

# EFICIENCIA DE LA BARRERA PERMEABLE REACTIVA DE AZNALCOLLAR (SEVILLA; ESPAÑA) COMO REMEDIO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA

José BOLZICCO<sup>1,2</sup>

Jesús CARRERA<sup>1</sup>

Carlos AYORA<sup>2</sup>

## RESUMEN

La rotura de la balsa minera de Aznalcóllar provocó, en el mes de abril de 1998, una riada de aguas ácidas y lodos piríticos que contaminó el aluvial del río Agrio y el río Guadiamar. El río Agrio y su acuífero aluvial fueron los que soportaron las peores consecuencias y aún en la actualidad hay indicios de contaminación por aguas ácidas con metales (Zn, Cu, Al). Las medidas correctoras para el acuífero se centraron en la construcción de una barrera permeable reactiva experimental, con la finalidad de filtrar las aguas del acuífero elevando su pH y reteniendo los metales pesados a través de procesos de coprecipitación y sulfato-reducción. La barrera construida está 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. Los tiempos de residencia son del orden de 2 días. Dentro de la barrera el pH es neutro, debido sobre todo a la disolución de la calcita. Los metales son coprecipitados como oxyhidróxidos, y probablemente también adsorbidos en la superficie de la materia orgánica. Aguas abajo el porcentaje de remoción de metales es irregular, alcanzándose porcentajes de 60-90% para el Zn y el Cu, y tasas de remoción de acidez y de Al entre 50-90%.

**Palabras clave:** barrera permeable reactiva, tratamiento pasivo, drenaje ácido de minas, tratamiento de aguas subterráneas, contaminación por metales.

## ABSTRACT

As a result of the collapse of a mine tailing dam in April 1998 about 40 km of the Agrio and Guadiamar valleys were covered with a layer of pyrite sludge. Although most of the sludge was removed, a small amount remains in the soil of the Agrio valley and the aquifer remains polluted with acid water ( $\text{pH} < 4$ ) and metals (10 mg/L Zn, 5 mg/L Cu and Al). A permeable reactive barrier was built across the aquifer to increase the alkalinity and retain the metals. The barrier is made up of three sections of 30 m long x 1.4 m thick x 5 m deep (average) containing different proportions of limestone gravel, organic compost and zero-valent iron. The residence time of the water in the barrier is about two days. Within the barrier, the pH values increase to near neutral mainly due to calcite dissolution. Metals coprecipitate as oxyhydroxides, and they are also adsorbed on the organic matter surface. Downstream the barrier, the total pollution removal is around 60-90% for Zn and Cu, and from 50 to 90% for Al and acidity.

**Keywords:** permeable reactive barrier, passive treatment, acid mine drainage, groundwater remediation, metal pollution.

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña. Jordi Girona s/n . Módulo D-2. Oficina 005. Barcelona. España. j.bolzocco@upc.es

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. CSIC. Barcelona. España.

## INTRODUCCIÓN

Como consecuencia de las actividades industriales hay una continua generación de residuos siendo de especial importancia los problemas generados por los residuos de naturaleza inorgánica y entre ellos los que contienen metales. Los metales son especies químicas que, por lo general, son fácilmente lixiviados tanto de los residuos como de suelos y sedimentos contaminados por ellos. Estos lixiviados son una posible fuente de contaminación por especies metálicas, especialmente de aguas superficiales y subterráneas. Las alternativas encaminadas al aislamiento y extracción de las aguas contaminadas para su tratamiento fuera del sitio son procesos de un elevado coste económico.

Una alternativa a esta situación, es la utilización de tecnologías de tratamiento "in-situ" que permiten la estabilización del contaminante en el mismo lugar para evitar su migración a los cursos de agua superficiales y a los acuíferos. Este tratamiento requiere materiales que sean: 1) reactivos, es decir, capaces de formar una fase sólida insoluble con la especie metálica de interés disuelta en el agua, 2) permeables, de manera que dejen pasar el agua a su través, actuando como filtros; y 3) pasivos, es decir, que funcionen de manera natural sin necesidad de cuidado o supervisión continuos.

En los últimos años se han desarrollado diseños de ingeniería que posibilitan la instalación de los materiales adecuados para el tratamiento "in situ" del agua contaminada tanto en el medio subterráneo como en la superficie del terreno. En el medio subterráneo, el diseño se basa en la construcción de barreras o filtros permeables basados en la excavación de una zanja y su posterior relleno con los materiales adecuados a cada caso (PULS, 1998). Para el caso específico de aguas subterráneas contaminadas con metales, el diseño de posibles barreras se halla descrito en BLOWES y PTACEK (1996). En esta patente, los procedimientos de descontaminación se basan siempre en la reducción química de las especies contaminantes para formar compuestos insolubles. Los materiales de relleno propuestos son agentes reductores activos, como el hierro metal, el sulfuro de hierro o la materia orgánica vegetal. Al circular a través de estos filtros, las especies contaminantes que presenten estados de valencia altos, como  $\text{U}^{\text{VI}}$  y  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , son reducidas y precipitadas en forma de un sólido insoluble, como  $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$  y  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ . En otros casos, son los

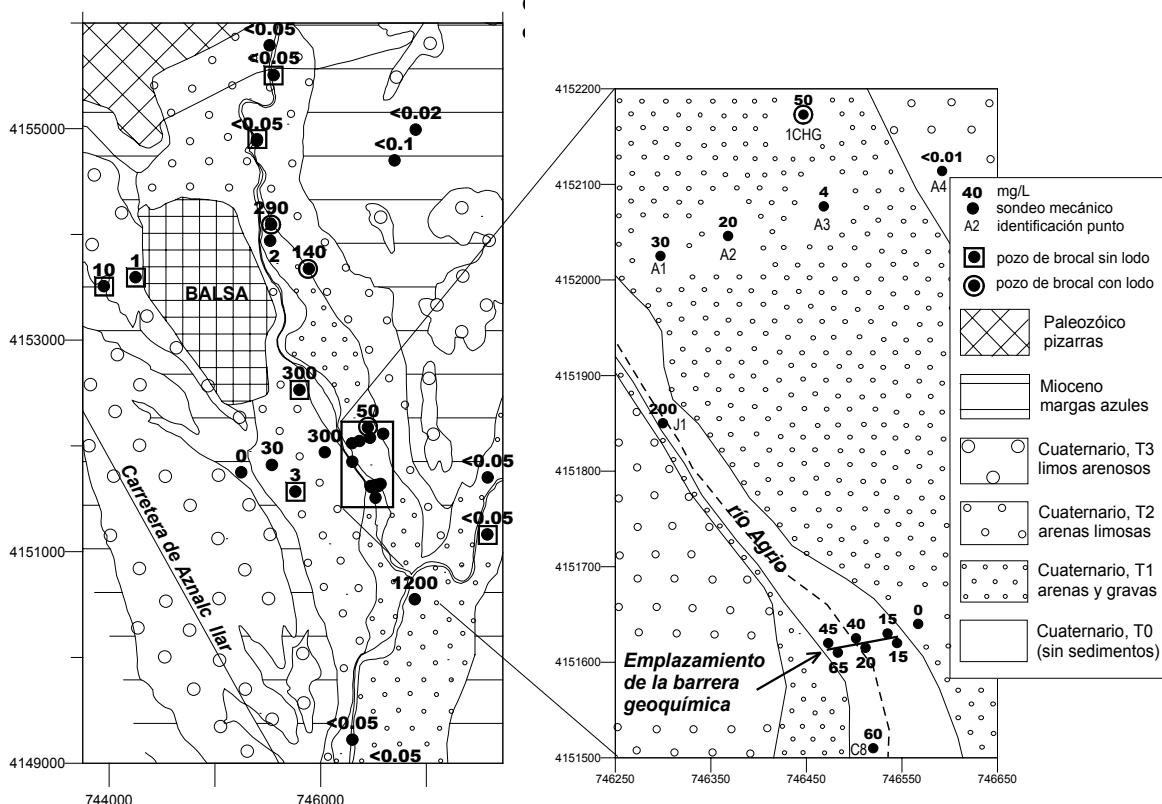
iones  $\text{SO}_4^{2-}$  del agua los que se reducen a  $\text{H}_2\text{S}$ , que forma sulfuros insolubles con muchos metales. Este último caso no requiere que los metales contaminantes tengan diferentes estados de valencia y podrá ser aplicado a cualquier contaminante metálico.

En Nickel Rim (Ontario) se instaló en 1995 la primera barrera basada en la reducción biogénica de sulfato con precipitación sulfuros de hierro (BENNER *et al.*, 1997). En este caso el drenaje contiene 2000 a 4000 mg/l de sulfato, 200-1200 mg/l de Fe y un pH de 6. El material reactivo fue una mezcla de grava silícica (50%), compost de hojas de árbol (40%), compost municipal (18%) y calcita (2%). Las dimensiones son de 3.6 m de profundidad, 15 m de largo y 4 m de ancho. Hasta ahora se ha producido una eliminación parcial de sulfato y de hierro y se ha observado precipitación local de sulfuros de hierro (HERBERT *et al.*, 2000). A los tres años de la instalación, la eliminación del sulfato es un 30% inferior a la inicial, hecho atribuido a la lenta cinética de los procesos biológicos de reducción del sulfato (BENNER *et al.*, 2002). Contemporáneamente a Aznalcóllar se instaló una barrera semejante en Vancouver (British Columbia). El agua a tratar tiene un pH de 6.4 y 3.6 mg/l de Cu (LUDWIG *et al.*, 2002). Las dimensiones son de 6.5 m de profundidad, 10 m de largo y 2.5 m de ancho. El relleno consiste en grava silícica (84%), compost de hojas (15%) y calcita (1%). Despues de 21 meses, el pH del agua tratada es de 6.9 y la eliminación de metal es del orden del 80%. La eliminación de metal se atribuye a la reducción del sulfato y precipitación de sulfuros. Sin embargo, este hecho contrasta con los potenciales redox positivos medidos en el agua influyente y efluente.

## EL PROBLEMA DE AZNALCOLLAR

La rotura de la balsa minera de Aznalcollar, en el mes de abril de 1998, provocó una riada de aguas ácidas y lodos piríticos (5  $\text{Hm}^3$ ) que contaminó el aluvial del río Agrio y el río Guadiamar hasta su desembocadura, 40km aguas abajo en el Océano Atlántico. En la Fig. 1, el área de estudio reducida, se ubica al sur de España (Andalucía). La geología del entorno se caracteriza por la presencia de terrazas aluviales (T1, T2 y T3) que van limitando en cota al actual valle aluvial de los mencionados ríos. En la imagen satélite se ve el sitio de rotura de la balsa y el área afectada por el vertido hasta la confluencia de los ríos Agrio y Guadiamar.

**Figura 1:** Concentraciones características de Zn (mg/L) en el agua subterránea del aluvial del río Agrio y de las formaciones colindantes. Los datos corresponden a la mediana de varias campañas de muestreo entre mayo de 1998 y enero de 2000.



El río Agrio y su acuífero aluvial fueron los que soportaron las peores consecuencias y aún en la actualidad hay indicios de elevada contaminación. Se consideran claramente contaminadas las aguas con pH <4 y con concentraciones de Zn superiores a 10 mg/l, de Al de 10 mg/l y de Cu de 1 mg/l. No se analizaron concentraciones significativas de Fe (menores a 1 mg/L). La contaminación aparece en el aluvial que resultó inundado (terraza T1) al llegar a la altura de la balsa y parece extenderse hacia el S hasta cerca de la confluencia Agrio-Guadiamar, con algunas incertidumbres. Así, en la terraza T2, inmediatamente aguas abajo de la balsa, algunos sondeos y pozos, que no resultaron inundados, indican 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 pueden señalar el flujo procedente de fugas subterráneas de la balsa de lodos.

## OBJETIVOS

Una de las medidas correctoras al problema de la contaminación acuífera fue la construcción de una barrera permeable reactiva (BPR) experimental, con la finalidad de filtrar las

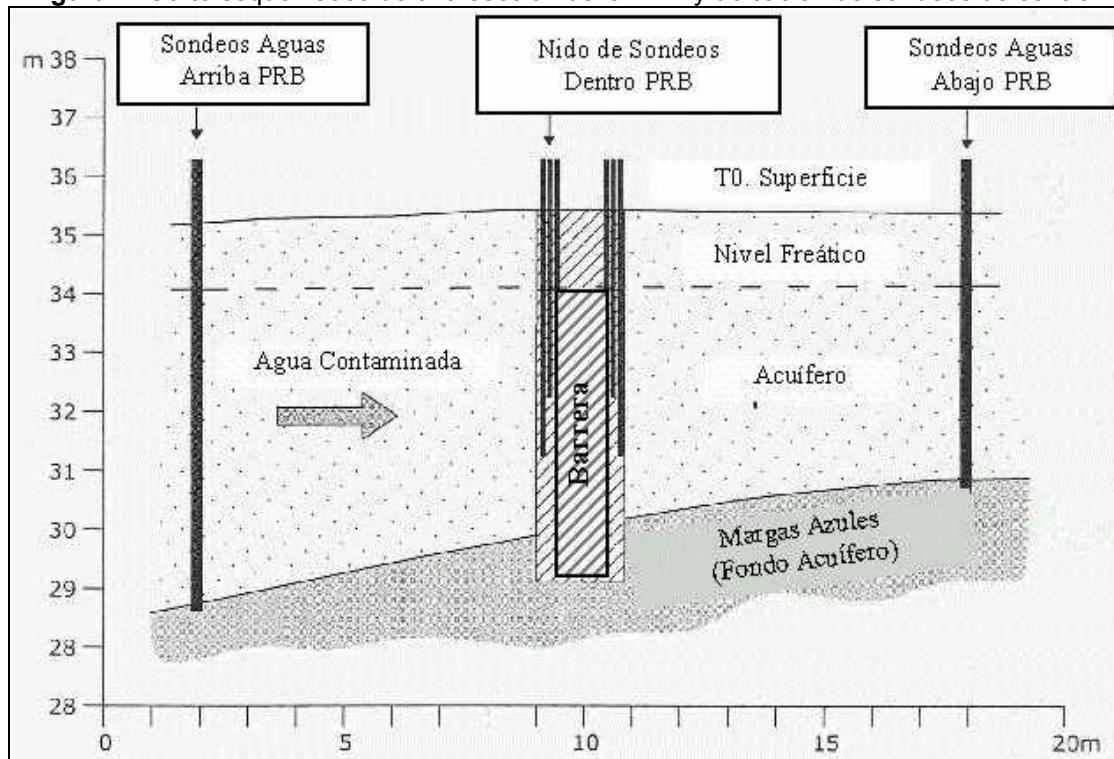
aguas del acuífero para elevar su pH y retener los metales pesados a través de procesos de coprecipitación y sulfatoreducción.

Los trabajos previos a la construcción incluyeron una caracterización detallada de la zona, para lo que se han realizado SEV, imaging profiles, sondeos mecánicos a diferentes profundidades, catas, ensayos hidráulicos y ensayos de trazadores, además de un exhaustivo muestreo de aguas. La BPR se terminó de construir en octubre del 2000, 1Km aguas arriba de la confluencia de los ríos Agrio y Guadiamar (Fig. 1). Se compone de tres módulos, cada uno de 30 m de longitud, 1.40 m de ancho y profundidad variable entre 3-7 m. Cada módulo está lleno con diferentes materiales reactivos, básicamente calcita, compost de tipo vegetal u orgánico y limaduras de hierro, mezclados en diferentes proporciones de acuerdo a las experiencias de laboratorio y antecedentes. Este relleno fue cubierto en todos los casos de una capa de arcilla poco permeable para aislar la barrera de la atmósfera y del río Agrio. Cada módulo de la barrera fue equipado con una serie de piezómetros que permiten seguir la evolución de la calidad del agua y del material reactivo a diferentes profundidades y en

secciones de ingreso y salida del flujo de agua subterránea. Seis sondeos externos a la barrera controlan el flujo del agua antes de su ingreso y a la salida de la misma. El control de todos estos sondeos ha permitido definir la eficiencia de

funcionamiento de la BPR experimental. En la Fig. 2 se aprecia un corte esquemático de una sección de la BPR y ubicación de los sondeos correspondientes a una de las tres secciones en que se dividió la barrera.

**Figura 2:** Corte esquemático de una sección de la BPR y ubicación de sondeos de control.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La eficiencia hidráulica se midió en base a los caudales de circulación a través de la BPR. Se contó con datos de permeabilidad del

acuífero y de los materiales de la barrera, obtenidos de numerosos ensayos de bombeo y de pulso dentro de la barrera. Los resultados se hallan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Conductividad hidráulica (m/día) del acuífero aluvial y de la BPR de Aznalcollar.

	Margen derecha	Central	Margen izquierda
Acuífero Aluvial	440	640	630
BPR	<0.1	1.0	0.6

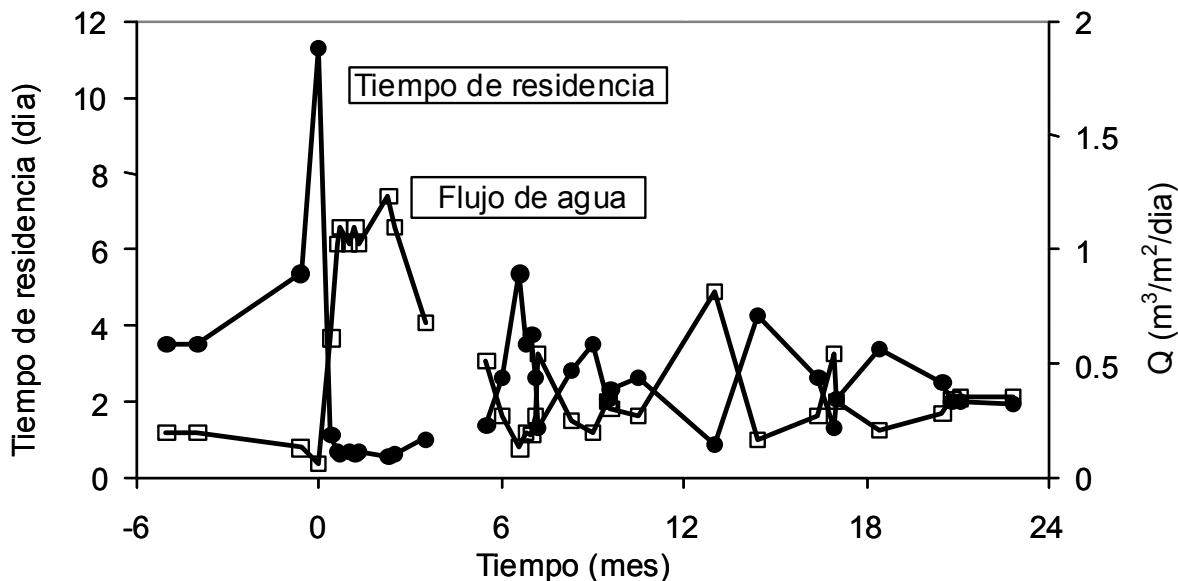
La barrera de la margen derecha actúa como una pantalla de baja permeabilidad y su eficacia descontaminante es prácticamente nula. Esto se ha atribuido a un porcentaje de un 25% en volumen de fangos de depuradora de grano muy fino como parte del relleno. La barrera central y la de margen izquierda presentan conductividades hidráulicas altas (semejantes a arena), aunque inferiores a las del acuífero, mayoritariamente constituido por gravas. Por lo tanto se estima que el flujo tiene lugar mayoritariamente a través de las barreras central e izquierda, y que el gradiente piezométrico dentro de la barrera es un orden de magnitud mayor que en el acuífero.

La permeabilidad media se obtuvo con la siguiente expresión, donde  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_b$  son las distancias entre los sondeos (aguas arriba, aguas abajo y dentro de la barrera) y  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_b$  las respectivas permeabilidades.

$$\frac{x}{k_T} = \frac{x_1}{k_1} + \frac{x_b}{k_b} + \frac{x_2}{k_2}$$

El gradiente hidráulico se obtuvo a partir de la medida de los niveles freáticos. Los bajos gradientes observados en el acuífero (1-3 %) obligó a efectuar una nivelación de precisión de los sondeos, lo que aseguró una estimación muy aproximada de las pendientes, caudales y tiempos de residencia.



**Figura 3:** Evolución del caudal y del tiempo de residencia a través la barrera de Aznalcóllar.

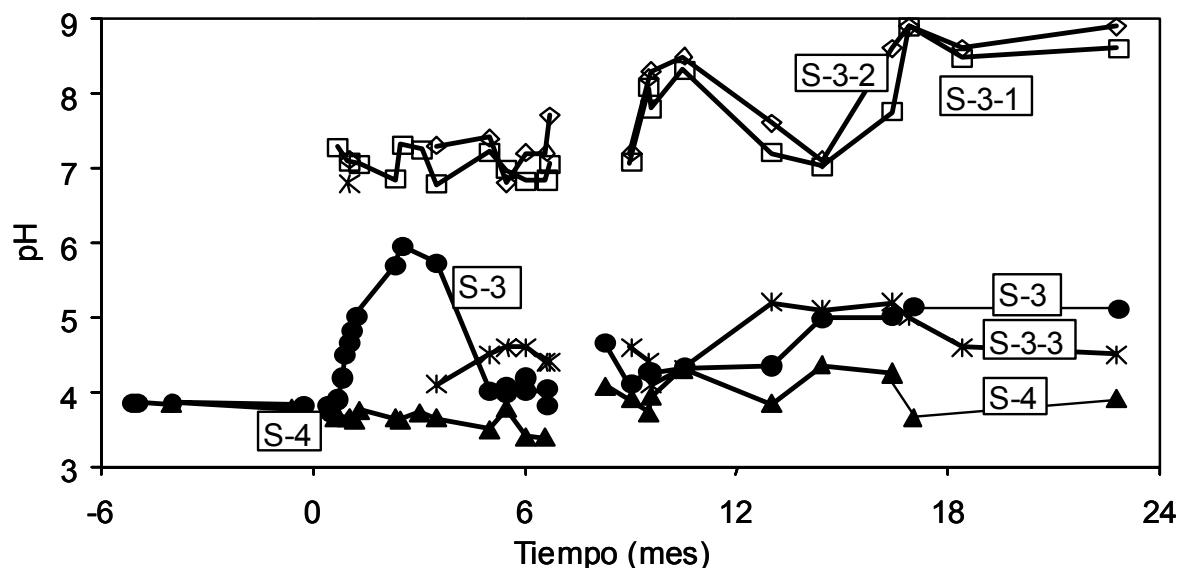
La permeabilidad media del conjunto acuífero-barrera es de 16 m/día, lo que permite el pasaje de un caudal de  $0.056 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$  a través de ella, obteniéndose tiempos de residencia de entre 1 y 4 días. Tiempos que resultan, de acuerdo a ensayos de laboratorio, suficientes para retener un porcentaje importante de los metales pesados dentro de ella. En la Fig.3 se aprecia la evolución de caudales y  $\text{Tr}$  desde el inicio de la construcción de la BPR. Al cabo de cuatro meses de funcionamiento hubo varias riadas grandes (periodo de retorno de 50 años), que modificaron el funcionamiento del acuífero.

A continuación exponemos los resultados del funcionamiento para la barrera central. La de margen izquierda muestra un comportamiento muy semejante y, como ya se ha indicado anteriormente, la de margen derecha es prácticamente inoperante debido a su baja permeabilidad.

La evolución del pH resume la del conjunto del comportamiento químico de la barrera. La barrera tuvo un alto rendimiento durante los primeros tres meses (Fig. 4). Agua abajo de la barrera (sondeo S3) el pH ascendió hasta

valores próximos al neutro. Coinciendo con la riada el pH descendió a valores de 4.0, probablemente debido al lixiviado de sulfatos de la superficie del acuífero. Posteriormente el pH ha ido aumentando gradualmente hasta valores todavía inferiores al neutro. Dentro de la barrera el pH muestra un comportamiento heterogéneo. Los sondeos inferior y medio muestran valores de pH altos (y concentraciones bajas en metales) durante todo el periodo de registro. Sin embargo, el sondeo superior muestra pH bajos, intermedios entre los valores aguas arriba y aguas abajo. Este hecho puede interpretarse como que el sondeo superior quedó finalmente emplazado en los materiales de recubrimiento de la barrera (arcillas) debido a una pequeña consolidación de los materiales de la barrera, o bien a la formación de vías preferentes de flujo, donde el tiempo de residencia es muy inferior al resto de la barrera y las reacciones de neutralización no se producen. Estos canales preferentes podrían explicar el que los valores de pH aguas abajo sean inferiores a los medidos en varios puntos de la barrera, ya que representarían una mezcla de varias líneas de flujo.

**Figura 4:** Evolución del pH en el tramo central de la barrera de Aznalcóllar: aguas arriba (S-4: triángulos llenos), aguas abajo (S-3: círculos llenos) y dentro de la barrera (símbolos vacíos): parte superior (S-3-3), media (S-3-2) e inferior(S-3-1).



La evolución de los metales (Al, Zn, Cu) es muy semejante al pH: a mayores valores de pH menores concentraciones de metales (no representado). Inicialmente las concentraciones de metales aguas abajo de la barrera (sondeo S3) descendieron. Sucesivamente ascendieron durante el periodo de riadas, para después descender gradualmente hasta las últimas medidas. Dentro de la barrera, los sondeos inferiores y medios (S-3-1 y S-3-2) muestran concentraciones muy bajas en metales en el agua de los poros, mientras que el superior muestra valores semejantes a los de aguas arriba. Finalmente, las concentraciones en metales aguas abajo representan una mezcla.

La concentración de sulfato de las aguas no muestra variaciones importantes aguas arriba y abajo de la barrera, indicando que los procesos de sulfato reducción bacteriana no son importantes. Esto viene confirmado por la escasa población de bacterias sulfatoreductoras observada a lo largo de sucesivos muestreos ( $<10^6$  cel/g).

La eficiencia geoquímica de la BPR fue medida a partir de la capacidad de remoción de metales RM (g/día/m<sup>3</sup> barrera)

$$RM = (M_{up} - M_{down}) * q * 1000/x$$

donde  $M_{up}$  y  $M_{down}$  es la suma de las concentraciones de metales o sulfatos (g/l),  $q$  es el caudal a través de la barrera y  $x$  el espesor de la barrera (m). La capacidad de remoción de acidez RA se calcula de manera similar,  $M$  se reemplaza por la medida de la acidez A (mol/l) y se calcula como:

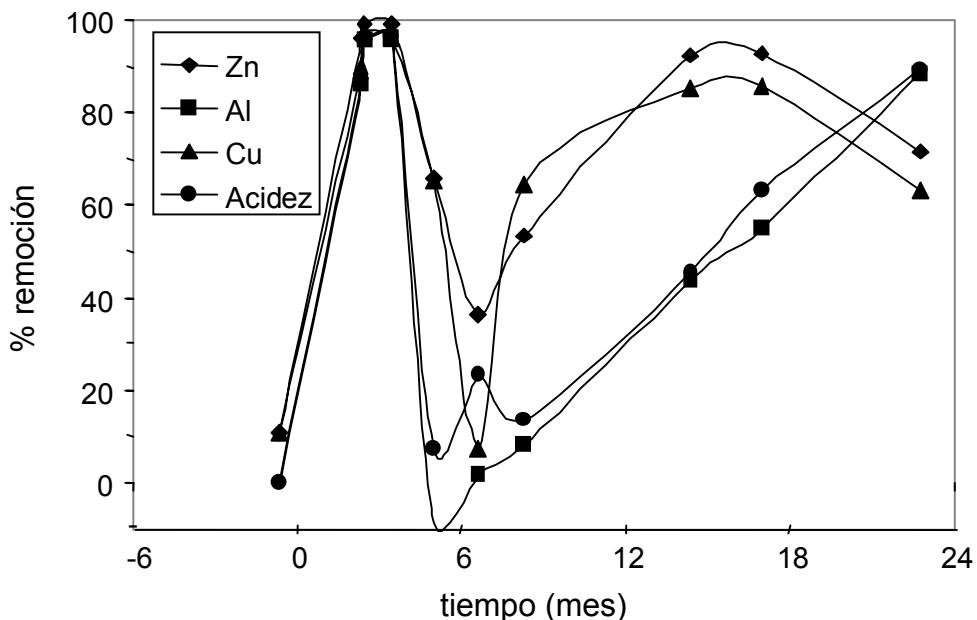
$$RA = 3*Fe \text{ (mol/L)} + 3*Al \text{ (mol/L)} + 10^{-pH}$$

El porcentaje de metales removidos se calcula como

$$\% \text{ remoción} = (M_{up} - M_{down}) / M_{up} * 100$$

El porcentaje de metales removidos que oscila entre un 80 y 90% para los metales y de un 50 a un 90% para el Al y la acidez (Fig. 5).

**Figura 5:** Porcentaje de remoción de acidez y metales en el módulo central de la barrera de Aznalcóllar.



La disminución de eficiencia de la BPR, al cabo de 3 meses de construida, se debió a la modificación del flujo natural del acuífero por acción de las inundaciones del río Agrio, que luego de un período de intensas lluvias, y ante la apertura de un embalse situado aguas arriba, vio desbordado su canal natural. Esto provocó una sobreelevación del nivel acuífero, un lavado de los suelos y un aporte de aguas ácidas desde zonas marginales (terrazas T1 y T2) no controladas por la BPR. Situación que luego lentamente y de forma natural se ha ido corrigiendo.

Se han realizado sondeos en el material de relleno de la barrera después de dos años de funcionamiento. Se ha observado evidencias de corrosión en los granos de calcita y se han detectado precipitados de hidróxidos de hierro y de aluminio amorfos. Estas fases contienen también concentraciones menores de Zn y Cu. Paralelamente, se han llevado a cabo experimentos en columna en el laboratorio con el mismo material de relleno y un agua sintética semejante a la del acuífero. Al cabo de un año las columnas se han desmontado y los sólidos precipitados son semejantes a los encontrados en los sondeos. Solo ocasionalmente se han encontrado framboídes de pirita en la zona próxima a la salida de las columnas. Además, experimentos batch adicionales confirman la capacidad de adsorción de metales en la superficie de la materia orgánica a medida que el pH se acerca a neutro.

## CONCLUSIONES

La barrera, que es de tipo experimental, se considera que funciona satisfactoriamente, reduciendo los porcentajes de metales y de acidez de las aguas. La remoción de metales y acidez fue prácticamente completa después de la construcción, descendió bruscamente durante el período de riadas y finalmente se recuperó lentamente. La dinámica hídrica del acuífero y la eficacia de la barrera como método de remedio se ve seriamente afectada por las interacciones con el río. Pequeños cambios de gradiente modifican el flujo y el aporte de aguas no tratadas desde zonas contiguas (terrazas T2 y T1) modifican la calidad del agua del acuífero aguas abajo de la barrera.

Una proporción de material fino en el relleno, como lodos de depuradora urbana, puede causar la pérdida de permeabilidad de la barrera, como ha sucedido en el módulo derecho. Permeabilidades del relleno algo menores a las del acuífero pueden solventarse mediante incrementos del gradiente piezométrico. Esta situación favorece la formación de canales en el interior de la barrera.

La escasa presencia de bacterias y la insignificante disminución del sulfato del agua indican que la reducción de sulfato y la precipitación de sulfuros no tiene lugar. El análisis del material de los sondeos en la barrera y los ensayos de laboratorio indican que la remoción de metales tiene lugar debido a la coprecipitación con hidróxidos de hierro y aluminio amorfos y mediante adsorción en la superficie de la materia orgánica. El aumento de

pH producido por la disolución de calcita es un factor clave para que tengan lugar los procesos

#### REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCOLEA A., AYORA C., BERNET O., BOLZICCO J., CARRERA J. L., COSCERA G., DE PABLO J., DOMENECH C., GALACHE J., GIBERT O., KNUDBY C., MANTECÓN R., MANZANO M., SAALTINK M. y SILGADO A. **Barrera geoquímica**. Boletín Geológico y Minero (ITGE, Ministerio de Ciencia y Tecnología). Volumen Especial: Las Aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar, pp. 229-255, 2001.
- BENNER S.G., BLOWES D.W. y PTACEK C.J. "A full scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage". *Ground water monitoring and remediation*, 17, 99-107, 1997.
- BENNER S.G., BLOWES D.W. y PTACEK C.J. "Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier". *Applied Geochemistry*, 17, 301-320, 2002.
- BLOWES D.W. y PTACEK C.J. "System for treating contaminated groundwater", patente US 5.514.279, 1996.
- BLOWES, D. W. y PTACEK, C. J. **Geochemical Remediation of Groundwater by Permeable Reactive Walls: Removal of Chromate by Reaction with Iron-bearing Solids**. In Proceedings of the Subsurface Restoration Conference, U.S. Environmental Protection Agency, Kerr Laboratory, June 21-24 Dallas, TX, pp. 214-216, 1992.
- HERBERT R.B., BENNER S.G. y BLOWES D.W. **Solid phase iron-sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage**. *Applied Geochemistry*, 15: 1331-1343, 2000.
- PULS R.W. "Permeable reactive barriers. Technologies for contamination remediation", USEPA/600/R-98/125, 1998.