

ESTUDIO DE LA RELACIÓN SUELO – ACUÍFERO EN UN EMPLAZAMIENTO CONTAMINADO POR DISOLVENTES CLORADOS

Jordi Palau^{1*}, Massimo Marchesi¹, Neus Otero¹, Àngels Canals¹ y Albert Soler¹

1: Grupo de Mineralogía Aplicada y Medioambiente. Dept. de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales
Facultad de Geología
Universidad de Barcelona
Martí i Franquès, s/n. 08028 Barcelona
e-mail: {jordi.palau, massimo.marchesi, notero, angelscanals, albertsolergil}@ub.edu
web: <http://www.ub.es/mineapli/castella/index.html>

Palabras clave: Zona no Saturada, Disolventes clorados, Acuífero fracturado, Isótopos, Muestreo multinivel.

RESUMEN. *Los disolventes clorados forman parte de los contaminantes orgánicos encontrados con mayor frecuencia en las aguas subterráneas debido, en parte, a su potencial para llegar con facilidad al acuífero y contaminar grandes volúmenes de agua. El propósito de este estudio es investigar la relación suelo-acuífero en un emplazamiento contaminado por disolventes clorados. Se pretende determinar el papel de la contaminación en la zona no saturada (ZNS) y evaluar si esta actúa como fuente continua de contaminación en el acuífero. Para ello, se han elaborado perfiles de la distribución vertical del contaminante en la ZNS y se han contrastado con los perfiles verticales de concentración de contaminante en el acuífero para los mismos puntos. Las variaciones de concentración de tricloretileno en diferentes partes del acuífero, así como los análisis isotópicos ($\delta^{13}C$), han permitido corroborar la interpretación de los perfiles y demostrar la entrada de contaminante al acuífero desde la ZNS.*

ABSTRACT. *Chlorinated solvents are among the most common organic contaminants found in groundwater, partly due to their potential to reach easily the aquifer and contaminate large water volumes. The purpose of this study is to investigate the soil-aquifer relation in a site polluted by chlorinated solvents. The study aims to determine the role of unsaturated zone contamination and to assess if it is acting as a continuous contaminant source for the aquifer. To achieve these objectives, several vertical contaminant concentration profiles in the unsaturated zone were performed and compared with the vertical contaminant concentration profiles in the aquifer for the same locations. The variations of trichloroethene concentration in different parts of the aquifer, along with the isotopic data ($\delta^{13}C$), confirmed the interpretation based on vertical contaminant distribution profiles, and demonstrated the input of contaminant to the aquifer from the unsaturated zone.*

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de la zona no saturada (ZNS) por compuestos orgánicos de elevada toxicidad supone un importante problema medioambiental. Estos compuestos pueden migrar en profundidad junto con el agua de infiltración dando lugar a la contaminación del agua subterránea. Entre ellos, los que presentan una baja solubilidad y una elevada capacidad de adsorción pueden quedar retenidos en la materia orgánica del suelo y los minerales de la arcilla dando lugar a una fuente de contaminación duradera. En áreas donde la contaminación del acuífero se ve reducida, por procesos de atenuación natural o inducida, la entrada de contaminante desde la ZNS minimiza el resultado de dichos procesos. Por todo ello, para la correcta gestión del emplazamiento es muy importante caracterizar la contaminación en la ZNS y evaluar el papel de esta en relación a la afectación del acuífero. El propósito de este estudio es investigar la relación suelo-acuífero en un emplazamiento contaminado por disolventes clorados. Se pretende evaluar el rol de la contaminación en la ZNS y determinar si esta actúa como fuente continúa de contaminación sobre el acuífero. Los disolventes clorados, como el tricloroetileno (TCE) o el cloroformo (CF), forman parte de los compuestos orgánicos volátiles (COVs o más específicamente COVs-Cl si hacemos referencia a su composición).

Los valores de concentración de compuestos orgánicos en la ZNS provienen de estudios previos (ARC, 2001; ARC, 2007). En el segundo estudio se realizaron mediciones “in situ” de compuestos orgánicos volátiles (COVs total) en testigos de sondeo de la ZNS. Con estos datos se han elaborado perfiles de la distribución vertical del contaminante y se han contrastado con los perfiles verticales de concentración de contaminante (COVs-Cl) en el acuífero para los mismos puntos. Para evaluar las posibles variaciones de concentración de contaminante en el acuífero asociadas a la entrada desde la ZNS, se han medido las concentraciones de TCE en varios puntos, a distintas profundidades y en cuatro momentos diferentes entre Marzo 2006 y Enero 2008. Junto con estos estudios basados en mediciones de concentración, se han tomado también muestras de fuentes para el análisis isotópico del carbono del TCE ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$) con el propósito de determinar su relación con el TCE encontrado en el acuífero.

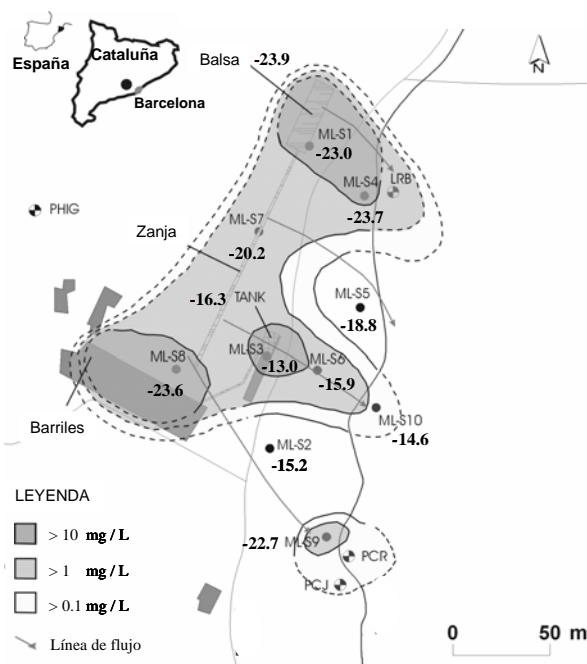


Figura1. Penachos de contaminación de TCE en el acuífero y valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ (‰) en el acuífero y fuentes de contaminación. Las flechas representan las líneas de flujo del agua subterránea.

3. EMPLAZAMIENTO ESTUDIADO

3.1. Situación y origen de la contaminación

El lugar estudiado está situado aproximadamente a 50 km al NO de Barcelona y 4 km al NO de Igualada (NE de España). El suelo y el agua subterránea están contaminados por varios tipos de compuestos orgánicos y el origen de la contaminación está relacionado con las actividades de una planta química construida en 1978 y cuya actividad cesó en 1985. Durante este período la planta produjo productos fitosanitarios y multitud de productos para la industria textil. El emplazamiento exhibe una elevada complejidad debido a la presencia de múltiples fuentes de contaminación, entre las que destacan un depósito subterráneo de agua residual y dos balsas llenas con residuos líquidos (**Figura 1**). El depósito subterráneo, con un volumen de 46 m³, tenía su base a 2,9 m de profundidad. Este estaba desprovisto de impermeabilización dando lugar a una infiltración de las aguas residuales y contaminantes hacia la ZNS. Las balsas fueron excavadas a unos 130 m al NNE de la planta en diferentes momentos, llenadas de residuos líquidos mediante una zanja excavada desde la planta y, posteriormente, rellenadas con arena y grava de los alrededores. Así como el depósito, las balsas tampoco disponían de ningún tipo de impermeabilización. El volumen estimado de una de ellas es de unos 684 m³.

3.2. Geología e hidrogeología.

Para la caracterización del subsuelo en 2005 se realizaron 10 sondeos con extracción de testigo continuo, S1-S10 (**Figura 1**), y profundidades entre 15 y 18 m (ARC, 2007). En ellos es posible diferenciar dos partes (ver columnas en la **Figura 2**), la parte inferior, con techo irregular buzando hacia el SE, corresponde al sustrato rocoso formado mayoritariamente por una caliza azul-grisácea alternando con margas y niveles de arenisca del mismo color. El sustrato rocoso se encuentra a una profundidad comprendida entre 2,2 y 6,0 m. Cubriendo el sustrato rocoso encontramos los materiales de la parte superior, formada por: capas de marga amarilla alterada y arenisca marrón a la base, a la que se superpone depósitos cuaternarios de arena y limo, y a estos suelo o relleno antrópico. La capa de arena limosa se encuentra en los sondeos S7, S5, S9 y S10, siendo su espesor creciente, hasta 3,4 m, al SE del área de estudio. El suelo presenta un espesor de hasta 2 m siendo reemplazado por un relleno antrópico de arena y grava con matriz arcillosa en los sondeos S3 y S7. La ZNS esta compuesta por los materiales de la parte superior y los primeros metros del sustrato rocoso, mientras que los materiales de la parte inferior forman un acuífero libre de tipo fracturado. En los momentos de nivel freático elevado, este se sitúa en varios puntos a una profundidad alrededor de los 4 m (**Figura 2**), lo que hace al acuífero muy vulnerable a la contaminación de la ZNS. La realización de los sondeos permitió también la instalación de una red de pozos de control ambiental del agua subterránea mediante la cual se determinaron las direcciones de flujo en el acuífero (**Figura 1 y 2**). Si bien se han observado variaciones en el tiempo de la dirección de flujo al norte de la zona de estudio, el escenario predominante se representa en la **Figura 1**.

3.3. Contaminación ZNS

La **Tabla 1** muestra un resumen, a partir de los resultados indicados en los estudios (ARC, 2001; ARC, 2007), de los contaminantes encontrados con una mayor concentración en la ZNS. Estos valores proceden de muestras tomadas con anterioridad a las tareas de descontaminación del suelo llevadas a cabo durante el 2005 (ARC, 2007). En el primer estudio (ARC, 2001) para la obtención de las muestras se realizaron un total de 20 sondeos, principalmente alrededor del depósito subterráneo y la zona de las balsas, con profundidades entre 2,0 y 4,8 m. En el segundo estudio (ARC, 2007) se tomaron muestras de 75 catas y de los sondeos indicados en el apartado anterior. Las catas fueron excavadas a una profundidad entre 0,5 y aproximadamente 4 m. Estas se realizaron en el interior y alrededores de la planta, en los campos situados al norte y al este, y en la zona de las balsas. Los análisis de las muestras de los testigos de sondeo han mostrado de forma general concentraciones de contaminantes muy inferiores a las obtenidas en las muestras procedentes de las catas. Es también de destacar que los COVs-Cl solamente se encontraron en el sondeo situado al lado del depósito subterráneo (S3, **Figura 1**).

Tabla 1. Principales contaminantes orgánicos de la ZNS.
(*). Compuestos orgánicos semivolátiles.

Compuesto	ARC, 2001	ARC, 2007
<i>COSVs (mg/kg)(*)</i>		
Metoxicloro	880	1600
o,p-Metoxicloro	770	
Tetradifon		880
Molinato		44
<i>COVs (mg/kg)</i>		
Metoxibenceno	45	66
TCE	32	24
CF	15	88
Etilbenceno		66
Tolueno		56
DCM		18
PCE		200
CT		200
1,4-DCB		140
1,2-DCB		43
1,2,4-TCB		170

2. METODOLOGIA

Las muestras de agua del acuífero se tomaron mediante un sistema de toma de muestra multinivel. Este sistema se instaló en la misma red de puntos donde se colocaron los pozos de control ambiental (**Figura 1**). A diferencia de los pozos, las muestras de los cuales son una mezcla del agua que fluye a distintas profundidades debido a que su rejilla tiene entre 10 y 12 m de longitud (**Figura 2**), las muestras tomadas con el dispositivo multinivel pretenden ser representativas del agua que fluye a una determinada profundidad. El propósito de este muestreo discreto es observar la distribución vertical del contaminante en el acuífero. Para ello, cada punto de toma de muestra multinivel consta de una serie de tubos de Teflon® de pequeño diámetro (5 mm d.e.) y de longitud variable en función de la profundidad de muestreo. Se han utilizado diferentes configuraciones de espaciado vertical (0,5 m, 1,0 m y 2,0 m) dependiendo de la distancia del punto al foco de contaminación, permitiendo obtener hasta 25 muestras en los puntos más alejados (Palau, 2008). El volumen de muestra extraído se minimizó al máximo para evitar interferencias entre tubos. Así, para el análisis de la concentración de COVs y la determinación de la $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ se extrajeron 300 mL.

Las mediciones “in situ” de COVs en muestras de testigos de sondeo se realizaron mediante un detector de fotoionización portátil (PID). Este equipo mide la concentración de COVs total en un cierto volumen de gas del suelo. El análisis de la concentración de COVs en las muestras de agua se realizó por cromatografía de gases – masas (GC-MS). Para el análisis isotópico del carbono del TCE se utilizó un método que permite conocer la composición isotópica de cada compuesto presente en la muestra (Palau, 2007). Para ello, se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (GC-IRMS). El resultado del análisis isotópico se expresa mediante la notación $\delta^{13}\text{C}$ (‰) característica, definida como $\delta^{13}\text{C} = ((R_s/R_r)-1) \times 1000$, donde R_s y R_r son los ratios $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la muestra y el patrón internacional respectivamente. Para el carbono, el patrón utilizado es el Vienna PeeDee Belemnite (VPDB). Ambos análisis se realizaron en los laboratorios de los *Serveis Científicotècnics* (SCT) de la Universitat de Barcelona.

3. RESULTADOS

3.1. Distribución vertical de COVs en la ZNS y COVs-Cl en el acuífero.

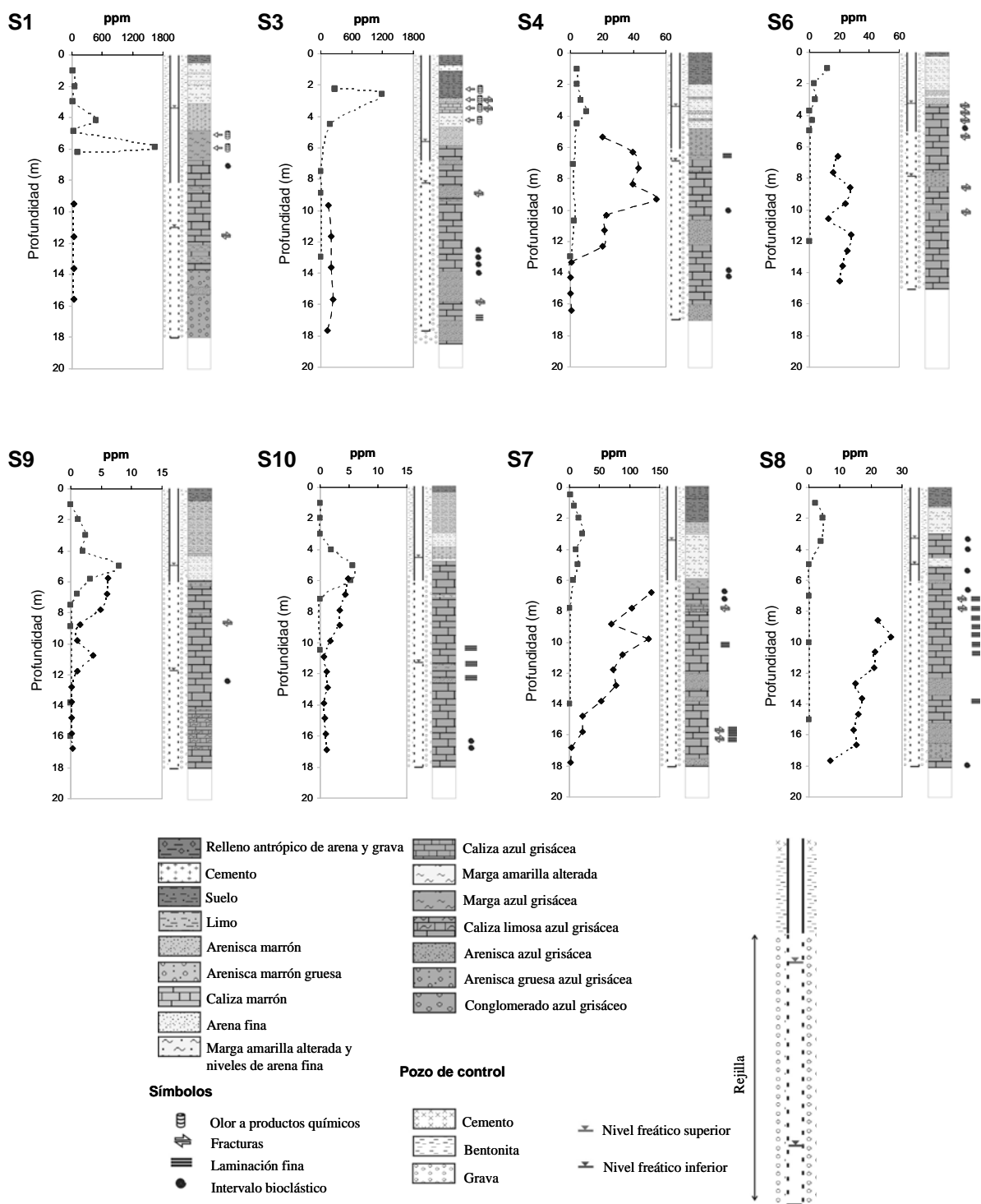
La **Figura 2** muestra el resultado de las mediciones de COVs total en los testigos de sondeo (ARC, 2007) junto con la concentración de COVs-Cl (sumatorio de PCE, TCE, 1,2-cisDCE, CT, CF y DCM) en el acuífero. Los disolventes clorados son los contaminantes mayoritarios encontrados en el acuífero. Si bien la comparación entre ambos conjuntos de datos debe realizarse con cautela dado que reflejan concentraciones en distintas fases y han sido determinadas con técnicas diferentes, se observan variaciones significativas entre diferentes puntos del emplazamiento. En episodios de lluvia, debido al coeficiente de partición agua /

carbono orgánico (K_{oc}) de los COVs-Cl estudiados, entre 439 y 9 mL/g para el CT y el DCM respectivamente (Pankow y Cherry, 1996), una cantidad significativa de contaminante puede ser desorbido y transportado al acuífero por el agua de infiltración. En ensayos de lixiviación, realizados según el método DIN 38 414 – S4 (1984), de dos muestras de suelos altamente contaminadas, con 91 mg/kg de TCE en una de ellas, no se detectó la presencia de disolventes clorados en la fase acuosa (ARC, 2007). El propósito del ensayo fue determinar la concentración de contaminantes en la fase acuosa liberados desde la muestra sólida; no obstante, este método parece ser inapropiado para determinar la lixiviación de compuestos orgánicos volátiles debido a que estos pueden perderse por volatilización en diferentes pasos del proceso.

Los puntos de muestreo situados en la zona de la balsa y el depósito, S1 y S3 respectivamente, exhibieron concentraciones de COVs en la ZNS muy superiores a la concentración de COVs-Cl en el acuífero en comparación con aquellos puntos situados inmediatamente aguas abajo, S4 y S6 (**Figura 2 y 1**). La elevada concentración de COVs total en S1 y S3, > 1000 ppm en algunas muestras, sugiere que en episodios de lluvia alrededor de estos puntos puede producirse una entrada de contaminante al acuífero. La elevada concentración de COVs-Cl en las partes del acuífero donde se sitúan S1 y S3, > 10 y > 20 mg/L respectivamente para el TCE, apoyan esta posibilidad. En la **Figura 1** se representan los penachos de TCE en el acuífero determinados mediante el sistema multinivel y considerando las direcciones de flujo. Los perfiles verticales de concentración de COVs-Cl en el acuífero muestran que los valores más altos se obtuvieron en la parte superior indicando que el contaminante puede estar emanando desde la ZNS. En el punto S1 la mayor concentración de COVs, alrededor de 1600 ppm, se midió en un nivel de margas azules situado a aproximadamente 6 m de profundidad (**Figura 2**). La elevada concentración de COVs en este nivel puede explicarse en parte por su adsorción en los minerales de arcilla que forman la marga.

Contrariamente al S1 y S3, en los puntos S4 y S6 la concentración de COVs-Cl en el acuífero era superior a la concentración de COVs en la ZNS. Muy probablemente la concentración de compuestos clorados en esos pozos está controlada principalmente por el transporte de contaminante, a través del acuífero, desde los focos situados aguas arriba (**Figura 1**). En los puntos S7 y S8 la relación entre los COVs medidos en la ZNS y los COVs-Cl encontrados en el acuífero era similar a la observada en los pozos S4 y S6 y, por tanto, su distribución se explicaría del mismo modo. En el punto S10, próximo al margen del penacho contaminante originado en el depósito (**Figura 1**), las concentraciones de COVs y COVs-Cl son similares e inferiores, por debajo de las 10 ppm, a las medidas en los puntos mencionados hasta el momento. En esta área no existen evidencias de vertidos en la superficie y, por tanto, la concentración de COVs-Cl en este punto está controlada por la migración a lo largo del penacho contaminante. Según esta interpretación, los COVs medidos en los testigos de sondeo probablemente provienen del agua subterránea. Este origen es consistente con el hecho que las mayores concentraciones de COVs se midieron en los testigos situados por debajo del nivel freático (**Figura 2**). Los perfiles de concentración en profundidad de COVs y COVs-Cl en el punto S9 son similares a los obtenidos en S10 e interpretados del mismo modo. La concentración de disolventes clorados en la parte del acuífero donde se encuentra el punto S9 es superior a la encontrada en los puntos situados inmediatamente aguas arriba, S2 y S10 (**Figura 1**), no observándose una conexión clara que permita relacionar la contaminación de esta área con alguna de las fuentes. Este hecho planteó la posibilidad de que hubiera tenido lugar algún vertido de contaminante en esa zona. Al tratarse de un acuífero fracturado es también muy posible que existan rutas de migración preferente del contaminante que no hayan sido interceptadas por los puntos situados inmediatamente aguas arriba, dificultando así la determinación del origen.

Para aumentar la información de la distribución del contaminante en la ZNS se realizaron también análisis “in situ” de muestras de gas del suelo en 31 puntos del emplazamiento (ARC, 2007). La obtención



y análisis de la muestra se realizó mediante un penetrómetro dinámico equipado con un PID. En dos puntos situados en el interior del edificio, en el lado oeste, se midieron concentraciones de COVs de 4000 ppm. En ese lugar se almacenaban anteriormente multitud de barriles pudiendo originarse vertidos accidentales (**Figura 1**). Estos puntos están situados aguas arriba del pozo S8, a aproximadamente 40 m hacia el oeste. Asimismo, en un punto situado 4 m aguas arriba del pozo S7 se midió una concentración de COVs de 73 ppm. Estos resultados apoyan la posible presencia de fuentes de contaminación aguas arriba de los pozos S7 y S8, inferida a partir de los resultados de los perfiles de COVs y COVs-Cl en los puntos de control.

3.2. Variación concentración TCE en el acuífero

La **Figura 3** muestra las variaciones de concentración de TCE para varios puntos medidas en dos o tres profundidades de los pozos multinivel. Las primeras muestras se tomaron en Marzo de 2006, después de los trabajos de recuperación del suelo contaminado llevados a cabo durante 2005, y las siguientes entre Junio-2007 y Enero-2008. Los puntos escogidos corresponden a aquellos en que la ZNS actúa como fuente, S1 y S3, y a dos más situados a lo largo del penacho contaminante generado por el depósito subterráneo, S6 y S10. Las variaciones de concentración observadas describen dos patrones bien diferenciados. En los puntos S1, S6 y S10 la concentración de TCE muestra una tendencia decreciente. Esta tendencia puede explicarse, en parte, como resultado de las tareas de descontaminación del suelo. Los trabajos de descontaminación de la ZNS también podrían explicar, en parte, el descenso de concentración observado en el punto S3 entre la campaña del 2006 y posteriores. No obstante, en el punto S3 se observan aumentos de concentración que parecen tener relación con la entrada de contaminante desde la ZNS. Algunos indicios que apoyan esta posibilidad son: 1) el incremento de concentración posterior a las precipitaciones de Agosto 2007 y 2) el hecho que las mayores variaciones en este punto se observan en la parte superior (ver **Figura 3**).

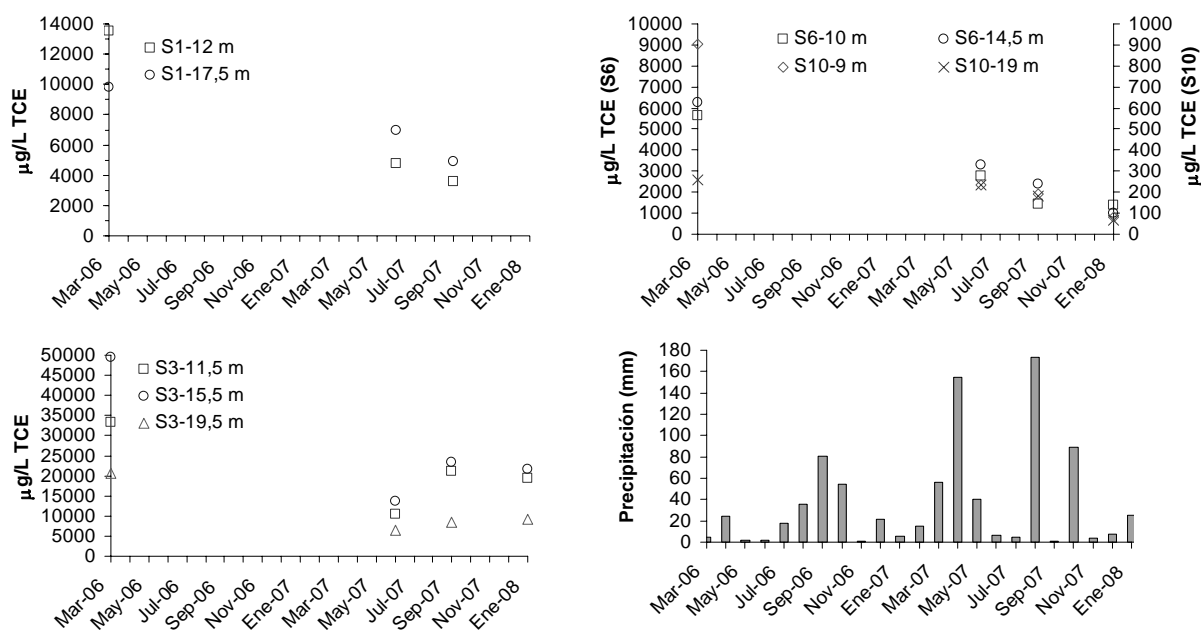


Figura 3. Variaciones de la concentración de TCE en varias partes del acuífero y promedio precipitación mensual en la zona de estudio.

3.3. Relación fuentes y contaminante presente en el acuífero. Aplicación composición isotópica del TCE.

Para la caracterización isotópica de las fuentes, se tomaron muestras del agua residual presente en el depósito subterráneo, previamente a su eliminación en 2005, y de una fractura que se interceptó en la zona de las balsas a 5,8 m de profundidad. El agua que fluía por la fractura se interpretó como agua de infiltración superficial dado que en ese momento esta se encontraba por encima del nivel freático. En ese caso, la muestra de agua de la fractura representaría el contaminante lixiviado de la ZNS. La $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ del depósito se midió en tres ocasiones, entre Octubre-2002 y Septiembre-2004, no encontrando variaciones significativas. El valor promedio del TCE depósito es de $-16,3 \pm 0,6 \text{ ‰}$ mientras que el valor encontrado en la muestra de la fractura es de $-23,9 \pm 0,2 \text{ ‰}$. Esta diferencia entre ambas fuentes nos permite determinar el origen del TCE en el acuífero. Así, en la **Figura 1** se observa que los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{TCE}}$ determinados en los puntos S3, S6 y S10 se asemejan al valor del depósito y que los de los puntos S1 y S4 son similares a los de la muestra de la fractura. Por otra parte, el valor del punto S9 indica que de haberse producido un vertido superficial de TCE en esa zona, este tendría una composición similar al vertido en las balsas. No obstante, el valor encontrado en el punto S9 es también muy similar al encontrado en el punto S8, situado en frente de la planta.

4. CONCLUSIONES

Los perfiles verticales de concentración de contaminante en la ZNS y el acuífero han permitido entender mejor el efecto de la contaminación en la ZNS sobre el acuífero en diferentes partes del emplazamiento. Se han observado algunas áreas donde la ZNS actúa como fuente contaminante en comparación a otras donde la contaminación proviene principalmente del transporte a través del acuífero. La variación de la concentración de TCE ha mostrado que, en los alrededores del depósito subterráneo y la planta, se sigue produciendo una entrada de contaminante proveniente de la contaminación residual de la ZNS con posterioridad a los trabajos de descontaminación llevados a cabo en 2005. Los datos isotópicos han permitido relacionar la contaminación en el acuífero con las distintas fuentes y determinar aproximadamente su alcance, mostrando ser una herramienta muy efectiva en emplazamientos con acuíferos fracturados y varios focos de contaminación.

Agradecimientos. Agència de Residus de Catalunya, Agència Catalana de l'Aigua, Técnicas de Protección Ambiental S.A. y a los proyectos CGL-2008-06373-CO3-01/BTE y SGR-2009.

REFERENCIAS

- Agència de Residus de Catalunya, 2001. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. Investigació subsòl de l'antiga planta HIGHTEX S.A., Òdena.
- Agència de Residus de Catalunya, 2007. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya. Tasques de mostreig i gestió de sòls contaminats a les instal·lacions de l'antiga HIGHTEX al terme municipal Òdena.
- Palau, J., Soler, A., Teixidor, P. y Aravena, R., 2007. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in water using solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, 1163, 260-268.
- Palau, J., 2008. Aplicación de la composición del carbono de compuestos orgánicos volátiles en acuíferos contaminados por disolventes clorados. Directores: Soler, A. y Canals, A. Universitat de Barcelona. Facultat de Geologia. Dept. de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals.
- Pankow, J.F y Cherry, J.A., 1996. *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. 1st ed. Portland, Oregon. Waterloo Press.