

# Modificaciones del sistema calcocarbónico durante el proceso de mezcla lixiviado-agua en el acuífero carbonático de Marbella (Sur de España)

I. Vadillo, F. Carrasco y B. Andreo

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. 29071 Málaga, España.  
E-mail: Vadillo@uma.es

## RESUMEN

Se ha utilizado el código hidrogeoquímico EQ3/6 para el cálculo de la composición teórica de la mezcla entre el lixiviado del vertedero de residuos sólidos urbanos de La Mina (Sur de España) y las aguas del acuífero carbonático del sistema de Marbella. El proceso de mezcla ha sido modelizado en un sistema cerrado, porque son las condiciones hidroquímicas observadas en los piezómetros contaminados a lo largo del flujo subterráneo, por lo tanto este marco teórico refleja el comportamiento del proceso de contaminación. Se han representado los valores de moles de calcita, pH, carbono inorgánico total (TIC),  $Ca^{2+}$ ,  $P_{CO_2}$  y Cl<sup>-</sup> hasta el 40% de porcentaje de lixiviado en la mezcla y se observa que por encima de este valor no se producen cambios importantes en las reacciones observadas. Los principales cambios en el sistema calcocarbónico se producen cuando la aportación del lixiviado al agua es inferior al 10%. Los cambios consisten en un incremento de pH (hasta 9'0), disminución de la concentración de  $Ca^{2+}$  (< 0'7 mg/L) y valores de  $P_{CO_2}$  superiores a los atmosféricos, por lo que en este contexto hidroquímico debe estar precipitando calcita. Todas las evoluciones se ajustan a una curva sigmoïdal, lo que explica los cambios rápidos con bajos porcentajes de lixiviado en el agua y da idea del bajo grado de inercia hidroquímica del sistema calcocarbónico ante estos procesos contaminantes. Existe una gran semejanza entre los datos teóricos obtenidos mediante el modelo y los reales.

Palabras clave: acuífero carbonático, contaminación, modelización hidrogeoquímica, sistema calcocarbónico, vertedero de residuos sólidos urbanos

## ***Modifications of the calcocarbonic system during the mixing process between leachate and groundwater in the carbonated aquifer of Marbella (South of Spain)***

### ABSTRACT

*The hydrochemical code EQ3/6 has been used for the calculation of the theoretical composition of the mixture between the leachate of La Mina urban solid waste landfill (South of Spain) and carbonate groundwaters from the Marbella system. The mixture process has been modelled in the frame of a closed system, because is the hydrochemical situation observed in the contaminated points along the groundwater flow-path, so this theoretical treatment reflects the natural behaviour of the leachate contamination process. The contents for calcite, pH, total inorganic carbon (TIC),  $Ca^{2+}$ ,  $P_{CO_2}$  and Cl<sup>-</sup> have been extracted up to a 40% theoretical mixture, and above this value no major changes in the reactions are observed. Main changes in the calcocarbonic system occur when the mixture between natural groundwater and the leachate is below 10% and produce an increase on pH (up to 9'0), decrease of  $Ca^{2+}$  concentration (< 0'7 mg/L) and  $P_{CO_2}$  values above the atmospheric one, with such a hydrochemical framework it is expected a calcite precipitation. All the evolutions fit with a sigmoidal curve favouring high changes in the hydrochemistry with low mixture percentage, what gives an idea of a low buffering effect of the system. The comparison between the theoretical values produced in the model and the real ones gives a high grade of coincidence.*

*Key words: calcocarbonic system, carbonate aquifer, contamination, hydrochemical modelling, urban solid waste landfill*

## Introducción

El vertedero de La Mina se localiza a 60 km al Oeste de la ciudad de Málaga y está emplazado a unos 2 Km al Norte de la localidad de Marbella (Figura 1). Se situó en una depresión topográfica localizada en las estribaciones meridionales de Sierra Blanca para acu-

mular los residuos sólidos del municipio de Marbella. Las actividades de vertido se iniciaron durante el año 1975 y finalizaron durante el mes de Diciembre de 1999, momento en el que la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía procedió a las labores de clausura.

Dicho vertedero ha sido objeto de investigación

debido al deterioro que provoca la infiltración del lixiviado en la calidad natural del agua del acuífero carbonatado (Carrasco y Andreo, 1994; Vadillo, 2003) y, en particular, en los parámetros del sistema calcocarbónico (Vadillo *et al.*, 2000).

Los residuos son, en su mayoría, de origen urbano (materia orgánica, papel, vidrios, plásticos, maderas, restos de podas y de construcción) pero el carácter incontrolado del vertedero permitió la acumulación de residuos de origen industrial (baterías de coche, bobinas, latas de combustible y grasas) y hospitalarios. El volumen de basura almacenado (650.000 m<sup>3</sup>) se ha calculado mediante planimetría de fotos aéreas (54.000 m<sup>2</sup>) y el espesor medio de residuo atravesado en las perforaciones realizadas para la etapa de clausura (12 metros). El vertedero no está dotado de sistemas de impermeabilización en su base por lo que la basura está en contacto directo con la roca subyacente. En esta situación, parte del lixiviado generado se infiltra en el acuífero carbonático (Vadillo *et al.*, 1999b,

2002) y una fracción restante es drenada por el punto situado a menor cota del vertedero, donde se procedía a su muestreo.

En el presente trabajo se exponen los cambios sobre el sistema calcocarbónico, observados en campo y en el proceso de mezcla teórico entre el agua del acuífero carbonático de Marbella y el lixiviado generado en el vertedero de residuos sólidos urbanos de La Mina. Se pretende explicar, mediante el proceso de mezcla, las alteraciones del sistema calcocarbónico y las composiciones resultantes de las aguas contaminadas en dicho sistema.

### Marco geológico e hidrogeológico

El área investigada se enclava en el conjunto geográfico denominado Sierras Blanca y Mijas, al Sur de la provincia de Málaga (Figura 1). Los materiales que forman estas sierras pertenecen al Complejo

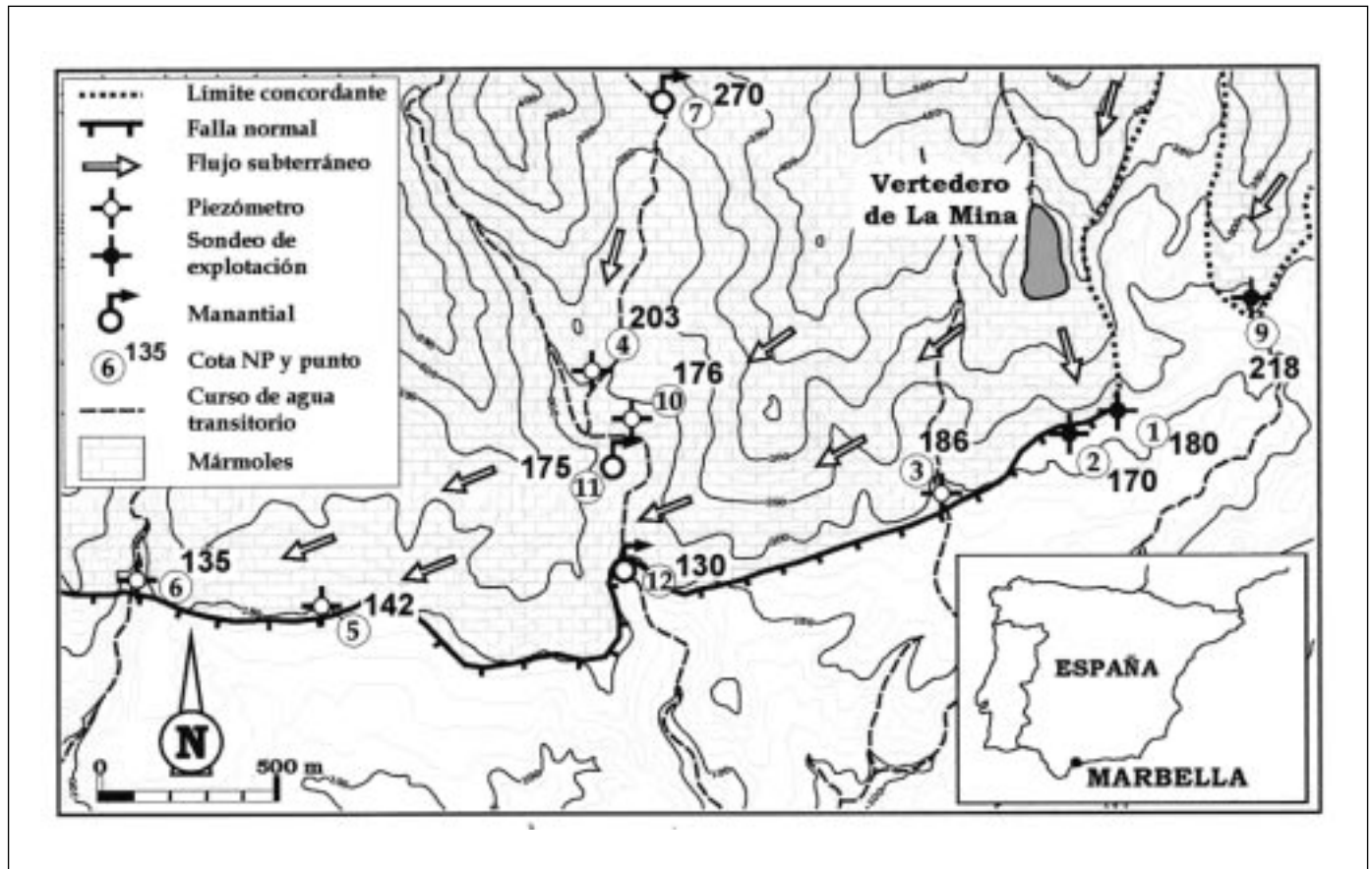


Fig. 1. Mapa del área de estudio con la localización de los puntos de agua muestreados a lo largo de la investigación. Las cotas piezométricas están expresadas en metros sobre el nivel del mar. La ciudad de Marbella se encuentra a 2 km al Sur de los límites de la figura  
 Fig. 1. Map of the study area with the location of the sampling points during the research. Piezometric elevations are expressed in meters above sea level. The town of Marbella is located 2 km to the South

Alpujárride de la Cordillera Bética, cuya secuencia litológica, en la zona de estudio, está constituida por una formación metapelítica en la base y una formación de mármoles a techo, de edad triásica. En la formación carbonática se diferencia un tramo inferior de composición dolomítica y un tramo superior de mármoles calcíticos.

La fracturación y karstificación de estos mármoles que conforman las Sierras Blanca y Mijas permiten la circulación y acumulación de agua subterránea, razón por la cual constituyen la Unidad Hidrogeológica Blanca-Mijas (IGME, 1983; Andreo, 1997).

Los condicionamientos litológicos y tectónicos en ambas sierras han permitido diferenciar distintos sistemas acuíferos, con diferentes comportamientos hidrogeológicos (Andreo *et al.*, 2000). Así, el borde meridional de Sierra Blanca conforma el Sistema de Marbella con una superficie de 25 km<sup>2</sup>. Sus límites son, al Sur y Oeste, una falla normal que pone en contacto los mármoles triásicos con materiales de baja permeabilidad y, al Norte y Este, núcleos anticlinales de metapelitas, que actúan como barrera hidrogeológica. El flujo subterráneo, en el sector oriental del acuífero, es de dirección NE-SO (Figura 1).

## Metodología

El inventario de puntos de agua, realizado en las inmediaciones del vertedero, ha permitido catalogar un total de 14 puntos de agua (4 manantiales, 5 sondeos de explotación y 5 piezómetros). Las muestras en los piezómetros se tomaban cada 10 metros de profundidad, desde la superficie hasta la base del piezómetro, con un muestreador manual.

Los componentes más inestables (temperatura, pH y oxígeno disuelto) y la conductividad eléctrica se midieron durante la recogida de las muestras. El transporte al laboratorio se efectuó en las horas siguientes al muestreo.

Todos los parámetros químicos se determinaron según normativas internacionales (APHA, 1989) en los laboratorios de Química Analítica y del Grupo de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. El contenido en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se valoró mediante titración potenciométrica. Para el análisis de Cl<sup>-</sup> se seleccionó el método del Nitrato de plata, utilizando como indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> al 10%. Las medidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se realizaron mediante turbidimetría con un espectrofotómetro. Los análisis de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se llevaron a cabo con electrodos de ión selectivo.

Para prevenir la retirada de metales de la solución se acidificaba un alícuota de cada muestra con ácido nítrico ultrapuro. A las muestras acidificadas se les

analizó Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Si<sup>4+</sup> en un espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), y se realizaron tres réplicas por muestra para calcular la media y la desviación estándar de cada metal.

El cálculo de P<sub>CO2</sub> y el índice de saturación de calcita se efectuó mediante el código hidrogeoquímico EQ3 (Wolery, 1992).

## Caracterización del agua no contaminada en el acuífero carbonático

La mineralización de las aguas no contaminadas, representada por la conductividad eléctrica, es inferior a 630 µS/cm. Los valores de O<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, P<sub>CO2</sub> y pH, las bajas concentraciones de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> y la ausencia de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Tabla 1) caracterizan la hidroquímica de las aguas naturales en el área de estudio (puntos 3, 7, 11 y 12) y permiten descartar la afección en estos puntos por el lixiviado del vertedero de La Mina.

El piezómetro 3 es el único punto no contaminado que permite el estudio de las variaciones hidroquímicas en la vertical, por lo que se ha escogido como uno de los componentes del proceso de mezcla teórico en la modelización. La campaña correspondiente al mes de Noviembre de 1997 (Figura 2) muestra una gran similitud hidroquímica en la columna de agua a partir de 20 metros de profundidad. En este punto destaca la analogía entre los registros de conductividad eléctrica (CE), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y P<sub>CO2</sub> lo que indica que la mineralización de las aguas está controlada por el sistema calcocarbónico.

Como se observa en los registros, la muestra situada a los 10 metros de profundidad presenta bajos valores en parámetros comúnmente asociados a la contaminación por vertederos de residuos sólidos urbanos, como CE y contenido en Cl<sup>-</sup>, por lo que se descarta la mezcla con el lixiviado. La explicación hidroquímica se encuentra en la entubación del piezómetro, ya que la tubería auxiliar, situada hasta los primeros 10 metros de la perforación, permanece siempre sumergida en los metros finales. Esta situación, unida a unos valores de materia orgánica (TOC) más elevados en la parte alta de la columna de agua (Vadillo, 2003), favorece la corrosión de la tubería y procesos de disminución de la mineralización (Ignatiadis y Amalhay, 2001).

## Caracterización del lixiviado

Durante la investigación, desde Marzo de 1994 hasta

		Cl	T	pH	Log P <sub>CO2</sub>	O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Sical	
MANANTIALES	7	m	450	15,6	7,18	-1,77	5,1	96,9	4,4	6,6	0,7	<Ld.	316,3	11,1	13,8	2,8	8,1	0,01
		sd	44	1,2	0,21	0,14	1,2	10,4	1,0	1,3	0,1	-	26,7	2,6	4,7	2,4	2,8	0,14
	n - 17	V (%)	9	6,3	2,96	8,18	23,8	10,7	22,6	19,0	18,9	-	8,4	23,8	34,2	86,9	34,6	2045,5
		max	535	21,9	7,80	-1,44	6,5	111,0	6,5	8,8	1,0	-	353,8	17,8	24,7	8,0	13,3	0,22
		min	406	17,2	6,78	-1,96	3,3	73,1	2,3	4,2	0,5	-	274,0	7,1	7,2	0,1	4,4	-0,36
	11	m	515	17,4	7,30	-1,90	7,0	80,2	17,9	7,4	0,5	<Ld.	344,5	13,7	11,4	2,3	7,6	0,08
		sd	33	0,3	0,07	0,14	2,2	16,3	4,8	1,7	0,1	-	22,8	1,9	3,0	1,5	3,5	0,17
	n - 18	V (%)	6	1,9	1,01	7,20	32,0	20,3	26,8	22,8	22,3	-	6,6	13,8	26,3	66,2	45,7	203,00
		max	559	18,2	7,43	-1,65	10,9	123,0	25,0	10,9	1,0	-	387,0	17,0	18,1	6,0	15,8	0,41
		min	414	17,0	7,10	-2,35	4,0	53,9	3,4	4,9	0,5	-	298,7	9,9	7,3	0,2	1,5	-0,48
	12	m	512	18,3	7,35	-1,94	3,8	80,0	13,2	8,7	0,9	<Ld.	317,7	20,6	18,8	2,1	10,0	0,14
		sd	22	0,6	0,21	0,19	1,0	5,2	7,7	1,3	0,1	-	10,7	3,0	4,6	1,2	3,1	0,23
n - 7	V (%)	4	3,2	2,92	9,64	26,7	6,5	58,1	14,8	10,9	-	3,4	14,6	24,2	57,3	31,1	164,22	
	max	534	19,2	7,68	-1,72	5,2	87,6	20,5	11,3	1,0	-	330,9	25,6	25,5	4,4	13,6	0,51	
	min	477	17,6	7,09	-2,23	2,5	72,3	0,4	7,2	0,8	-	303,0	16,3	13,8	0,4	5,5	-0,15	
PIEZ.3	50 m		626	19,3	7,18	-1,67	3,0	95,5	13,3	12,6	0,8	<Ld.	417,7	14,7	18,3	1,1	13,4	0,16

Tabla 1. Datos hidroquímicos para los puntos 3, 7, 11 y 12, en el entorno del vertedero de La Mina. La composición química del agua en el punto 3 corresponde a la campaña de noviembre de 1997 (a 50 m de profundidad). Todas las unidades están expresadas en mg/L, excepto CE en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , T en  $^{\circ}\text{C}$  y Log P<sub>CO2</sub> en bares. Leyenda, n: número de muestras; m: media aritmética; sd: desviación estándar; V: coeficiente de variación; max: valor máximo de la serie, min: valor mínimo de la serie y l.d.: límite de detección

Table 1. Hydrochemical data for points 3, 7, 11 and 12, on La Mina landfill surroundings. Water chemical composition in point 3 corresponds to the November 1997 field campaign (50 meters in depth). All units are expressed in mg/L, except CE in  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , T in  $^{\circ}\text{C}$  and Log P<sub>CO2</sub> in bars. Legend, n: number of samples; m: arithmetic mean; sd: standard deviation; V: variation coefficient; max: maximum value, min: minimum value and l.d.: limit of detection of the analytical procedure

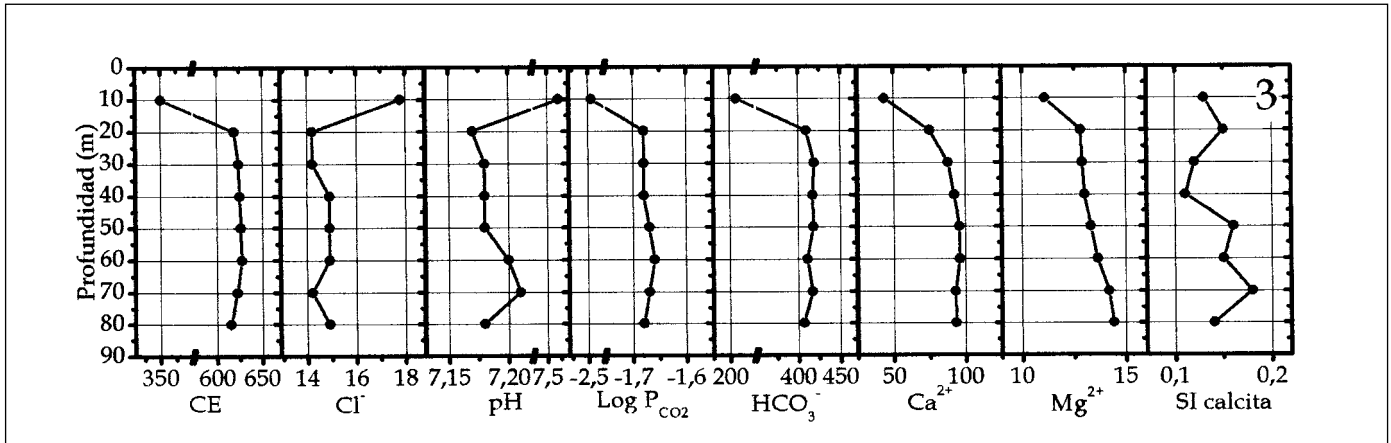


Fig. 2. Hydrochemical profiles in the piezometer 3 during November 1997 campaign. The main parameters of the calcocarbonic system have been represented (pH, P<sub>CO2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Sical) besides the electrical conductivity of the water and Cl<sup>-</sup> content, as the main characteristic anion for this contamination. All units are expressed in mg/L, except CE in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and Log P<sub>CO2</sub> in bars

Septiembre de 1998, se han recogido un total de 32 muestras de lixiviado. Los altos valores de la desviación estándar y del coeficiente de variación de los parámetros analizados (Tabla 2) son consecuencia de

la gran variabilidad de la precipitación, junto con las propias reacciones hidroquímicas en el seno del vertedero y la heterogeneidad del residuo (Vadillo et al., 1999a).

	CE	T	pH	Log P <sub>CO2</sub>	O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Steal	
<b>LIX. MEDIO</b>	m	22.218	26,3	8,23	-1,50	0,3	62,3	151,8	2.577,1	1.874,0	1.539,4	7.499,4	4.527,7	467,7	265,2	60,7	1,60
	sd	5,983	10,1	0,30	0,18	0,3	23,9	36,5	450,8	331,4	569,0	829,6	704,3	256,6	162,1	9,7	0,41
	V (%)	27	38,6	3,63	11,76	119,5	38,4	24,1	17,5	17,7	37,0	11,1	15,6	54,9	61,1	15,9	25,83
	max	40.900	49,9	8,61	-1,10	0,6	131,3	246,0	3.909,0	3.005,6	2.337,4	8.930,4	6.319,0	1.061,7	758,1	81,6	1,97
	min	17.090	13,3	7,21	-1,81	0,1	19,5	87,7	1.981,6	1.481,0	444,3	5.673,0	3.266,0	41,2	28,9	37,1	-0,18
<b>Jul 97</b>		20.300	37,8	8,47	-1,65	0,1	38,3	143,6	2.563,4	1.971,0	2.040,2	7.905,6	4.544,0	724,2	332,7	69,5	1,75

Tabla 2. Datos hidroquímicos del lixiviado medio generado en el vertedero de La Mina (Lix. Medio) y el lixiviado de julio de 1997 (jul 97), como término final de la mezcla teórica. Los datos estadísticos del lixiviado medio se han realizado con las 32 muestras recogidas a lo largo del período de investigación (marzo de 1994-septiembre de 1998). Todas las unidades están expresadas en mg/L, excepto CE en  $\mu\text{S/cm}$ , T en  $^{\circ}\text{C}$  y Log P<sub>CO2</sub> en bares. Leyenda, m: media aritmética; sd: desviación estándar; V: coeficiente de variación; max: valor máximo de la serie, min; valor mínimo de la serie

Table 2. Hydrochemical data for the average composition of the leachate of La Mina landfill (Lix. Medio) and the leachate of July 1997 (Jul 97), as end-member of the theoretical mixing process. Statistical data for the average composition of the leachate have been done with the 32 samples collected during the research period (March 1994-September 1998). All units are expressed in mg/L, except CE in  $\mu\text{S/cm}$ , T in  $^{\circ}\text{C}$  and Log P<sub>CO2</sub> in bars. Legend, m: arithmetic mean; sd: standard deviation; V: variation coefficient; max: maximum value and min

Para el proceso de mezcla teórico llevado a cabo en el presente trabajo, se ha escogido el lixiviado generado durante Julio de 1997, con una composición química aproximada a la del lixiviado de composición media (Tabla 2). La mineralización del lixiviado es alta (CE = 20.300  $\mu\text{S/cm}$ ), provocada por la alta concentración en Na<sup>+</sup> (> 2.500 mg/L), K<sup>+</sup> (~ 2.000 mg/L), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (> 2.000 mg/L), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (~ 8.000 mg/L) y Cl<sup>-</sup> (> 4.500 mg/L). Las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> (< 40 mg/L), Mg<sup>2+</sup> (< 150 mg/L), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (< 730 mg/L) y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (< 350 mg/L) son, al menos, un orden de magnitud inferior al grupo mayoritario de iones. El valor de pH fue 8,47, con una P<sub>CO2</sub> de 10<sup>-1,65</sup> bares. El índice de saturación en calcita es de 1'75, lo que indica una alta saturación del lixiviado en este mineral.

## Resultados y discusión

### Caracterización de la afección al sistema calcocarbónico en la línea de flujo subterráneo

Durante la investigación se han recogido muestras de agua en los piezómetros 4, 5, 6, y 10, a diferentes profundidades y en diferentes fechas, pero para facilitar la visualización y comparación de los registros hidroquímicos, se ha representado la campaña correspondiente a Noviembre de 1997 (Figura 3). No se han representado los registros del piezómetro 10 porque, tanto las evoluciones en profundidad como en el tiempo, han sido similares a los del punto 4.

En los piezómetros se observan aumentos de la

conductividad eléctrica y de la concentración de Cl<sup>-</sup>, a lo largo de su columna de agua, lo que indica el control de este anión sobre la mineralización de las aguas y caracteriza al lixiviado del vertedero como el foco contaminante. Sin embargo, en cada piezómetro se pueden reconocer distintas evoluciones hidroquímicas.

En el piezómetro 4 el contenido en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumenta hasta los 100-120 m de profundidad, para descender hasta el final del piezómetro, de forma opuesta a las evoluciones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Las concentraciones máximas de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> son inferiores a 180 mg/L, valor que es la mitad de la concentración de las aguas del acuífero carbonático en condiciones naturales. De forma similar evoluciona el pH, con aumento hasta los 120 m, donde se alcanzan valores de 9'0 unidades. Las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> disminuyen hasta los 100-120 m, donde se encuentran las concentraciones mínimas (< 5,0 mg/L y < 1,0 mg/L, respectivamente). La P<sub>CO2</sub> tiene una tendencia decreciente en la vertical del piezómetro, hasta alcanzar valores inferiores a 10<sup>-3,75</sup> bares. El índice de saturación en calcita es siempre positivo y aumenta con la profundidad, coincidiendo con el aumento en la mineralización del agua y de forma contraria a la P<sub>CO2</sub>.

En el piezómetro 5 todos los iones del sistema calcocarbónico (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y la P<sub>CO2</sub>, disminuyen en la vertical del piezómetro, de forma contraria a la mineralización, hasta alcanzar los valores mínimos a los 130 m de profundidad. Las concentraciones a dicha profundidad son inferiores a 300 mg/L de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 5 mg/L de Ca<sup>2+</sup> y 1,0 mg/L de Mg<sup>2+</sup>. El pH presenta

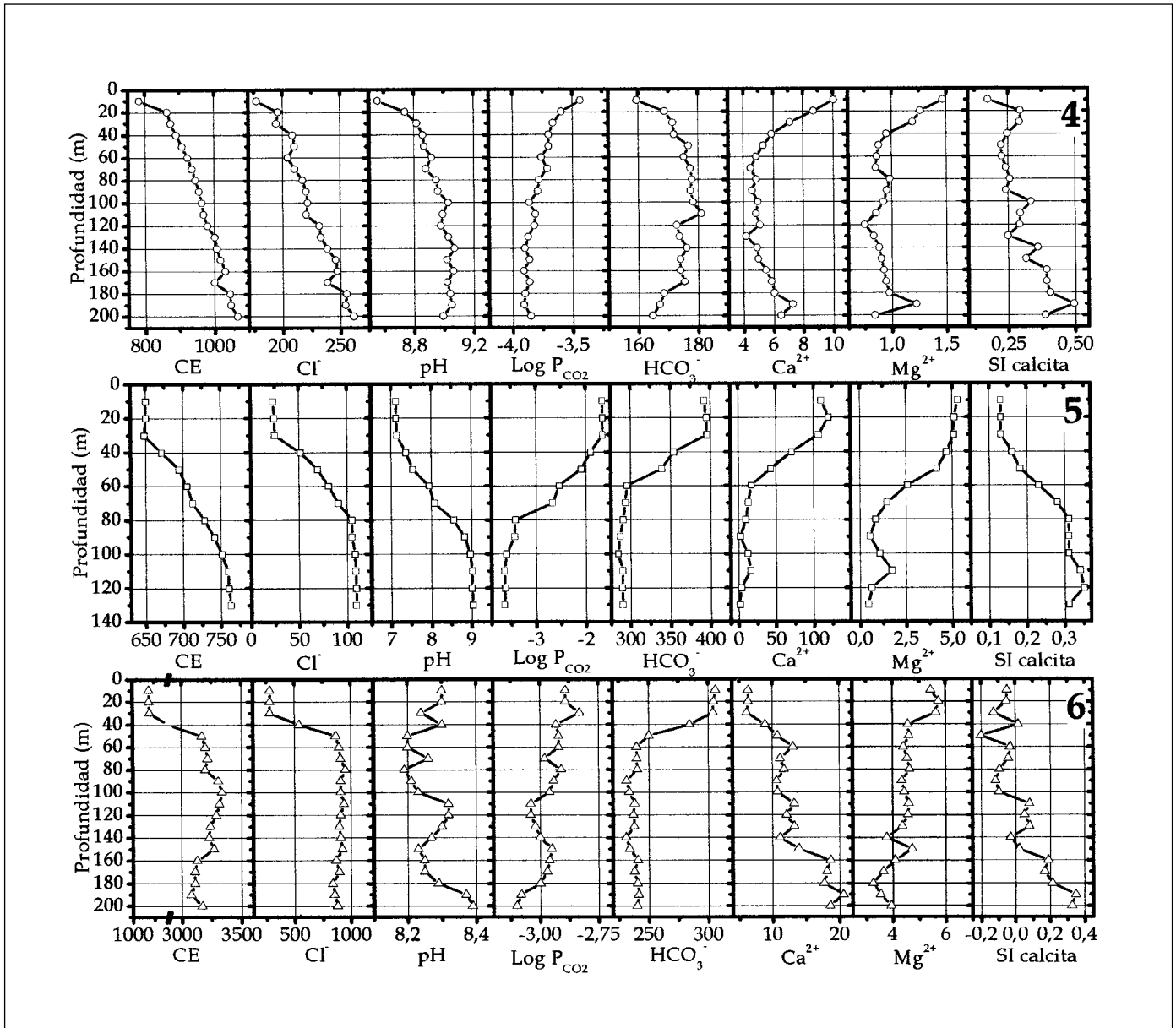


Fig. 3. Registros hidroquímicos en los piezómetros 4, 5 y 6 para la campaña de noviembre de 1997. Se han representado los principales parámetros del sistema calcocarbónico (pH,  $P_{CO_2}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $SI_{calc}$ ), junto con la conductividad eléctrica del agua y el contenido en  $Cl^-$ , como anión característico de la contaminación. Todas las unidades están expresadas en mg/L, excepto CE en  $\mu S/cm$  y  $\text{Log } P_{CO_2}$  en bares  
 Fig. 3. Hydrochemical profiles in piezometers 4, 5 and 6 for the November 1997 campaign. The main parameters of the calcocarbonic system have been represented (pH,  $P_{CO_2}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $SI_{calc}$ ) besides the electrical conductivity of the water and  $Cl^-$  content, as the main characteristic anion for this contamination. All units are expressed in mg/L, except CE in  $\mu S/cm$  and  $\text{Log } P_{CO_2}$  in bars

mayor rango de variación que en los otros piezómetros, ya que aumenta desde valores de 7,0, en el agua superficial, hasta valores de 9,0, en el último tramo del sondeo. La  $P_{CO_2}$  alcanza, como en el punto 4, valores inferiores a la  $P_{CO_2}$  atmosférica ( $10^{-3.5}$  bares) en el fondo del piezómetro. El índice de saturación en calcita es siempre positivo, con aumentos en profundidad asociados al pH y a la disminución de la  $P_{CO_2}$ .

En el piezómetro 6 el agua es más mineralizada como consecuencia de la contaminación por el vertedero, debido a la concentración de  $Cl^-$  ( $> 750$  mg/L) y  $Na^+$  (no representado en el gráfico). El contenido en  $HCO_3^-$  evoluciona de forma contraria a la conductividad eléctrica y  $Cl^-$  del agua. Su concentración en las aguas más superficiales (300 mg/L) disminuye hasta alcanzar valores inferiores a 250 mg/L entre 50 y 200

metros de profundidad. Las evoluciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en este punto son contrapuestas. En los piezómetros 4 y 5 ambos cationes han evolucionado de forma similar y, en general, de forma contraria a la mineralización; sin embargo, en este punto 6, el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  parece ir asociado a un aumento en el de  $\text{Cl}^-$ . La concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  desciende progresivamente y de forma similar a la  $\text{P}_{\text{CO}_2}$ , aspecto que ya se ha puesto de manifiesto en el piezómetro 5. La  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  disminuye hasta el fondo del sondeo, donde se registran valores del orden de  $10^{-30}$  bares. El pH presenta valores comprendidos entre 8'2 y 8'4 y mínimas variaciones en la vertical.

En resumen, en todos los puntos se aprecian variaciones importantes en los parámetros calcocarbónicos (pH,  $\text{P}_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) debido a la mezcla con el lixiviado del vertedero de La Mina. Se observan valores bajos de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , además de bajas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y altos pH en el agua (Figura 3). En este contexto hidroquímico se produce la precipitación de minerales carbonatados y una disminución de la concentración de carbono inorgánico ( $\text{HCO}_3^-$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  del agua subterránea. Dado que no se renueva la cantidad de  $\text{CO}_2$ , las reacciones hidroquímicas se desarrollan bajo condiciones de sistema cerrado (Appelo y Postma, 1996; Deutsch, 1997).

### **Modelización hidrogeoquímica entre el lixiviado y el agua no contaminada**

A través del código hidrogeoquímico EQ6 (Wolery, 1992; Wolery y Daveler, 1992) se han calculado las composiciones químicas resultantes de las mezclas, en diversas proporciones, entre el lixiviado del vertedero de La Mina y el agua del acuífero carbonático. En este trabajo se expone el tratamiento efectuado en condiciones de sistema cerrado, al ser éstas las condiciones de evolución de la contaminación en los puntos 4, 5, 6 y 10, situados en la línea de flujo subterráneo del sistema (Vadillo *et al.*, 2000).

Para aplicarse la modelización inversa entre dos muestras hidroquímicas deben cumplirse dos condiciones (Gimeno y Peña, 1994; Wolery y Daveler, 1992; Zhu y Anderson, 2002): (1) que la composición inicial del agua en el proceso de mezcla no esté afectada por la contaminación proveniente del lixiviado del vertedero y (2) que ambas soluciones estén situadas en la misma línea de flujo, es decir, el agua final debe ser consecuencia de los procesos de mezcla entre los dos extremos de la modelización.

Como primer término de la mezcla se ha considerado la muestra de los 50 m de profundidad para la

campaña de Noviembre de 1997, en el piezómetro 3 (Tabla 1 y Figura 2), cuyo valor de la concentración de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  y, en general, el resto de evoluciones hidroquímicas muestran ausencia de procesos contaminantes provenientes del vertedero; de igual modo se verifica la segunda condición, al estar situado en la línea de flujo subterráneo NE-SO. Como término final de la mezcla teórica se ha seleccionado la muestra correspondiente al lixiviado de Julio de 1997.

Del proceso de mezcla teórico se han obtenido los valores del contenido de  $\text{Cl}^-$  y de los principales componentes del sistema calcocarbónico y se han representado los valores hasta el 40% de aportación de lixiviado en el proceso de mezcla, valor a partir del cual no se producen cambios significativos en las reacciones observadas.

### *Resultados obtenidos con el ión cloruro*

Se ha utilizado la concentración del ión cloruro, dado su carácter conservativo (Appelo y Postma, 1996), para preparar la curva de dilución (Figura 4) en la que se ha relacionado la concentración teórica del soluto generado por el modelo (Eje Y), con el porcentaje de mezcla lixiviado-agua (Eje X).

La ausencia de linealidad del elemento conservativo ( $\text{Cl}^-$ ) respecto del grado de avance de la mezcla es común cuando uno de los términos aporta grandes concentraciones de soluto. Durante el proceso de mezcla, por cada fracción molar de cloruro que se añade al agua no contaminada, la concentración de cloruros en el agua no se incrementa en dicha fracción, porque el lixiviado añade también moles de agua que van disminuyendo progresivamente la molaridad de la solución resultante. Por tanto, la curva que se obtiene es una hipérbola de mezcla, de ecuación:

$$[\text{Cl}^-] = 40'96 \cdot \text{Fracción de lixiviado en el agua} + 14'7$$

Así, mediante la concentración de  $\text{Cl}^-$  analizada en el agua se ha estimado el porcentaje de lixiviado en las aguas de los piezómetros contaminados. Este porcentaje es variable, con el máximo en el punto 6 (23'6%), pero predominan los valores entre el 2 y el 7% (Tabla interior en la figura 4).

### *Resultados obtenidos con parámetros del sistema calcocarbónico*

En la figura 5 se ha representado la evolución de los moles de calcita, como mineral representativo del sis-

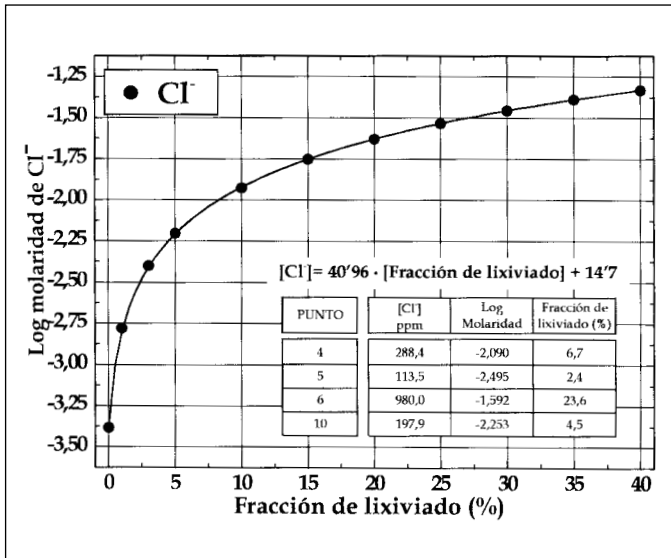


Fig. 4. Contenidos teóricos de Cl<sup>-</sup> a partir de la mezcla entre el lixiviado y el agua del piezómetro 3. La tabla interior muestra los porcentajes de mezcla, de acuerdo con la concentración analizada de Cl<sup>-</sup> para cada piezómetro contaminado

Fig. 4. Theoretical contents of Cl<sup>-</sup> for the mixing process between the leachate and the water sampled in piezometer 3. The inner table shows the mixing percentages, according to the analysed Cl<sup>-</sup> content for each sampling piezometer

tema calcocarbónico, del pH, del carbono inorgánico total (TIC), del contenido en Ca<sup>2+</sup> y de la P<sub>CO2</sub> del agua, con respecto a la fracción de lixiviado en la mezcla resultante.

La mayoría de los cambios en el sistema calcocarbónico se producen cuando la aportación del lixiviado al agua del acuífero es inferior al 10%. A partir de este valor de mezcla, las reacciones dentro del sistema generan cambios de poca entidad, aunque de forma continuada, hasta el límite final de la serie. Estas evoluciones se ajustan a una distribución sigmoideal, donde el extremo inferior se corresponde con el valor medio del sistema natural y el límite superior, con el valor medio del parámetro en el lixiviado escogido para la modelización. La forma de estas evoluciones sigmoideales pone de manifiesto que se producen cambios importantes en el quimismo con porcentajes de mezcla muy bajos, lo que da idea de la poca inercia hidroquímica del sistema acuífero ante estos procesos contaminantes.

En lo que respecta a cada parámetro, en el modelo se observa que el pH aumenta desde los valores medios en el acuífero carbonático (7,0-7,25), hasta valores por encima de 9,0, para porcentajes de mezcla superiores al 10%.

La concentración de Ca<sup>2+</sup> disminuye desde valores por encima de 10<sup>-2,75</sup> molar (71,3 mg/L) hasta concen-

traciones por debajo de 10<sup>-4,75</sup> molar (0,7 mg/L), para mezclas superiores al 10%.

La evolución del carbono inorgánico total (TIC), que en el modelo representa el contenido en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, muestra un aumento menos brusco en la concentración para porcentajes de mezcla bajos, pero más continuado para los superiores, hasta que tiende a asintotizarse con el eje X por encima del 40%. Las concentraciones aumentan desde molaridades de 10<sup>-2,25</sup> (343,0 mg/L) hasta valores de más de 10<sup>-1,50</sup> molar (1.929,0 mg/L) para mezclas del 40%.

El valor teórico de P<sub>CO2</sub> muestra disminuciones desde valores por encima de 10<sup>-2,0</sup> bares hasta presiones parciales cercanas a la atmosférica (10<sup>-3,5</sup> bares). A partir de un porcentaje de mezcla del 10% no presenta variación.

El parámetro calcita indica los moles de este mineral que se forman en la solución, por lo tanto es también indicativo del grado de saturación en ese mineral. La evolución en los moles de calcita muestra diferencias con el resto de parámetros. Mientras que en el resto de parámetros el punto de inflexión de cada serie está cercano al 10% de mezcla con el lixiviado, en la evolución de calcita el cambio de tendencia de la serie se produce para porcentajes inferiores al 5%. Es decir, los procesos de precipitación del mineral se ven afectados antes que cualquier otro parámetro.

Las evoluciones teóricas de estos parámetros se explican dentro de un contexto de mezcla continua del lixiviado con el agua del acuífero carbonático,

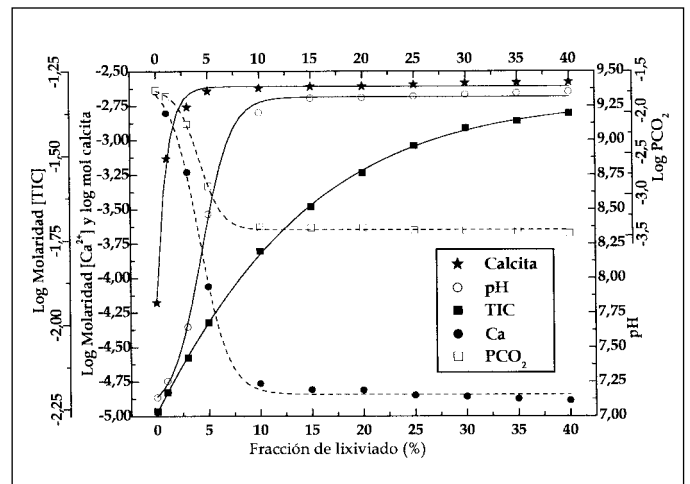


Fig. 5. Contenidos teóricos para los parámetros seleccionados del sistema calcocarbónico, resultantes del proceso teórico de mezcla entre el lixiviado y el agua del piezómetro 3

Fig. 5. Theoretical contents of the main calcocarbonic system parameters after the theoretical mixing process between the leachate and the water from piezometer 3



bajo condiciones de sistema cerrado. Esto provoca que las aguas de mezcla tengan valores de presión parcial de  $\text{CO}_2$  cercanas a la atmosférica, o incluso menores que ella, con lo que las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  son muy bajas, ya que la lenta renovación de  $\text{CO}_2$  y los altos valores de pH propician la precipitación de minerales carbonáticos (calcita en la figura 5) sin posterior disolución de la roca. Esta precipitación conlleva retirada de  $\text{HCO}_3^-$  del agua, y disminución de la concentración con respecto a las condiciones naturales (Figura 3).

Los resultados teóricos, a partir del modelo de mezcla hidroquímico, muestran una gran similitud con las disminuciones en la concentración de los cationes calcocarbónicos, los aumentos de pH hasta valores de 8,0-9,0 y los valores de  $P_{\text{CO}_2}$  en un rango entre  $10^{-3,5}$  y  $10^{-4,0}$  bares de los piezómetros 4, 5, 6 y 10. Sin embargo, no existe una gran consonancia, dentro del marco teórico supuesto, entre la evolución del TIC del modelo y los valores de  $\text{HCO}_3^-$  analizados en las aguas, ya que el carbono inorgánico del modelo aumenta a medida que la aportación del lixiviado en el agua es mayor, evolución que es contraria a la observada en el medio natural. Una posible explicación para esta disparidad entre los datos teóricos y prácticos debe encontrarse en que el modelo considera una mezcla simple, sin tomar en cuenta la cinética de degradación de la fracción de carbono orgánico presente en el lixiviado, durante su transporte por la zona no saturada y saturada del acuífero.

## Conclusiones

La infiltración del lixiviado del vertedero de residuos sólidos urbanos de La Mina (Marbella, Málaga) provoca una degradación de la calidad natural de las aguas en el acuífero carbonatado de Marbella y, de forma más evidente, en el sistema calcocarbónico. El estudio de las aguas de los piezómetros 4, 5, 6 y 10, situados en una línea de flujo subterráneo aguas abajo del vertedero, permite apreciar variaciones importantes en los parámetros calcocarbónicos seleccionados (pH,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) con respecto al sistema natural. En este contexto hidroquímico, con presiones parciales de  $\text{CO}_2$  cercanas o, incluso, inferiores a la atmosférica y valores de pH superiores a 8,5 se produce la precipitación de minerales carbonatados y, por tanto, una disminución de la concentración de carbono inorgánico ( $\text{HCO}_3^-$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el agua subterránea.

La modelización de la mezcla lixiviado-agua se ha desarrollado considerando las condiciones de sistema cerrado observadas en los piezómetros 4, 5, 6 y

10. Se han extraído las concentraciones de Cl para calcular, mediante su correspondiente hipérbola de mezcla, los porcentajes de lixiviado en las aguas de los piezómetros del estudio. El porcentaje de lixiviado en cada uno de los piezómetros es variable, con un predominio de los valores entre el 2 y el 7% y un máximo del 23% en el piezómetro 6.

Del mismo modo se han representado los resultados para el carbono inorgánico (TIC),  $\text{Ca}^{2+}$ , pH,  $P_{\text{CO}_2}$  y los moles de calcita en el sistema. Los cambios principales en el sistema calcocarbónico (pH,  $P_{\text{CO}_2}$ , TIC y  $\text{Ca}^{2+}$ ) se producen, según el modelo teórico, a partir de una fracción del 10% de lixiviado en el agua. Sin embargo, se observa que el cambio de tendencia de los moles de calcita en el agua y, por lo tanto, los procesos de precipitación del mineral ocurren para porcentajes inferiores al 5%. Para mayores porcentajes de lixiviado en el agua las reacciones generan cambios de poca entidad, aunque de forma continuada, hasta el límite final de la serie. Los bajos porcentajes de lixiviado a partir de los cuales se empiezan a producir cambios en el sistema calcocarbónico y la forma sigmoidal de las series indican la poca inercia hidroquímica del sistema acuífero ante estos procesos contaminantes.

La comparación entre los valores teóricos suministrados por el modelo y los analizados en el sistema muestra un alto grado de consonancia entre ellos, ya que se explican las disminuciones en la concentración de los cationes calcocarbónicos, los aumentos de pH hasta valores cercanos a 9,0 y los valores de  $P_{\text{CO}_2}$  inferiores a la atmosférica. La ausencia de relación entre el carbono inorgánico y los valores de  $\text{HCO}_3^-$  analizados en las aguas puede ser debida a que en el modelo se ha considerado una mezcla simple y no se han integrado los procesos cinéticos de degradación del carbono orgánico.

## Agradecimientos

Este trabajo es una contribución al Proyecto IGCP-448 de la UNESCO y al proyecto REN2002-01797/HID de la DGI y se ha realizado gracias al apoyo del Grupo de Hidrogeología RNM-308 de la Junta de Andalucía.

## Referencias

- Andreo, B. 1997. *Hidrogeología de acuíferos carbonatados en las Sierras Blanca y Mijas (Cordillera Bética, Sur de España)*. Confederación Hidrográfica del Sur de España y Servicio de Publicaciones de la Universidad de Málaga, Málaga, 489 pp.

- Andreo, B., Carrasco, F., Durán, J.J., Fernández, G., Linares, L., López-Geta, J.A., Mayorga, R. y Vadillo, I. 2000. Hydrogeological investigations for groundwater exploitation in the Sierras Blanca and Mijas (Málaga, southern Spain). *Hydrogéologie*, 3, 69-83.
- APHA, AWWA, WPCF. 1989: *Standard methods for the examination of water and wastewater* (17th Edition). En: Cleresci, L.S., Greenberg, A.E. and Trussel, R.R. (Eds.), Washington, 1193 pp.
- Appelo, C.A.J. y Postma, D. 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- Carrasco, F. y Andreo, B. 1994. Calidad química de las aguas subterráneas en la Unidad Hidrogeológica Sierra Blanca-Sierra de Mijas (Provincia de Málaga). *Congreso Nacional sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de las Aguas Subterráneas*, Alcalá de Henares (Madrid), 2, 25-38.
- Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. Lewis publishers, 221 pp.
- Gimeno, M.J. y Peña, J. 1994. Principios básicos de la modelización geoquímica directa e inversa. *Estudios Geológicos*, 50, 359-367.
- Ignatiadis, I. y Amalhay, M. 2001: Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques. *International Journal of Mineral Processing*, 62, 199-215.
- IGME, 1983. *Investigación hidrogeológica de las cuencas del Sur de España. Sistema acuífero nº 38 (Mármoles de Sierra Blanca-Mijas)*. Informe técnico nº 6, 2 tomos.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Andreo, B., García de Torres A. y Bosch, C. 1999a. Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environmental Geology*, 37 (4), 326-332.
- Vadillo I., Carrasco F. y Andreo B. 1999b Groundwater quality degradation by landfill leachates in a carbonate aquifer (La Mina landfill, Southern Spain). *Hydrogeology and Land Use Management*, Bratislava, 559-564.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Liñan, C. y Delgado, J. 2000. Changes in the calcocarbonic system of karst groundwaters by infiltration of leachates from a USWL (La Mina landfill, South of Spain). En: Bjerg, P.L., Engesgaard, P. and Krom Th. D. (Eds.), *Groundwater 2000*. Balkema, Rotterdam, 285-286.
- Vadillo, I., Andreo, B. y Carrasco, F. 2002. Contamination of a karstic aquifer by leachates from an urban solid waste landfill. En: Carrasco, F., Durán, J. J. y Andreo, B. (Eds.). *Karst and Environment*. Fundación Cueva de Nerja, Nerja, 85-90.
- Vadillo, I. 2003. *Contaminación de acuíferos carbonatados por vertederos de residuos sólidos urbanos: caso del vertedero de La Mina (Marbella, Málaga)*. Tesis Doctoral, 224 pp.
- Wolery, T.J. 1992. *EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0)*. Report UCLR-MA-110662 Pt III. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wolery, T.J. y Daveler, S.A. 1992. *EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0)*. Report UCLR-MA-110662 Pt IV. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Zhu, C. y Anderson, G. 2002. *Environmental applications of geochemical modeling*. University Press, Cambridge, 284 pp.

Recibido: diciembre 2003

Aceptado: mayo 2004