en el Capítulo 4, el gradiente hidráulico en la dirección del valle es del orden de 0.2%. De ahí se deduce un flujo de más de 1,7 m³/d por m de ancho, que puede llegar a 17 m³/d/m. El valor medio se encuentra probablemente por encima de dicha cifra. Suponiendo un espesor medio de 4 m, resultaría un flujo de más de 0,4 m/d. De cara a los cálculos se ha adoptado la cifra de 1m/d.

10.2. Evaluación de materiales para su utilización en barreras permeables reactivas

O. Gibert, G. Coscera, J.L. Cortina, J. De Pablo, C. Ayora, J. Bolzicco y J. Carrera

Elección de los materiales de relleno

El material del relleno de la barrera debería cumplir las siguientes funciones: a) regular la acidez del agua; b) disminuir el elevado contenido en sulfatos; c) atenuar los niveles de metales pesados especialmente de zinc; d) tener presente la posible movilización del arsénico y su atenuación. Atendiendo a la experiencia descrita en este campo y a las necesidades del problema, el material a utilizar en una barrera reactiva se define según una serie de criterios (Fryar y Schwartz 1998; Hyman y Watzlaf, 1998; Waybrant et al., 1998):

- a) ser lo suficientemente reactivo para disminuir la concentración del agente contaminante del acuífero;
- b) ser permeable para acoplarse al flujo del agua subterránea (del orden de 1 m/d);
- c) mantener la permeabilidad y la reactividad durante un cierto período de tiempo (en la escala de años);
- d) Tener un coste razonable.

Para el control de la acidez se han propuesto dos materiales: uno natural, la calcita, y otro sintético, la portlandita en una base de cemento. A diferencia de otras barreras (Benner et al., 1997), se ha

utilizado la calcita para reducir la acidez. Para la disminución de la concentración de metales tóxicos, se barajaron varias formas de precipitación (sulfuros, carbonatos e hidróxidos). La más estable parece la precipitación en forma de sulfuros, que requiere la reducción del sulfato a sulfuro. Para ello se ensayaron por una parte hierro metálico y por otra, materia orgánica. La elección de estos materiales ha permitido definir tres tipologías de material de barrera atendiendo a los procesos físicos, químicos y biológicos involucrados:

Barrera tipo 1. Control de la acidez: calcita y mezclas de calcita con portlandita inmovilizada en matrices de cemento.

Barrera tipo 2. Reducción de sulfatos con hierro: calcita y hierro metálico

Barrera tipo 3. Reducción del sulfato con materia orgánica: una fuente de materia orgánica (lodos de depuradora, compost, madera), una fuente de bacterias (lodos de zonas anaerobias de las riberas locales y arroyos) y un agente neutralizador de la acidez que como en los casos anteriores fue la caliza. Para aumentar la capacidad reductora del sistema, en un experimento se añadió hierro metálico; el hierro ha sido propuesto en barreras reactivas para la reducción de cromato (Blowes et al., 1997, Pratt et al., 1997).

Materiales y métodos de los ensayos en columna

a) Descripción de la columna

El cuerpo de las columnas de ensayo es un tubo de vidrio de 2,5 cm de diámetro y 25 cm de longitud. El vidrio permite observar los cambios visibles durante los experimentos. La parte superior de la columna está provista de un adaptador que permite regular la altura del lecho dentro de la columna. Las partes inferior y superior de la columna están provistas de un conector dentro del cual se adapta el tubo de entrada de agua de alimentación y el tubo de salida respectivamente. El diámetro de dichos tubos de Teflón es de 0,5 mm. Antes de la recogida de la muestra, el agua pasa a través de una celda de metacrilato provista de un electrodo de medida en continuo. El agua de alimentación, almacenada en un reci-

piente cerrado donde se evitan condiciones oxidantes mediante el burbujeo de nitrógeno, es impulsada hacia la columna mediante una bomba peristáltica multicanal de velocidad variable. El sentido de circulación del agua ha sido siempre ascendente para reducir la compactación del relleno. El esquema experimental utilizado se muestra en la Figura 10.8.

b) Descripción de los materiales utilizados

Los materiales utilizados como relleno de las columnas se describen en la Tabla 10.4. La calcita utilizada es de origen natural (Macizo del Garraf). Se escogió un tamaño de partícula de 2 mm para que tuviera una reactividad adecuada en los experimentos en columnas. El mortero de cal se preparó a partir de 2 kg de cal, 1 kg de árido calcáreo (ambos tamizados a menos de 2,75 mm), 1 kg de cemento, 2 l de agua y 0,3 g de aireante. Las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita) eran perfectamente identificables en el material obtenido. Se hicieron pruebas con dos tipos de compost,

uno obtenido a partir de biomasa de parques y jardines, y otro la misma biomasa mezclada con lodos de depuradora en proporción 3,5:2. Ambos fueron suministrados por la empresa Aplicaciones de la Biomasa S.A. de Sevilla. El hierro metálico utilizado en forma de virutas fue suministrado por la empresa Peerless de EEUU para aplicaciones en barreras reactivas. Por último, la fuente de bacterias sulfato-reductoras se obtuvo de la zona anaerobia de sedimentos de fondo de río.

c) Composición de las aguas a tratar

Teniendo en cuenta los análisis de las aguas subterráneas de los pozos cercanos a la balsa, se preparó en el laboratorio un agua tipo (Agua I) con la que se han realizado la mayoría de experimentos. También se preparó otra agua (Agua II) en la que se incorporó $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$. La composición de ambas aguas se recoge en la Tabla 10.5. Como puede observarse, las aguas pueden definirse como sulfatado cálcicas con un pH muy ácido.

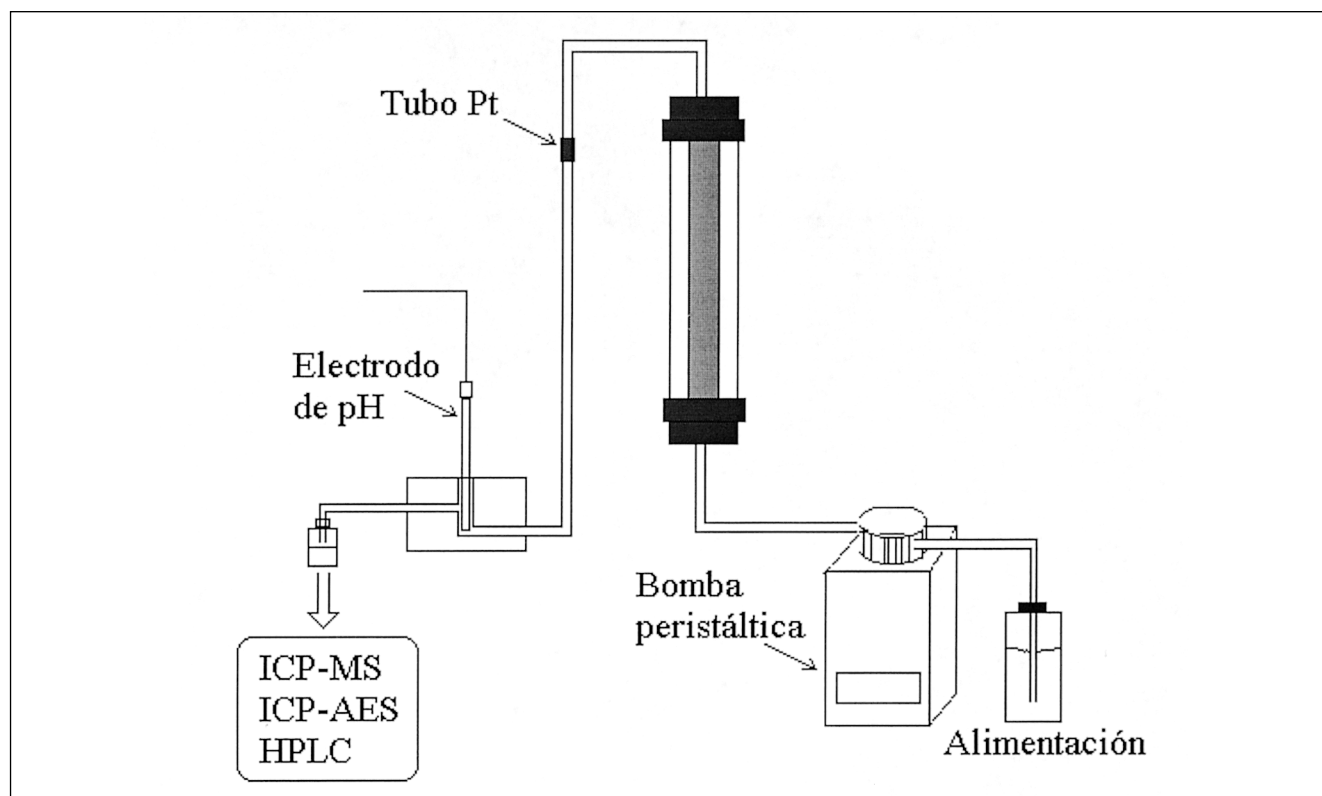


Figura 10.8. Esquema experimental utilizado para el estudio de materiales para barreras permeables reactivas

Material	Composición	Tamaño
Calcita	CaCO ₃	2 mm
Mortero de cal	2 kg de cal, 1 kg de árido calcáreo (<2.75 mm), 1 kg de cemento, 2 l de agua y 0,30 g de aireante	Cubos de 1 cm de lado
Compost (dos tipos)	1) Residuos vegetales 2) Residuos vegetales y lodos de depuradora	
Sedimento de río	Fuente de bacterias sulfatoreductoras	
Hierro en virutas	Fe (90%)	8-80 mesh (0,18-2,4 mm)

Tabla 10.4. Materiales utilizados como relleno de las columnas.

Composición	Agua I	Agua II
Ca(II)(ppm)	360	360
Fe(II)(ppm)	10	10
Zn(II)(ppm)	20	20
Cd(II)(ppm)	-	2
Cu(II)(ppm)	-	20
Al(III)(ppm)	10	10
As(V)(ppm)	2	2
SO ₄ ²⁻ (II)(ppm)	960	960
HCO ₃ ⁻ (III)(ppm)	24	24
pH	3.0	3.0

Tabla 10.5. Composición de las aguas utilizadas en los experimentos con columnas.

d) Descripción de los experimentos en columna

Las columnas se rellenaron en cada uno de los 5 experimentos con una mezcla homogénea de diferentes materiales. La elección y proporción de los mismos es diferente para cada columna. La composición de los materiales seleccionados se recoge en la Tabla 10.6.

Una vez rellenadas, las columnas se saturaron con agua desionizada para hacer circular a continuación el agua de alimentación (momento que se considera como tiempo inicial del experimento). El flujo del agua de alimentación se reguló mediante una bomba peristáltica multicanal con velocidad variable. Fue necesario recubrir la columna con papel de aluminio para evitar el crecimiento bacteriano, favorecido por la luz. A la salida de la columna se medía el pH en una celda de metacrilato, con las mismas condiciones anaerobias del interior de la columna.

e) Técnicas analíticas

Las medidas de pH se llevaron a cabo con un pHmetro CRISON modelo GLP22 equipado con un electrodo HAMILTON. Antes de ser analizadas, las muestras fueron filtradas con filtros de nitrato de celulosa de diámetro de poro de 0,22 µm. Los análisis de los metales Ca, Al, Zn, Fe y S fueron realizados con un espectrofotómetro ICP Spectra. El anión SO₄²⁻ se analizó mediante HPLC marca ALLIANCE modelo Waters 2690 provisto de un detector de barra de diodos modelo Waters 996. Los contaminantes traza Zn, Cu, Cd y As se determinaron por ICP-MS (VG Plasma Quad PQ2).

Resultados de los ensayos en columna

La eficacia de los materiales utilizados en las columnas se ha basado en el seguimiento de los siguientes parámetros: 1) el pH del agua de salida; 2) la concentración de los metales tóxicos; en este caso se ha tomado como indicador la concentración de Zn(II) ya que es el que presenta una mayor concentración en el agua de los pozos próximos a la balsa; 3) la concentración de SO₄²⁻; 4) la concentración de Fe (total) y Al(III), ya que la precipitación de estos iones puede provocar pérdidas de permeabilidad en la columna.

a) Barreras tipo 1 (Exp. 1 y 2): neutralización ácida

La columna basada en calcita (Exp. 1) ha dado resultados poco satisfactorios. Si bien el pH se ha estabilizado en valores próximos a 6,5, no se ha observado una disminución significativa de la concentración de Zn(II). Este hecho se ha atribuido a la alta concentración de Ca²⁺ en el agua

	Exp 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Material (% vol)	100% calcita	75% calcita 25% cal	90% calcita 10% hierro	50% calcita 45% compost 5% sedimento	55% calcita 30% compost 10% sedimento 5% hierro
Material (g)					
Calcita I	135.3	100.1	118.1	71.6	78.9
Cal hidráulica	-	20.7	-	-	-
Compost	-	-	-	17.2	17.5
Sedim. de río	-	-	-	2.5	25.0
Hierro virutas	-	-	20.8	-	5.2
Agua alimentación	Agua I	Agua I	Agua I	Agua I/Agua II	Agua I/Agua II
Caudal alimentación (ml min ⁻¹)	0.5	0.5-1.8	0.04	0.075	0.075

Tabla 10.6. Materiales utilizados en los distintos experimentos (% en volúmen).

de entrada que hace que el equilibrio con la calcita se alcance con valores bajos de CO_3^{2-} . Estos valores no son suficientes para que el Zn(II) precipite en forma de ZnCO_3 (s).

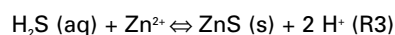
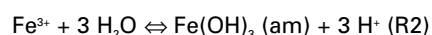
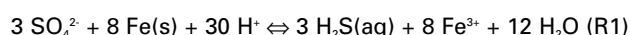
El comportamiento de la columna de calcita y portlandita (mortero de cal) (Exp. 2) está marcado inicialmente por la disolución de la portlandita, ya que se han medido valores de pH en el agua de salida de 12,5. A estos valores de pH, la concentración de Zn(II) disminuye considerablemente, debido a la precipitación del Zn(OH)_2 (s), obteniéndose valores menores de 50 ppb. La reactividad de la portlandita es tan grande que se agota con rapidez. Después de 200 horas, el pH descendió a valores próximos a 6,5, apareciendo de nuevo Zn(II) en el agua de salida, indicando claramente que la composición del agua de salida se debía otra vez a la calcita. Esto es debido probablemente a que el acceso del agua a la superficie de la portlandita no era posible por recubrimiento de calcita. La posibilidad de utilizar cal hidráulica que permitiera un mayor tiempo de eficacia se desestimó debido a que el pH de 12,5 se consideró demasiado elevado como salida al medio natural.

b) Barreras tipo 2 (Exp. 3): neutralización + redox inorgánico

La presencia de hierro en una columna parecida

a la utilizada en el Exp. 1 ha tenido un efecto positivo en cuanto a la disminución de la concentración de Zn(II) en el agua tratada, si bien en este caso el pH final ha alcanzado un valor inferior al conseguido en el Exp. 1. En este caso el valor de pH ha sido de 5,5. La disminución de la concentración de Zn(II) puede ser explicada por la reducción del sulfato a sulfuro por el Fe(s) , y su precipitación como ZnS (s). La oxidación del Fe(s) a Fe(II) y Fe(III) es rápida a pH superiores a 4 (Stumm y Morgan 1996), y es confirmada por la aparición de óxido de Fe(III) en la columna. La precipitación de Fe(OH)_3 (am) sería la responsable del mantenimiento de valores bajos de pH en comparación con las barreras de tipo 1.

La alta concentración del sulfato en el agua de entrada (960 ppm) impide determinar variaciones pequeñas en la concentración de sulfato. Sin embargo, en experimentos realizados en "batch" se ha podido detectar esta disminución. Las reacciones químicas que tienen lugar en la columna son las siguientes:



Los resultados obtenidos en esta columna comparados con la barrera de tipo 1 pueden observarse en la Figura 10.9.

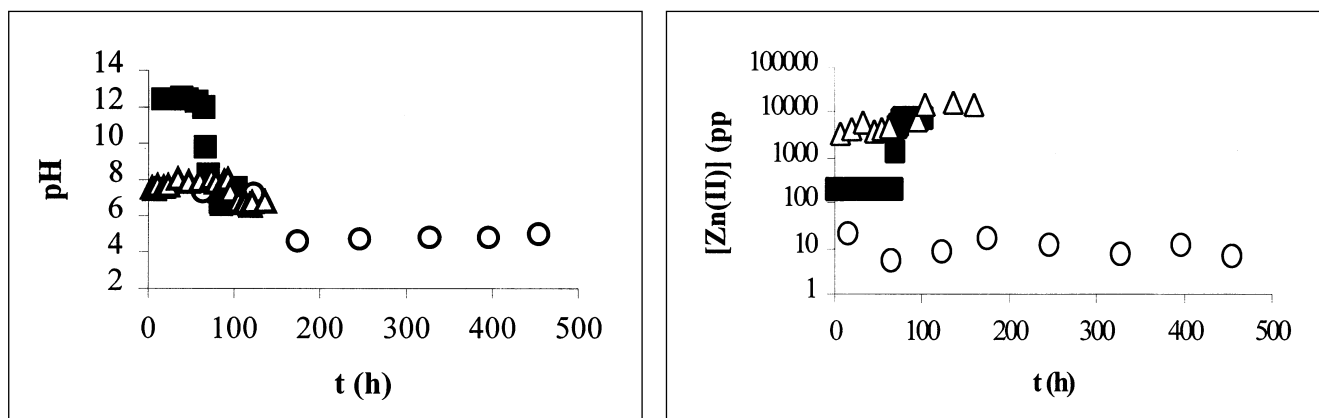
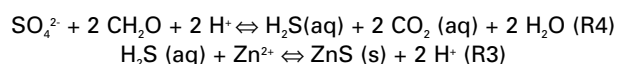


Figura 10.9. Valores de pH (a) y Zn (b) medidos en los experimentos en columna 1, 2 y 3: Δ (Exp. 1. Calcita), \blacksquare (Exp. 2. Calcita + cal), \circ (Exp. 3. Calcita + Fe).

c) Barrera tipo 3 (Exp. 4 y 5): neutralización + redox orgánico (con y sin Fe(s))

En esta barrera se probaron dos tipos diferentes de compost. No se han apreciado diferencias entre ambos. La columna con compost vegetal (Exp. 4) sigue en funcionamiento después de 7 meses, (Figura 10.10). Todos los parámetros de control presentan valores óptimos, el pH está estabilizado a un valor de $6,9 \pm 0,1$, y la concentración de Zn(II) es prácticamente constante alrededor de 20 ppb. Asimismo, la concentración de As(V) ha disminuido por debajo de los 50 ppb, que es el límite permitido en las aguas potables, aunque no se ha identificado con exactitud el proceso que hace disminuir su concentración. Las concentraciones de elementos minoritarios

se pueden observar en la Figura 10.11. Las reacciones químicas que describen los procesos que tienen lugar en la columna son las siguientes:



La especie CH_2O representa la materia orgánica, la oxidación de esta especie da $\text{CO}_2(\text{aq})$ que interviene directamente en el valor del pH. Así, el valor del pH medido directamente ("on-line") a la salida de la columna es aproximadamente una unidad menor que si se recoge la muestra de agua y se mide el pH posteriormente (método "off-line"). Este hecho confirma en parte las reacciones propuestas, ya que sugiere pérdida de CO_2 a la atmósfera. Igual que en el caso anterior,

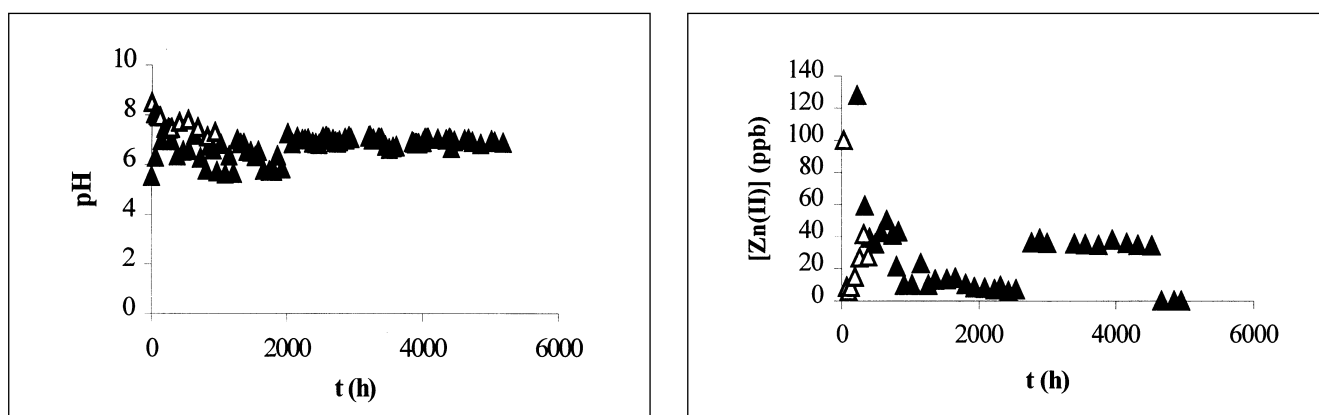


Figura 10.10. Valores de pH (a) y Zn (b) en los Exp. 4 y 5: \blacktriangle (Exp. 4. Calcita + Materia orgánica), \triangle (Exp. 5. Calcita + materia orgánica + Fe).

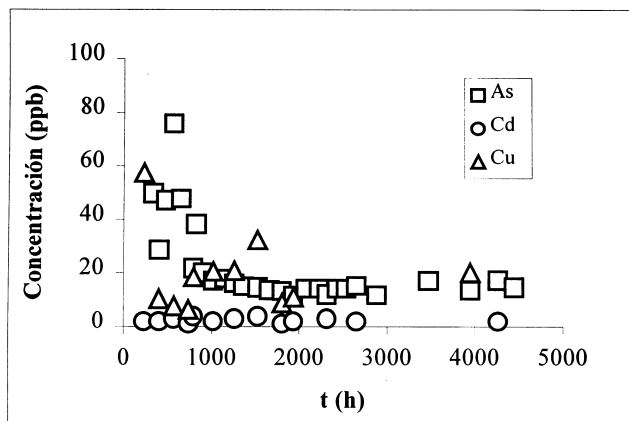


Figura 10.11. Concentración de As, Cd y Cu en el agua de salida del Exp. 4 (calcita + materia orgánica).

no se determinaron disminuciones importantes en la concentración de sulfato debido a la alta concentración en el agua de entrada.

Los resultados obtenidos en el Exp. 5 son muy parecidos a los obtenidos en el caso anterior, como puede verse en la Figura 10.10. Sólo en caso de utilizar un tamaño de partícula de Fe(s) inferior a 10 micras se pudo observar una disminución significativa del sulfato. No obstante, es desaconsejable la utilización de este tipo de hierro de grano muy fino en la barrera en el campo, ya que se agotaría demasiado pronto. Las reacciones químicas implicadas en esta columna son las mismas que en el caso anterior más las reacciones en que interviene el hierro (R1 a R4)

Conclusiones de los experimentos en columna

La metodología descrita en este trabajo permite evaluar la efectividad del relleno de barreras permeables reactivas. Los resultados obtenidos indican que, dado el carácter sulfatado cálcico de las aguas ácidas, el aumento del pH y necesarios para la precipitación de metales tóxicos no se consigue con la sola disolución de calcita. Por tanto, es necesario la combinación de distintos materiales. La combinación de calcita con materia orgánica y una fuente de bacterias sulfato-reductoras ha dado un control óptimo de la acidez, así como una disminución significativa de la concentración de metales tóxicos y del As(V).

Después de más de 7 meses de funcionamiento sin cambios significativos, esta combinación de materiales permite confiar en que su aplicación en el campo cumplirá los objetivos previstos. Los resultados obtenidos en los experimentos en que se ha añadido Fe (s) indican que en el caso de que haya materia orgánica, no se produce una mejora apreciable en cuanto a los metales. A corto plazo puede reducir la concentración de $\text{SO}_4^{=}$. El hierro sin materia orgánica ha demostrado su eficacia en la disminución de la concentración de metales tóxicos.

10.3. Modelo numérico del comportamiento de la barrera reactiva

C. Ayora, C. Doménech, M.W. Saaltink y J. Carrera

Los experimentos de laboratorio en columnas, como los descritos en el apartado anterior, son útiles para comprobar la eficacia de diferentes materiales de relleno de la barrera. Sin embargo, los resultados obtenidos sólo son aplicables a escala de laboratorio (centímetros, meses, flujo de agua constante, medio sólido homogéneo). Ante la imposibilidad de realizar ensayos a escala de campo y con una duración de años, previamente a la construcción de la barrera, se hace necesario un instrumento que nos permita extrapolar los resultados de laboratorio con un mínimo de rigor.

Los procesos que tienen lugar en una barrera geoquímica se pueden representar bien mediante un modelo de transporte reactivo, ya que los solutos son transportados por el flujo de agua y al mismo tiempo su concentración es modificada por las reacciones químicas con los sólidos de la barrera. En nuestro caso utilizaremos RETRASO, un modelo numérico que resuelve adecuadamente las ecuaciones matemáticas que representan el transporte reactivo. El programa RETRASO ha sido desarrollado por el Departamento de Ingeniería del Terreno de la UPC y el Instituto Jaume Almera del CSIC, con el patrocinio de ENRESA (SAALTINK et al., 1998).

Modelo geoquímico

De los diversos tipos de barreras descritos en 10.2, este apartado se centra en la barrera tipo 3,

que se basa en la reducción a sulfuro de parte del sulfato disuelto en el agua. Este proceso se realiza a expensas de la oxidación de materia orgánica (representada como CH_2O en todo el capítulo), que actúa como donador de electrones (Reacción R4 del apartado 10.2) El $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ resultante reacciona con los metales disueltos en el agua para dar sulfuros que precipitan (reacción R3 del apartado 10.2).

Aunque el conjunto de estas reacciones es termodinámicamente favorable (la energía libre del sistema resultante es menor que la del inicial), no tiene lugar en la naturaleza a una velocidad significativa sin el concurso de bacterias sulfato-reductoras, que viven a expensas del intercambio de energía.

Este proceso redox es muy eficaz en la eliminación de metales del agua, como se ha puesto de manifiesto en numerosos humedales y sistemas de remedio pasivo de aguas ácidas (Younger et al., 1997). Además, la reacción R3 consume protones, por lo que, si el sistema produce un exceso de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ respecto a la precipitación de metales, se produce un incremento de pH adicional. Este es el fundamento de los sistemas de remedio pasivo SAPS (Kepler y McCleary, 1994).

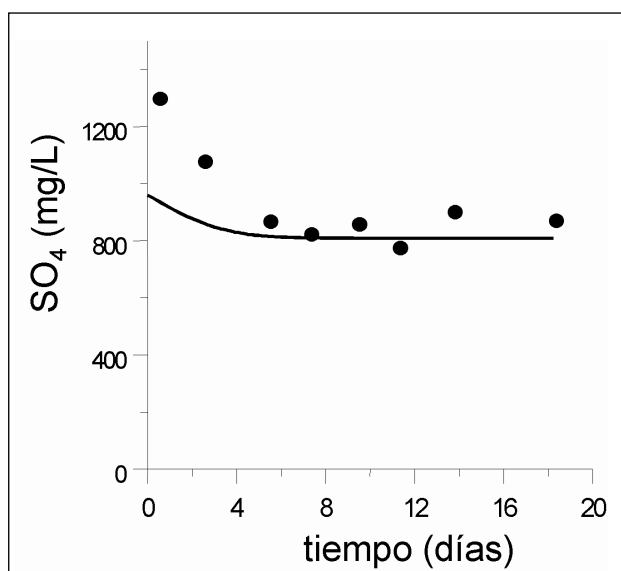
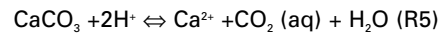


Figura 10.12. Evolución de las concentraciones de sulfato calculadas a la salida de una columna de compost vegetal. Los puntos corresponden a los valores medidos en el experimento 4 del Apartado 10.2

Finalmente, la calcita se disuelve consumiendo protones y aportando alcalinidad al agua de los poros:



La velocidad de disolución de la calcita ha sido objeto de numerosos estudios y se conoce razonablemente bien (Chou et al., 1989). En cambio, la reacción más desconocida del proceso descrito en la barrera es la oxidación de la materia orgánica ya que depende de múltiples factores difíciles de controlar. Se han propuesto algunas expresiones que describen la cinética de esta reacción (Wang y Van Cappelen, 1996). Sin embargo se trata de reacciones empíricas extraídas en otros lugares y que no pueden extrapolarse fácilmente. En nuestro caso, se ha supuesto una ley cinética de primer orden dependiente de la concentración de sulfato en la solución y se ha extraído una constante de oxidación del compost vegetal a partir de los valores de sulfato reducido en el experimento en columna descrito en el Capítulo 10.2 (Fig. 10.12). Se ha obtenido una tasa constante de reducción de 0,05 de mol SO_4 por m^3 de columna y por segundo, lo que equivale, según la estequiometría de la reacción R4, a un consumo de 0,1 mol de CH_2O por m^3 de columna y por segundo (Tabla 10.7).

Modelo de transporte reactivo

Se ha supuesto un sistema simplificado de barrera reactiva formado por 1 m de una mezcla al 50% en volumen de grava de calcita y compost vegetal (Fig. 10.13). La porosidad inicial del sistema es 0,4. Se ha supuesto un flujo de $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Más adelante se evaluará el efecto de un caudal de $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el comportamiento de la barrera.

El agua percolante en la barrera es semejante al agua I usada en los experimentos en columna (Tabla 10.5) con un pe de 2,0. Las especies acuosas, los gases y las fases sólidas que se han utilizado en la descripción del sistema se muestran en la Tabla 10.7.

La superficie reactiva inicial de la calcita se ha supuesto de $10 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Esta superficie se ha calculado a partir de un tamaño de grano de caliza

<u>Especies acuosas primarias</u>				
H ⁺ , e ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , CO ₂ (aq), Al ³⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺				
<u>Complejos acuosos</u>				
OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CaCO ₃ (aq), Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe ⁺³ , Fe(OH) ₃ (aq), ZnOH ⁺ , ZnSO ₄ (aq), AlSO ₄ ⁺ , CaSO ₄ (aq), HS ⁻ , H ₂ S(aq), O ₂ (aq)				
<u>Gases</u>				
O ₂ , CO ₂ , H ₂ S				
<u>Minerales</u>	Vol. molar (cm ³ mol ⁻¹)	Expresión cinética	k (mol cm ² s ⁻¹) k*(mol m ⁻³ s ⁻¹)	σ (m ² m ⁻³)
Calcita	36.93	R= k σ (Ω-1)	4,64 x 10 ⁻⁷	10
CH ₂ O	10.00	R= k* [SO ₄]	10 ⁻¹	--
Al(OH) ₃ (am)	31.96	Equilibrio		
Pirita	23.94	Equilibrio		
Esfalerita	23.83	Equilibrio		

Tabla 10.7. Características químicas del modelo de transporte reactivo. Todas las especies acuosas, gases y algunos minerales se suponen en equilibrio con la solución. Las constantes de equilibrio se han tomado de la base de datos del programa EQ3NR (Wolery, 1992). CH₂O representa a la materia orgánica del compost vegetal; indica la saturación de la solución respecto al mineral. Los cálculos se han realizado a 25 °C.

de 1 cm, con un coeficiente de seguridad de dos órdenes de magnitud, ya que se ha observado en numerosos estudios que las superficies reactivas eficaces en el campo son menores en uno o dos órdenes de magnitud a las esperadas a partir de criterios geométricos (Swoboda-Colberg y Drever, 1993).

Resultados

Los resultados de los cálculos se hallan representados en las Fig. 10.14, 10.15 y 10.16. En primer lugar se observa que la disolución de calcita (R5) conduce a un incremento de la alcalinidad, de la concentración de calcio y del pH en los primeros días de funcionamiento de la barrera. Los valores de estos parámetros se mantienen después estacionarios. La reducción de sulfato, generación de H₂S y precipitación de sulfuros (R4 y R3) harían descender las concentraciones de metales por debajo del límite de detección de las técnicas analíticas (0.1 µg/L). La elevación del pH provoca la precipitación de Al(OH)₃ amorfo, que hace descender las concentraciones de Al por debajo de 1 mg/L (Fig. 10.14).

Estas concentraciones son coherentes con las

obtenidas en la salida de las columnas de laboratorio descritas en el apartado 10.3. Los altos y variables valores iniciales de pH medidos a la salida de la columna se atribuyen a que la medida se realizó en condiciones de re-equilibrio con la presión parcial de CO₂ atmosférico (p_{CO2}= 10^{-3.5} bar), menor que la esperada en el interior de la columna (p_{CO2}= 10^{-1.4} bar). La medida de pH en continuo, sin contacto con la atmósfera, da lugar a valores menores y más estables de pH (Apartado 10.2). Este punto es importante porque sugiere que la descompresión de gases a la salida de la barrera podría provocar un ascenso adicional de pH y una precipitación de carbonatos, que podrían co-precipitar metales como elementos traza.

La modelación numérica permite simular escenarios de evolución futura de comportamiento de la barrera. Así, después de 50 años de funcionamiento, se puede observar que la reducción de sulfato y precipitación de sulfuros tiene lugar en los primeros 10 cm de barrera (Fig.10.15). Del mismo modo, la disolución de calcita, elevación del pH, y la consiguiente precipitación de Al(OH)₃ amorfo también tiene lugar en los primeros 20 cm. La disolución de calcita y de materia orgánica son más importantes en la primera mitad de la

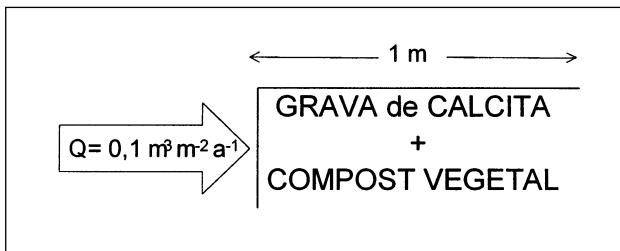


Figura 10.13. Esquema del modelo conceptual de barrera utilizado en los cálculos de transporte reactivo.

barrera. Debido al aumento adicional de alcalinidad producido por la reducción de sulfato y oxidación de materia orgánica (R4), se produce una precipitación de calcita al final de la barrera (Fig. 10.15). De estos cálculos se deduce que la barrera propuesta cumpliría su cometido de reducción significativa de la contaminación por metales y neutralización de la acidez.

Teniendo en cuenta la masa de sólidos disueltos y precipitados, se puede calcular la variación de porosidad de la barrera (Fig. 10.16). Se puede observar que existe una pérdida de porosidad en los primeros 10 cm debido a la precipitación de sulfuros y $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, aunque no se alcanza la colmatación de los poros. La disolución de cal-

cita y de materia orgánica podría llegar a ser importante y alterar notablemente las propiedades hidráulicas después de algunos años de funcionamiento de la barrera (ver más adelante). En este cálculo, los volúmenes molares considerados son los de las fases sólidas convencionales de la base de datos del programa EQ3NR (Wolery, 1992). Sin embargo, en las columnas se ha observado la precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo como una masa gelatinosa. La consideración de un volumen molar mayor para este precipitado llevaría a una mayor colmatación de los poros, difícil de determinar con rigor por el momento.

Efecto de la variabilidad del flujo

El modelo descrito hasta ahora es unidimensional. Esta simplificación de la realidad implica que el caudal de agua percolante es constante y no pueden representarse sus variaciones en el modelo. Sin embargo, cabe esperar que el cuerpo de la barrera sea heterogéneo y que haya zonas de flujo preferente de agua y zonas sin apenas flujo.

Con el paso del tiempo, la disolución en las zonas de flujo preferente concentraría todavía más el flujo en ellas (efecto canal), y la precipitación

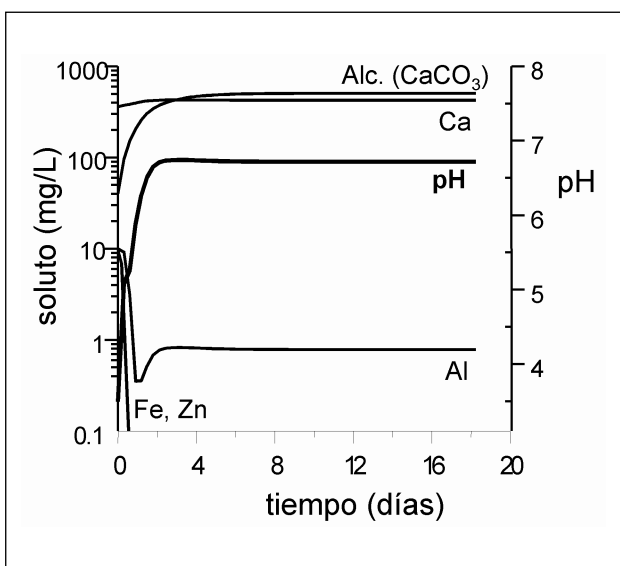


Figura 10.14. Evolución temporal calculada de la concentración de solutos y del pH en el agua de salida de la barrera, para un caudal de agua de $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

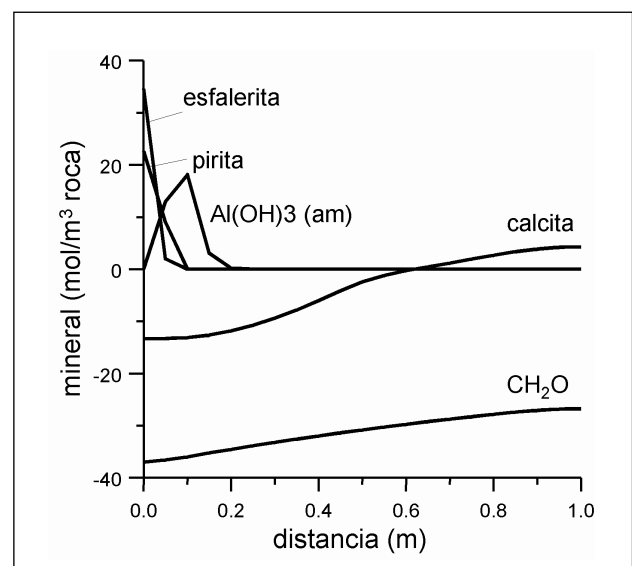


Figura 10.15. Variación espacial de fases sólidas disueltas (<0) y precipitadas (>0) en la barrera después de 50 años de funcionamiento con un flujo de agua de $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

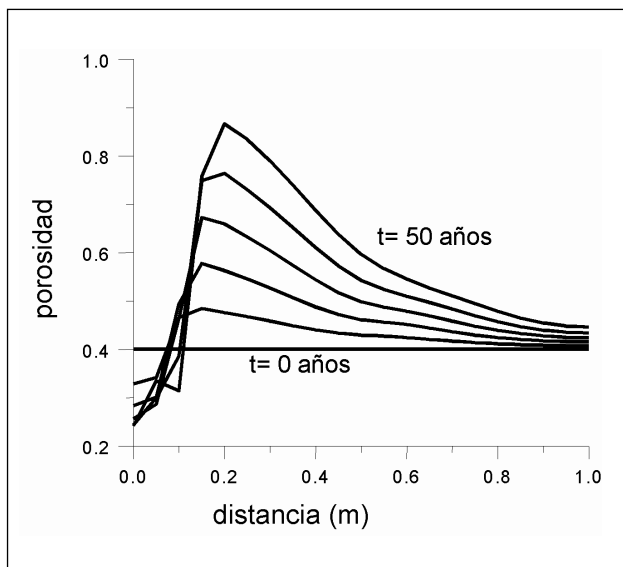


Figura 10.16. Distribución espacial de la porosidad en la barrera a los 10, 20, 30, 40 y 50 años de funcionamiento con un flujo de agua de $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

dirigiría el flujo hacia otras zonas. Uno de los riesgos para el funcionamiento de la barrera es el desarrollo de canales de flujo preferente, donde las reacciones químicas de descontaminación sean excesivamente lentas con respecto al nuevo flujo local. Para examinar el efecto de esta posibilidad se han repetido los cálculos anteriores con una velocidad de $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, un orden de magnitud superior.

Comparando las Fig. 10.15 y 10.17 se puede observar que el máximo de precipitación y disolución de fases sólidas es el mismo en ambos casos. Sin embargo, la distribución espacial de estos valores máximos es mucho más extensa en el caso de mayor flujo, como resultado de un aporte mayor de masa de metales. La distribución mineral en el caso de flujo diez veces mayor es semejante al original expandiendo diez veces la escala horizontal. De la misma manera, la composición química del agua resultante en el caso de mayor flujo es semejante al que resultaría en el caso anterior después de tan sólo 10 cm de barrera. Esto puede observarse con claridad en la evolución del pH resultante en ambos casos (Fig. 10.18). De esto se deduce que para un flujo de $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ la barrera diseñada conseguiría precipitar el Zn, gran parte del Fe y sólo una parte del Al, mientras el pH alcanzaría un valor máximo de 5

(correspondiente a la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo). Para hacer frente a un flujo diez veces mayor es preciso o bien aumentar el espesor de la barrera o bien en aumentar la velocidad de disolución de los minerales. Esto último se consigue aumentando su superficie reactiva, lo que equivale a disminuir la granulometría de la grava en un orden de magnitud. Una explicación detallada de la relación entre flujo y cinética de reacción se halla en Litchner (1993).

Conclusiones

La modelación del transporte reactivo a través de la barrera es útil para discutir posibles comportamientos de la misma en diferentes escenarios. De los cálculos se deduce que la reducción de sulfato y precipitación de sulfuros de metales contaminantes puede resultar eficaz para flujos de Darcy inferiores a $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Asimismo, los valores de pH resultantes son superiores a 6. La colmatación de los poros no aparece como un problema significativo en los primeros años de funcionamiento.

Sin embargo, los resultados están limitados por importantes incertidumbres. La primera es la tasa de oxidación de la materia orgánica por sul-

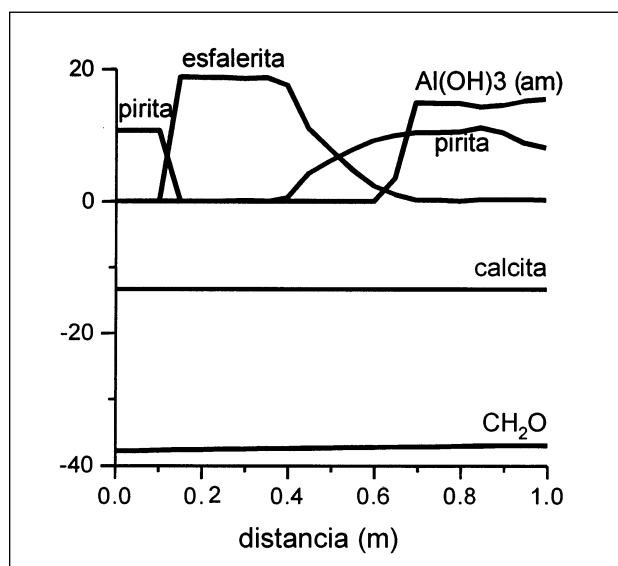


Figura 10.17. Variación espacial de fases sólidas disueltas (<0) y precipitadas (>0) en la barrera después de 50 años de funcionamiento con un flujo de agua de $0,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

fato, que se ha extrapolado de los experimentos en columna. Otro aspecto poco conocido es el volumen que ocupa realmente un precipitado de tipo gel, como el observado para el $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo. Finalmente, no se ha representado la heterogeneidad del flujo y su evolución con el tiempo. Debido a la disolución de calcita y materia orgánica son de esperar cambios importantes en las propiedades hidráulicas y en la estructura del flujo, que no han sido representados.

10.4. Proyecto y construcción

*J. Carrera, J. Bolzicco, A. Alcolea,
J. Galache, A. Silgado y R. Mantecón*

Este apartado ofrece una visión del Proyecto de Ejecución de la barrera geoquímica experimental, con el que se pretendió planificar los distintos trabajos necesarios para su construcción, y cuyo objetivo último era disponer las bases para el sistema de ejecución de la misma.

La sección se ha dividido en tres partes. En la primera se expone el diseño final. En la segunda, se muestra un breve apunte de las distintas alternativas de construcción que se barajaron. En la tercera se describe el procedimiento constructivo.

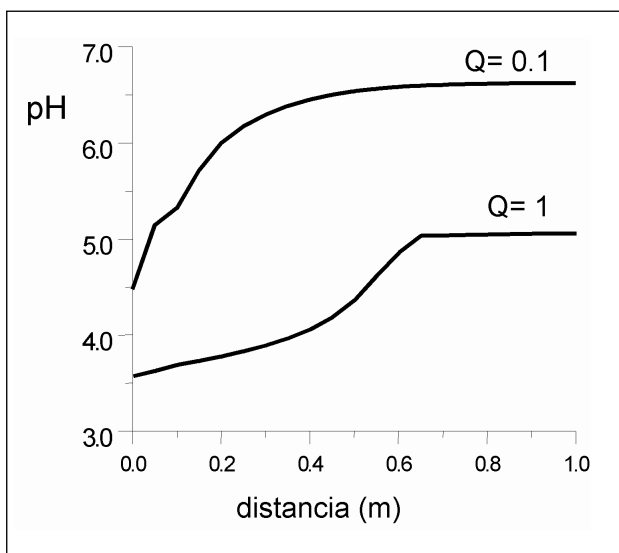


Figura 10.18. Evolución temporal calculada del pH en el agua de salida de la barrera, para un caudal de agua de 0,1 y de 1 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Condicionantes de diseño

Los condicionantes del diseño pueden dividirse en dos grandes grupos: generales y puntuales. De mayor a menor importancia, los primeros pueden agruparse en:

- Técnicos:** la permeabilidad de la barrera es un factor esencial. Condiciona el sistema de excavación, dado que no es posible el uso de lodos tixotrópicos de tipo bentonítico, pues crean costras que impermeabilizan las paredes de la excavación.
- De carácter social y ambiental:** el vertido provocado por la rotura del dique de la balsa de residuos provocó una indignación general. Esto, junto con el carácter de espacio protegido del entorno, hace pensar en un diseño que pase desapercibido.
- Geológico-geotécnicos:** La litología en la zona de trabajos es de tipo aluvial. Esto comporta problemas de estabilidad del terreno durante la excavación, que se ven agravados por la escasa profundidad del nivel piezométrico.

En cuanto a los condicionantes puntuales, debe citarse que no se afectan redes de servicios. La obra es de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y se realiza en el Dominio Público Hidráulico.

Diseño

Dado el carácter experimental de la barrera, se optó por dividirla en tres módulos; con ligeras variaciones en la composición del relleno. La longitud total de la barrera es de 120 m. Por tanto, en principio se consideraron tres módulos de 40 m. Posteriormente se decidió que los módulos fuesen de 30 m y estuviesen separados por tramos de 10 m con relleno inerte poco permeable. Con ello se reduce el coste y se separan mejor los tramos activos, lo que debe facilitar la interpretación de los resultados. También por cuestiones constructivas, se adoptó un espesor de 1,40 m.

En resumen, la barrera consta de tres módulos de $1,40 \times 30 \text{ m}^2$ (en planta) separados por tramos inertes de baja permeabilidad de $1,40 \times 10 \text{ m}^2$. En

profundidad, el relleno activo va desde 0,5 m por debajo del contacto aluvial-margas (es decir, se excavan 0,5 m en las margas) hasta 0,80 m por debajo del nivel freático. La entrada en las margas se hace para asegurar que no se produzca un cortocircuito a través de material inerte. Desde 0,80 m por debajo del nivel freático hasta la superficie del terreno se emplea material inerte poco permeable (raña) a fin de reducir costes y limitar la oxidación del relleno activo por exposición a condiciones atmosféricas.

Respecto al relleno, los materiales básicos son:

- Grava caliza de 2 cm de diámetro.
- Compost -1: de origen vegetal.
- Compost-2: de origen vegetal con adición de lodos de depuradora.
- Hierro: cortes de hierro con dimensiones muy variables, desde virutas hasta recortes de chapa, pero típicamente alargados y con espesor inferior a 1 mm.

Con estos materiales se preparan las siguientes mezclas (proporciones en volumen):

Módulo margen derecha: 50% caliza; 50 % compost-1

Módulo central: 46% caliza; 46% compost-2; 8% hierro

Módulo extremo margen izquierdo: 66% caliza; 33% compost-2

Discusión de sistemas de construcción

Las alternativas que se barajaron fueron seis, todas ellas consistentes en la inserción en el terreno de los materiales reactivos:

a) Perímetros de protección provisionales: Con el propósito de trabajar en seco, se crean barreras provisionales de lodos bentoníticos de escasa profundidad. Dichas barreras protegerán la excavación posterior. Posteriormente se rebaja paulatinamente la cota del terreno (en forma de talud), a la vez que se establecen drenajes perimetrales para la evacuación de agua de aporte del nivel piezométrico, por intersección con el rebaje del terreno. Dicho procedi-

miento se sigue hasta alcanzar la cota deseada para rellenar la barrera desde su cota inferior hasta la superior. Dicho relleno se realizaría por fases, de forma que la sección excavada a origen se iría rellenando a la vez que la barrera crece en altura. Una vez ejecutada la barrera en su totalidad, se eliminarían las barreras provisionales de lodos bentoníticos.

b) Rotación con camisa: se trata de insertar los materiales de relleno de la barrera, previa colocación de una camisa metálica que los protege de las presiones de confinamiento, además de mantener estable la excavación (sistema típico en la ejecución de sondeos). Una vez insertados se retira la camisa de protección.

c) Excavación por bataches: se usa en este caso el procedimiento típico de ejecución de muros pantalla de hormigón, mediante unidades conocidas como "bataches". El problema radica en la estabilidad del terreno. Como se indicó anteriormente, no pueden usarse lodos bentoníticos en las proximidades de la barrera, dado que esto impermeabilizará las paredes de la misma. Este problema se solventa mediante el uso de lodos tixotrópicos poliméricos (usados a menudo en perforación de sondeos). Dada la elevada cantidad de celulosa existente en su composición, poseen propiedades anti-contaminantes y de no impermeabilización del terreno, debido a la biodegradación de la celulosa en contacto con el agua (en todo caso, dejarían un ambiente reductor que favorece la retención de metales).

d) Combinación de las alternativas b) y c): en este caso, la construcción es alternada, siendo la secuencia de un batache (alternativa c) y una protección encamisada.

e) Estacado de la barrera: la estabilidad de las paredes de la excavación se consigue mediante su protección mediante dos baterías de estacas en paralelo, hincadas en el terreno hasta una profundidad suficiente, de forma que, una vez excavado el terreno entre ambas, la excavación siga siendo estable. Una vez hincadas, se excava el terreno existente entre ambas, mediante un sistema típico de cuchareo. Una vez asegurada la estabilidad de la excavación,

se rellena la misma y se extraen las estacas (Figura 10.19).

- f) Tablestacas. El sistema es análogo al anterior pero en lugar de estacas de madera se emplean planchas metálicas como elemento de sostenimiento de la zanja.

Considerados el resto de factores en el proceso de decisión del sistema de protección, el análisis multicriterio puede resumirse como sigue. Se descarta la primera alternativa porque la superficie a excavar haciendo uso de la misma es enorme, lo que provocaría dos impactos muy marcados. Por una parte, el volumen de tierras a mover es muy grande, con lo que se alterarían las propiedades de una vasta extensión de terreno, variándose las condiciones de flujo natural. Además, la eliminación de las barreras provisionales de lodos bentoníticos es sumamente complicada debido a la difícil refloculación de la ben-

tonita endurecida. La segunda alternativa se descarta ya que resulta poco viable a nivel económico. La alternativa de excavación en trinchera resulta viable a nivel técnico pero poco rentable a nivel económico, dada la dificultad de encontrar lodos del tipo mencionado en cantidad suficiente, además del elevado coste de los mismos. La cuarta alternativa comparte los problemas de las dos anteriores. El uso de baterías de estacas o tablestacas paralelas verifica todos los objetivos perseguidos a priori, pues es una operación rápida en cuanto a ejecución, económicamente viable y que salva todos los condicionantes técnicos de estabilidad del terreno.

Construcción de la barrera

Tras analizar las posibles alternativas, se decidió llevar a cabo la construcción de la barrera por el método de estacado. En principio se deshechó la

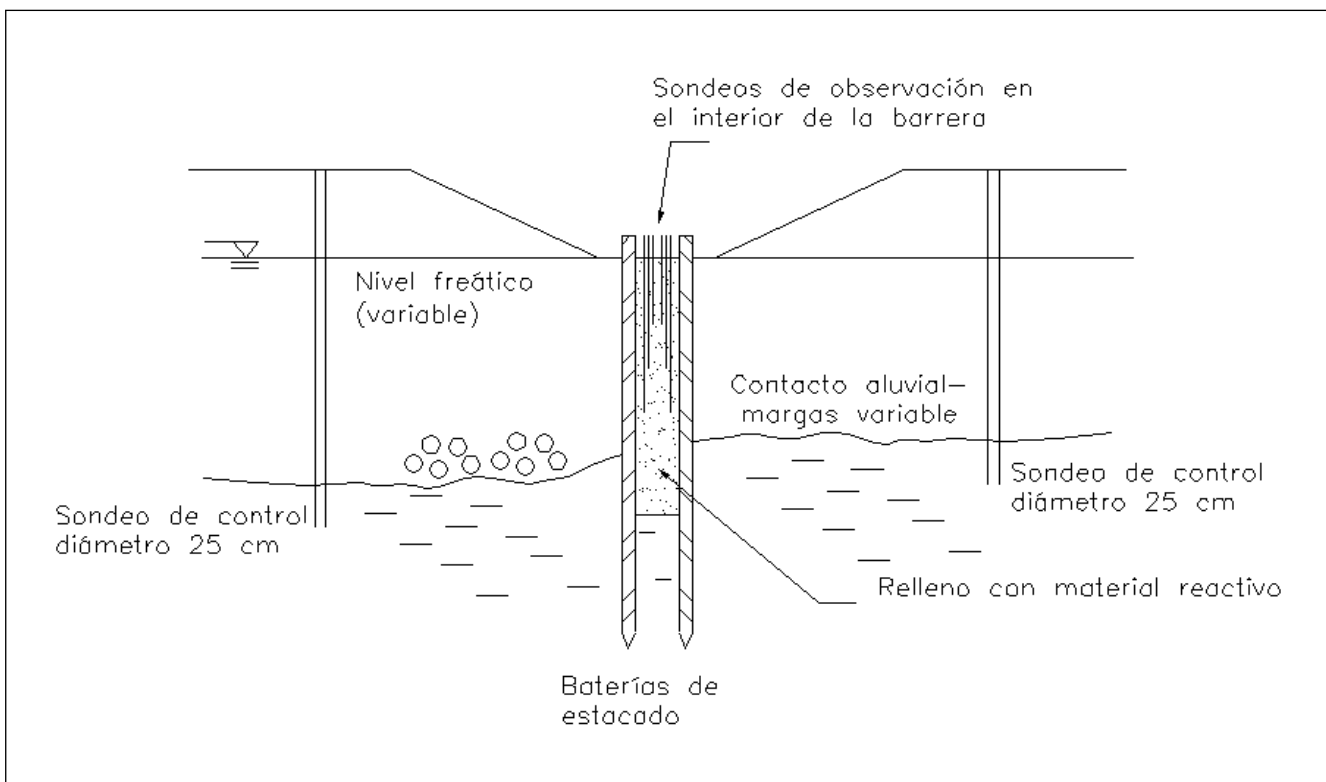


Figura 10.19. Sistema de construcción de la barrera por estacado. El sistema de tablestacas es análogo, sustituyendo los rollizos por planchas metálicas (tablestacas). En ambos casos, se hincan primero las estacas, que forman un recinto protegido. Este se excava y se rellena con el material reactivo. Posteriormente se retiran las estacas.

utilización de tablestacas metálicas por su elevado costo y se intentó utilizar rollizos de madera. Este sistema fracasó, por lo que hubo que volver a las tablestacas metálicas. En lo que sigue, sin embargo, se describe tanto el sistema previsto inicialmente como el adoptado finalmente. Para aplicar cualquiera de ellos se requiere un rebaje previo del terreno, mediante excavación con taludes de 45 grados, hasta alcanzar una cota relativa de aproximadamente 25 centímetros por encima del nivel piezométrico. El terreno extraído se acopia en las proximidades de la obra para su posterior reposición.

a) Estaca de madera

Una vez alcanzado este nivel, se procede al clavado a percusión de las estacas, de madera de eucalipto, hasta penetrar en el substrato de margas un mínimo de 1,5 m. La hinca se lleva a cabo por tramos sucesivos y cerrados de 4 m de longitud por 1,20 m de anchura, con el fin de conseguir una correcta contención del terreno a extraer y un adecuado grado de estanqueidad. De esta forma cada módulo de la barrera, de 40 m de longitud, se completará en 10 tramos.

Después de clavar las estacas (unas 4-5 por metro lineal) se procede al vaciado, mediante retroexcavadora, de las gravas contenidas en el interior del recinto estacado y al posterior achique de agua mediante bombeo, posibilitando la correcta disposición del material de relleno en el interior de la zanja.

La colocación del material de relleno (compuesto por una mezcla en proporciones variables en función del módulo, de caliza, materia orgánica, limaduras de hierro) en el interior del tramo vaciado se puede llevar a cabo por gravedad y mediante maquinaria pesada, si se consigue una buena depresión del nivel, mediante bomba de hormigonar en caso de que la depresión conseguida no garantice el que no se pueda producir la segregación por densidad de los diferentes materiales de relleno. Cuando el tramo de 4 se encuentra totalmente relleno se procede a la extracción de las estacas, proceso durante el cual se completará el rellenado del tramo hasta alcanzar el nivel del terreno (aproximadamente 0,25 m por encima del nivel piezométrico).

Una vez acabadas las tareas de relleno de los tres módulos de que consta la barrera se procede a reponer el terreno extraído en la excavación preliminar y a su semicompactación hasta conseguir un perfil topográfico similar al existente antes de iniciar la construcción de la barrera.

Durante las labores de relleno se instalan, en cada uno de los tres módulos de la barrera, tres tubos de PVC ranurado a tres alturas diferentes para posibilitar la periódica obtención de muestras de agua (Fig. 10.19)

En nuestro caso, sin embargo, el sistema de estacado con rollizos fracasó ya que el espacio que quedaba entre rollizos durante la hinca (unos pocos cm) permitía el paso de arena y grava fina. De esta manera, la excavación era muy difícil. Pasaba mucho material fino y tendía a hundirse el lado exterior (ya que el material del terreno se estaba colando hacia el interior). Todo ello comprometía la estabilidad de los rollizos. Así pues, se abandonó este método y se procedió a la construcción con tablestacas metálicas, que se describe a continuación.

b) Tablestacas metálicas

La ejecución mediante tablestacas metálicas es análoga a la de estacas de madera. En esencia, los pasos a seguir son los siguientes:

- b.1) Excavación de la superficie para reducir la profundidad de las tablestacas. Se excava hasta unos pocos centímetros por encima del nivel freático.
- b.2) Hinca de las tablestacas. Las tablestacas son piezas de unos 6 m de altura con perfil en forma de canaleta para darles rigidez. En los extremos tienen unos rebordes en forma de gancho para permitir que cada tablestaca vaya ligada a la anterior, lo cual da continuidad al conjunto. Para la hinca se utiliza una maquinaria específica que introduce la tablestaca en el terreno mediante vibración y presión. La única precaución es que las tablestacas deben penetrar no menos de 1 m en las margas para asegurar que la excavación posterior no las descalce.

b.3) Excavación. Las tablestacas encierran recintos rectangulares de unos 10 x 1,4 m². Si las juntas entre tablestacas están lo suficientemente cerradas la entrada de agua al recinto es pequeña. Así es posible empezar excavando una pequeña fosa en un extremo del recinto, donde se ubica una bomba de lodos que permite excavar en seco el resto. La excavación se realiza con una retroexcavadora y prosigue hasta las margas, donde penetra unos 0,5 m. También conviene dejar un poco más profundo uno de los extremos del recinto para facilitar la extracción de agua con la bomba de lodos. Al principio de la excavación se apuntalan las tablestacas.

b.4) Relleno. El relleno activo se prepara en una plataforma de acopio adyacente, apilando los componentes (caliza, compost y, en su caso, hierro) en las proporciones adecuadas y removiéndolo con la excavadora para obtener una buena homogeneidad. La colocación del relleno se hace de manera que se evite la segregación (separación por tamaños). Si el recinto ha quedado en seco, ésto es relativamente fácil. Basta rellenar de manera uniforme todo el agujero, procurando evitar que se formen taludes, vertiendo el material desde la superficie. Si el relleno ha de hacerse por debajo del agua es preciso recurrir a métodos más sofisticados (mezcla en húmedo y bombeo, tornillo de Arquímedes, bajar el material con la pala de la retroexcavadora, etc). En todo caso es preciso probar varias alternativas. Por ello, lo mejor es rellenar en seco. Una vez que el relleno activo ha alcanzado la altura deseada (en nuestro caso, unos 70 cm por debajo del nivel freático), se continúa el relleno con un material inerte impermeable (en este caso, raña) hasta la superficie.

b.5) Acabado. Una vez rellenado el recinto, se extraen las tablestacas y se devuelve el terreno a la cota anterior.

10.5. Actividades de seguimiento previstas

J. Carrera y C. Ayora

El objetivo de la barrera es mejorar la calidad del agua subterránea que la atraviesa. Por lo tanto, el

principal control de su funcionamiento se basa en la toma de muestras y análisis de elementos mayoritarios (aniones y cationes) y traza de las aguas recogidas aguas arriba, dentro y aguas abajo de la barrera. Es imprescindible disponer de análisis lo más completos posibles a fin de interpretar correctamente los procesos que se desarrollan en la barrera y sus inmediaciones. Este control se debe llevar a cabo en los tres grupos de sondeos que corresponden a los tres tramos con diferente relleno. Se iniciará con un muestreo semanal durante dos meses y mensual a partir de entonces.

La consolidación del material de relleno de la barrera, especialmente el compost vegetal, puede causar una disminución de la permeabilidad en la parte inferior de la barrera, precisamente donde están los niveles más transmisivos del acuífero. A fin de cuantificar el contraste de permeabilidad inicial entre el relleno de la barrera y el acuífero así como los posibles cambios inducidos por la construcción, se realizarán ensayos hidráulicos inmediatamente después de la construcción. Estos ensayos serán de bombeo y de trazadores y se realizarán por pares en los sondeos anteriores y posteriores a la barrera, siguiendo la misma metodología que los descritos en el Apartado 10.1.

Como se ha descrito en los Apartados 10.2 y 10.3, la precipitación de minerales (Al(OH)³ amorfo) en los poros puede afectar a la permeabilidad de la barrera. A fin de cuantificar esta variación de permeabilidad, tras un año de funcionamiento se realizarán ensayos hidráulicos. Para completar la interpretación de los cambios de porosidad, se extraerá material de la barrera y del acuífero inmediatamente aguas abajo mediante sondeos inclinados 45°, con recuperación de muestra. Se estudiará la disolución de calcita, la precipitación de sulfuros (materia orgánica) y de hidróxidos, así como la evolución de la porosidad.

Todas estas tareas (muestreos y ensayos) deben permitir verificar el correcto funcionamiento de la barrera, identificar los procesos geoquímicos que están teniendo lugar, determinar si se está produciendo colmatación, etc. Esta barrera se plantea como experiencia piloto y será al cabo de un año de funcionamiento cuando habrá que eva-

luarla y decidir cómo seguir. A continuación se discuten brevemente posibles alternativas, sin que ello suponga prejuzgar las decisiones que se tomen entonces.

Suponiendo que el funcionamiento haya sido correcto habrá que decidir si es o no suficiente. Es decir, será preciso determinar qué porcentaje del flujo subterráneo se está tratando. En caso de que una parte importante del flujo resulte sin tratar, será preciso determinar si se construye otra barrera, si se canaliza el flujo hacia la ya existente o si se opta por otro tipo de soluciones.

Por otro lado cabe suponer que algunos de los tres módulos de la barrera no funcionen correctamente. Al evaluar el funcionamiento también habrá que estudiar, en su caso, las causas del fracaso. Presumiblemente, del conocimiento de dichas causas se deducirán las medidas correctoras a adoptar.

Una barrera geoquímica es un sistema de tratamiento pasivo. Como tal, no precisa mantenimiento. Sin embargo, requiere un seguimiento que, en el caso de una experiencia piloto como esta, debe ser exhaustivo y cuidadoso. Es posible que una vez eliminadas las causas que llevaron a la necesidad de la barrera, sea preciso excavarla. Por el contrario, también es posible que pueda permanecer indefinidamente en el acuífero si las condiciones en el mismo se mantienen tales que no sea previsible una removilización de los metales. La decisión final dependerá de la evolución de la barrera y de las condiciones del acuífero. En todo caso será necesario el seguimiento a largo plazo.

REFERENCIAS

Benner, S. G.; Blowes, D. W.; Ptacek; C. J. (1997) A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage. Ground Water Monitoring and Remediation, 99-107.

Blowes, D. W.; Ptacek, C. J.; Jambor, J. L. (1997) In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. Environmental Science & Technology, 31(12), 3348-3357.

Carbonell, J. A. y Carrera, J. (1994) Manual del usuario del MARIAJ, programa para la interpretación automática de ensayos de bombeo. ETSICCPB. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.

Carrera, J. y Walters, G. (1985): Theoretical developments regarding simulation and analysis of convergent flow tracer tests. Preparado para Sandia National Laboratories, 118 pp.

Carrera, J. y Glorioso L. (1991): On geostatistical formulations of the groundwater flow inverse problem. Advances in Water Resources, 14(5), 273-283.

Carrera, J., Medina A. y Sánchez-Vila, X. (1992): Geostatistical formulation of groundwater coupled inverse problems. In: Soares, A. (Ed.) Geostatistics TROIA 92, Vol. 2., 4th Int. Geostatistics Congress. Vol. 2, 779-793.

Chou L., Garrels R. M. y Wollast R. (1989) Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chem. Geol., 78: 269-282.

Fryar, A. E.; Schwartz, F. W. Hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model reactive barrier. Journal of Contaminant Hydrology. 1998, 32, 333-351.

Hyman, D. M., Watzlaf, G. R. Mine drainage characterization for the successful design and evaluation of passive treatment systems. Reunión científico-técnica sobre el agua en el cierre de minas. Oviedo, 23-25 de Marzo de 1998, 203-218.

Kepler D. A. y McCleary E. C. (1994) Successive alkalinity producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. US Bureau of Mines SP 06A-94, 195-204.

Litchner P. C. (1993) Scaling properties of time-space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit. Amer. J. Sci., 293: 257-296.

Medina, A., Galarza, G. y Carrera, J. (1995): TRANSIN-II. Fortran code for solving the coupled flow and transport inverse problem. Dep. Ing. del Terreno. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.

Meier, P., Carrera, J. y Sánchez-Vila, X. (1998). An evaluation of Jacob's method work for the interpretation of pumping tests in heterogeneous formations. Water Resour. Res., 34(5), pp. 1011-1025.

Olivella, S. y Carrera, J., 1990: KRINET - Users Manual. E.T.S.E.C.C.P.B., Technical University of Catalonia, Barcelona.

Pratt, A. R.; Blowes, D. W.; Ptacek; C. J. A Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material. Environmental Science & Technology. 1997. 31 (9), 2492-2498

Saaltink M.W., Ayora C. y Carrera J. (1998).- A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. Water Resources Research., 34: 1649-1656.

Sánchez-Vila, X., Meier, P. y Carrera, J., (1999): Pumping tests in heterogeneous aquifers: An analytical study of what can be obtained from their interpretation using Jacobs method. Water Resources Research 35(4), 943-952.

Stumm, W. y Morgan, J. J. Aquatic Chemistry, 3TM edición. John Wiley & Sons, NY 1996.

UPC, (1998). Propuesta de caracterización y seguimiento de la contaminación por metales de las aguas subterráneas (zonas saturada y no saturada) en el entorno afectado por el vertido de lodos de las minas de Aznalcóllar. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.

Swoboda-Colberg N. G. y Drever J. I. (1993) Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiment. *Chem. Geol.*, 105:51-69.

Wang y Van Cappellen P. (1996) A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 2993-3014.

Waybrant, K. R., Blowes, D. W y Ptacek, C. J. (1998) Selection

of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environmental Science & Technology*, 32 (13), 1972-1979.

Wolery, T. J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). Publ. UCRL-MA-110662 Pt III. Lawrence Livermore Lab., Livermore, California, USA.

Younger P. L., Curtis T. P., Jarvis A. P. y Pennell R. (1997) Effective passive treatment of aluminium-rich acidic colliery spoil drainage using compost wetland at Quacking Houses, County Durham. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 11: 200-208.