

4.6.- Síntesis y conclusiones del capítulo

- 1.- Se ha determinado la localización más representativa de puntos de muestreo del acuífero superficial a partir de la elaboración del inventario de puntos de agua.
- 2.- Se han realizado cuatro campañas de muestreo sistemáticas y estacionales desde el verano de 1996 al verano de 1998 para la zona de Can Rovira-Can Sabadell, y cinco campañas desde el verano de 1997 al verano de 1999 para la zona de Cal Dimoni.
- 3.- No se ha observado una correlación significativa entre períodos lluviosos y efectos de dilución en las composiciones de las muestras (se han utilizado los datos de precipitación coincidentes con las campañas de muestreo). Si se observa un efecto de concentración como consecuencia de la generación de lixiviados por la subida del nivel freático.
- 4.- El quimismo de las aguas subterráneas originales para la zona de Can Rovira-Can Sabadell es de aguas sulfatadas-cálcico-sódicas con conductividades moderadas de aproximadamente 1900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH neutro aunque ligeramente básico con un valor de 7,4 y oxidantes con un Eh de aproximadamente +100 mV.

El cambio en la composición química de las aguas subterráneas por la interacción con las áreas de extracción-relleno se manifiesta en:

El aumento de los valores de conductividad, la mayoría de las muestras poseen valores entre 2400 y 2900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una media de 2700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un valor máximo de 4670 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los cationes dominantes son el Ca^{2+} aguas arriba de las zonas de extracción-relleno y el Na^{+} aguas abajo. Los aniones dominantes son el SO_4^{2-} aguas arriba y el Cl^{-} aguas abajo.

El pH se encuentra entre 7,25 y 7,44 mostrando una acidificación aguas abajo.

Los valores de óxido-reducción son muy variables con predominio de valores oxidantes, un mínimo de -250 mV, un máximo de $+268$ mV y una media de $+117$ mV, predominando los valores de Eh negativo aguas abajo. La alta variabilidad de estos valores indica la constante variación en el estado de equilibrio con el medio, hecho que demuestra la interacción de los lixiviados generados en las zonas de extracción-relleno y las aguas subterráneas.

5.- El quimismo de la zona de Can Dimoni que está caracterizado como original es de aguas bicarbonatadas cálcicas o cálcico-sódicas. Su valor de conductividad promedio es de 1968 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Son aguas prácticamente neutras con pH de 7,04. Las aguas son ligeramente reductoras con un valor de Eh de -26 mV.

En esta zona las muestras se ven afectadas por la interacción con lixiviados y esto se refleja por una mayor variabilidad en los parámetros:

La composición de las aguas varía de manera semejante que en la zona de Can Rovira-Can Sabadell con respecto a los cationes, es decir, varía de Ca^{2+} a Na^{+} ; en cambio varía entre aguas con HCO_3^{-} como anión dominante hasta aguas con predominio de Cl^{-} .

El pH es ligeramente alcalino con valor promedio de 7,37.

El potencial de óxido-reducción disminuye respecto a los valores originales con un valor promedio de -63 mV, mínimo de -405 mV, la mayoría de los valores se encuentran entre -118 y -8 mV, con algunas excepciones.

La conductividad es muy alta con la mayoría de las muestras entre 3100 y 3900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un valor promedio de 3461 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y con un máximo de 5425 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6.- Existe una relación entre el aumento de la concentración de iones principales y las zonas de extracción-relleno que queda patente siguiendo la línea de flujo local de las aguas subterráneas.

7.- Los elementos traza aumentan notablemente su concentración y llegan a superar los valores máximos permitidos para aguas de riego que muchas veces son de uso público, con el riesgo que ello comporta para la salud.

Para la zona de Can Rovira-Can Sabadell destaca el aumento significativo en As, B, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb y Se. De los cuales destaca el arsénico por ser un elemento altamente tóxico y porque su origen se centra en el área occidental de esta zona en la que abundan industrias. El boro tiene un comportamiento semejante en cuanto a su origen puntual, además es un elemento que ya se ha caracterizado con anterioridad por otros autores. El resto de los elementos responde claramente al patrón de interacción de las aguas con los lixiviados y a la influencia de los ambientes principalmente reductores que dominan aguas abajo de la línea de flujo.

En la zona de Cal Dimoni destacan: B, P, Fe, Mn y Pb. De ellos destaca claramente el boro al igual que en la zona de Can Rovira-Can Sabadell por tener el origen muy localizado y relacionado con la zona de extracción-relleno. Los altos contenidos en fósforo responden a los procesos de contaminación por actividades agrícolas (abonos orgánicos). Los metales restantes responden al patrón de disolución de minerales que los contienen por el predominio de condiciones reductoras de las que son responsables los lixiviados.

Capítulo 5

Modelización de la contaminación. Aplicación de modelos geoquímicos a los resultados analíticos

En el presente estudio se han realizado una serie de tratamientos a los resultados analíticos para poder interpretarlos correctamente e introducirlos en diferentes modelos geoquímicos. Dichos modelos calculan las composiciones en el equilibrio para un conjunto de muestras acuosas que contienen reactantes. También pueden calcular las actividades y los estados de saturación a partir de un análisis de agua dado. Otra de sus funciones consiste en calcular cómo cambia la composición del agua en respuesta a distintas reacciones (disolución de minerales, gases, etc.) o a cambios en la temperatura.

La modelización geoquímica trata precisamente de aplicar principios físico-químicos a la interpretación de sistemas geoquímicos. El objetivo es idear modelos teóricos que expliquen lo observado e intentar determinar cómo cambian las características y la calidad del agua cuando ésta entra en contacto con posibles contaminantes.

5.1.- Variación en el nivel piezométrico

Para utilizar los modelos el primer tratamiento que se ha realizado a los datos ha sido el cálculo de la variación en el nivel piezométrico de las diferentes muestras.

En la Zona de Can Rovira–Can Sabadell se ha utilizado la información de los mapas topográficos a escala 1:5.000 que ha permitido calcular la cota de cada punto de muestreo y se han realizado las correcciones necesarias para obtener la altura sobre el nivel del mar de la superficie piezométrica de cada campaña. Los mapas de isohipsas obtenidos de esta manera facilitan la determinación de líneas de flujo local (LF de la figura 5.1). Estas líneas de flujo son la base para la utilización de los programas de flujo y transporte que han permitido analizar el comportamiento de los diferentes iones presentes en las aguas subterráneas.

En la zona de Cal Dimoni las líneas de flujo se han determinado a partir de los datos de los piezómetros. Esta disposición se explica con mayor detalle en la geología local del apartado de 3.1 (figuras 3.5 y 3.6). Debido a que las aguas subterráneas afloran en la laguna de Cal Dimoni se deduce que el flujo local converge hacia ella, donde se acumularán las aguas que resultan de la interacción entre las aguas subterráneas y los lixiviados de las zonas de extracción-relleno.

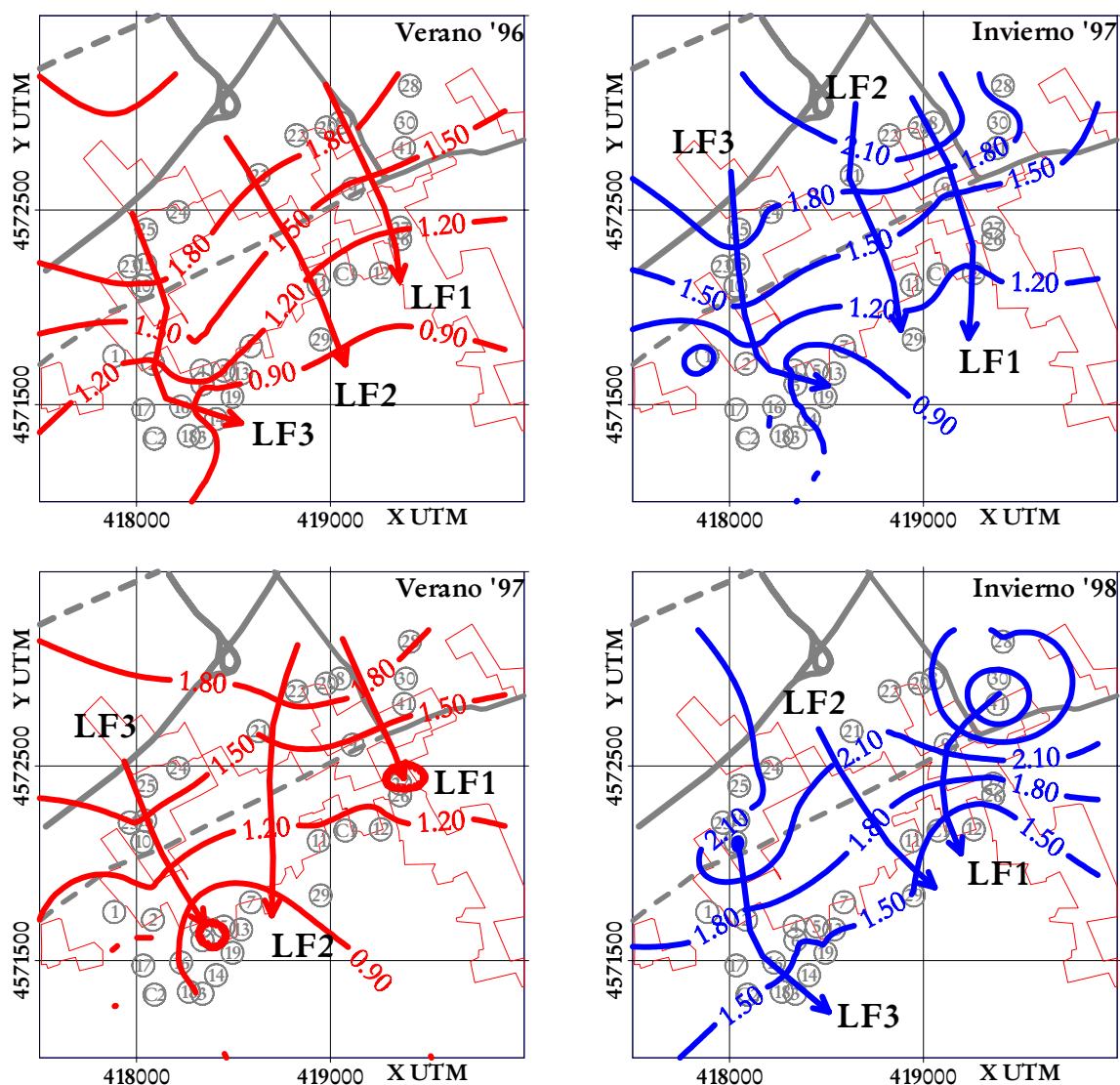


Figura 5.1.- Evolución del nivel freático a lo largo de las campañas de muestreo para la zona de Can Rovira – Can Sabadell. Las isohipsas están en metros sobre el nivel del mar. Para cada campaña se han definido tres líneas de flujo principales (LF1, LF2 y LF3) que en líneas generales poseen la misma orientación que la superficie piezométrica regional de la figura 3.7. En lo que respecta a la variación estacional, los valores de las campañas de invierno son un poco más altos que los de las campañas de verano.

5.2.- Antecedentes de los modelos geoquímicos

La propulsión de los cohetes espaciales es el primer problema para el que se desarrolló un modelo químico completo. Las actividades de los gases reactantes y de los productos de la combustión en los cohetes se pueden calcular, en función de la temperatura y la presión, si se conocen los coeficientes de acción de masas para todas las posibles reacciones en equilibrio.

Las reacciones en aguas naturales son algo más complejas e involucran más componentes por lo que el uso de los modelos geoquímicos puede ser útil en esta disciplina. Garrels y Thompson (1962) construyeron el primer modelo de distribución de especies acuosas en el agua marina. A partir de aquí se han desarrollado muchos modelos que han pasado por la modelización geoquímica inversa (Garrels y Mackenzie, 1967), y el desarrollo de toda la base teórica que permitió la primera simulación de reacciones geoquímicas (Helgeson, 1968).

Hoy en día la modelización geoquímica se aplica a la mayoría de los ambientes hidrológicos y los programas se aplican a un creciente número de campos relacionados con las ciencias biológicas, ambientales y de materiales, como por ejemplo:

- Los modelos de equilibrio han servido para mostrar la evolución de la calidad del agua influenciada por la meteorización de los silicatos (Fritz, 1975; Helgeson *et al.*, 1970; Lichtner, 1985)
- La calidad de las aguas subterráneas influenciada por las reacciones de los carbonatos (Plummer *et al.*, 1983);
- Los efectos de la acidificación y las reacciones tampón (Appelo, 1985; Cosby *et al.*, 1985; Eary *et al.*, 1989);
- La deposición mineral en los sistemas de aguas subterráneas y también los lixiviados de los desechos derivados de la industria minera (Garven y Freeze 1984; Liu y Narasimham, 1989; Walsh *et al.*, 1984);

- El intercambio iónico con desplazamiento de agua dulce/salada en los acuíferos y en los experimentos lisimétricos (Appelo y Willemssen, 1987; Appelo *et al.*, 1990);
- La complejación de los metales pesados en el agua y su adsorción en sólidos (Felmy *et al.*, 1984; Westall y Hohl, 1980);
- El tratamiento del agua para almacenamiento de energía térmica del acuífero (Willemssen, 1990); y
- La desnitrificación en el acuífero (Postma *et al.*, 1991).

5.3.- Estructura de los modelos y ecuaciones principales

En general se puede decir que los modelos, a partir de una serie de datos, calculan los coeficientes de actividad y el equilibrio con las concentraciones minerales y las presiones de gases, todo expresado como función de la temperatura para toda clase de condiciones hidrogeoquímicas.

Los modelos geoquímicos están diseñados para minimizar los residuales de un número de ecuaciones (es decir, que la solución se acepta cuando los residuales se acercan a cero, o son inferiores a un valor dado). Dichos residuales abarcan las siguientes ecuaciones que determinan la cantidad de los minerales reactivos y de los productos que deben disolverse o precipitar entre los puntos seleccionados como inicial y final en un sistema. Todo ello sirve para dar cuenta de la calidad del agua observada en ambos puntos siempre que se posean suficientes datos hidrológicos que permitan identificar las aguas inicial y final sobre una misma línea de flujo.

- Balance de masas para el componente i

$$\sum_i (R_i)_i = Tot_i - m_i - \sum_j cplx_j \cdot c_{j,i} \quad (5.1)$$

- Electro neutralidad:

$$R_2 = \sum cplx_j \cdot z_j + \sum m_i \cdot z_i \quad (5.2)$$

- Balance de electrones

$$R_3 = Tot\ e - \sum m_i \cdot e_i - \sum cplx_j \cdot e_j \quad (5.3)$$

- Equilibrio para el mineral k :

Determinando el estado de saturación del agua respecto a varios minerales y gases de interés en el sistema, basándose en un modelo termodinámico y en los datos observados de la calidad del agua, se puede deducir si un mineral tenderá a disolverse o a precipitar en un ambiente dado:

$$(R_4)_k = \log(IAP)_k - \log K_k \quad (5.4)$$

con

$$(IAP)_k = \prod_i (m_i \cdot \gamma_i)^{C_{k,i}} \quad (5.5)$$

Donde:

Tot_i es la concentración (molal) total del componente i

m_i es la concentración molal de los elementos libres no acomplexados i ,

$cplx_j$ es la concentración (molal) del complejo j , y se obtiene a partir de la ley de acción de masas:

$$cplx_j = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_i (m_i \cdot \gamma_i)^{C_{j,i}} \quad (5.6)$$

K_j es la constante de asociación para el complejo j ,

γ_i es el coeficiente de actividad,

$c_{j,i}$ es el coeficiente estequiométrico de i en el complejo o mineral j ,

z_j es la carga del complejo j

z_i es la carga de i

$Tot\ e$ es el estado redox total

e_i es el estado redox de i

e_j es el estado redox del complejo j

IAP es el producto de actividad iónica

K_k es el producto de solubilidad del mineral k

El problema de minimizar los residuales $R_1 \dots R_4$ dentro de los límites preestablecidos, implica la solución de ecuaciones no lineales, por ejemplo con el método de Newton–Raphson. La no linealidad resulta a partir de las relaciones de acción de masas con los complejos y con el equilibrio mineral en combinación con las ecuaciones de balance de masas. Las concentraciones de los componentes y de los complejos pueden fácilmente variar en 30 órdenes de magnitud, y por ello se transforman los datos a logaritmos.

Las reacciones redox son las más problemáticas debido a que su concentración puede variar en intervalos mucho mayores en respuesta a las variaciones en el pE.

Alcanzar el equilibrio con un mineral k puede requerir la disolución o la precipitación de una cantidad m_k del mineral, a partir de aquí la concentración total del soluto i aumenta con $m_k \cdot c_{k,i}$. De la misma manera, una reacción sencillamente añade una cierta cantidad a la concentración total.

Los coeficientes de actividad γ son perturbaciones relativamente pequeñas que pueden calcularse separadamente a partir de las iteraciones Newton–Raphson.

La carga y el balance del electrón pueden usarse para calcular concentraciones de 2 componentes, para los cuales se escoge por lo general el pH y el pE (Appelo y Postma, 1996).

5.4.- Problema inverso y problema directo:

Si se utiliza el balance de masas se está tratando el problema de manera inversa, es decir, se inicia con un conjunto de datos químicos observados en el sistema de agua subterránea y se intenta determinar cuáles han sido las reacciones que han tenido lugar evaluando la existencia de un único modelo de reacción hipotético dentro de las restricciones de los datos observados.

Si por el contrario, se modelizan las pautas de reacción se emplea el problema directo. En este caso, se utilizan los datos observados y las suposiciones hidroquímicas para especificar las condiciones del modelo inicial y usando otro conjunto hipotético de criterios de reacción, se calcula la pauta de reacción resultante de la composición de la solución acuosa.

La validez de los cálculos de balance de masas es directamente proporcional a la cantidad de datos analíticos disponibles y de manera análoga, la de los cálculos de pautas de reacción será mayor en situaciones con pocos datos y con un mayor componente hipotético en el proceso de modelización. El diagrama de flujo de la figura 5.2 relaciona los diferentes modelos en función de las necesidades y de los datos disponibles.

En este trabajo se han utilizado los resultados analíticos para intentar modelizar diversos aspectos de la zona de estudio y caracterizarla. Los modelos de especiación geoquímica se han utilizado principalmente para determinar los diferentes parámetros de las aguas subterráneas, entre los que destacamos su clasificación por tipos y la determinación de los índices de saturación de los diversos minerales.

Por otro lado se ha empleado el modelo de elementos finitos para transporte de Yeh *et al.*, (1999) (LEHGC 2.0) con el fin de determinar la causa de la contaminación y su extensión, tanto desde el punto de vista espacial como temporal.

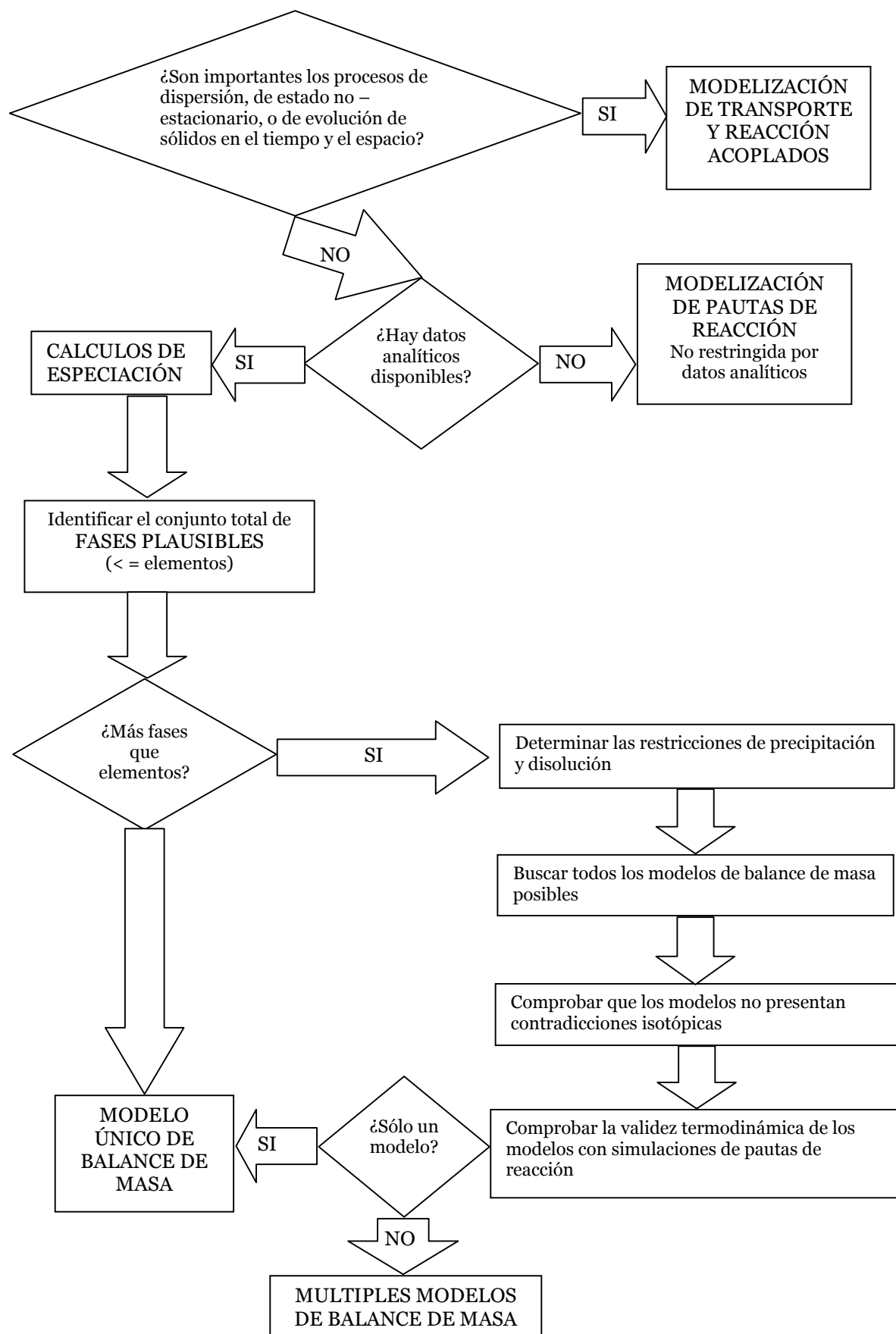


Figura 5.2.- Diagrama de flujo para establecer la idoneidad en la elección del tipo de modelo a utilizar. Modificado de Parkhurst, 1995.

5.5.- Modelos de especiación geoquímica: Familia WATEQ (WATer EQUilibria)

Estos programas han sido desarrollados en lenguaje FORTRAN para facilitar el uso en entornos de ordenadores personales.

Calculan la distribución de las especies acuosas, las actividades de los iones y los índices de saturación de los minerales que indican la tendencia de las aguas naturales a disolverlos o precipitarlos, a partir de los datos medidos en el campo: pH, Eh, oxígeno disuelto, alcalinidad y el análisis químico de las muestras de agua.

Este modelo asume el equilibrio homogéneo de las fases acuosas, excepto para las especies redox. No se asume el equilibrio con respecto a las solubilidades de los minerales. En esencia, los resultados del programa se utilizan principalmente para examinar la tendencia de una muestra de agua a alcanzar el equilibrio (solubilidad mineral) como una restricción al interpretar la química de las aguas naturales.

Su historia se puede resumir de la siguiente manera:

- WATEQ (Truesdell y Jones, 1973, 1974) escrito en PL/1
- WATEQF (Plummer *et al.*, 1976) traducción a FORTRAN IV del anterior.
- WATEQ2 (Ball *et al.*, 1979, 1980) adición de datos de elementos traza, traducido a FORTRAN 77 (Ball *et al.*, 1987). Se realizaron nuevas recomendaciones para la base de datos, especialmente en las especies de aluminio y formas de gibbsita (Nordstrom *et al.*, 1984; Nordstrom y May, 1989).
- WATEQ3 (Ball *et al.*, 1981) adición de especies de uranio.
- WATEQ4F (Nordstrom *et al.*, 1990) revisión de la versión anterior en FORTRAN 77 y adaptación a ordenadores sin coprocesador matemático. Además revisa la biblioteca de reacciones y datos termodinámicos utilizada hasta ahora.
- A partir de aquí se han ido actualizando las bases de datos y las versiones más modernas parten de la versión original WATEQ4F Versión 2.0.

El funcionamiento del programa se basa en la resolución de un conjunto de ecuaciones no lineales de acción de masas y de balance de masas utilizando el método matemático conocido como fracción continuada (Wigley, 1977).

El programa utiliza la ecuación de Davies (Davies, 1962) para calcular los coeficientes de actividad de los iones individuales de las especies en disolución ya que el parámetro a (radio atómico) de la ecuación de Debye-Hückel muchas veces no puede estimarse.

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad (5.7)$$

donde:

γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i .

A es una constante que depende de la temperatura y de la constante dieléctrica del solvente, su valor es aproximadamente 0,51 en agua a 25°C.

z_i es la carga de la especie i .

μ es el esfuerzo iónico de la disolución.

La ecuación de Debye Hückel de WATEQ desarrollada por Truesdell y Jones (1974) se utiliza para los cationes y aniones mayores de la tabla 5.1.

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^o \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (5.8)$$

Tabla 5.1.- Parámetros de la ecuación de Debye-Hückel utilizados por WATEQ4F.

Ion	a	B
Ca ²⁺	5.0	0.165
Mg ²⁺	5.5	0.200
Na ⁺	4.0	0.075
K ⁺	3.5	0.015
Cl ⁻	3.5	0.015
SO ₄ ²⁻	5.0	-0.040
HCO ₃ ⁻	5.4	0.000
CO ₃ ⁻²	5.4	0.000
H ₂ CO ₃ ⁰	0.0	0.000
Sr ²⁺	5.26	0.121

Tal como expresaron Truesdell y Jones (1974), al recoger una muestra de agua, ésta no continuará en contacto con las fases minerales, y estas fases no estarán accesibles para su observación. Por tanto es importante determinar con qué fases minerales está totalmente o casi saturada el agua. Las actividades calculadas de los iones disueltos en el agua pueden combinarse para producir el producto de actividad apropiado, que podrá ser comparado con la constante de equilibrio, mostrando el grado de saturación del agua respecto a cada mineral considerado.

El índice de saturación (*IS*) será aproximadamente igual a cero cuando el agua está en equilibrio. Cuando es superior a cero el agua está supersaturada respecto a ese mineral y tenderá a precipitar. Si es menor que cero el agua está subsaturada respecto al mineral y éste tenderá a disolverse. Cuando se calcula el *IS* existe una serie de factores de incertidumbre que pueden deberse a la complejidad en la estequiometría del mineral o a errores en los datos de entrada, por lo que al interpretar los resultados se deben tener en cuenta estos problemas.

$$IS = \log \left(\frac{IAP}{K_{esp(T)}} \right) \quad (5.9)$$

donde

IAP es el producto de actividad iónica y

K es la constante de equilibrio de la especie *esp* a una temperatura *T*.

WATEQ4F puede utilizarse en el rango de 0 a 100° C. Sin embargo, se debe tener presente que la incertidumbre en los valores puede aumentar notablemente cuando existe una notable diferencia de temperatura con respecto a 25° C. El efecto de la presión no se calcula en WATEQ4F ya que en la mayoría de las aguas naturales se puede despreciar (Nordstrom y Muñoz, 1986; Truesdell y Jones, 1974).

Los cálculos de especiación muestran resultados fiables hasta valores de esfuerzo iónico del agua de mar (0.72), aunque los índices de saturación que se obtienen con esfuerzos iónicos superiores son parecidos a los obtenidos con el modelo de Pitzer (1979). Las discrepancias entre el modelo de asociación de iones calculado por WATEQ4F y el modelo de interacción iónica específica de Pitzer dependen de la carga de los iones y del grado de incertidumbre con el que se hayan calculado las constantes de equilibrio.

El balance de las cargas se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta\% = \frac{(\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}) * 100}{(\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}) / 2} \quad (5.10)$$

De aquí se deduce que el máximo valor resultado de este cálculo es +/- 200 por ciento. Esto significa que un valor de $\Delta\%$ cero denota un balance eléctrico exacto, mientras que las desviaciones de más de un 10% sugieren errores en los valores analíticos de entrada. El cálculo del balance de cargas es el doble del cálculo que se hace normalmente. Sin embargo, es más apropiado comparar el balance con el promedio de los cationes y aniones que con su suma.

Con respecto a los datos termodinámicos, WATEQ4F utiliza una extensa base de datos en la que se especifica la reacción, el número que se le asigna y los valores de la entalpia (ΔH_r^0) y constante de equilibrio ($\log K_r^0$).

5.5.1.- Resultados de la aplicación del programa WATEQ a los análisis de aguas subterráneas

En la zona de estudio se ha utilizado el programa WATEQ4F para calcular los índices de saturación de diferentes minerales y se han escogido los de mayor interés (calcita, dolomita, siderita) para intentar explicar el comportamiento del acuífero libre superficial del delta sobre las líneas de flujo previamente obtenidas (Noguera *et al.*, 1997). En el anexo A.8 se adjuntan los resultados de la aplicación de WATEQ4F a los resultados de los análisis, así como también se muestra el formato de entrada y de salida para cada uno de los análisis realizados según el manual del programa.

La figura 5.3 muestra los resultados de los análisis y de la aplicación del programa WATEQ4F a los datos sobre dos líneas de flujo de la zona de Can Rovira–Can Sabadell para el verano de 1996. Nótese que el comportamiento de las aguas subterráneas aparentemente no sigue una tendencia general, por lo que se decidió continuar muestreando la zona para intentar establecer posibles influencias debidas a la estación en la que se realiza el muestreo (invierno–verano).

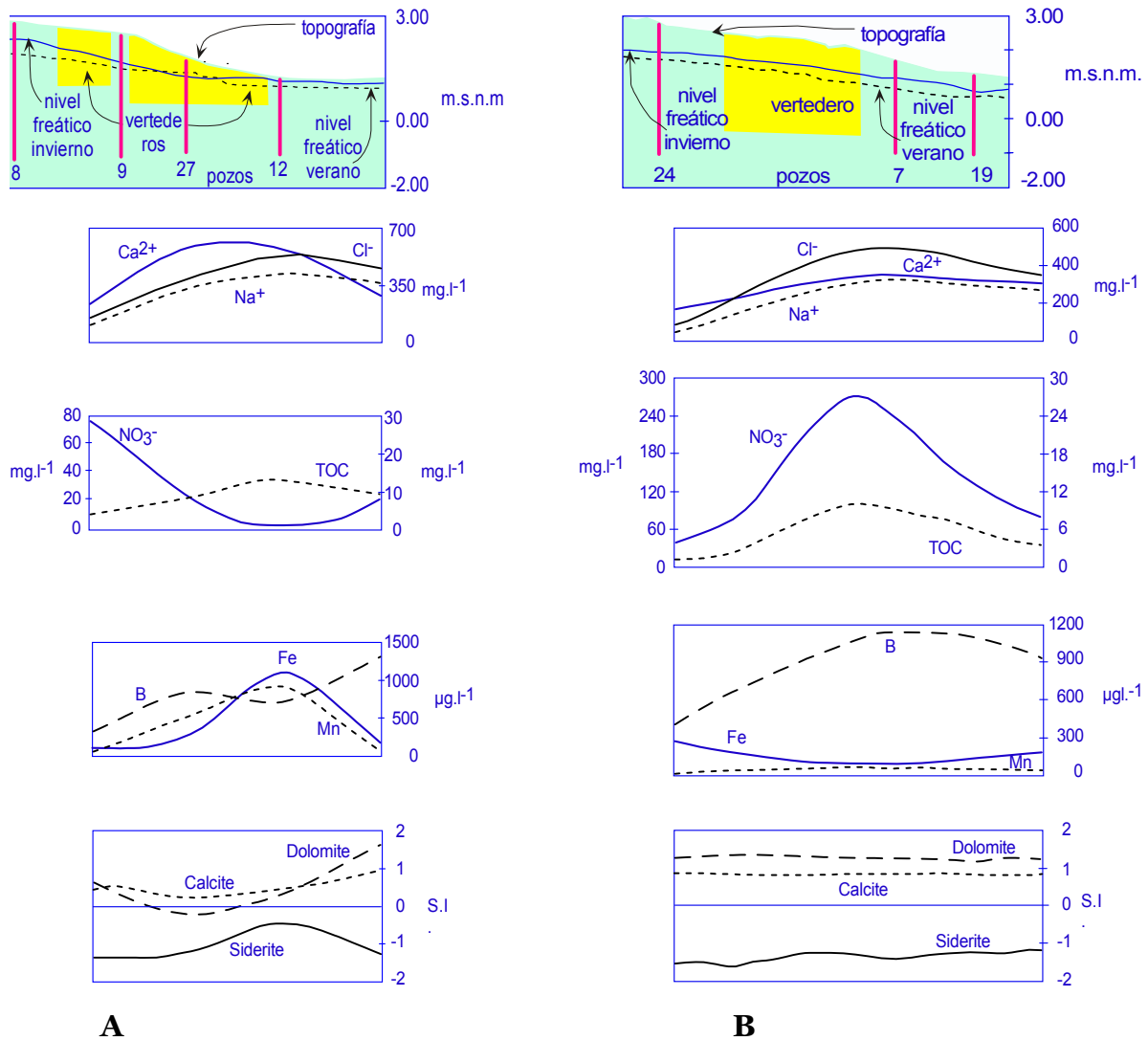


Figura 5.3.- Perfiles Geoquímicos: Líneas de flujo perpendiculares a las isopiezas y siguiendo la orientación de los pozos. (Modificado de Noguera et al., 1997).

Los iones Na^+ , Ca^{2+} , y Cl^- muestran la tendencia general que se puede observar en otras zonas que han sido rellenadas (MacFarlane *et al.*, 1983): a partir de niveles base hasta alcanzar un máximo coincidente con la zona rellenada y posterior disminución aguas abajo.

El ión NO_3^- , y el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) muestran un comportamiento similar a los anteriores en el perfil **B**, en cambio, en el perfil **A** el nitrato muestra una tendencia diferente, probablemente debida a la superposición de fuentes contaminantes: abonos y los lixiviados de las zonas rellenadas.

El hierro y el manganeso en el perfil **A** se pueden relacionar con las zonas rellenadas, cosa que no es evidente en el perfil **B**.

El incremento en el contenido del boro puede relacionarse con el aumento local de este ión en las aguas subterráneas determinado por otros autores (Candela *et. al.*, 1981) y confirmado por el análisis de los resultados de los elementos traza (sección 4.5). Los índices de saturación de calcita y dolomita muestran la posible influencia de los lixiviados y la siderita muestra una tendencia general a la subsaturación que implica su precipitación. Por todo ello se decidió continuar con el muestreo sistemático y verificar si se mantenían estas tendencias generales.

En la figura 5.4 se muestra la distribución del índice de saturación respecto a la calcita (figura 5.4.A), dolomita (figura 5.4.B) y siderita (figura 5.4.C) con su correspondiente evolución temporal desde el verano de 1996 hasta el invierno de 1998 para la zona de Can Rovira–Can Sabadell y a través de la línea de flujo principal (LF 1 de la figura 5.1).

La tendencia general de la calcita y la dolomita es a pasar de mantener un estado de sobresaturación aguas arriba de las zonas de extracción-relleno a estar muy poco subsaturadas, especialmente en el invierno de 1998, justo por debajo de las zonas de extracción-relleno y a sobresaturarse de nuevo aguas abajo. Esto implica que la acción de los lixiviados favorece procesos de precipitación-disolución de estos minerales.

En cambio, para la siderita se observa que la tendencia de las aguas es pasar de valores saturados o poco sobresaturados aguas arriba a valores subsaturados en las zonas de relleno y de nuevo a la casi saturación aguas abajo de las zonas de extracción relleno, por tanto este mineral se mantiene principalmente en estado de disolución y se liberan tanto iones carbonato como hierro (ver sección 4.5) a las aguas subterráneas.

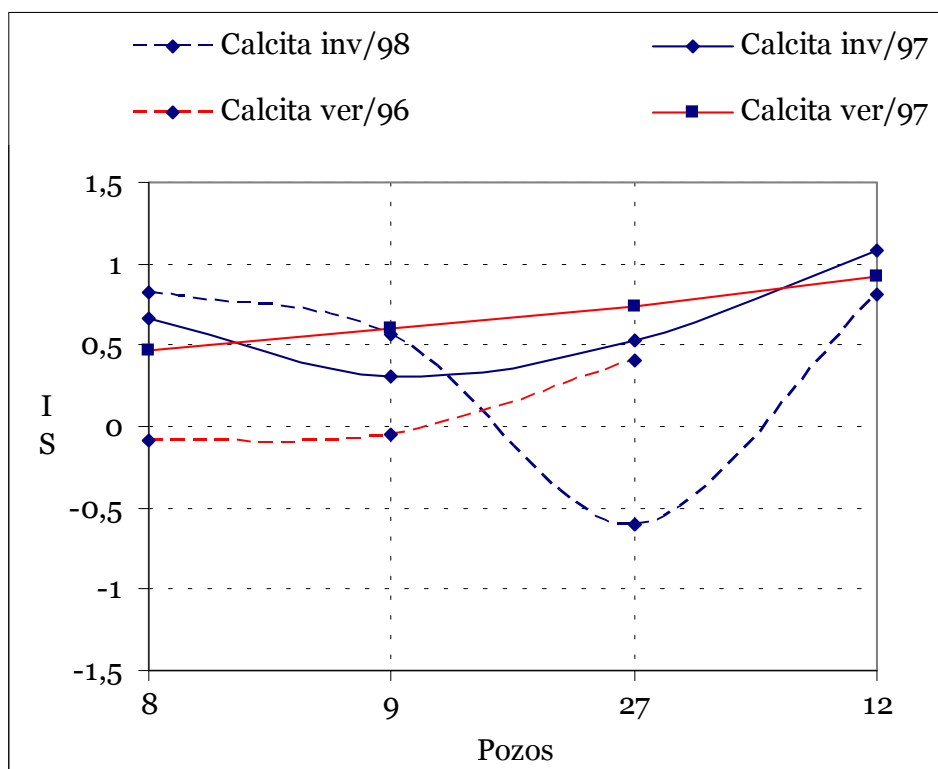


Figura 5.4.A

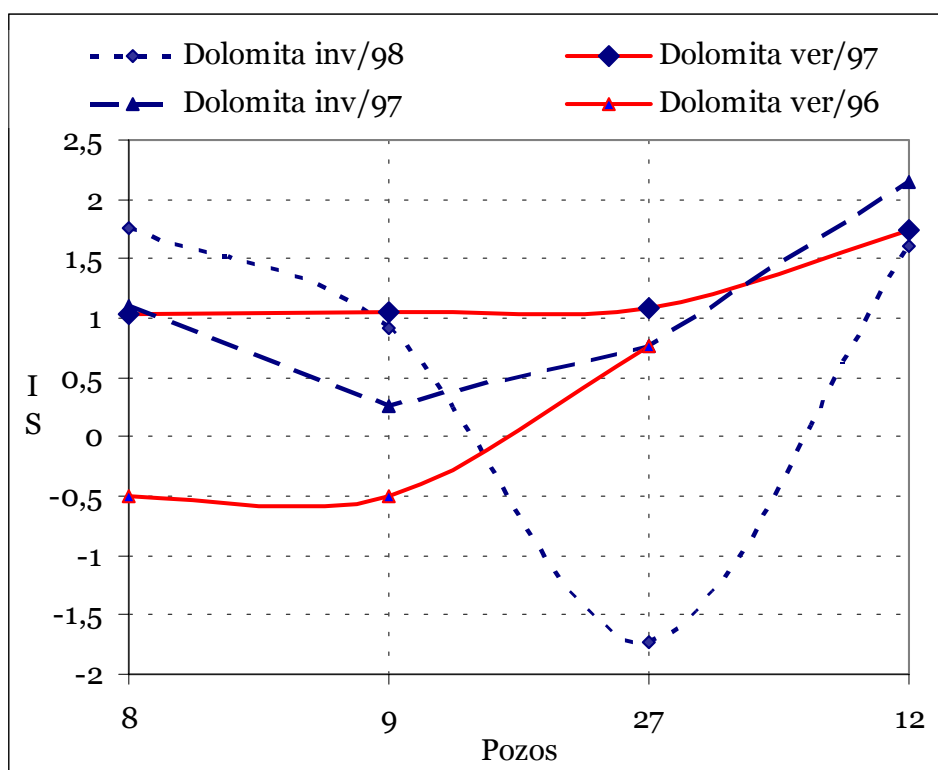


Figura 5.4.B

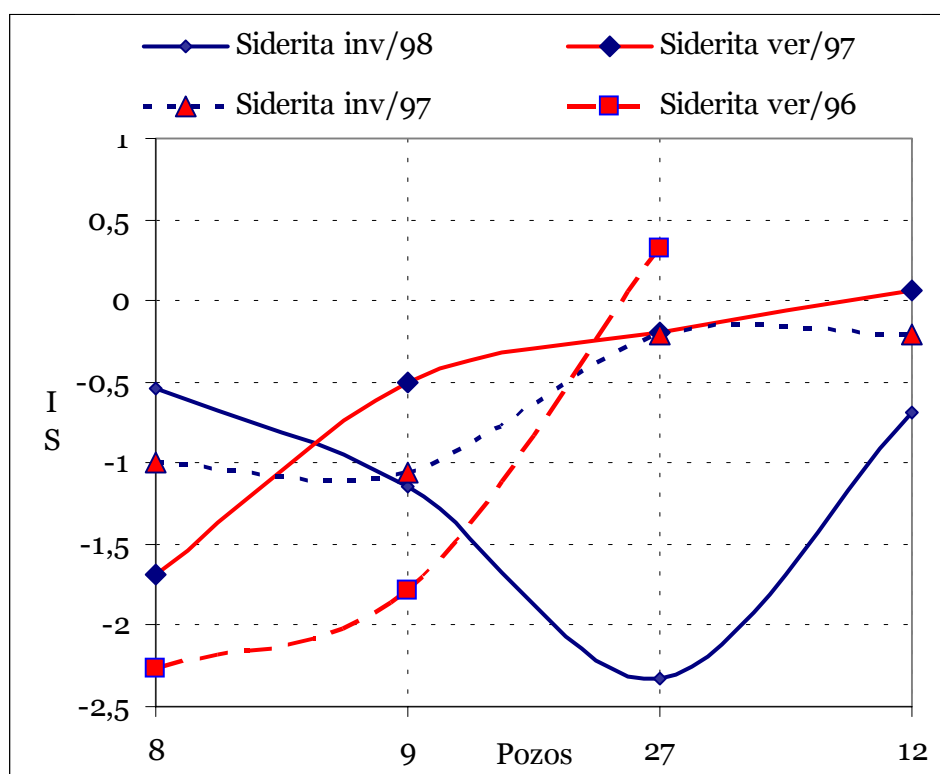


Figura 5.4.C

Figura 5.4.- Evolución temporal de los índices de saturación (IS) de los minerales de interés A = calcita, B = dolomita y C = siderita para la línea de flujo principal de la zona de Can Rovira-Can Sabadell (LF1 de la figura 5.1).

La figura 5.5 muestra la distribución del índice de saturación con la correspondiente evolución temporal respecto a la calcita (figura 5.5.A), dolomita (figura 5.5.B) y siderita (figura 5.5.C) para la zona de Cal Dimoni sobre la línea de flujo principal y en dirección a la laguna.

Para la calcita y la dolomita se observa un claro aumento del índice de saturación de estos minerales por lo que aguas abajo de las zonas de extracción-relleno aumentan los procesos de precipitación de estos minerales de manera semejante a la zona de Can Rovira-Can Sabadell.

En el caso de la siderita la tendencia general es a la subsaturación en este mineral. (Especialmente en la campaña del verano de 1998). Por tanto, la influencia de los lixiviados se manifiesta en este caso claramente por la disolución de este mineral y el consiguiente aumento de concentración de sus iones en las aguas subterráneas.

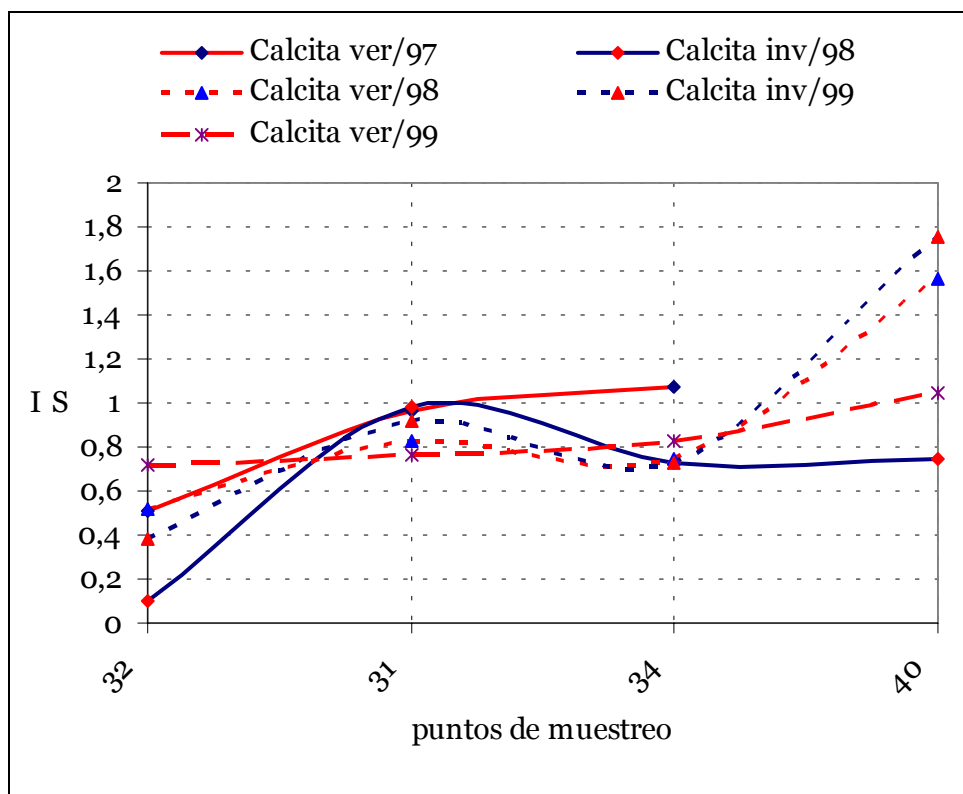


Figura 5.5.A.-

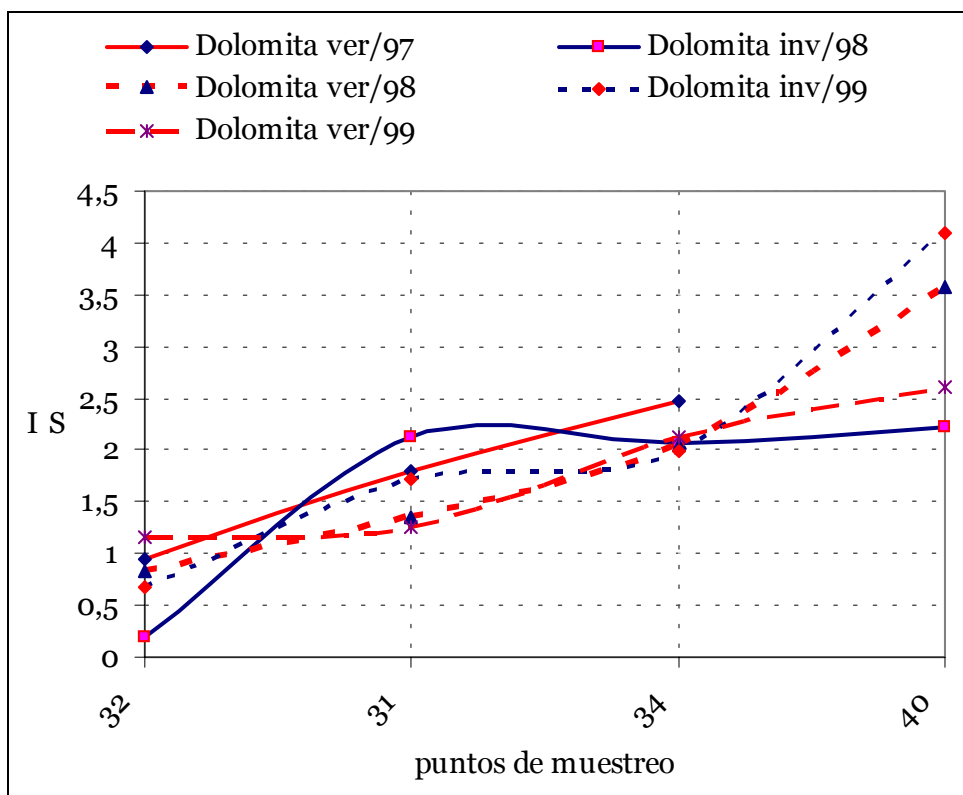


Figura 5.5.B.-

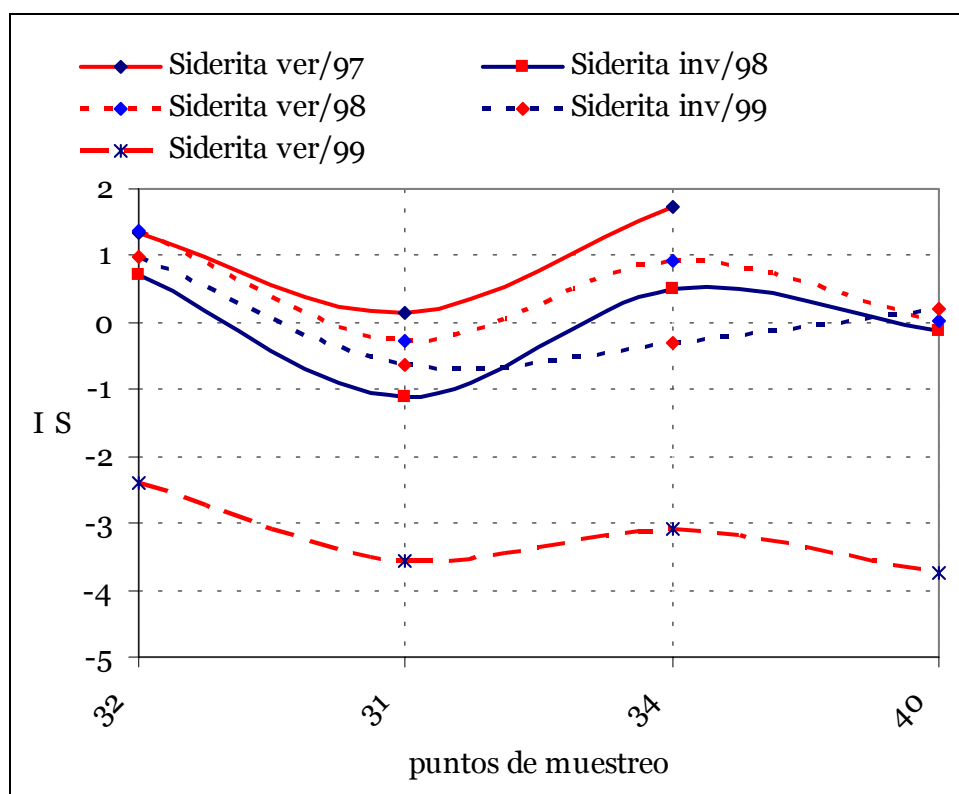


Figura 5.5.C.-

Figura 5.5.- Evolución temporal de los índices de saturación (IS) de los minerales de interés A = calcita, B = dolomita y C = siderita para la línea de flujo principal de la zona de Cal Dimoni (del punto de muestreo 32 –piezómetro- al punto de muestreo 40 –laguna-).

5.6.- Modelos de elementos finitos para transporte (LEHGC 2.0 Lagrangian Eulerian finite element model of HydroGeochemical transport through saturated – unsaturated media)

El programa LEHGC 2.0 es un modelo acoplado de transporte HIDROLógico (HYDRO) y de reacciones geoquímicas en equilibrio y cinéticas (GEOCHEM) en medios saturados/no saturados.

LEHGC 2.0 resuelve de manera iterativa las ecuaciones de transporte en dos dimensiones y las ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas de las reacciones geoquímicas mixtas.

LEHGC 2.0 está diseñado para su aplicación genérica en problemas de transporte reactivo controlados tanto por las reacciones en equilibrio como por las cinéticas en el medio sub-superficial. Las entradas al programa incluyen la geometría del sistema, la distribución espacial de los elementos finitos y los nódulos, las propiedades del medio, las reacciones químicas potenciales, y las condiciones iniciales y de contorno. Las salidas incluyen la distribución espacial de las concentraciones de las especies químicas en función del tiempo y del espacio, y la especiación química en los nodos especificados por el usuario.

En esta versión, la unidad de longitud es el decímetro (dm), y la unidad para medir la cantidad de materia de cualquier especie química es el mol. La densidad del agua y de los sólidos debe expresarse en kg/dm³ (kg/l). La capacidad de intercambio catiónico se da en equivalentes/masa de sólido (eq/kg). La unidad de concentración correspondiente para todas las especies (acuosas, adsorbidas y precipitadas) es el mol/litro (molar), la unidad correspondiente para el coeficiente de distribución de la sorción es dm³/kg (= ml/g).

Se puede emplear cualquier unidad de tiempo siempre que sea la misma en todo el archivo de entrada.

5.6.1.- Formulación matemática

Las variables hidrológicas, incluyendo la velocidad de Darcy, el contenido de humedad, y la piezometría son factores necesarios para determinar el transporte de los solutos en sistemas sub-superficiales saturados y no saturados. La principal ecuación básica para los problemas de flujo en medio saturado y no saturado se describe brevemente a continuación.

Ecuaciones de Flujo:

La derivación de la principal ecuación para el flujo en medios saturados y no saturados se basa en (Yeh, 1987 y Yeh y Ward, 1980):

- La continuidad del fluido,
- La continuidad del sólido,
- El movimiento del fluido (ley de Darcy),
- La consolidación del medio y
- La compresibilidad del agua.

Desechando la compresibilidad del medio y del agua, se pueden escribir estas ecuaciones como:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d\theta}{dh} \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{K} \cdot \nabla H) + Q \quad , \quad (5.11)$$

$$H = h + z \quad , \quad (5.12)$$

$$\mathbf{V} = -\mathbf{K} \cdot \nabla H \quad , \quad (5.13)$$

Donde:

θ = contenido de humedad (L^3/L_3)

h = altura del nivel piezométrico (L).

t = tiempo (T).

\mathbf{K} = tensor de conductividad hidráulica (L/T).

H = Altura total (L).

Q = caudal en la fuente o sumidero representando la inyección artificial o la extracción de agua $[(L^3/L^3)/T]$.

$D\theta/dh$ = capacidad específica del agua (1/L).

z = altura potencial (L).

V = velocidad de Darcy (L/T) (Yeh 1987).

Las ecuaciones 5.11 – 5.13 y sus respectivas relaciones entre la piezometría, el contenido de humedad y el tensor de conductividad hidráulica, junto con las condiciones iniciales y de contorno asociadas y apropiadas, pueden utilizarse para calcular las distribuciones espaciales y temporales de las variables hidrológicas, incluyendo el nivel piezométrico, la altura total, el contenido de humedad, y la velocidad de Darcy.

Ecuaciones de Transporte Hidrológico

Para la zona de estudio se ha realizado la modelización del comportamiento del cloruro (Cl^-) como componente conservativo con el fin de determinar el comportamiento de la interacción entre lixiviados y aguas subterráneas. A continuación se explican las ecuaciones de transporte empleadas en el programa.

Dos de los términos mencionados más frecuentemente en la modelización de transporte químico son componente y especie. La definición de estos términos sigue las ideas expresadas por Westall y otros en 1976: los componentes son un conjunto de entidades químicas “básicas” linealmente independientes a partir de los cuales se puede representar cada especie de manera única como una combinación lineal. Así, un componente no puede representarse como una combinación lineal de componentes que no sean él mismo. Por ejemplo, en un sistema simple que contiene agua, carbono y calcio, se pueden escoger el Ca^{2+} , CO_3^{2-} , y H^+ como los componentes y todas las otras especies se pueden considerar los productos de estos tres componentes químicos. El Ca^{2+} no puede representarse como un producto de CO_3^{2-} y H^+ , CO_3^{2-} no puede representarse como una combinación de Ca^{2+} y H^+ , y H^+ no puede ser representado como un producto de Ca^{2+} y CO_3^{2-} . Además, se requiere que la masa global de un componente no varíe durante la reacción (Rubin, 1983).

Una especie es el producto de una reacción química que involucra los componentes como reactivos (Westall *et al.*, 1976). Por ejemplo, en el sistema simple anterior la especie HCO_3^- es el producto de H^+ y CO_3^{2-} .

Consideremos ahora un sistema de N componentes químicos. En LEHGC, los N componentes químicos incluyen N_a componentes acuosos (componentes móviles), N_s componentes adsorbentes (lugares adsorbentes inmóviles), y un lugar de intercambio iónico inmóvil. Los componentes acuosos N_a reaccionarán con cada uno de los otros para formar M_x especies formando complejos y M_p especies precipitadas. Además, cada componente acuoso tiene especies que no se han unido con otros componentes. Estas especies se denominan especies acuosas componentes. El número total de especies acuosas, M_a , es la suma de las especies acuosas N_a y las especies que forman complejos M_x . Los componentes acuosos N_a y los componentes adsorbentes N_s reaccionarán para formar especies adsorbidas M_y en el caso de la sorción vía complejación superficial (adsorción). Cada componente adsorbente tiene una especie que no se ha unido con otros componentes. Esta especie se denomina especie componente adsorbente. Además, las especies componentes acuosas M_z de los componentes acuosos N_a y las especies acomplejadas M_x pueden competir entre ellas para ocupar los lugares de intercambio iónico. El número total de especies adsorbentes M_s , es la suma de las especies componentes adsorbentes N_s , las especies adsorbidas M_y , y las especies de intercambio iónico M_z . El número total de especies químicas, M , es igual a la suma de M_a , M_s , y M_p . Con el propósito de derivar las ecuaciones de transporte químico, asumimos que las especies componentes acuosas y las especies acomplejadas están sujetas al transporte hidrológico, mientras que las especies precipitadas, las especies componentes adsorbidas, las especies adsorbidas y las especies de intercambio iónico no están sujetas al transporte hidrológico.

La ecuación general de transporte que gobierna la distribución temporal y espacial de cualquier especie química en un sistema multicomponente puede derivarse en base al principio de balance de masas. Sea c_j la concentración de la especie componente acuosa j , la ecuación para c_j puede obtenerse aplicando este principio en forma de integral:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \int_v \theta c_j \, dv = & - \int_{\Gamma} \mathbf{n} \cdot (\theta c_j) \mathbf{V}_{fs} d\Gamma - \int_{\Gamma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_j d\Gamma + \int_v \theta r_j^a \, dv \\ & - \int_v \theta t_j^a \, dv + \int_v m_j^a \, dv \quad , \quad j \in N_a \quad , \end{aligned} \quad (5.14)$$

donde:

v = volumen de material que contiene una cantidad constante del medio
(L^3).

c_j = concentración de las j especies de componente acuoso (M/L^3).

Γ = superficie que incluye el volumen del material v (L^2).

\mathbf{n} = unidad de salida vector normal a la superficie Γ .

$\mathbf{J}_j = \theta c_j (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_f)$ flujo superficial de las j especies de componente acuoso con respecto a la velocidad de fluido \mathbf{V}_f [$(M/T)/L^2$].

r = velocidad de producción de las j especies de componente acuoso por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones químicas [$(M/L^3)/T$].

Γ = velocidad de decaimiento de las j especies de componente acuoso [$(M/L^3)/T$].

m_j = velocidad fuente/sumidero externa de las j especies de componente acuoso [$(M/L^3)/T$].

N_a = número de especies de componente acuoso.

\mathbf{V}_{fs} = velocidad de fluido relativa al sólido (L/T).

Por el teorema de transporte de Reynolds (Owczarek 1964), la ecuación (5.14) puede escribirse como:

$$\int_v \frac{\partial \theta c_j}{\partial t} dv + \int_{\Gamma} \mathbf{n} \cdot (\theta c_j \mathbf{V}_f) d\Gamma + \int_{\Gamma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_j d\Gamma = \int_v \theta r_j^a dv - \int_v \theta l_j^a dv + \int_v m_j^a dv, \quad j \in N_a \quad (5.15)$$

donde:

$\mathbf{V}_f = \mathbf{V}_{fs} + \mathbf{V}_s$ velocidad de fluido (en la cual \mathbf{V}_{fs} es la velocidad de fluido relativa al sólido y \mathbf{V}_s es la velocidad del sólido) (L/T).

Si se descarta la compresibilidad del medio, entonces la velocidad de fluido \mathbf{V}_f se puede relacionar con la velocidad de Darcy \mathbf{V} por:

$$\mathbf{V} = \theta \mathbf{V}_f \quad (5.16)$$

Aplicando el teorema de la divergencia de Gauss a la ecuación (5.15) y utilizando el hecho que v es arbitraria, se puede obtener la siguiente ecuación de continuidad para la especie j de componente acuoso:

$$\frac{\partial \theta c_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\theta c_j \mathbf{V}_f) + \nabla \cdot \mathbf{J}_j = \theta(r_j^a - l_j^a) + m_j^a, \quad j \in N_a \quad (5.17)$$

Se ha postulado que el flujo superficial \mathbf{J}_j es proporcional al gradiente de c_j de la siguiente manera:

$$\mathbf{J}_j = -\theta \mathbf{D} \cdot \nabla c_j, \quad j \in N_a \quad (5.18)$$

y

$$\theta \mathbf{D} = a_T |\mathbf{V}| \boldsymbol{\delta} + (a_L - a_T) \frac{\mathbf{V} \mathbf{V}}{|\mathbf{V}|} + a_m \theta \tau \boldsymbol{\delta}, \quad (5.19)$$

donde:

a_T = difusividad transversal (L).

$\boldsymbol{\delta}$ = tensor delta de Kronecker.

$|\mathbf{V}|$ = magnitud de la velocidad de Darcy \mathbf{V} (L/T).

a_L = difusividad longitudinal (L).

a_m = coeficiente de difusión molecular (L²/T).

τ = tortuosidad

\mathbf{D} = tensor de coeficientes de dispersión, (L²/T)

La sustitución de las ecuaciones (5.16), (5.18) y (5.19) en la ecuación (5.17) da:

$$\frac{\partial \theta c_j}{\partial t} + \nabla \cdot (c_j \mathbf{V}) - \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \cdot \nabla c_j) = \theta(r_j^a - t_j^a) + m_j^a, \quad j \in N_a \quad (5.20)$$

La ecuación (5.20) es sencillamente la ecuación de balance de masas sobre un volumen diferencial. El primer término representa la velocidad de acumulación de masa, el segundo representa la velocidad neta de flujo de masa debido a la advección, el tercero es el flujo neto de masa debido a la dispersión y la difusión, el cuarto es la velocidad de producción y reducción de masa debido a las reacciones químicas y al decaimiento radioactivo, y el último es el término fuente/sumidero correspondiente a la inyección o extracción artificial.

La ecuación (5.20) está escrita en forma conservativa. Se ha sugerido que algunas veces es más apropiado utilizar la forma advectiva, especialmente si el método de elementos finitos se utiliza para modelizar la ecuación de transporte químico (Huyakorn *et al.*, 1985). Las ecuaciones de transporte en forma advectiva permiten utilizar la aproximación mixta Lagrangiana–Euleriana, la cual puede solucionar mejor los problemas de transporte dominados por la advección. (Yeh and Tripathi, 1987). Una forma advectiva de la ecuación de transporte se puede derivar expandiendo el término advectivo y utilizando la ecuación de continuidad para el flujo del agua,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{V} + Q, \quad (5.21)$$

la cual es conservativa de la masa de fluido. Si se realizan las manipulaciones necesarias se obtiene:

$$\theta \frac{\partial c_j}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla c_j - \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \cdot \nabla c_j) = \theta(r_j^a - t_j^a) + m_j^a - Qc_j, \quad j \in N_a \quad (5.22)$$

Por simplicidad de notación y conveniencia para derivar, la ecuación (5.22) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\theta \frac{\partial c_j}{\partial t} = L(c_j) + \theta(r_j^a - t_j^a) + m_j^a - Qc_j, \quad j \in N_a, \quad (5.23)$$

en la cual, L es el operador advectivo – dispersivo que denota

$$L(c) = -\mathbf{V} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \cdot \nabla c) \quad (5.24)$$

Debido a que cualquier especie acomplejada está sujeta al mismo mecanismo de transporte que las especies de componente acuoso, la ecuación de transporte que la rige será idéntica en su forma a la ecuación (5.23). Si x_i denota la concentración de la especie i acomplejada, se obtiene la siguiente ecuación de transporte:

$$\theta \frac{\partial x_i}{\partial t} = L(x_i) + \theta(r_i^x - \iota_i^x) + m_i^x - Qx_i, \quad i \in M_x, \quad (5.25)$$

donde:

r_i^x = velocidad de producción de las i especies acomplejadas por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones químicas $[(M/T)/L^3]$.

ι_i^x = velocidad de decaimiento de las i especies acomplejadas por unidad de volumen de fluido $[(M/L^3)/T]$.

m_i^x = velocidad de fuente/sumidero externa de las i especies acomplejadas por unidad de volumen del medio $[(M/L^3)/T]$.

Debido a que se asume que las especies componentes adsorbentes, las especies adsorbidas, las especies con intercambio iónico, y las especies precipitadas no están sujetas al transporte hidrológico, sus ecuaciones de transporte (o más específicamente, las ecuaciones de balance de masas para estas especies) se pueden obtener expandiendo el primer término y reduciendo el segundo y el tercer términos en el lado izquierdo de la ecuación (5.20):

$$\theta \frac{\partial s_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} s_j = \theta(r_j^s - \iota_j^s) + m_j^s, \quad j \in N_s, \quad (5.26)$$

$$\theta \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} y_i = \theta(r_i^y - \iota_i^y) + m_i^y, \quad i \in M_y, \quad (5.27)$$

$$\theta \frac{\partial z_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} z_i = \theta(r_i^z - v_i^z) + m_i^z, \quad i \in M_z, \quad (5.28)$$

y

$$\theta \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} p_i = \theta(r_i^p - v_i^p) + m_i^p, \quad i \in M_p, \quad (5.29)$$

donde

r_j^s = velocidad de producción de las j especies componentes adsorbentes por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones de sorción [(M/L³)/T].

m_j^s = velocidad fuente/sumidero externa de las j especies componentes adsorbentes por unidad de volumen del medio [(M/L³)/T].

v_j^s = velocidad de decaimiento de las j especies componentes adsorbentes por unidad de volumen de fluido [(M/L³)/T].

r_i^y = velocidad de producción de las i especies adsorbidas por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones de adsorción [(M/T)/L³].

m_i^y = velocidad fuente/sumidero externa de las i especies adsorbidas por unidad de volumen del medio [(M/L³)/T].

v_i^y = velocidad de decaimiento de las i especies adsorbidas por unidad de volumen de fluido [(M/L³)/T].

r_i^z = velocidad de producción de las i especies de intercambio iónico por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones de intercambio iónico [(M/T)/L³].

m_i^z = velocidad fuente/sumidero externa de las i especies de intercambio iónico por unidad de volumen del medio [(M/L³)/T].

u_i^z = velocidad de decaimiento de las i especies de intercambio iónico por unidad de volumen de fluido $[(M/L^3)/T]$.

r_i^p = velocidad de producción de las i especies precipitadas por unidad de volumen de fluido debida a todas las reacciones de precipitación $[(M/T)/L^3]$.

m_i^p = velocidad fuente/sumidero externa de las i especies precipitadas por unidad de volumen del medio $[(M/L^3)/T]$.

u_i^p = velocidad de decaimiento de las i especies precipitadas por unidad de volumen de fluido $[(M/L^3)/T]$.

Las ecuaciones (5.22) y de la (5.25) hasta la (5.28) constituyen un conjunto de 6 ecuaciones con 6 incógnitas c_j , x_i , s_j , y_i , z_i , y p_i . Estas ecuaciones forman un sistema cerrado si las velocidades de producción química r_j^a , r_j^s , r_i^x , r_i^y , r_i^z y r_i^p son funciones conocidas de c_j , x_i , s_j , y_i , z_i , y p_i . Las relaciones funcionales pueden postularse a partir de las reacciones químicas de los siguientes tipos:

- Reacciones de complejación acuosa incluyendo redox y ácido-base.
- Adsorción/desorción.
- Intercambio iónico.
- Precipitación–disolución.

Las ecuaciones (5.23) y de la (5.25) hasta la (5.29) pueden simplificarse aún más sin importar si las reacciones químicas están en equilibrio o controladas por la cinética. Esta simplificación se demuestra a continuación.

Transporte de componentes acuosos

Sean a_{ij}^x , a_{ij}^y , a_{ij}^z , y a_{ij}^p las constantes estequiométricas de los componentes acuosos para las siguientes reacciones: complejación, adsorción, intercambio iónico, y precipitación, respectivamente. (Nótese que el significado de los súper índices x, y, z y p es complejación, adsorción, intercambio iónico, y precipitación, respectivamente). Multiplicando la ecuación (5.25) por a_{ij}^x y sumando i desde 1 hasta M_x , multiplicando la ecuación (5.27) por a_{ij}^y y sumando i desde 1 hasta M_y , multiplicando la ecuación (5.28) por a_{ij}^z y sumando i desde 1 hasta M_z , multiplicando la ecuación (5.29) por a_{ij}^p y sumando i desde 1 hasta M_p , y sumando los resultados a la ecuación (5.23), se obtiene:

$$\theta \frac{\partial T_j}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial t} (S_j + P_j) = L(C_j) - \theta \Lambda_j^a + M_j^a - QC_j, \quad j \in N_a, \quad (5.30)$$

en la cual

$$T_j = c_j + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x x_i + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y y_i + \sum_{i=1}^{M_z} a_{ij}^z z_i + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p p_i, \quad j \in N_a, \quad (5.31)$$

$$C_j = c_j + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x x_i, \quad j \in N_a, \quad (5.32)$$

$$S_j = \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y y_i + \sum_{i=1}^{M_z} a_{ij}^z z_i, \quad j \in N_a, \quad (5.33)$$

$$P_j = \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p p_i, \quad j \in N_a, \quad (5.34)$$

$$M_j^a = m_j^a + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x m_i^x + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y m_i^y + \sum_{i=1}^{M_z} a_{ij}^z m_i^z + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p m_i^p, \quad j \in N_a, \quad (5.35)$$

y

$$\Lambda_j^a = \iota_j^a + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x \iota_i^x + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y \iota_i^y + \sum_{i=1}^{M_z} a_{ij}^z \iota_i^z + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p \iota_i^p, \quad j \in N_a, \quad (5.36)$$

donde:

T_j = concentración total analítica de los j componentes acuosos (M/L³).

C_j = concentración total disuelta de los j componentes acuosos (M/L³).

S_j = concentración total adsorbida de los j componentes acuosos (M/L³).

P_j = concentración total precipitada de los j componentes acuosos (M/L³).

M_j^a = velocidad total fuente/sumidero de los j componentes acuosos (M/L³/T).

Λ_j^a = velocidad total de decaimiento de los j componentes acuosos (M/L³/T).

Al derivar la ecuación (5.30), se ha utilizado la relación:

$$r_j^a + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x r_i^x + \sum_{i=1}^{M_y} a_{ij}^y r_i^y + \sum_{i=1}^{M_z} a_{ij}^z r_i^z + \sum_{i=1}^{M_p} a_{ij}^p r_i^p = 0, \quad j \in N_a, \quad (5.37)$$

la cual resulta del requisito que un componente es invariante respecto a la reacción. El término fuente/sumidero M_j^a y el término de decaimiento Λ_j^a pueden definirse por:

$$M_j^a = QC_j^*, \quad j \in N_a \quad (5.38)$$

y

$$\Lambda_j^a = \lambda_j^a T_j, \quad j \in N_a, \quad (5.39)$$

donde:

$C_j^* = C_j$ si Q es la velocidad volumétrica de un sumidero (extracción) o
= concentración de entrada de los j componentes acuosos si Q es la
velocidad de una fuente (inyección)

λ_j^a = velocidad constante de los j componentes acuosos (1/T).

Por la definición de C_j^* , los términos M_j^a y QC_j in la ecuación (5.30) se eliminan el uno al otro para el caso de un sumidero (extracción). Por ello, otra ventaja de utilizar la forma advectiva de la ecuación de transporte es que no se necesita incluir el término sumidero en la ecuación.

En el Anexo A.9 se adjunta el conjunto de reacciones que se utilizan para el balance de masas de los componentes absorbentes, de los lugares de intercambio iónico, y las de transporte de electrones operativos y de protones en exceso que en el presente estudio no se han utilizado pero que pueden emplearse en futuros estudios.

5.6.2.- Datos de entrada

Habiendo obtenido los diferentes datos para cada campaña, se ha elaborado un fichero con los datos requeridos para modelizar las zonas de interés. En nuestro caso se ha deducido el comportamiento en disolución del ión cloruro iones sobre las líneas de flujo definidas a partir de los datos de campo.

El primer modelo trata de establecer el régimen de flujo sobre la zona de estudio y será utilizado como dato de entrada en el modelo de transporte conservativo. Se han utilizado los datos de altura del nivel freático y los de precipitación para el modelo de flujo y los de concentración de cloruro determinados para el de transporte conservativo. Además se obtenido la variación de las concentraciones a lo largo del tiempo para modelizar el comportamiento de los contaminantes.

El archivo de entrada se adjunta en el Anexo A.10. en donde a su vez se explica la guía para la elaboración del mismo. Los datos de salida proporcionan un fichero extenso (Anexo A.11) con una serie de datos que han sido útiles para elaborar tanto el modelo de flujo como el modelo de transporte conservativo. Para poder ser interpretados, los datos se han introducido en el programa TECPLOT que permite generar diferentes secuencias en función del tiempo de modelización requerido.

La figura 5.5 muestra los resultados de modelización de flujo para el primer intervalo de tiempo en días ($t = 0$), el quinto ($t = 180$), el décimo ($t = 480$) y el último ($t = 540-720$). En ella se puede observar la evolución de la altura del nivel piezométrico hasta que llega al estado estacionario. A partir de aquí, se utiliza este último como dato de entrada para poder modelizar el comportamiento de la pluma contaminante desde el punto de vista de transporte conservativo.

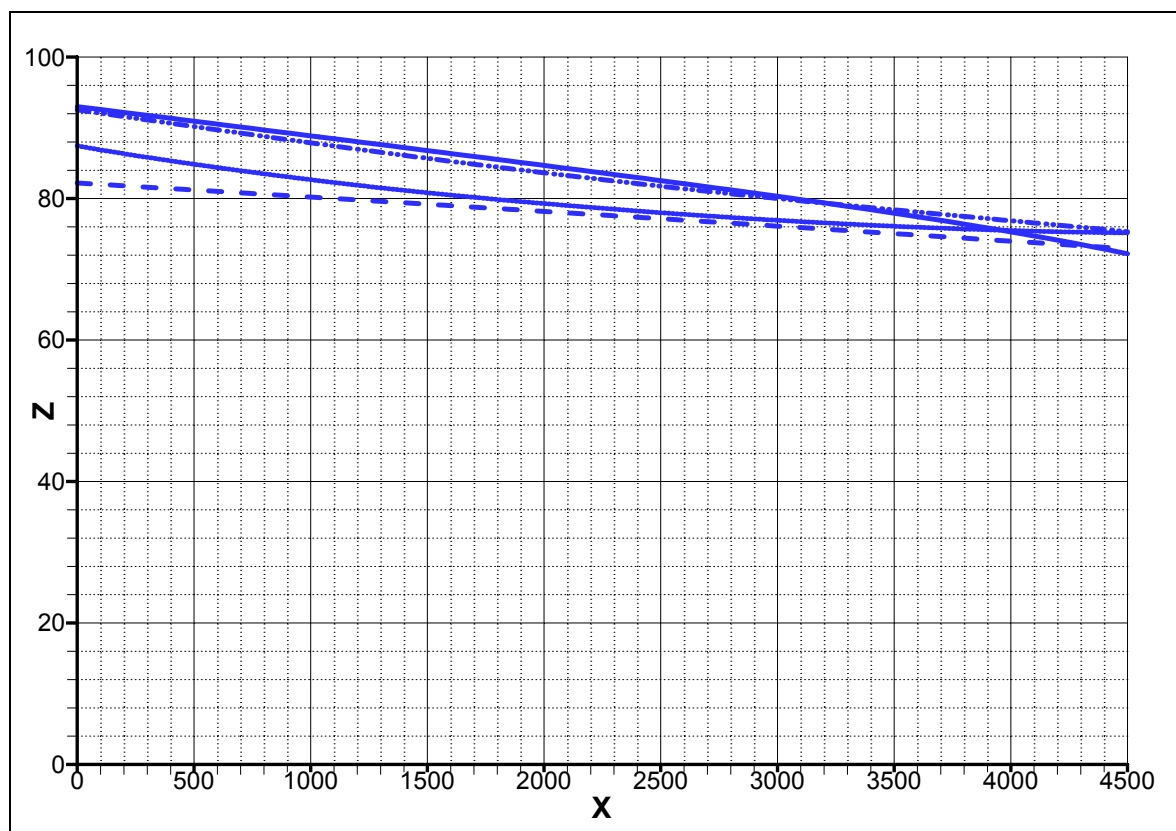


Figura 5.5.- Resultado de la modelización de la variación del nivel freático en la zona de estudio. Este modelo 2 D se ha realizado siguiendo la línea de flujo entre los pozos 8 y 9 de la zona de Can Rovira–Can Sabadell. La línea discontinua representa el intervalo de tiempo (en días) de $t = 0$; la línea de puntos representa $t = 180$ días; la línea discontinua con 2 puntos $t = 480$ días y la línea continua $t =$ de 540 a 720 días. Los ejes de coordenadas representan la distancia en dm entre los pozos 8 y 9 (eje X) y la profundidad en dm (eje Z).

En la figura 5.6 se presentan los resultados de la evolución del transporte de componente conservativo, en nuestro caso, el contenido en ión cloruro.

Para realizar el modelo se ha tomado como archivo de entrada el estado estacionario de flujo del modelo precedente. Además, se ha considerado que la zona de extracción–relleno constituye una fuente extra de este ión; ya que se ha modelizado la zona para obtener las mismas concentraciones que se han determinado en los análisis de aguas subterráneas aguas abajo en las principales líneas de flujo y a lo largo del período de muestreo.

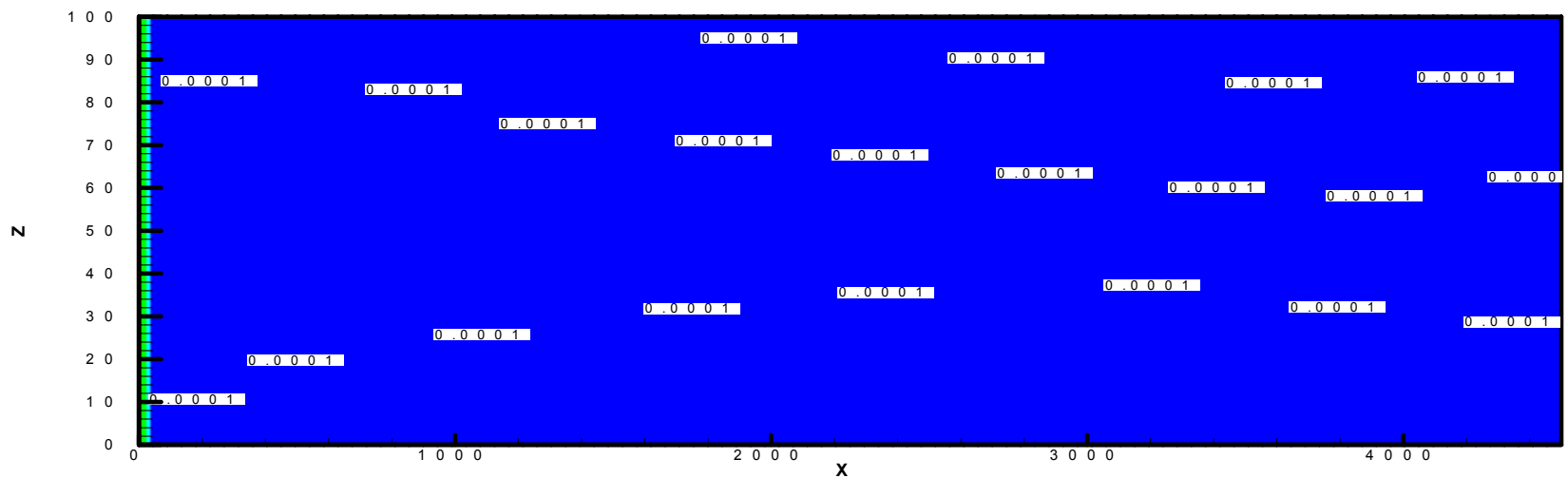
Por ejemplo, para la línea de flujo 1 (LF1 de la figura 5.1) los datos de entrada del punto de muestreo 8 se han considerado como las concentraciones regionales, pero como su concentración varía bastante en tan sólo unos 450 m de separación (punto de muestreo 9) se ha asumido que es posible que haya una interacción entre las aguas subterráneas y los lixiviados que se generan en las zonas de relleno.

El modelo generado explica cuál es el comportamiento del ión cloruro durante dos años.

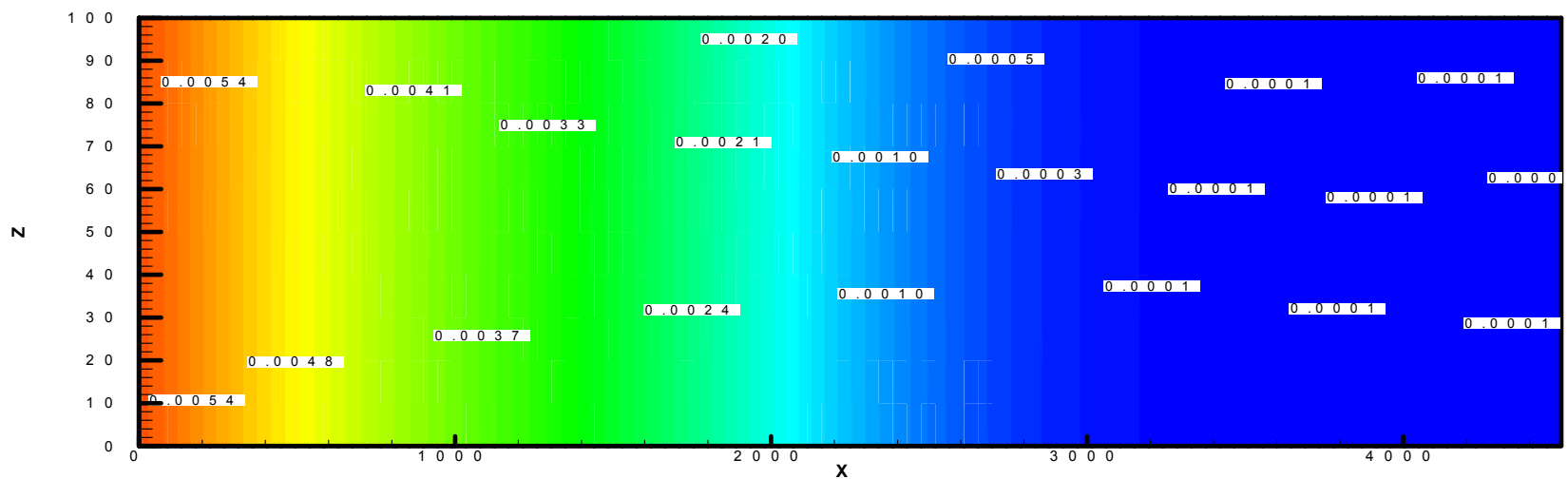
Es de destacar que al final del período modelizado se obtienen unas concentraciones en el punto de muestreo 9 inferiores a las que se obtienen por medio de los resultados de los análisis de las aguas subterráneas. Por lo que se puede asumir que efectivamente la zona de extracción–relleno puede interaccionar con las aguas subterráneas por medio de los lixiviados que genera.

En las figuras 5.7 y 5.8 se han sintetizado los resultados obtenidos para dos simulaciones diferentes:

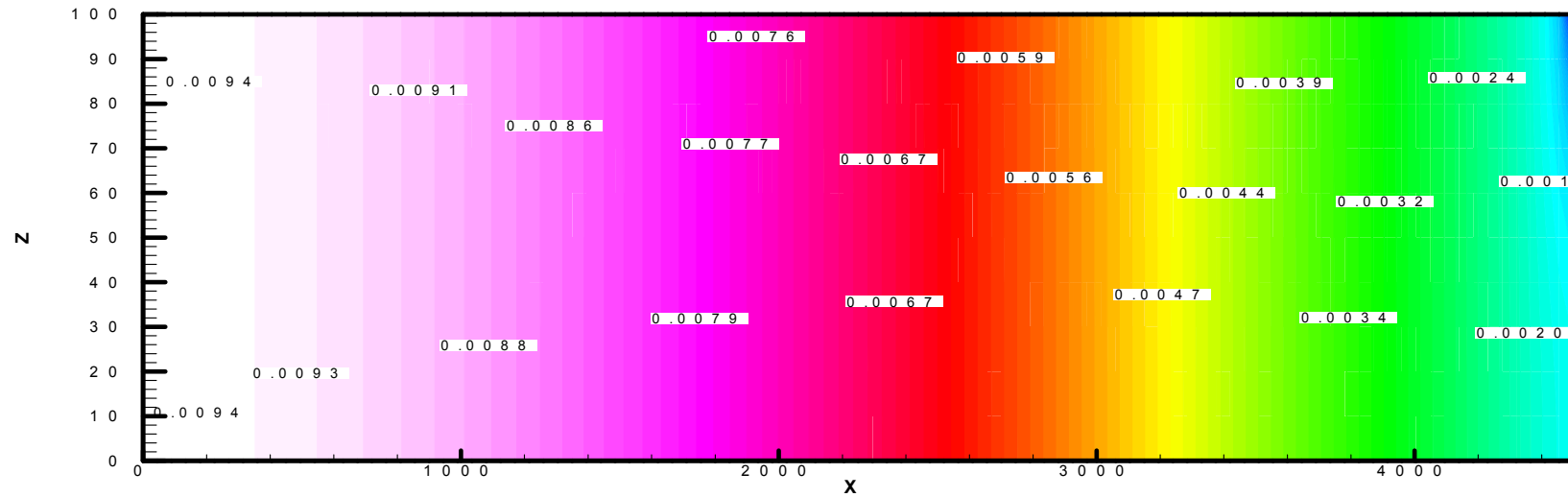
- Influencia de una zona de vertido con contenidos de cloruro en relación 3 a 1 respecto a la concentración normal
- Influencia de una zona de vertido con contenidos de cloruro aproximadamente iguales a los de un vertedero municipal.



$t = 0$ días

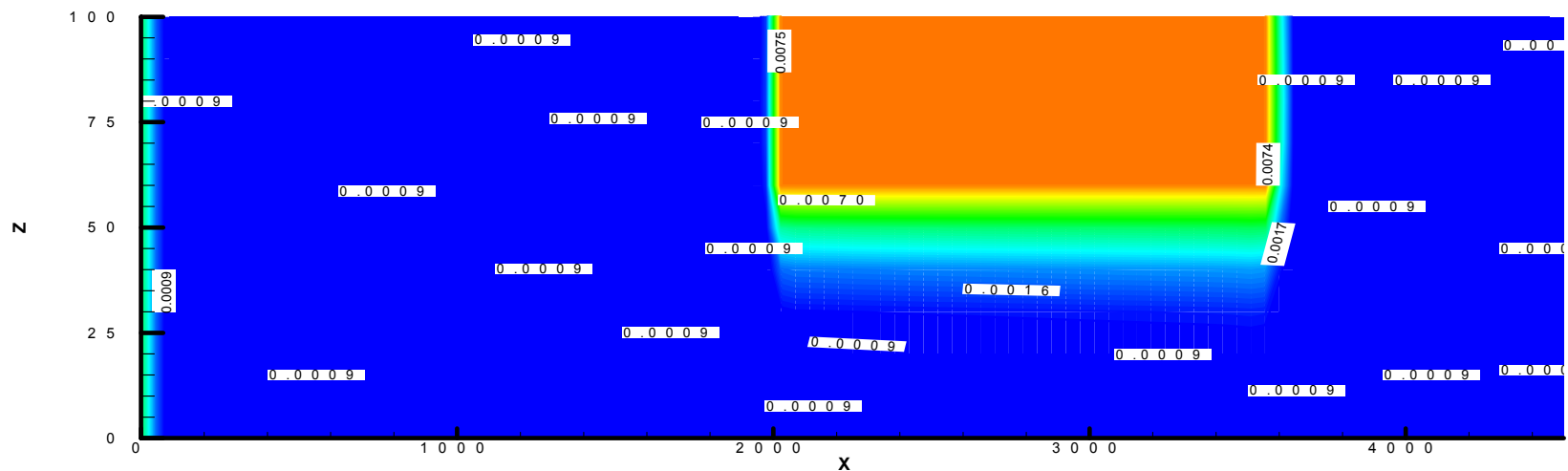


$t = 300$ días

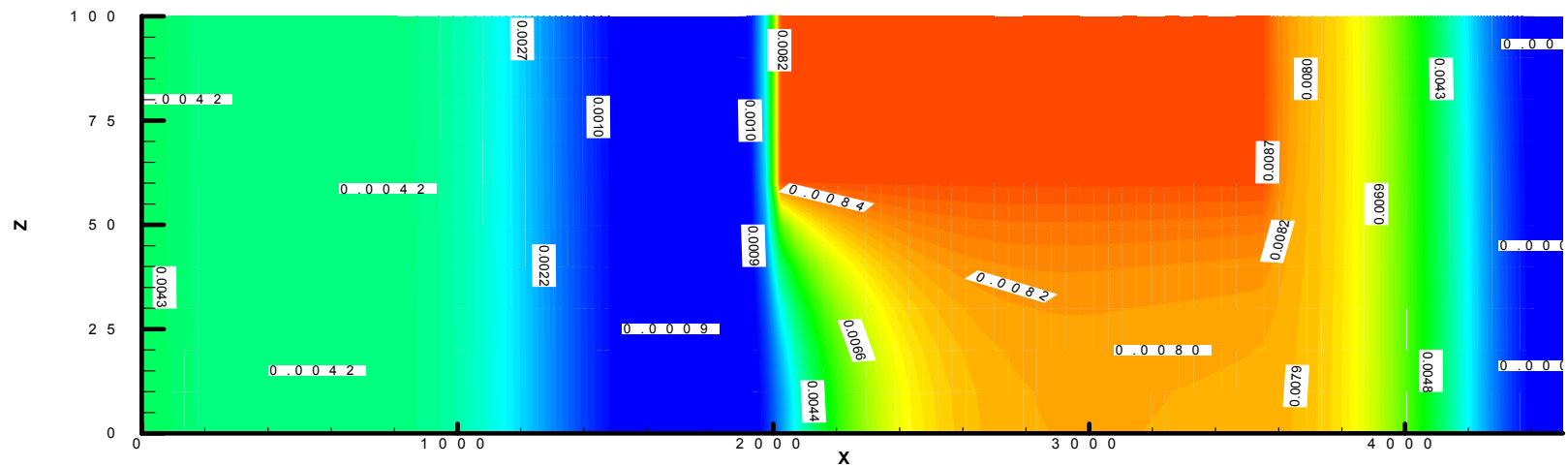


$t = 720 \text{ días}$

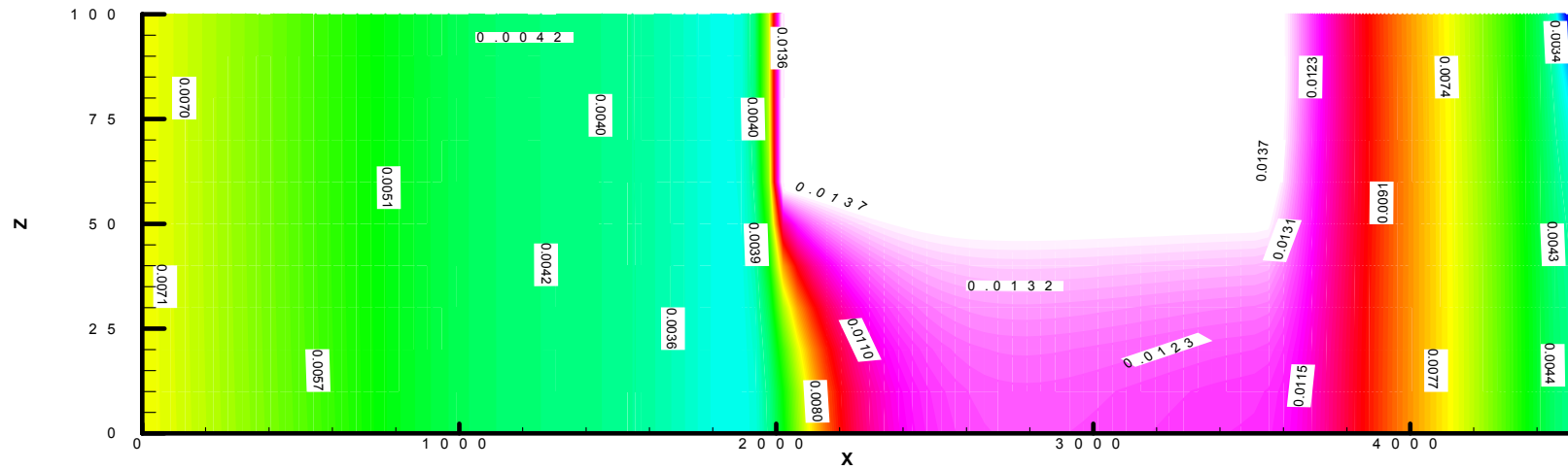
Figura 5.6.- Evolución de la concentración del ión cloruro en la línea de flujo número 1 (pozos 8 a 9) Zona de Can Panyella – Can Sabadell. Sin influencia de factores externos y durante 2 años. Nótese que las concentraciones iniciales corresponden a los valores que se han escogido como regionales. El flujo es en dirección al pozo 9 (hacia la derecha en la figura). Las concentraciones de salida no se corresponden con las que se espera por los resultados analíticos.



$t = 0$ días

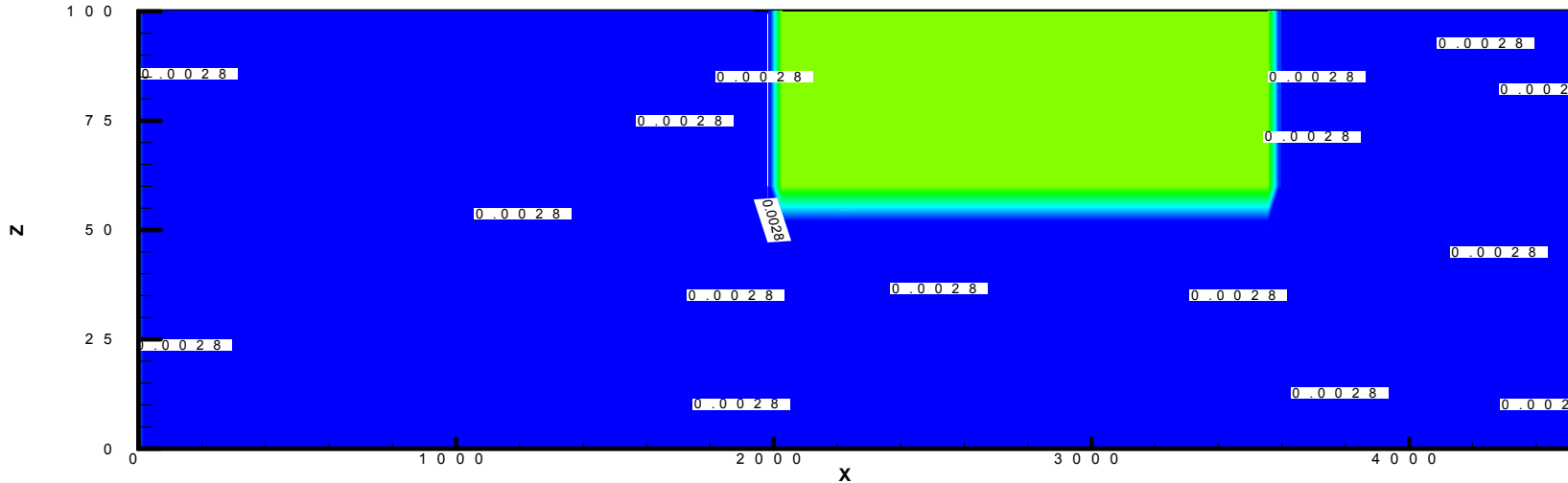


$t = 300$ días

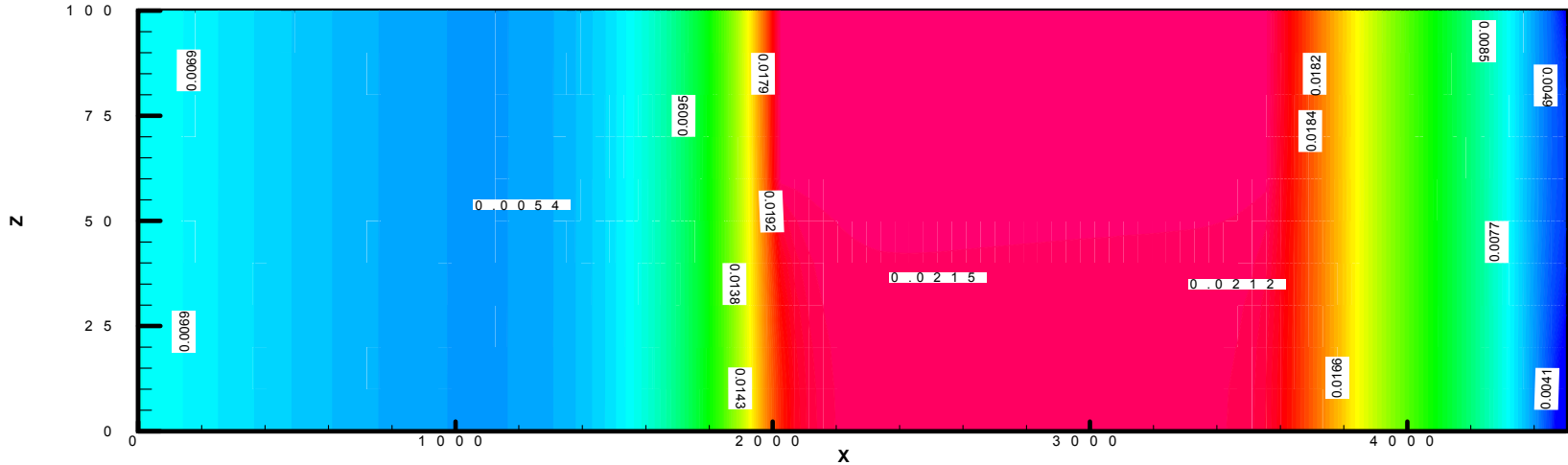


$t = 720$ días

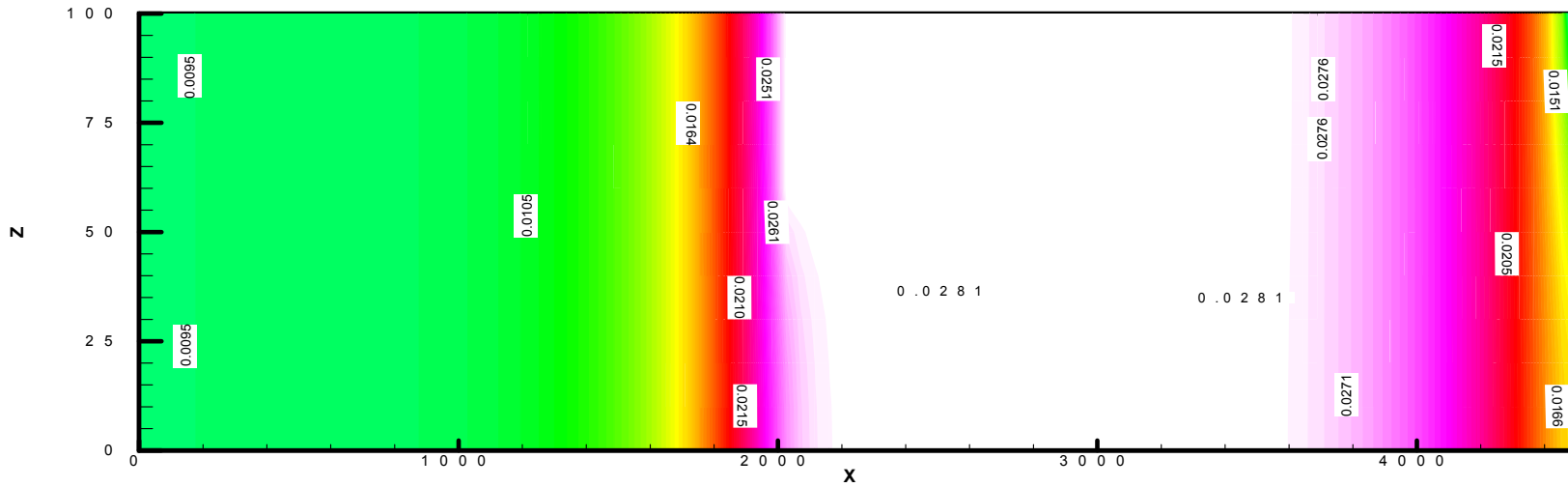
Figura 5.7.- Evolución de la concentración del ión cloruro en la línea de flujo número 1 (pozos 8 a 9) Zona de Can Panyella – Can Sabadell. En este caso se ha añadido una zona de extracción – relleno que aporta unos contenidos de ión cloruro de 3 veces el contenido regional. Se observa que con el paso de los días, la pluma contaminante avanza en dirección del flujo regional (hacia la parte derecha de la figura) y en donde se encuentra el pozo 9. Los valores que se obtienen con esta simulación aún no alcanzan los que se han obtenido al realizar los análisis de las aguas del pozo.



$t = 0$ días



$t = 300$ días



$t= 720$ días

Figura 5.8.- Evolución de la concentración del ión cloruro en la línea de flujo número 1 (pozos 8 a 9) Zona de Can Panyella – Can Sabadell. En este caso la zona de vertido posee valores de concentración de cloruro aproximadamente de la misma composición que los lixiviados generados en un vertedero municipal. En este caso y después de realizar una simulación de 2 años, los valores obtenidos en el pozo 9 son del mismo rango que los analíticos.

5.7.- Síntesis y conclusiones del capítulo

En este capítulo se han utilizado modelos geoquímicos para caracterizar las aguas subterráneas, tanto desde el punto de vista de su composición (modelos de especiación: WATEQ) como de su comportamiento a lo largo de las líneas de flujo definidas (LEHGC 2.0).

En resumen los principales resultados obtenidos son:

- 1.- Se han definido las líneas de flujo principales que se han utilizado como base para situar los resultados de los modelos de especiación geoquímica. El comportamiento de los índices de saturación de la calcita, dolomita y siderita sobre las líneas de flujo explica los procesos de precipitación-disolución de estos minerales que ya se han descrito en zonas influenciadas por los lixiviados de vertederos. En general para las dos zonas se observa el mismo patrón: precipitación para la calcita y dolomita y disolución de siderita, con el consiguiente cambio en las composiciones originales de las aguas subterráneas.
- 2.- Se han obtenido condiciones de régimen estacionario que son indispensables para modelizar el transporte, por lo que al mismo tiempo se han verificado las condiciones en que fluyen las aguas subterráneas de la zona confirmando la definición de las líneas de flujo obtenidas por la piezometría.
- 3.- Se han utilizado los datos de precipitación, los datos analíticos del ión cloruro y las condiciones de régimen de flujo estacionario para modelizar el transporte conservativo. Los resultados han permitido obtener el modelo de comportamiento de la pluma contaminante bajo 3 supuestos diferentes:
 - Situación sin influencia de zonas de extracción–relleno: el resultado muestra que para obtener los valores analíticos de las muestras de aguas subterráneas aguas abajo de las zonas de extracción-relleno es necesario un aporte extra en la concentración de cloruro.

- Situación influenciada por zonas de extracción-relleno con composiciones de ión cloruro en relación 3 a 1 respecto las composiciones de las aguas sin alterar: El modelo obtenido aún necesita un aporte extra de este ión para obtener valores semejantes a los analíticos aguas abajo en la línea de flujo.
- Situación influenciada por zonas de extracción-relleno con composiciones similares a las de un vertedero: el resultado obtenido es el que mejor explica la distribución y comportamiento del ión cloruro que se ha empleado como trazador, obteniéndose valores de concentración del mismo rango de los obtenidos por los datos analíticos.

Capítulo 6

Localización y delimitación de los focos de contaminación

Después de caracterizar las zonas de estudio por medio de métodos de geoquímicos y de la aplicación de modelos, tanto de especiación como de flujo y transporte, se ha realizado el muestreo de suelos con el objeto de complementar la información analítica y para determinar la existencia de interacciones entre lixiviados generados en las zonas de extracción–relleno y las aguas subterráneas.

En el estudio de transporte de contaminantes a través de suelos se deben tener en cuenta los diversos intercambios que ocurren entre contaminantes y constituyentes del suelo. Se debe tener especial preocupación las características superficiales ya que serán los principales componentes de la interacción con los contaminantes.

6.1.- Muestreo de suelos

6.1.1.- Definición de suelo y características principales del suelo

Suelo es un vocablo con múltiples acepciones, se utiliza en el lenguaje corriente y tiene significados específicos según sea la actividad humana. Por tanto, no significa lo mismo para un geólogo, un urbanista, un agrónomo o un constructor.

En términos geológicos, se puede definir el suelo como la “capa viviente de transformación de la corteza terrestre sólida (la roca) formada por la acción directa de la vida y de las condiciones ambientales en un hábitat biológico, sometida a un cambio estacional permanente y a un desarrollo característico; es, por consiguiente, un cuerpo natural y dinámico en el espacio y en el tiempo que surge de la interacción de la biosfera, la atmósfera y la hidrosfera sobre el substrato rocoso” (Riba, 1997).

En el contexto de la Edafología, el suelo es la “materia mineral no consolidada u orgánica de la superficie de la corteza terrestre, que es el resultado de las interacciones entre el material original, el clima, los macro y microorganismos y la

topografía a lo largo del tiempo y que difiere del de partida en muchas propiedades físicas, químicas, litológicas y morfológicas”. También se suele definir como el “material no consolidado, situado inmediatamente por debajo de la superficie, que sirve como medio natural para el desarrollo de las plantas terrestres” (Donézar, 1995).

Si se realiza un corte vertical se obtiene un perfil que muestra todos sus horizontes, entendiendo a tales como “las capas de suelo aproximadamente paralelas a la superficie del terreno, que se diferencian de las adyacentes en sus propiedades físicas, químicas y biológicas o en características tales como el color, estructura, textura, consistencia, tipo y cantidad de organismos presentes, grado de acidez o alcalinidad, etc.” (Donézar, 1995)

Los horizontes que se pueden encontrar bajo la superficie del suelo son:

Horizonte O: Acumulación de materia orgánica que cubre un suelo mineral. Bajo vegetación forestal se pueden encontrar varias capas distintas debido a niveles de descomposición. En las zonas muestreadas no está presente este horizonte.

Horizonte A: Materia orgánica humificada mezclada con material mineral del suelo. Tiene propiedades derivadas del cultivo, el pastoreo u otros tipos similares de alteración de las condiciones naturales. En los muestreos realizados, la parte superficial corresponde a este horizonte.

Horizonte B: Caracterizado por acumulación de arcilla, o bien desarrollo de estructuras distintivas: de tipo granular, en bloques o prismáticas. Este horizonte se ha alcanzado sólo en las muestras con profundidades mayores a 2 m.

Horizonte C: Menos afectado por los procesos superficiales de formación de suelo, pero mostrando cierto grado de meteorización química. Se incluyen la mayoría de las capas minerales, orgánicas o inorgánicas. No se alcanzó a muestrear.

Capa R: Rocas duras tan coherentes que no se pueden cavar con métodos manuales. Ejemplos: granito, basalto, cuarcitas, calizas, areniscas endurecidas, etc. En el muestreo no se ha llegado a las capas duras.

Al describir y predecir el transporte de materiales (contaminantes) en los suelos, necesitamos utilizar coeficientes o valores para las características del suelo, tales como la conductividad hidráulica o la relación de espacios vacíos. A menudo se utiliza un único valor para caracterizar un suelo, sin embargo se sabe que los valores característicos del suelo varían con el espacio y el tiempo.

6.1.2.- Toma de muestras

El primer y uno de los grandes problemas que se ha presentado es el de la representatividad de las muestras obtenidas. Este problema se plantea bajo un doble aspecto: el de la elección del lugar de la toma de muestra y el que la muestra sea representativa del suelo o del horizonte que estemos muestreando.

En líneas generales, el problema se reduce a tomar el menor número de muestras en el menor tiempo posible y al coste más bajo, de tal forma que se siga manteniendo la representatividad de las mismas. Es lógico que si se incrementa el número de muestras a tomar aumenta la precisión y la exactitud, pero no de forma lineal. En realidad, el problema se debe contemplar desde el punto de vista opuesto, en el que el nivel de precisión y exactitud necesarios vendrán determinados por el número de muestras que se tomen.

La primera condición de la que se debe estar seguro es de que la muestra sea representativa de ese tipo de suelo en particular, en nuestro caso, utilizando las referencias de la bibliografía y al haber dividido el estudio en dos zonas, se han considerado 3 localidades como representativas de la zona de Can Rovira–Can Sabadell, y 2 de la zona de Cal Dimoni (figura 6.1)

Para cada localidad se ha realizado el sondeo vertical por medio de la sonda manual de “ojal” con la que se ha podido realizar la perforación hasta 1,5 m de profundidad en promedio. En la tabla 6.1 se observa la localización de cada punto de muestreo y la profundidad a la que se tomó la muestra.

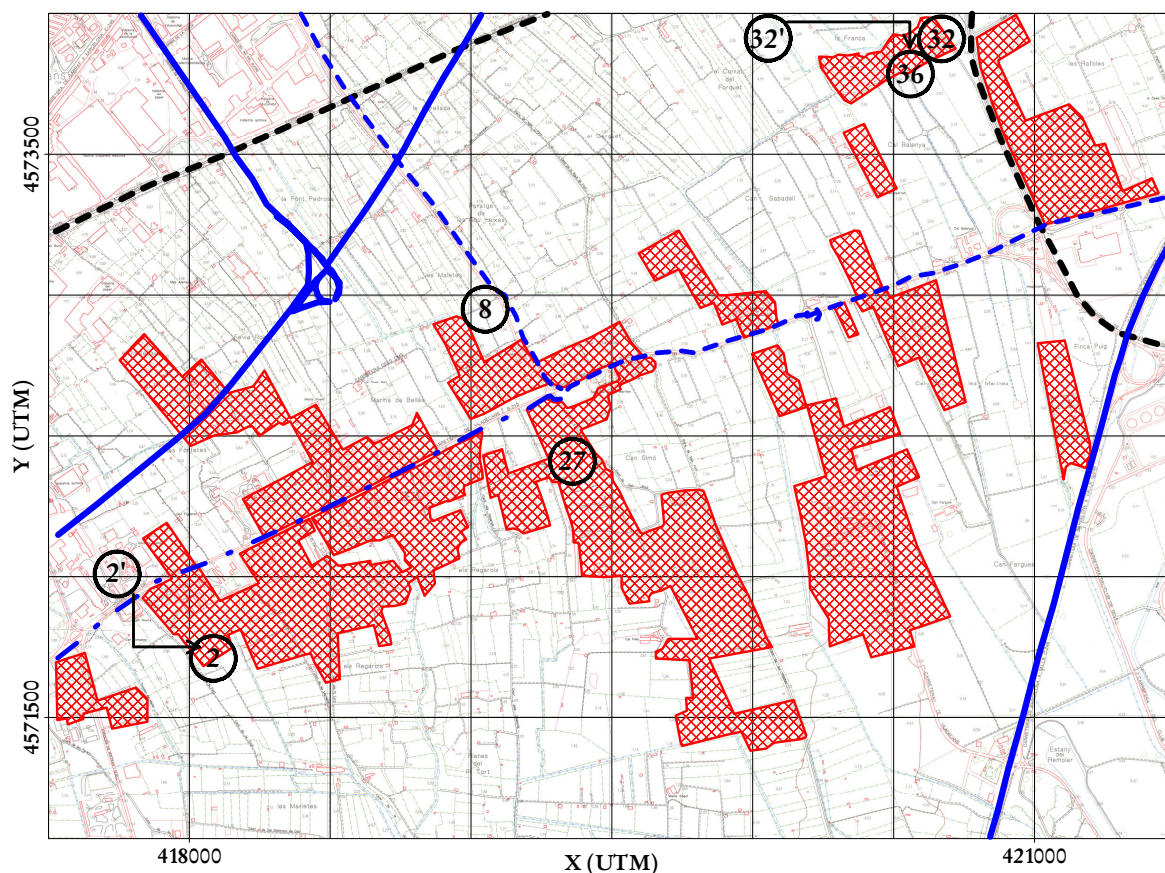


Figura 6.1.- Localización de las muestras de suelos. Los números están explicados en la tabla 6.1. Las zonas de extracción–relleno se muestran de color rojo.

Una vez se obtuvieron las muestras, se procedió a su tratamiento en el laboratorio para prepararlas para el análisis con el siguiente procedimiento:

En primer lugar se pesaron las muestras para determinar el contenido de humedad después de secarlas. Posteriormente, se tamizaron para determinar los diferentes porcentajes de las fracciones de arena, limo y arcilla. La fracción correspondiente a –80 mesh (diámetro < a 120 μm) se utilizó para realizar los análisis. Por último se almacenaron durante un tiempo prudencial (con el fin de prever posibles problemas de análisis y poder volver a analizar) y luego se reservaron fracciones representativas que aún se conservan.

El objetivo del tratamiento era preparar las muestras para realizar el análisis por activación neutrónica de sus contenidos en los siguientes elementos: Ag, Al, Au, As, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, y Zn.

Algunos elementos como el Pb, el Zn o el Fe no presentan una buena respuesta con este método analítico, por lo que se realizó una extracción con agua regia y la muestra así obtenida se analizó mediante el plasma de inducción acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS)

Tabla 6.1.- Localización y descripción de la profundidad de cada una de las 15 muestras escogidas para este estudio. Los números del mapa hacen referencia a la figura 6.1.

Referencia	Número en mapa	Localidad	X (UTM)	Y (UTM)	Profundidad (m)
28181	2	Can Panyella	418085	4571710	continuo
28172	8	Can Sabadell	419050	4572950	0.3
28176	8	Can Sabadell	419050	4572950	0.8
28180	8	Can Sabadell	419050	4572950	1.2
28179	27	Els Reguerols	419360	4572410	0.3
28183	27	Els Reguerols	419360	4572410	0.8
28175	27	Els Reguerols	419360	4572410	1.2
28174	32	Cal Dimoni	420670	4573910	0.8
28173	32	Cal Dimoni	420670	4573910	1.8
28185	32	Cal Dimoni	420670	4573910	2.8
28177	36	Cal Dimoni	420560	4573785	0.8
28184	36	Cal Dimoni	420560	4573785	1.8
28178	36	Cal Dimoni	420560	4573785	2.8
28182	2'	Can Panyella	418080	4571750	relleno
28186	32'	Cal Dimoni	420531	4573875	relleno

6.2.- Resultados obtenidos y tratamiento de los datos

En la Tabla 6.2. se presenta un resumen de los valores obtenidos para los principales componentes de las muestras de suelos que en el anexo A.12. se presentan en su totalidad.

Para realizar el análisis de los datos se ha procedido al tratamiento estadístico y el establecimiento de comparaciones con los valores de referencia para suelos aluviales según Kabata–Pendias y Pendias (2001); los niveles de toxicidad de referencia para Cataluña (Junta de Residus, no publicado) y la normativa Holandesa de 1990 (Tabla 6.3).

De los resultados obtenidos se deduce que los valores medios de las muestras de suelos superan los límites de los valores de referencia para los suelos aluviales en los siguientes elementos: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, y Pb.

Comparándolos con los valores A de la norma holandesa (niveles de guía) los elementos que destacan son: Ba, Cu, Ni, Pb y Zn, sin embargo, con respecto a los niveles de intervención (valores B) sólo destaca el Pb.

Los valores de referencia de Cataluña se ven superados claramente por la mediana y la media de los valores de los suelos que se han analizado para los siguientes elementos: As, Co, Cu, Pb y Zn. Los valores de referencia para el uso de suelos de tipo no industrial no llegan a ser superados por los valores medios de las muestras de suelos, en cambio, las muestras con valores máximos superan altamente este límite en: As, Ba, Cu, Pb y Zn.

De todo lo anterior se deduce que algunas de las muestras de suelos están contaminadas especialmente por los altos contenidos en metales pesados.

Para matizar el análisis anterior, se han realizado los diagramas en profundidad de las diferentes muestras en forma de perfil, esto ha permitido visualizar cuáles son las zonas con mayor concentración de contaminantes.

Tabla 6.2.- Resultados de los análisis de las muestras de suelos de la zona estudiada. Para las referencias ver figura 6.1 y tabla 6.1

Num	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Eu	Hf	La	Lu	Mo	Nd	Ni	Pb	Rb	Sb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0.5	50	0.5	3	1	5	1	1	0.2	1	0.1		1	5	1	4	15	0.1
8	29	660	17	78	17	99	7	60	1.2	6	41	0.37	2	33	43	71	74	2.9
32	17	410	7	62	10	69	5	20	0.9	5	31	0.32	5	24	34	20	73	2.8
32	17	480	1.7	80	16	81	5	34	1.3	8	41	0.41	-1	33	45	38	67	1.9
27	31	680	4.7	93	21	94	6	94	1.5	8	47	0.51	3	33	49	193	110	3.2
8	29	620	21	68	15	87	7	85	1.1	6	36	0.36	2	27	43	117	110	3.7
36	27	460	21	58	14	91	7	27	1	4	31	0.29	7	23	47	32	89	2.7
27	26	890	16	58	16	140	5	294	1	11	30	0.31	3	24	97	245	82	5.8
8	25	510	13	67	14	110	7	37	1	5	34	0.35	4	26	47	42	110	3.2
2	29	710	22	60	13	90	6	125	1	5	31	0.31	4	21	49	159	86	5.6
2'	25	480	3.7	59	14	100	4	90	1	6	30	0.3	6	23	66	118	51	5.4
27	32	690	16	69	13	110	5	672	1.1	7	35	0.37	10	27	111	469	95	7.6
36	24	470	7.7	59	14	82	8	27	0.9	3	30	0.29	2	22	36	27	120	2.7
36	11	350	3.6	54	9	53	4	30	0.9	8	30	0.4	2	22	27	42	62	1.5
32	24	250	3	120	10	40	2	17	1.4	13	64	0.41	3	48	25	27	64	2.8
32'	27	490	4.4	60	14	110	4	84	1	6	31	0.32	6	22	59	112	71	5.2
Num	Sc	Sm	Sr	Th	U	V	Y	Yb	Zn	Al	Ca	K	Na	Mg	Mn	Fe	P	Ti
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%	ppm	%	%	%
	0.1	0.1	1	0.5	0.5	2	2	0.2	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1	0.02		0.01
8	13	5.9	179	13	2.6	119	16	2.6	134	8.07	6.92	2.39	0.42	1.18	624	3.83	0.094	0.24
32	9	4.6	289	10	2.5	85	18	2.4	65	5.75	15.64	1.8	0.31	1.87	543	2.55	0.05	0.21
32	12	5.9	169	12	2.4	115	22	3.1	84	7.5	7.33	1.94	0.56	0.92	702	3.46	0.043	0.47
27	14	6.8	245	15	2.4	129	13	3.5	193	9.42	5.27	2.64	0.51	0.89	1077	4.21	0.095	0.26
8	12	5.1	184	11	1.9	113	17	2.6	224	7.68	8.33	2.28	0.37	1.21	593	3.41	0.133	0.24
36	11	4.4	289	11	3.7	112	19	2.3	80	7.29	11.41	2.18	0.54	1.65	463	3.43	0.048	0.24
27	8.2	4.4	207	9.9	3.1	76	16	2.2	523	5.62	14.2	1.68	0.41	1.1	448	2.66	0.143	0.20
8	13	4.8	253	12	3.2	129	19	2.3	101	8.59	11.09	2.6	0.34	1.64	592	3.55	0.048	0.27
2	11	4.8	214	11	2.9	130	20	2.4	171	7.22	10.57	2.17	0.36	1.24	648	3.3	0.095	0.23
2'	8.2	4.3	237	9.6	1.8	84	18	2.2	283	5.66	14.8	1.75	0.46	1.04	636	3.27	0.049	0.26
27	9.9	5.1	238	11	1.9	87	17	2.4	590	6.17	10.42	1.9	0.42	1.3	539	2.95	0.11	0.22
36	13	4.2	334	11	3.3	125	18	2	87	8.14	12.88	2.37	0.31	1.95	587	3.55	0.044	0.26
36	6.7	4.3	141	8.8	2.3	55	20	2.4	57	3.99	22.46	1.25	0.24	0.66	461	1.88	0.026	0.18
32	6.8	8.7	198	16	3	62	19	3.1	59	4.13	14.65	1.3	0.39	2.51	520	2.89	0.062	0.24
32'	8.5	4.4	229	10	2.8	80	18	2.4	267	5.51	14.3	1.68	0.47	1	608	3.31	0.048	0.25

Tabla 6.3.- Comparación de los valores obtenidos en los análisis de las muestras de suelo en la zona estudiada con los valores de referencia de Cataluña, valores de uso no industrial en Cataluña y los valores de guía (valor A) y de intervención (valor B) en Holanda. También se han añadido los valores de referencia para suelos aluviales (Kabata–Pendias y Pendias, 2001). Los valores están expresados en ppm.

	Zona de estudio					Valor de referencia Cataluña	Uso no industrial Cataluña	Valores A Holanda	Valores B Holanda	Kabata - Pendias y Pendias, 2001 (suelos aluviales)
	Máximo	Mínimo	Desv. Estándar	Promedio	Mediana					
As	32	11	5.8	25	26	5	30	29	55	25
Ba	890	250	163.3	543	490		525	200	625	465
Br	22	2	7.5	11	7.7		-	-		
Cd	1	-1	0.6	-0.1	-0.5	1.5	3.5	0.8	12	0.6
Co	21	9	3.0	14	14	10	85	20	240	12.5
Cr	140	40	24.4	90	91		200	100	380	73
Cu	672	17	169.5	113	60	55	270	36	190	60
Mn	1,077	448	150.4	603	592		-	-		
Mo	10	-1	2.6	4	3		90	10	200	1.5
Ni	111	25	23.8	52	47	49	250	35	210	18
Pb	469	20	119.6	114	71	70	300	85	530	40
Sb	8	2	1.7	4	3.2		-	-		
Sr	334	141	51.2	227	229		-	-		
Zn	630	-50	181.2	194	130	178	450	140	720	

Para la zona de Can Rovira–Can Sabadell se han muestreado 4 puntos: tres en zonas adyacentes a puntos de muestreo de aguas (2, 8 y 27) y uno encima de la zona de extracción–relleno (2'). Las muestras obtenidas se han tomado en profundidad sólo en los puntos de muestreo 8 y 27 ya que los puntos de muestreo 2 y 2' se han hecho de forma continua.

En zona de Cal Dimoni se han muestreado los suelos de los piezómetros que se realizaron para controlar el nivel de contaminación (piezómetros 2 y 6). En este caso si se han podido elaborar los perfiles porque se alcanzó en ambos una profundidad de casi 3 m. Por otro lado también se muestreó encima de la zona de extracción–relleno de forma continua.

6.2.1.- Zona de Can Rovira–Can Sabadell

El resultado de los análisis de las muestras consideradas como representativas de esta zona se presenta en la figura 6.2. En ella se observa que, en conjunto, los contenidos de metales pesados tienen el siguiente comportamiento en profundidad: los valores máximos se encuentran a profundidades intermedias, mientras que en la superficie o en profundidad los valores disminuyen. Con este comportamiento destacan los contenidos en Zn, Pb, Cu y Ni. El Zn con valores que superan las 200 ppm, el Pb y el Cu con valores cercanos a 100 ppm y el Ni con 43 ppm de valor máximo. Por otro lado los contenidos en As y Co se mantienen casi constantes en todo el perfil y el contenido en Cr es más alto en superficie y en profundidad que en la zona intermedia.

La figura 6.3 muestra los resultados de los análisis de muestras consideradas afectadas por las actividades de extracción–relleno (en la zona de Can Simó). Se observa un gran aumento en los contenidos de Cu, Pb y Zn respecto de las muestras no contaminadas, ya que sobrepasan las 400 ppm para estos elementos, con el máximo en profundidades intermedias, como en el caso anterior.

Los niveles de As, Cd, Co y Ni tienen aproximadamente el mismo rango y el mismo comportamiento en profundidad que en el caso de las muestras consideradas originales de la zona.

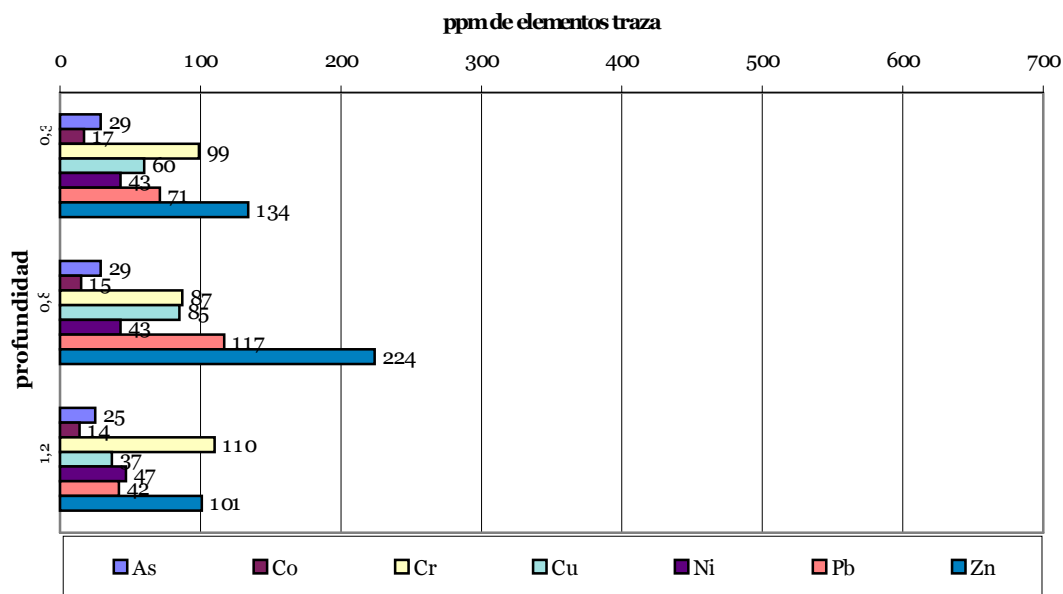


Figura 6.2.- Evolución del contenido en metales pesados (Can Sabadell punto de muestreo 8, considerado muestra originaria de la zona). Las profundidades son 0,3; 0,8 y 1,2 m respectivamente. Explicación en el texto.

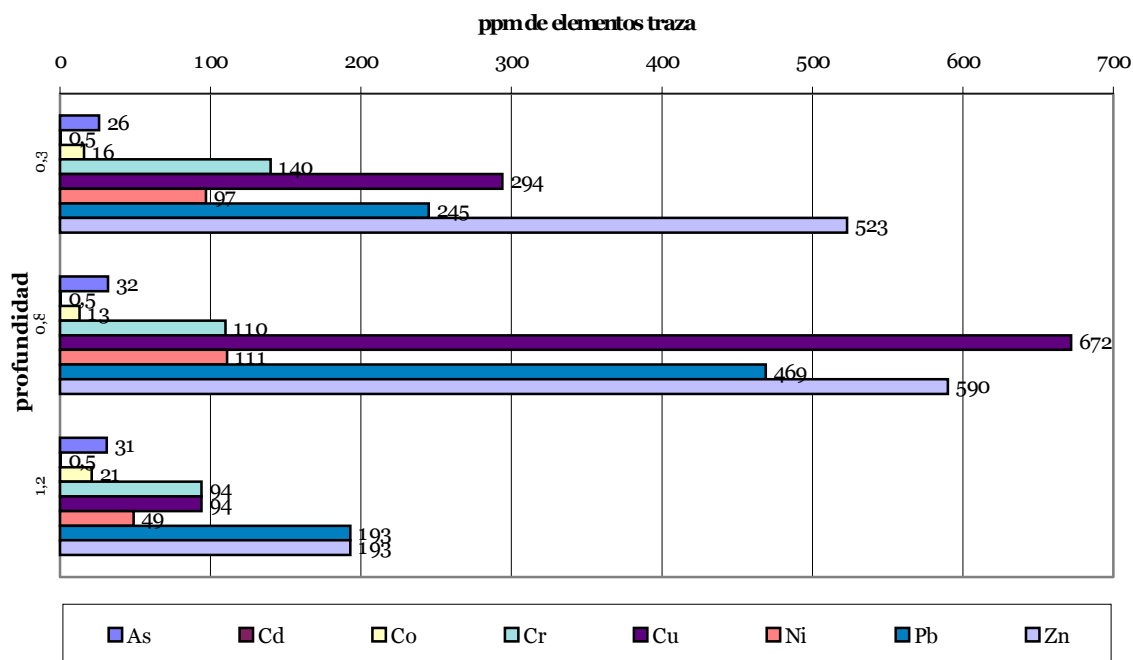


Figura 6.3.- Evolución del contenido en metales pesados (Can Simó punto de muestreo 27 considerado afectado). Las profundidades son 0,3; 0,8 y 1,2m respectivamente. Explicación en el texto.

6.2.2.- Zona de Cal Dimoni

En esta zona se ha podido muestrear hasta profundidades mayores que en la zona de Can Rovira–Can Sabadell. Los resultados quedan reflejados en las figuras 6.4. y 6.5.

Los análisis considerados como representativos de la zona indican un comportamiento constante en profundidad para As y Co. En cambio, es marcadamente notable la tendencia a disminuir la concentración en profundidad para Cr, Cu, Ni y Zn. Por otro lado, aunque el Pb disminuye su concentración en profundidad alcanza el valor mínimo en la posición media del perfil.

Para las muestras consideradas afectadas en esta zona, la tendencia en la concentración de los metales pesados parece invertirse, ya que As, Co, Cr y Ni aumentan notablemente en profundidad. El Cu se mantiene constante y el Zn posee los valores más altos en el nivel medio del perfil. En cambio el Pb mantiene la tendencia que mostraba en el perfil anterior.

Para ambas zonas los resultados pueden explicarse de la misma manera: como consecuencia de la posición que tienen estos perfiles respecto las zonas de extracción–relleno. Las muestras de suelos corroboran que aguas arriba de las líneas de flujo locales se obtienen los valores de fondo y, que a medida que se avanza en dirección de la zona de influencia de las zonas de extracción–relleno, aumenta la contaminación como indica el aumento generalizado en los contenidos, principalmente en metales pesados.

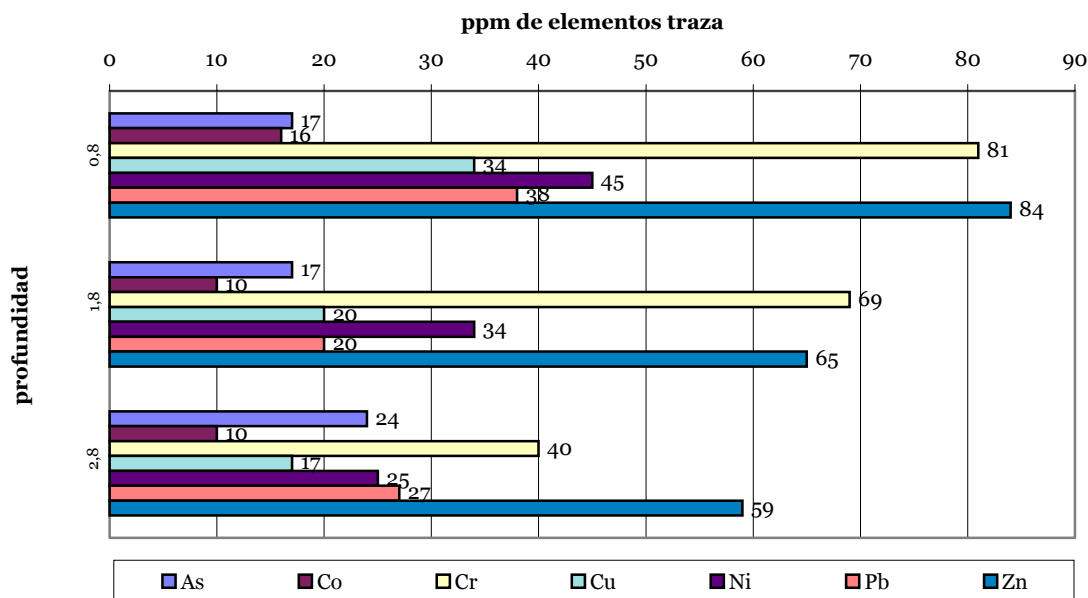


Figura 6.4.- Evolución del contenido en metales pesados (Cal Dimoni-piezómetro 2 representa los valores originales de la zona). Las profundidades son de 0,8; 1,8 y 2,8 m respectivamente. Explicación en el texto.

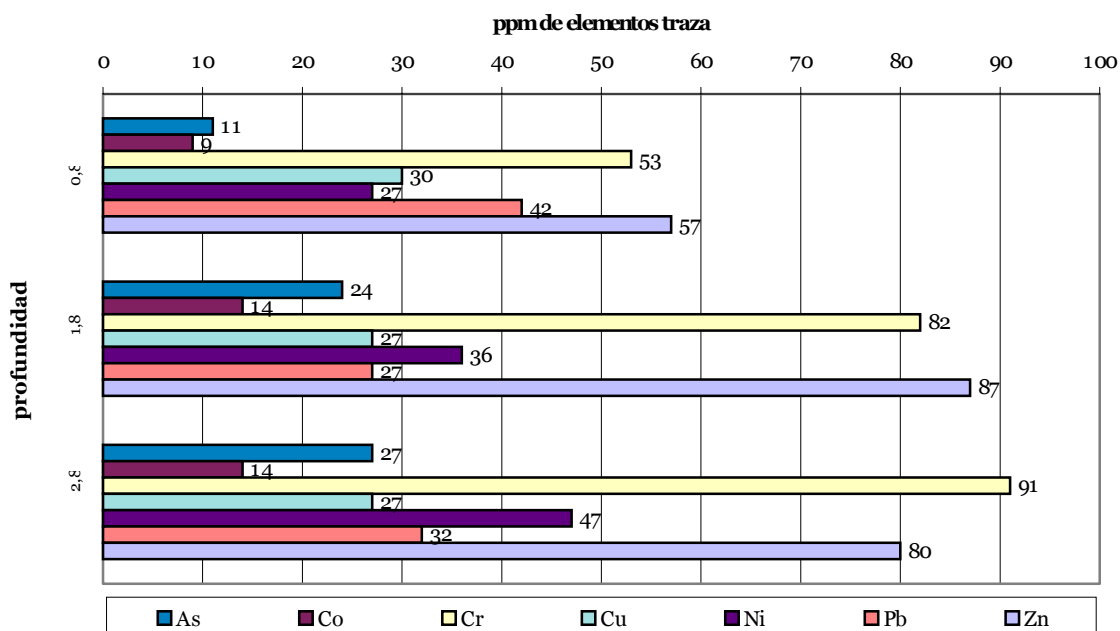


Figura 6.5.- Evolución del contenido en metales pesados (Cal Dimoni - piezómetro 6, considerado afectado). Las profundidades son 0,8; 1,8 y 2,8 m respectivamente. Explicación en el texto.

6.3.- Métodos Geofísicos

A continuación se describen y comentan los resultados de la prospección geofísica realizada en la zona de Cal Dimoni. El objetivo principal del estudio era determinar las relaciones entre los diferentes resultados, tanto de análisis de muestras de aguas subterráneas como de los mapas de isoconductividades obtenidos por métodos electromagnéticos.

6.3.1.- Prospección electromagnética

La prospección electromagnética proporciona información de la respuesta del terreno a la propagación de los campos electromagnéticos, compuestos de un campo eléctrico y de un campo magnético perpendiculares entre sí. Esta respuesta del terreno es conocida como conductividad aparente y se define como la facilidad con la cual una corriente eléctrica puede atravesar un material determinado. Esta conductividad es igual a la conductividad real solamente cuando el terreno es homogéneo. La conductividad eléctrica aparente es la inversa de la resistividad y en el sistema internacional la unidad de medida es mho/m o Siemens/m (S/m). Si la conductividad es baja, se utiliza una unidad inferior, generalmente miliSiemens/m (mS/m).

La conductividad eléctrica de las rocas es función de los parámetros siguientes:

- Porosidad.
- Conductividad del líquido de saturación.
- Textura y tamaño de los poros.
- Grado de saturación (fracción de los poros húmedos).
- Temperatura.
- Presencia de arcillas de media a alta capacidad de intercambio catiónico.

El método consiste en una bobina transmisora alimentada con una corriente alterna de determinada frecuencia y otra bobina receptora localizada a una cierta distancia de la primera. La corriente alterna producida por el transmisor genera un campo magnético primario que se propaga libremente por debajo de la superficie del terreno, en presencia de un cuerpo conductor, la componente magnética de la onda

inducida produce corrientes parásitas, estas últimas generan también un campo magnético secundario, que es el que se detecta en el receptor. Por tanto, el instrumento convierte el valor del voltaje directamente a una conductividad aparente medida en miliSiemens por metro (mS/m). El receptor detecta también el campo magnético primario que se desplaza en el aire, así, el receptor capta el efecto resultante de la combinación de los dos campos primario y secundario. Por consiguiente, la expresión medida por el receptor se diferencia tanto en fase como en amplitud del campo primario no medido, este grado de diferencia puede proporcionar una valiosa información sobre la geometría, el tamaño y las propiedades eléctricas de los terrenos conductores.

Una de las ventajas de este método es que no necesita ningún contacto físico del transmisor o del receptor con el terreno, ya que tiene como origen el efecto de la inducción del flujo de corriente, que es el resultado de la componente magnética del campo electromagnético. Como consecuencia, la prospección electromagnética es mucho más rápida que los métodos geofísicos en los que el campo magnético no es inducido, donde en cada medida es necesario clavar los electrodos en el terreno, lo que también implica la casi imposibilidad de trabajar en terrenos rocosos.

Otra ventaja es que las calicatas electromagnéticas tienen como finalidad la determinación de las variaciones de la continuidad del subsuelo a una profundidad prácticamente constante.

En el presente trabajo se han utilizado dos instrumentos basados en esta técnica, el Geonics EM-31 y el Geonics EM-34, el primero con una distancia fija entre antenas de 4 metros, y el segundo con una distancia variable de 10, 20 y 40 m. Teniendo en cuenta que la profundidad de prospección depende básicamente de la distancia entre antenas y de la posición de los dipolos (Dipolo Horizontal: HD ó Dipolo Vertical: VD), es posible alcanzar diferentes profundidades de medición.

En la tabla 6.4 se resumen las profundidades a las que se han realizado las medidas y en la figura 6.6 se muestra la localización de las zonas en donde se ha realizado la prospección.

Tabla 6.4.- Profundidades de medición de conductividad en función de la frecuencia y del instrumento utilizado.

Separación bobinas (m)	Frecuencia (Hz)	Profundidad de investigación (HD) m	Profundidad de investigación (VD) m
EM-31 (4)		3	6
EM-34 (10)	6400	7.5	15
EM-34 (20)	1600	15	30
EM-34 (40)	400	30	60

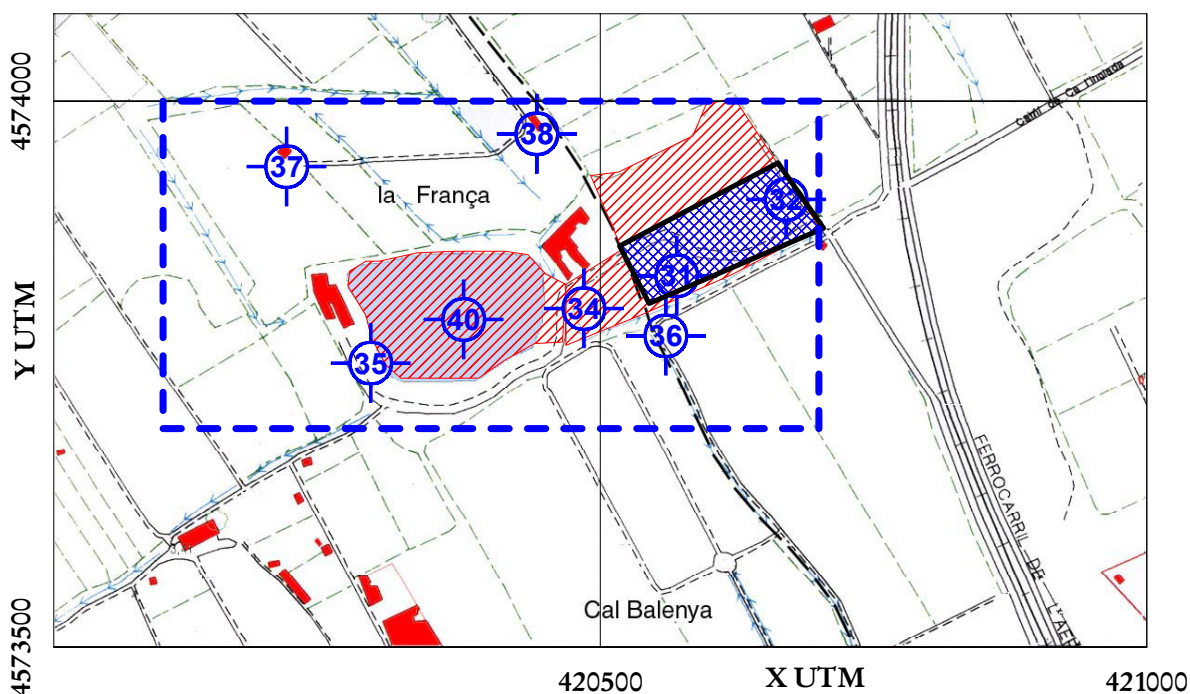


Figura 6.6.- Localización de las zonas de prospección geofísica con EM-31 (cuadrángulo con línea negra continua y relleno en cuadros azules) y EM-34 (cuadrángulo con línea azul discontinua). La laguna y la zona de relleno se muestran con trama diagonal roja.

El estudio de EM-31 en la zona de Cal Dimoni se ha realizado en un área de 7000 m² (ver figuras 6.6 y 6.7.A), situada prácticamente en su totalidad sobre un antiguo vertedero. Además de esta potencial fuente de contaminación, existe actualmente un depósito de almacenamiento de estiércol de dimensiones industriales en el NW de la zona estudiada (marcado en colores rojo- amarillo en la figura 6.7.A).

En esta zona se realizaron medidas cada 5 m, es decir un total de 340 medidas cuyos resultados se observan en la figura 6.7.B en forma de mapa de conductividad total a 3 m de profundidad. En esta figura se observa claramente, un incremento de la conductividad hacia el sector NW del mapa, es decir hacia la zona donde existe la acumulación de estiércol, registrándose valores con máximos de hasta 170 mS/m.

El análisis detallado de estos resultados permite reconocer la influencia de un gradiente en dirección SE–NW. Dicho gradiente puede deberse a la localización de un pozo de riego en el punto de muestreo 33 (38) que puede modificar el flujo local de las aguas subterráneas con dirección predominante SW–NE (El flujo local está marcado con flechas azules y el modificado con una flecha azul–celeste en la figura 6.7.A).

Para corroborar la existencia de este gradiente y discriminar su influencia, se han ajustado los datos de conductividad total con un polinomio de grado 1 y siguiendo el criterio de mínimos cuadrados. El resultado puede observarse en la figura 6.7.C en donde el polinomio ajustado marca esta clara tendencia a aumentar los valores de conductividad hacia el NW.

La diferencia entre la conductividad total y el polinomio ajustado es la conductividad residual, que marca claramente su tendencia en un foco de valores máximos en las proximidades de la zona de acumulación del estiércol (figura 6.7.D).

Además de este estudio local se ha realizado un estudio más amplio abarcando la zona de Cal Dimoni (ver figura 6.6). La metodología ha sido distinta, se han hecho sobre el mismo punto mediciones con el EM-31 y el EM-34 lo que se traduce en diferentes profundidades (3, 6, 7.5, 15, 30 y 60 m), este hecho proporciona una visión en tres dimensiones de la evolución de los lixiviados en función de las conductividades eléctricas (figura 6.8). La distribución espacial de las medidas es más amplia pero la densidad es menor, aproximadamente un punto de medición cada 2500 m².

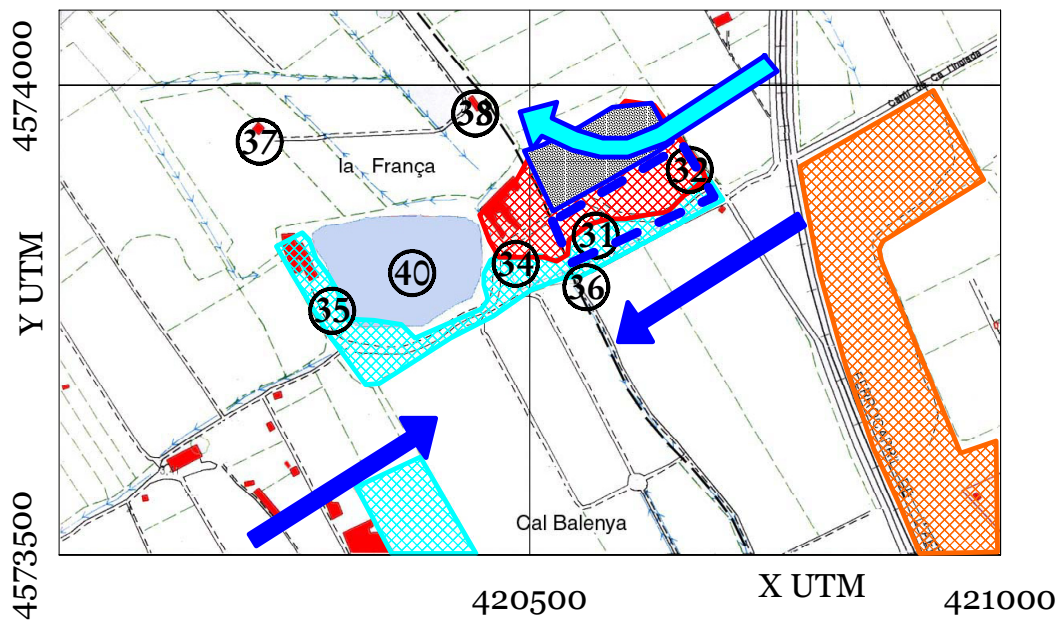


Figura 6.7.A.-Mapa de localización de la zona estudiada con el EM-31.

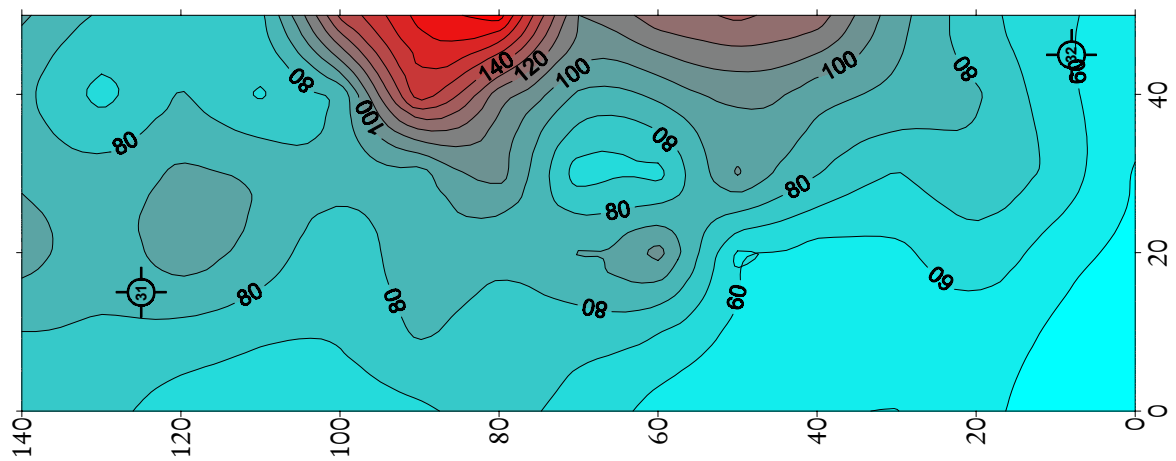


Figura 6.7.B.- Conductividad total

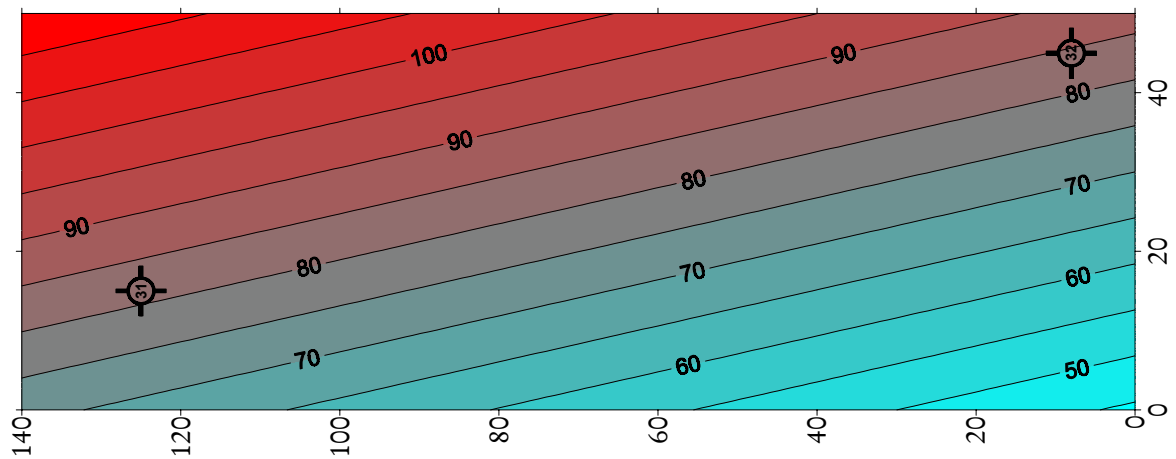


Figura 6.7.C.- Ajuste polinómico

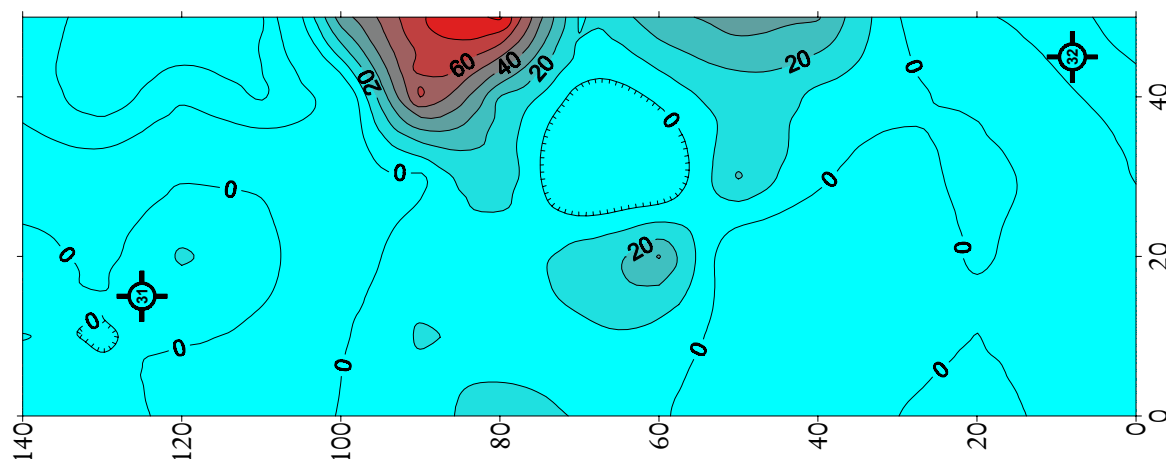


Figura 6.7. D.- Conductividad residual.

Figura 6.7: Resultados de la prospección electromagnética con EM-31 Las flechas azules de la figura A marcan el sentido del flujo en dirección dominante hacia la laguna, la flecha azul celeste marca el flujo modificado por la explotación del pozo al punto 33-38. En amarillo rojo se marca la zona de almacenamiento de estiércol (Modificado de Noguera et al., 2002).

Observando los diferentes mapas de la figura 6.8, se puede apreciar que existe una zona de fuerte conductividad entre los puntos de muestreo 34 y 31, es decir, la zona con un grueso de residuos enterrados más importante. Esta zona de elevada conductividad, se extiende hacia el sector N-NW, de nuevo en condiciones diferentes a las determinadas por el flujo hidráulico regional, que es en dirección NE-SW, por lo que se deduce que la actividad de extracción de aguas del pozo 33 condiciona la circulación de lixiviados hacia esa zona.

También es interesante destacar que la conductividad es muy alta en el mapa de 30 m de profundidad. Se ha de remarcar que en esta zona y a esa profundidad ya se encuentra el acuífero inferior, por debajo de la cuña de limos. Estos altos valores de conductividad siguen una tendencia parecida a la de los otros mapas, lo que puede llevar a pensar que la mencionada cuña de limos no actúa como barrera impermeable, o es inexistente en esta zona; ya que deja pasar a su través parte de los lixiviados.

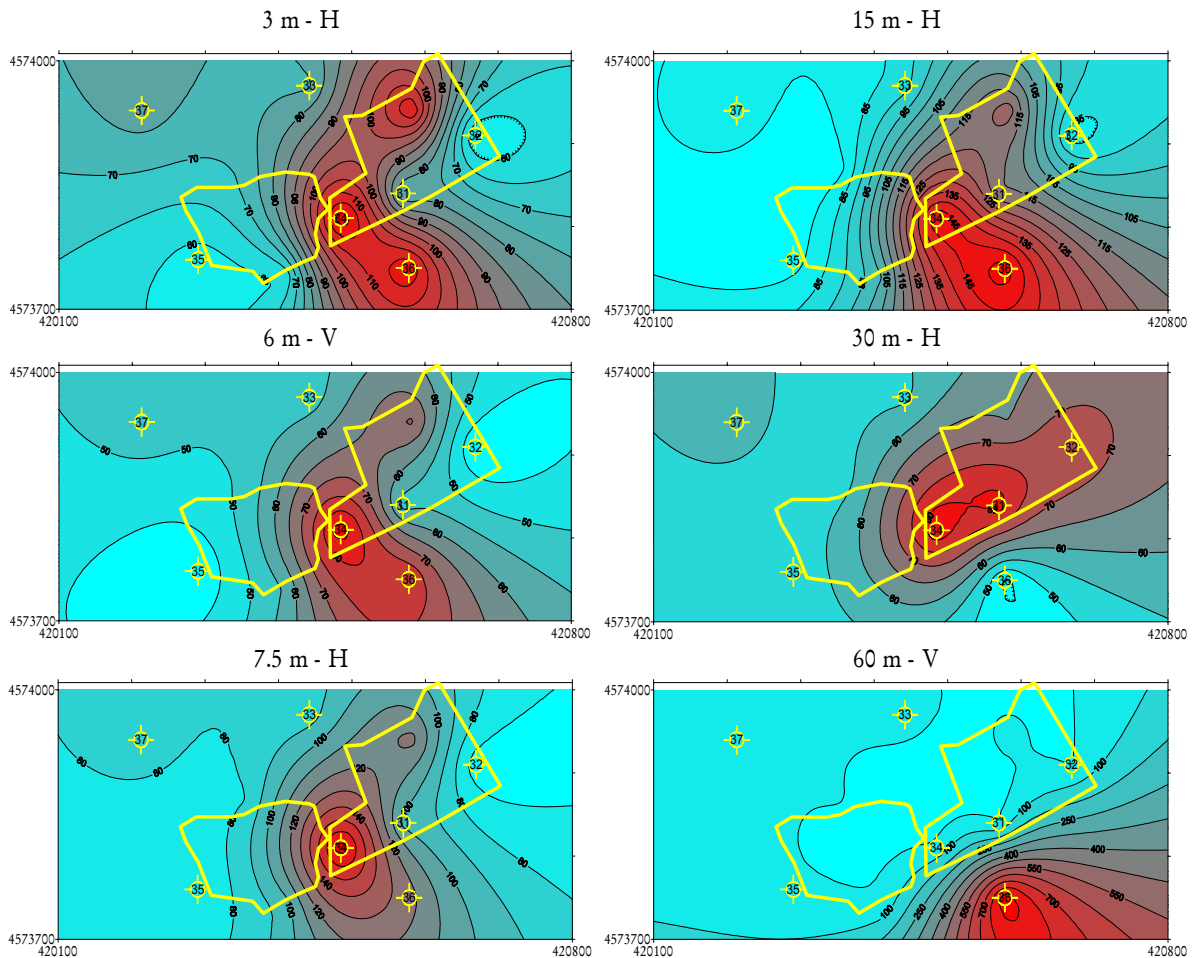


Figura 6.8 Mapa de los resultados de la prospección electromagnética de la zona de Cal Dimoni. EM-31: conductividad a 3 y 6 m de profundidad. EM-34: conductividad a 7,5, 15, 30 y 60 m de profundidad. Las letras H y V explican la disposición de las antenas en horizontal y vertical respectivamente. Los puntos de muestreo de agua se muestran en amarillo al igual que las zonas de extracción-relleno (Modificado de Noguera et al., 2002).

Al analizar el mapa de conductividad eléctrica a 60 m de profundidad, se observa que los valores más elevados se hallan al SE, y que disminuyen en gran medida hacia el N. Esta conductividad corresponde claramente a la del acuífero inferior, y ese aumento, es debido a la salinización del mismo, por la fuerte actividad extractiva de un pozo existente al SE fuera de la zona del mapa.

Con respecto a estos resultados es necesario relacionarlos con los obtenidos por los métodos geoquímicos. En este caso, al haber realizado la campaña de geofísica durante el verano de 1998, se ha comparado con la campaña de verano del mismo año para los siguientes parámetros: Conductividad (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) medida en el campo (figura 6.9), y distribución general de aniones (figura 6.10).

Los valores de conductividad muestran un patrón de distribución bastante parecido, aunque se observa que existe una cierta diferencia debida a la influencia del almacén de estiércol en superficie (marcado con trama azul en la figura 6.9) tal como ya se ha mencionado y que provoca una desviación de las líneas de isoconductividad en dirección hacia él.

Esta influencia disminuye a medida que aumenta la profundidad, ya que es muy importante a 3 m pero prácticamente desaparece cuando se llega a los 30 m de profundidad.

Es interesante hacer notar que la distribución de la conductividad obtenida por métodos electromagnéticos responde al patrón de las muestras de aguas subterráneas analizadas, con un máximo justo por debajo de la zona de extracción–relleno y de la laguna, cosa que se observa claramente en los gráficos de 15 y 30 m.

Con respecto a la distribución de los aniones principales es de destacar la correspondencia con los gráficos de conductividad más superficiales (3; 6 y 7,5 m) que muestran sus máximos justo por debajo de las zonas de extracción–relleno. Esta distribución y su correspondiente desviación es la que ha hecho que se planteara la influencia del almacén de estiércol en las aguas subterráneas y que se justifique el estudio detallado de la figura 6.7.

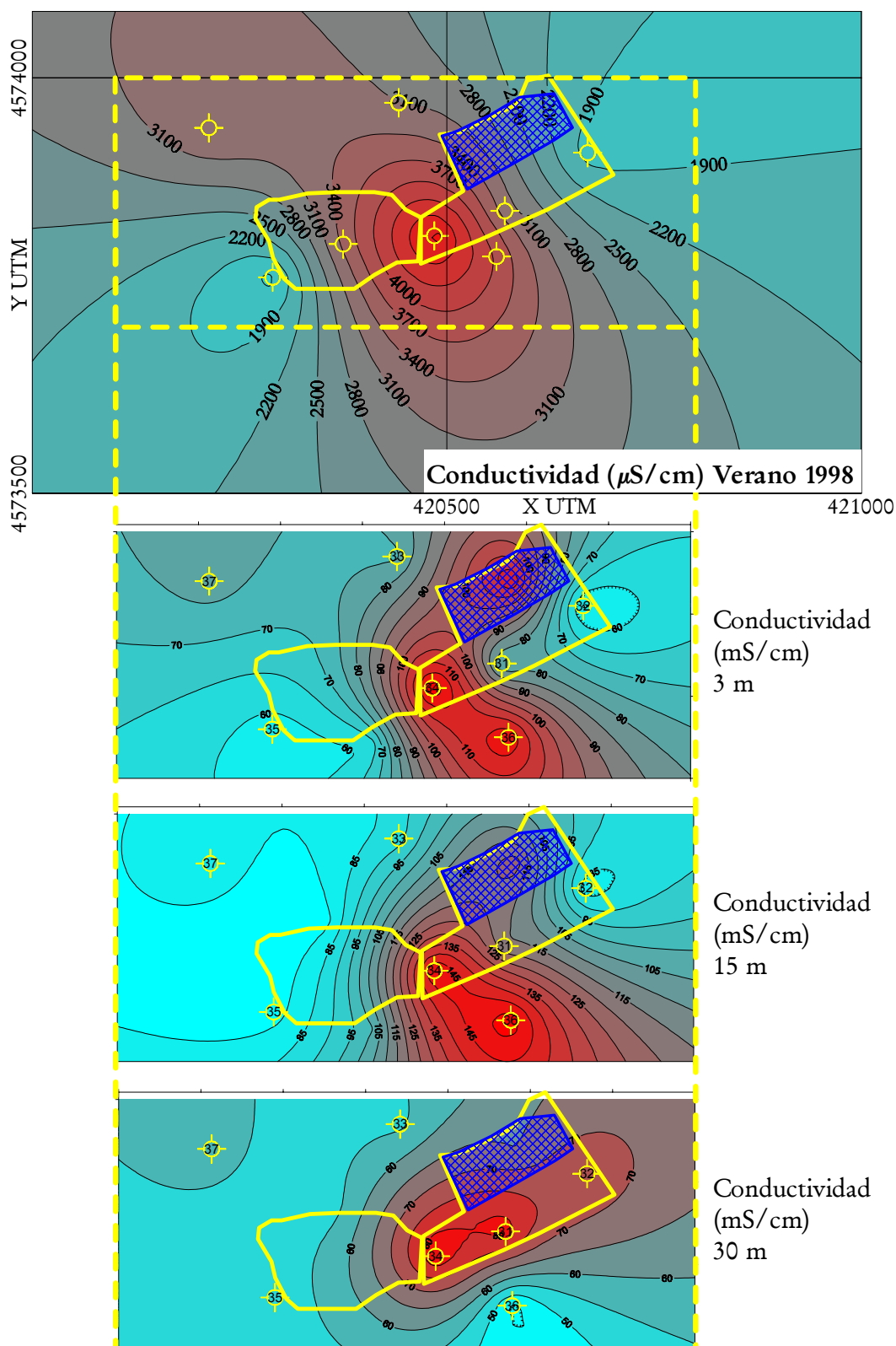


Figura 6.9.- Comparación de los datos geoquímicos con los de la prospección electromagnética. Es de destacar la coincidencia de las zonas de máxima conductividad. Las zonas enmarcadas en amarillo corresponden a las zonas de extracción-relleno y a la laguna. En tramado azul la zona con almacenamiento industrial de estiércol.

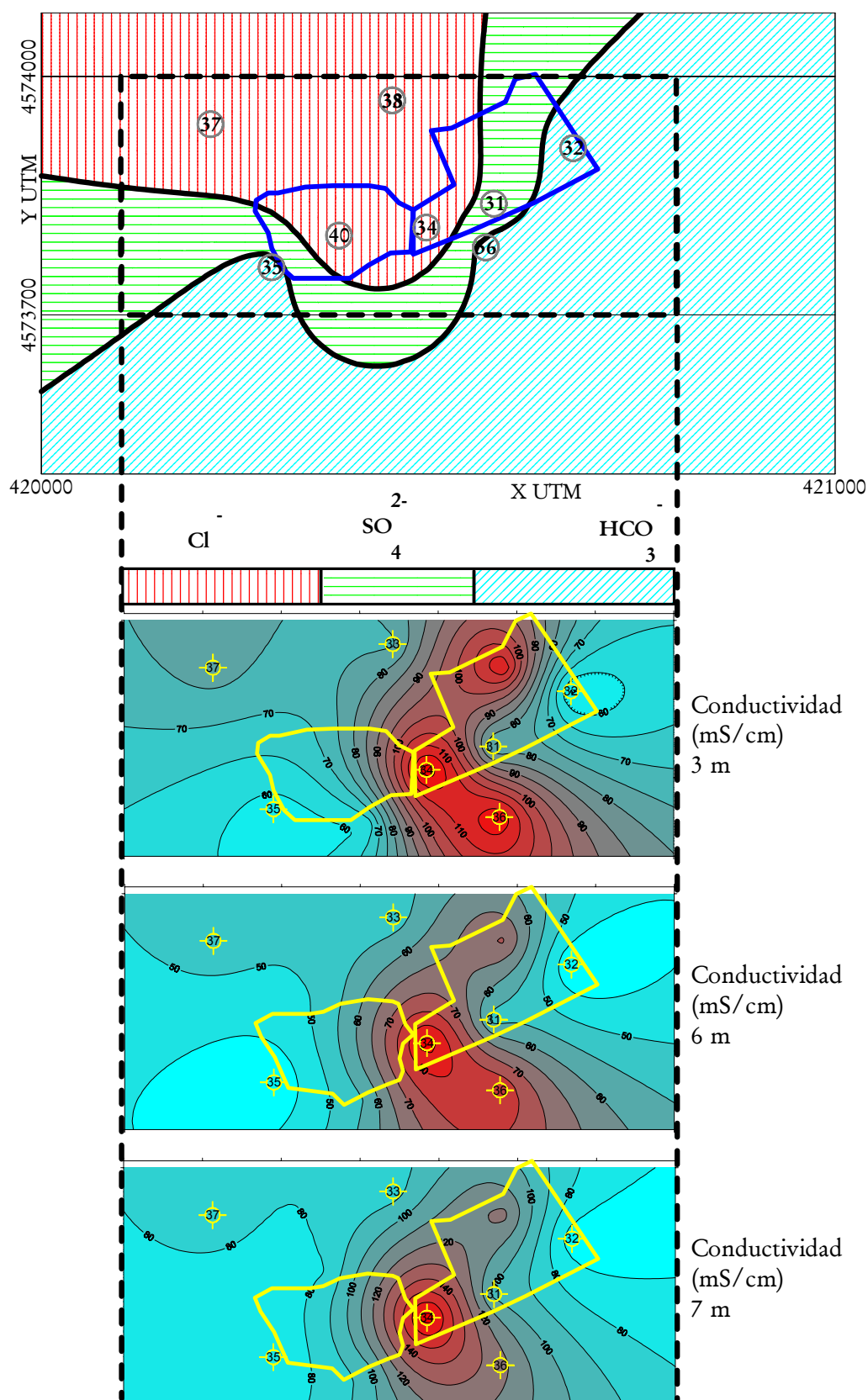


Figura 6.10: Distribución de los principales aniones para las muestras de aguas subterráneas del Verano de 1998 y su comparación con los valores de prospección electromagnética.