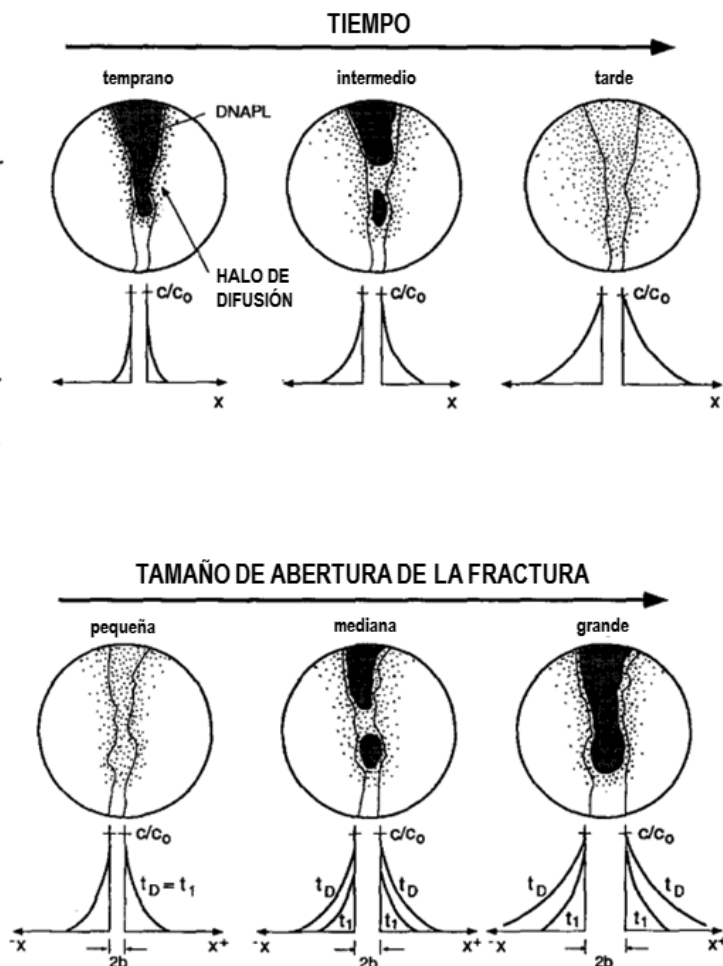
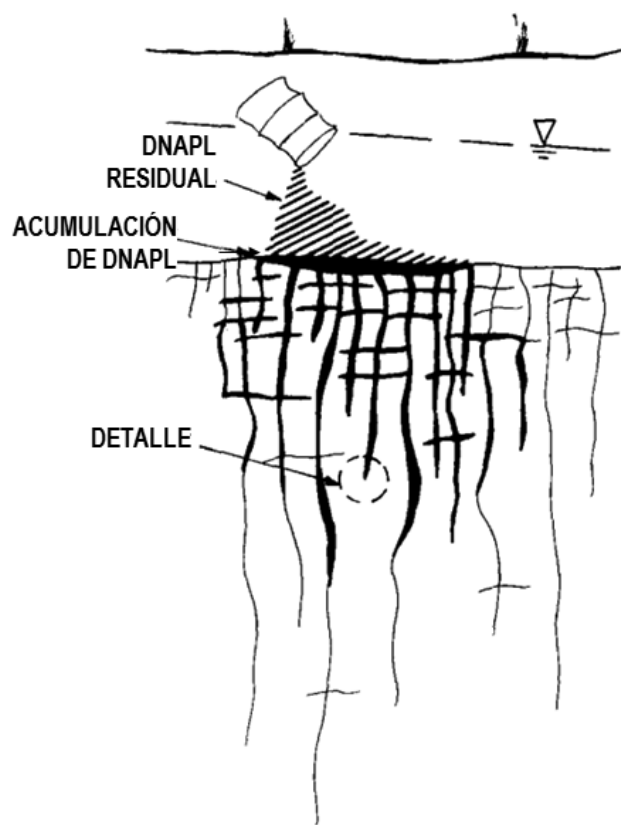


RED DE FRACTURAS EN UN MEDIO POROSO



Solventes Organoclorados Densos y otros DNAPL en el Agua Subterránea: Historia, Comportamiento y Remediación

James F. Pankow, John A. Cherry

Traducción: Natàlia Blázquez Pallí, Ángel A. Ramos García, Kelly-Jane Wallis, Francisco Barajas, Luz Breton-Deval, Jonás García Rincón, David Felipe Alden Ángeles, Miguel Madrid

SOLVENTES ORGANOCOLORADOS DENSOS

**y otros
DNAPL en el Agua Subterránea:
Historia, Comportamiento y
Remediación**

**James F. Pankow
John A. Cherry**



Pankow, James F., Cherry, John A.
Solventes Organoclorados Densos y otros DNAPLs en el Agua
Subterránea Incluye índice y referencia bibliográficas.

Supervisión producción/editorial: *James F. Pankow*
Diseño/producción de interior: *ETP/Harrison*
Diseño de portada: *Jonathan Pennell*

© 1996 por Waterloo Press.
P.O. Box 91399
Portland, Oregon 97291-1399
Dirigir la correspondencia de
pedidos a:
Waterloo Educational Services
2 Taggart Court, Unit 4
Guelph, Ontario
Canada N1H 6H8

Reservados todos los derechos. Ninguna parte de
este libro puede reproducirse, de ninguna forma
ni por ningún medio, sin el permiso por escrito
del editor.

Impreso en los Estados Unidos de América

Número de ficha de catálogo de la Biblioteca del Congreso: 95-61690

Dedicatoria

Este libro está dedicado a las siguientes personas que ayudaron a definir el trayecto de las investigaciones que ha llevado a la comprensión actual de los solventes organoclorados densos en el agua subterránea que se describen aquí.

Richard M. Spann, ex Gerente de Programas Ambientales de IBM en Poughkeepsie, Nueva York, quien en 1982 centró nuestros intereses de investigación en el comportamiento de los solventes organoclorados en el agua subterránea al insistir en una base científica para la toma de decisiones en la remediación de los emplazamientos industriales bajo su responsabilidad.

Dr. Friedrich Schwiller, ex Hidrólogo Jefe de Aguas Subterráneas en el Instituto Federal de Hidrología en Koblenz, Alemania, cuya experimentación de laboratorio a fines de la década de 1970 y principios de la de 1980 proporcionó la base científica para nuestra investigación posterior, y quien brindó asesoramiento y aliento para nuestros esfuerzos de investigación.

Dr. Rolf Bemegger, ex Vicepresidente Corporativo de la Corporación Ciba-Geigy en Ardsley, Nueva York, quien en 1987, mediante el estímulo y la financiación inicial, fomentó el concepto de un importante programa de investigación centrado en el comportamiento de solventes organoclorados densos realizado por un consorcio de grupos universitarios y con el apoyo de un consorcio de corporaciones y agencias de financiamiento.

Por sus influencias, estamos realmente agradecidos.

John A. Cherry Waterloo, Ontario, junio de 1995

James F. Pankow Portland, Oregon, junio de 1995

Stanley Feenstra Waterloo, Ontario, junio de 1995

Tabla de Contenido

DEDICATORIA	III
TABLA DE CONTENIDO	IV
PRÓLOGO DE THE GROUNDWATER PROJECT	XII
PREFACIO DE LA VERSION ORIGINAL	XIV
PREFACIO DE LA TRADUCCIÓN	XVI
1 SOLVENTES ORGANOCLORADOS DENSOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA: ANTECEDENTES E HISTORIA DEL PROBLEMA	1
RESUMEN	1
1.1 ANTECEDENTES	2
1.1.1 Generalidades	2
1.1.2 DNAPL y LNAPL	6
1.2 USO DE LOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS	7
1.3 TIPOS DE FOCOS DE SOLVENTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA	8
1.4 PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, Y BIOLÓGICAS DE LOS COMPUESTOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS	10
1.5 LÍMITES EN EL AGUA POTABLE	12
1.6 PENACHOS DE SOLVENTES ORGANOCLORADOS CARACTERÍSTICOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA	14
1.7 HISTORIA DE CÓMO NOS DIMOS CUENTA DE QUE LOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS DENSOS PUEDEN REPRESENTAR GRAVES AMENAZAS PARA LOS SISTEMAS DE AGUA SUBTERRÁNEA	19
1.7.1 Generalidades	19
Base de interés	19
La historia tiene dos etapas	20
1.7.2 Líneas de Tiempo en la Historia	20
1.7.3 La Primera Etapa: Descubriendo que los Solventes Organoclorados se Encuentran en el Agua Subterránea	21
Década de 1950 hasta mediados de la década de 1960: los primeros años	21
Mediados de la década de 1960 hasta 1972: hallazgo de compuestos orgánicos tóxicos en algunas fuentes de abastecimiento de agua potable	23
1972 hasta 1975: hallazgo de los primeros COV organoclorados en el agua potable; los trihalometanos (THM)	24
1976 hasta 1979: las extensas pruebas de THM en el agua potable revelan la presencia de otros COV: llegando a la conclusión de que muchos acuíferos importantes están contaminados con solventes organoclorados	26
1980 hasta 1981: La evidencia de que los solventes organoclorados son contaminantes ampliamente extendidos en las aguas subterráneas se vuelve abrumadora	29
1.7.4 La Segunda Etapa: Descubriendo la Naturaleza DNAPL de los Solventes Organoclorados Líquidos	33
De 1982 hasta finales de la década de 1980	33
Finales de la década de 1980 hasta mediados de la década de 1990	35
1.8 CONCLUSIONES	36
AGRADECIMIENTOS	53
2 MODELOS CONCEPTUALES DEL COMPORTAMIENTO DE LOS LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL) EN EL SUBSUELO	54
RESUMEN	54
2.1 INTRODUCCIÓN	55
2.2 PRINCIPIOS FÍSICOS Y QUÍMICOS	58
2.2.1 Física de las Fases Inmiscibles	58

2.2.2	Procesos de Transferencia hacia las Fases.....	60
2.3	DNAPL EN LA ZONA VADOSA.....	63
2.3.1	La Fase no Acuosa.....	63
2.3.2	La Fase Vapor.....	65
2.4	DNAPL EN LA ZONA DEL AGUA SUBTERRÁNEA	66
2.4.1	Acuíferos Granulares.....	66
2.4.2	Medios no Porosos Fracturados.....	71
2.4.3	Medios Porosos Fracturados.....	74
2.4.4	Sistemas de Capas Acuífero-Acuitardo	76
2.5	PENACHOS DEL DNAPL	80
2.5.1	Dispersión, Difusión y Densidad.....	80
2.5.2	Transformaciones	83
2.5.3	Consideraciones sobre la Masa.....	86
2.5.4	Destino Final	89
2.6	IMPLICACIONES PARA LA CARACTERIZACIÓN Y EL SEGUIMIENTO DE EMPLAZAMIENTOS	91
2.7	IMPLICACIONES PARA LA REMEDIACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS	92
2.8	CONCLUSIONES.....	93
	AGRADECIMIENTOS	96
3	MECÁNICA Y MATEMÁTICA DEL MOVIMIENTO DE LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL)	
	EN MEDIOS POROSOS	97
	RESUMEN	97
3.1	INTRODUCCIÓN.....	97
3.2	PRESIÓN CAPILAR Y CONTENIDOS DE LOS FLUIDOS	98
3.2.1	General	98
3.2.2	Tensión Interfacial, Humectabilidad y Capilaridad	99
3.2.3	Dependencia del Contenido de los Fluidos de la Presión Capilar	101
3.2.4	Histéresis y DNAPL Residual.....	103
3.2.5	Relaciones Algebraicas de $P_c(S_w)$	106
3.2.6	Resumen.....	107
3.3	DISTRIBUCIÓN DEL DNAPL EN UNA ACUMULACIÓN SOBRE UN ACUITARDO	107
3.3.1	Generalidades	107
3.3.2	Distribución de la Presión Capilar	108
3.3.3	Distribución Vertical del DNAPL en una Acumulación.....	111
3.3.4	DNAPL en un Piezómetro	112
3.4	LEY DE DARCY Y PERMEABILIDAD RELATIVA	114
3.4.1	Generalidades	114
3.4.2	Las Ecuaciones de Darcy	114
3.4.3	Permeabilidades Relativas	115
3.5	EFFECTO DEL FLUJO DE AGUA SUBTERRÁNEA SOBRE EL DESPLAZAMIENTO DEL DNAPL	117
3.5.1	Generalidades	117
3.5.2	Fuerzas que Actúan sobre un DNAPL en el Agua Subterránea en Movimiento	118
3.5.3	DNAPL Estático en un Lecho Inclinado	119
3.5.4	Movimiento Incipiente de los Dedos (Ganglios) del DNAPL	121
3.6	DISTRIBUCIÓN DEL DNAPL EN FLUJOS HORIZONTALES NO ESTACIONARIOS	122
3.6.1	Generalidades	122
3.6.2	Ecuaciones Diferenciales del Flujo de dos Fluidos.....	123
3.6.3	Solución de Buckley-Leverett	125
3.6.4	Desplazamiento Lateral del DNAPL.....	126

3.6.5	Desplazamiento del DNAPL por una Inyección Lineal de Agua	130
3.6.6	Desplazamiento del DNAPL por Inyección Radial de Agua	134
3.7	ESTABILIDAD DE LOS DESPLAZAMIENTOS DE LOS FLUIDOS	136
3.8	CONCLUSIONES	138
	AGRADECIMIENTOS	139
4	SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL) EN MEDIOS POROSOS	140
	RESUMEN	140
4.1	INTRODUCCIÓN	140
4.2	PROCESO DE MODELIZACIÓN	141
4.3	USO DEL MODELO	150
4.4	EJEMPLO	152
4.5	CONCLUSIONES	156
	AGRADECIMIENTOS	157
5	ESTUDIOS EXPERIMENTALES DEL MOVIMIENTO DE COMPUESTOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS Y OTROS DNAPL EN LAS ZONAS VADOSA, CAPILAR Y DEL AGUA SUBTERRÁNEA	158
	RESUMEN	158
5.1	INTRODUCCIÓN	158
5.2	MOVIMIENTO DEL DNAPL EN LA ZONA VADOSA	160
5.3	MOVIMIENTO DEL DNAPL EN LA ZONA CAPILAR	163
5.4	MOVIMIENTO DEL DNAPL EN LA ZONA DEL AGUA SUBTERRÁNEA	167
5.4.1	Generalidades	167
5.4.2	Papel de la Heterogeneidad del Acuífero en el Movimiento del DNAPL	168
5.5	CAPACIDAD DE RETENCIÓN DEL DNAPL DE LOS MEDIOS POROSOS	172
5.6	DESPLAZAMIENTO DE SOLVENTES EN MEDIOS FRACTURADOS	173
5.7	ESTUDIOS CON MODELOS MICROSCÓPICOS DE MEDIOS POROSOS	174
5.8	LIBERACIONES EXPERIMENTALES DE SOLVENTES ORGANOCLORADOS EN CAMPO	179
5.8.1	Generalidades	179
5.8.2	Liberaciones en la Zona Vadosa	180
5.8.3	Liberaciones en la Zona del Agua Subterránea	183
5.9	TRANSPORTE DE VAPORES DE SOLVENTES ORGANOCLORADOS EN LA ZONA VADOSA	185
5.10	DISOLUCIÓN DE LOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS EN LA ZONA DEL AGUA SUBTERRÁNEA	187
5.11	CONCLUSIONES	189
	AGRADECIMIENTOS	190
6	DESPLAZAMIENTO DE VAPORES EN LA ZONA VADOSA	191
	RESUMEN	191
6.1	INTRODUCCIÓN	191
6.2	PARTICIÓN ENTRE FASES	193
6.2.1	Generalidades	193
6.2.2	Vaporización	194
6.2.3	Partición Gaseosa-Acuosa	197
6.2.4	Partición Acuosa-Sólidos	198
6.2.5	Partición Gaseosa-Sólidos	198
6.2.6	Factor de Retardo	199
6.3	TRANSPORTE GASEOSO	199
6.3.1	Generalidades	199

6.3.2	Difusión	200
6.3.3	Advección	202
6.4	TRANSPORTE ACUOSO.....	205
6.5	INTERACCIONES CON LA ATMÓSFERA.....	206
6.6	INTERACCIONES CON EL AGUA SUBTERRÁNEA	207
6.7	ESTUDIOS DE GASES DEL SUELO	208
6.7.1	Generalidades	208
6.7.2	Toma de Muestras	208
6.7.3	Detección de Contaminantes	208
6.8	PAR DE EXPERIMENTOS DE CAMPO	209
6.9	CONCLUSIONES.....	211
	AGRADECIMIENTOS	212
7	DISOLUCIÓN DE LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL) EN EL SUBSUELO	214
	RESUMEN	214
7.1	INTRODUCCIÓN.....	214
7.2	SOLUBILIDAD DE DNAPL PUROS Y DE MEZCLAS DE DNAPL.....	215
7.3	PROCESOS DE DISOLUCIÓN	220
7.3.1	Teoría y Modelos Conceptuales	220
	Generalidades	220
	Modelo de película estancada.....	221
	Modelo de penetración.....	223
	Modelo de renovación superficial aleatoria	223
	Números adimensionales	224
7.3.2	Estudios de Laboratorio	226
7.3.3	Estudios de Modelización.....	228
7.3.4	Persistencia de Zonas con DNAPL	233
7.3.5	Observaciones de Campo de la Disolución del DNAPL	236
7.4	DNAPL DE MÚLTIPLES COMPONENTES.....	238
7.4.1	Teoría y Estudios de Laboratorio	238
7.4.2	Estimaciones del Agotamiento del Foco de DNAPL	241
7.5	CONCLUSIONES.....	244
	AGRADECIMIENTOS	245
8	SORCIÓN DE LOS SOLVENTES ORGANOCORADOS DISUELTOS A LOS MATERIALES DEL ACUÍFERO	246
	RESUMEN	246
8.1	INTRODUCCIÓN.....	246
8.2	EFFECTOS DE LA SORCIÓN EN EL TRANSPORTE	248
8.3	MECANISMOS DE SORCIÓN: EFFECTOS DEL SORBATO Y DEL SORBENTE EN LA PARTICIÓN SUELO/AGUA	252
8.3.1	Definiciones.....	252
8.3.2	Sorción al Carbono Orgánico del Suelo	256
8.3.3	Sorción Directa a las Superficies de los Minerales	261
8.4	MÉTODOS PARA MEDIR LA SORCIÓN	262
8.4.1	Generalidades.....	262
8.4.2	Métodos a Pequeña Escala.....	263
	Métodos por lotes	263
	Métodos de columna	264
8.4.3	Métodos a Gran Escala	264
8.5	COMPORTAMIENTO DE SORCIÓN NO IDEAL EN UN SISTEMA SATURADO	265
8.5.1	Curvas de Avance no Ideales.....	265

8.5.2	Mecanismos a Escala de Poro que Causan un Comportamiento No Ideal	267
8.5.3	Contribución de la Variabilidad Espacial en Campo al Comportamiento de Sorción No Ideal	269
8.6	EFFECTOS EN LA SORCIÓN CAUSADOS POR LAS PROPIEDADES DE LA FASE ACUOSA	270
8.6.1	Generalidades.....	270
8.6.2	Efectos de la Geoquímica Acuosa Natural	270
8.6.3	Efectos de Cosolventes, Materia Orgánica Disuelta, Coloides en Suspensión y de Surfactantes	271
	Cosolventes	271
	Materia orgánica disuelta (MOD) y material coloidal en suspensión.....	272
	Surfactantes	273
8.7	SORCIÓN AL SUELO NO SATURADO	274
8.8	CONCLUSIONES.....	276
	AGRADECIMIENTOS	277
9	TRANSFORMACIONES QUÍMICAS Y MICROBIOLÓGICAS Y DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS	
	SOLVENTES ORGANOCLORADOS.....	278
	RESUMEN	278
9.1	INTRODUCCIÓN.....	278
9.2	REACCIONES QUÍMICAS.....	279
9.2.1	Resumen.....	279
9.2.2	Reacciones de Sustitución	280
	Hidrólisis y deshidrohalogenación.....	280
	Sustitución nucleofílica por azufre reducido	283
9.2.3	Reacciones de Reducción	284
9.2.4	Implicaciones para los Estudios de Campo y para la Remediación.....	288
9.3	MICROBIOLOGÍA DEL SUBSUELO.....	290
9.3.1	Generalidades	290
9.3.2	Consideraciones Ecológicas	290
9.3.3	Procesos Generales de Biotransformación	293
9.4	BIOTRANSFORMACIÓN DE COMPUESTOS HALOALIFÁTICOS	298
9.4.1	Generalidades	298
9.4.2	Biotransformaciones Aeróbicas	298
9.4.3	Biotransformaciones Anaeróbicas	301
	Generalidades	301
	Haloalcanos	301
	Haloalquenos.....	304
9.4.4	Estudios de Laboratorio	307
9.4.5	Estudios de Campo.....	319
9.4.6	Biorremediación.....	320
9.5	CONCLUSIONES.....	324
	AGRADECIMIENTOS	325
10	EFFECTOS DE LOS SOLVENTES ORGANOCLORADOS EN LA PERMEABILIDAD DE LAS ARCILLAS.....	326
	RESÚMEN	326
10.1	INTRODUCCIÓN.....	326
10.2	MECANISMOS QUE CONTROLAN LA EXPANSIÓN DE LAS ARCILLAS	328
10.2.1	Generalidades	328
10.2.2	Mecanismos entre Capas.....	328
10.2.3	Mecanismos entre Partículas.....	328

10.3	ARCILLAS HUMECTADAS POR EL AGUA FRENTE A LAS ARCILLA SECAS Y EL PROBLEMA DE LA HUMECTABILIDAD	330
10.4	PROPIEDADES RELEVANTES DE LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS ORGÁNICAS	331
10.5	INVESTIGACIONES DE LABORATORIO SOBRE LAS INTERACCIONES ARCILLA / COMPUESTO ORGÁNICO	332
10.5.1	Estudios de Difracción de Rayos X de la Expansión Intracristalina	332
10.5.2	Pruebas de Permeabilidad en el Laboratorio	333
	Generalidades	333
	Influencia del tipo de permeámetro en la determinación de la permeabilidad en laboratorio	334
	Gradientes hidráulicos utilizados en pruebas de permeabilidad	336
	Pruebas de permeabilidad en mezclas de arcillas “secas” / compuesto orgánico	338
	Pruebas de permeabilidad de arcillas humectadas con agua y NAPL.....	338
	Pruebas de permeabilidad con soluciones acuosas de sustancias químicas NAPL.....	344
	Pruebas de permeabilidad de arcillas y fluidos orgánicos miscibles en agua	344
	Influencia del Tipo de Mineral Arcilloso en la Permeabilidad a los Fluidos Orgánicos	347
10.6	ESTUDIOS DE CAMPO	347
10.7	CONCLUSIONES.....	348
	AGRADECIMIENTOS	350
11	FENÓMENOS FÍSICOS QUE RIGEN EL DESPLAZAMIENTO DE LOS LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL) EN MEDIOS FRACTURADOS	351
	RESUMEN	351
11.1	INTRODUCCIÓN.....	351
11.2	INGRESO DEL DNAPL EN LAS FRACTURAS	352
11.3	VELOCIDADES DE DESPLAZAMIENTO DEL DNAPL EN LAS FRACTURAS	358
11.4	DNAPL RESIDUAL Y ACUMULADO.....	362
11.5	DESPLAZAMIENTO DEL DNAPL A TRAVÉS DE REDES DE FRACTURAS	365
11.6	ALTURA DEL DNAPL EN UN SONDEO	367
11.7	CONCLUSIONES.....	368
	AGRADECIMIENTOS	369
12	EFFECTOS DE LA DIFUSIÓN MOLECULAR EN EL COMPORTAMIENTO DEL DNAPL EN MEDIOS POROSOS FRACTURADOS.....	370
	RESUMEN	370
12.1	INTRODUCCIÓN.....	370
12.2	PERSISTENCIA DEL DNAPL EN LAS FRACTURAS.....	376
12.2.1	Enfoque.....	376
	Capacidades de Almacenamiento de Masa del Contaminante	380
	Tasas de Pérdida de DNAPL desde Fracturas Individuales	381
	Tasas de Pérdida de DNAPL desde Redes de Fracturas en 3 Dimensiones.....	389
	Limitaciones	394
12.3	IMPLICACIONES DE LA DESAPARICIÓN DEL DNAPL DESDE LAS FRACTURAS.....	397
	Interpretación de Datos de Piezómetros	397
	Flujo, Inmovilización y Distancias de Invasión	398
	Definición y Delineación de la Zona Foco	399
	Necesidades de Datos para la Caracterización de los Emplazamientos	400
	Remediación.....	401
12.4	TRANSPORTE DE LA FASE DISUELTA EN MEDIOS POROSOS FRACTURADOS	402
	Ejemplo 1: Transporte de Solutos a través de un Acuitardo de Arcilla Fracturado Verticalmente	402
	Ejemplo 2: Transporte de Solutos en Roca Porosa Fracturada.....	406
12.4.1	Conclusiones	409
	AGRADECIMIENTOS	411
13	DIAGNÓSTICO Y EVALUACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS CON DNAPL	412

RESUMEN	412
13.1 INTRODUCCIÓN	412
13.2 EVALUACIÓN GENERAL DEL EMPLAZAMIENTO	414
13.2.1 Tipos de Sustancias Químicas que Son DNAPL	415
13.2.2 Usos de Sustancias Químicas que Son DNAPL	421
13.2.3 Evaluación de las Operaciones del Emplazamiento	422
13.2.4 Evaluación de la Penetración del DNAPL	424
Factores que influyen	424
Penetración del DNAPL en la zona vadosa	424
Efectos de la vaporización del DNAPL	427
Penetración del DNAPL en la zona del agua subterránea	428
Penetración del DNAPL en medios fracturados	429
Fiabilidad de las estimaciones	431
13.3 DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE DNAPL A PARTIR DE OBSERVACIONES DE CAMPO.....	432
13.3.1 Observaciones durante la Realización del Sondeo	432
Evidencia visual	432
Pruebas de campo	433
13.3.2 Observaciones en Piezómetros	438
13.3.3 "Cortocircuito" del DNAPL durante la Realización del Sondeo y del Muestreo.....	442
Vías de cortocircuito.....	442
Investigación utilizando el enfoque "de afuera hacia adentro"	444
Precauciones durante la realización del sondeo y del muestreo	445
13.3.4 Alternativas a los Sondeos y Piezómetros.....	448
Zanjas de prueba	448
Investigaciones con dispositivos <i>drive-point</i>	449
Geofísica	450
13.4 ESTUDIOS DE GASES DEL SUELO	453
13.4.1 Descripción.....	453
13.4.2 Factores que Influyen en las Concentraciones de Vapores	454
13.5 ANÁLISIS QUÍMICO DE SUELOS Y ROCAS	457
13.5.1 Muestras de Suelo.....	457
Toma de muestras.....	457
Análisis de las muestras	459
13.5.2 Cálculos de Partición	463
Generalidades	463
Descripción del método	464
Cálculo de ejemplo: contaminación con TCE.....	466
Cálculo de ejemplo: contaminación con PCB en hidrocarburos	468
Fiabilidad	469
13.5.3 Determinación Directa de los DNAPL	470
13.5.4 Muestreo y Análisis en Medios Fracturados	470
DNAPL en fracturas	471
Componentes del DNAPL en la matriz.....	473
13.6 NATURALEZA DE LOS PENACHOS DISUELTOS	476
13.6.1 Generalidades	476
13.6.2 Distribución Espacial de los Penachos Disueltos	477
13.6.3 Magnitud de las Concentraciones Disueltas	483
13.6.4 Persistencia y Variabilidad Temporal de las Concentraciones Disueltas	489
13.6.5 Respuesta de las Concentraciones Disueltas durante el Bombeo y Tratamiento	490
13.6.6 Penacho de Solvente Organoclorado como Estudio de Caso, Dayton, Nueva Jersey.....	493

Contexto.....	493
Extensión de la contaminación en el agua subterránea.....	493
Medidas correctivas	495
Regeneración del penacho	497
13.7 CONCLUSIONES.....	500
AGRADECIMIENTOS	501
14 CONCEPTOS PARA LA REMEDIACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS CONTAMINADOS CON LÍQUIDOS DENSOS EN FASE NO ACUOSA (DNAPL)	502
RESUMEN	502
14.1 INTRODUCCIÓN.....	503
14.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS EMPLAZAMIENTOS CON DNAPL	505
14.3 OBJETIVOS DE LA REMEDIACIÓN.....	509
14.3.1 Contención del Penacho.....	509
14.3.2 Restauración del Acuífero	510
14.3.3 Contención de la Zona Foco / Eliminación del Penacho	510
14.4 CERRAMIENTOS DE BAJA PERMEABILIDAD	512
14.5 BOMBEO Y TRATAMIENTO	519
14.6 TRATAMIENTO IN SITU PARA EL CONTROL DEL DESPLAZAMIENTO	522
14.7 RESTAURACIÓN DE LA ZONA FOCO.....	525
14.7.1 Restauración de la Zona Foco en la Zona Vadosa.....	525
14.7.2 Restauración de la Zona Foco en la Zona del Agua Subterránea	528
Generalidades	528
Bombeo de acumulaciones	528
Eliminación de masa <i>in situ</i>	529
Tecnologías de destrucción de masa.....	534
Expectativas para la restauración de la zona foco.....	536
14.8 CONCLUSIONES.....	537
AGRADECIMIENTOS	540
15 APÉNDICE	541
16 BIBLIOGRAFÍA.....	547
17 SOBRE LOS AUTORES.....	595
18 SOBRE LOS TRADUCTORES	596

Prólogo de The Groundwater Project

La Cumbre del Agua de las Naciones Unidas (ONU) sobre Aguas Subterráneas, celebrada del 7 al 8 de diciembre de 2022 en la sede de la UNESCO en París (Francia), concluyó con un llamamiento a los gobiernos y otras partes interesadas para que intensifiquen sus esfuerzos para gestionar mejor las aguas subterráneas. El objetivo del llamamiento a la acción era informar los debates pertinentes en la Conferencia del Agua de las Naciones Unidas de 2023, celebrada del 22 al 24 de marzo de 2023 en la sede de las Naciones Unidas en la ciudad de Nueva York. Una de las acciones necesarias es el *fortalecimiento de las capacidades humana e institucional*, para lo cual la educación sobre las aguas subterráneas es fundamental.

El tema del Día Mundial del Agua de 2024 es *Agua para la Paz*, que se centra en el papel fundamental que desempeña el agua en la estabilidad y la prosperidad del planeta. El sitio web [UN-Water](#) afirma que *más de tres mil millones de personas en todo el mundo dependen del agua que cruza las fronteras nacionales*. Existen 592 acuíferos transfronterizos, pero la mayoría de los países no tienen un acuerdo de cooperación intergubernamental para compartir y gestionar el acuífero. Además, si bien el agua subterránea desempeña un papel clave en la estabilidad y la prosperidad a nivel mundial, también representa el 99 por ciento de toda el agua dulce líquida; en consecuencia, el agua subterránea está en el corazón de la crisis del agua dulce. *El agua subterránea es un recurso invaluable*.

The Groundwater Project (GW Project), una organización benéfica canadiense registrada fundada en 2018, está comprometida con el avance de la educación sobre las aguas subterráneas como un medio para acelerar la acción relacionada con nuestros recursos esenciales de agua subterránea. Estamos comprometidos con *hacer que las aguas subterráneas sean comprensibles y, de esta manera, permitir el fortalecimiento de capacidades humanas para el desarrollo y la gestión sostenibles del agua subterránea*. Con ese fin, The GW Project crea y publica libros de alta calidad sobre *todo lo relacionado con las aguas subterráneas*, para todos aquellos que quieran aprender sobre ellas. Nuestros libros son únicos. Sintetizan el conocimiento, son revisados rigurosamente por pares y traducidos a muchos idiomas, y son gratuitos. Un principio importante de los libros de The GW Project es un fuerte énfasis en la visualización: las ilustraciones claras estimulan el pensamiento espacial y crítico. The GW Project comenzó a publicar libros en agosto de 2020; a fines de 2023, habíamos publicado 44 libros originales y 58 traducciones. Los libros se pueden descargar en [gw-project.org](#).

The GW-Project representa un nuevo tipo de esfuerzo educativo global que es posible gracias a las contribuciones de un grupo internacional de profesionales voluntarios de una amplia gama de disciplinas. Académicos, profesionales y jubilados contribuyen escribiendo y/o revisando libros dirigidos a distintos niveles de lectores, incluidos niños, adolescentes, estudiantes de grado y posgrado, profesionales en el campo de las aguas subterráneas y el público en general. Participan más de 1.000 voluntarios dedicados de 70

países y seis continentes, y la participación está creciendo. De vez en cuando se publican ediciones revisadas de los libros. Se invita a los lectores a proponer revisiones.

Agradecemos a nuestros patrocinadores por su continuo apoyo financiero. Considere la posibilidad de realizar una donación a The GW Project para que podamos seguir publicando libros de forma gratuita.

Consejo de directores de The GW Project, enero de 2024

Prefacio de la version original

Hace una década, poco se sabía sobre el comportamiento de los solventes organoclorados densos y de otros líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL, por sus siglas en inglés) en el subsuelo. Se sabía aún menos sobre las opciones y las posibilidades existentes para la remediación de emplazamientos contaminados con DNAPL. La actividad investigativa en esta área creció rápidamente a fines de la década de 1980 y se ha acelerado en la década actual (1990). El primer programa de investigación importante en América del Norte que se centró en solventes orgánicos densos fue el Programa de Investigación de Solventes en Aguas Subterráneas del Consorcio Universitario. Este programa se inició en 1987, se estableció firmemente en 1988 y continúa en la actualidad (1995). El consorcio está formado por cuatro universidades colaboradoras principales: dos en Canadá (la Universidad de Waterloo y la Universidad de Queens) y dos en los Estados Unidos (la Universidad Estatal de Colorado y el Instituto de Posgrado de Oregón). Varias otras universidades y organizaciones gubernamentales han participado como colaboradores a lo largo de los años. Entre ellas se encuentran SUNY/Buffalo, la Universidad de Toronto, la Universidad de Western Ontario, Environment Canada (Instituto Nacional de Investigación del Agua), el Servicio Geológico de Estados Unidos (División de Recursos Hídricos) y Mitre Corporation. Más recientemente, la Universidad de Stuttgart y el Servicio Geológico Danés se han convertido en organizaciones colaboradoras.

El apoyo financiero para el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea ha provenido de The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo de Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá, el Fondo de Incentivos a la Investigación para las Universidades de Ontario, PPG Industries Corporation y United Technologies Corporation. El apoyo en infraestructura ha sido proporcionado por el Centro de Investigación de Aguas Subterráneas de Waterloo (un Centro de Excelencia de Ontario) en la Universidad de Waterloo y la Base Militar de las Fuerzas Canadienses en Borden. El marco administrativo para la financiación corporativa y gubernamental para el programa es singular. Cada empresa miembro y agencia gubernamental hace una contribución anual igual al programa de investigación. Los fondos se agrupan y luego se asignan a los investigadores sobre la base de un plan anual determinado por los miembros del consorcio universitario en consulta con los patrocinadores. El objetivo ha sido proporcionar un máximo de flexibilidad científica y operativa con un mínimo de burocracia. El programa de investigación posee muchos componentes. A medida que se completan los componentes, los resultados se presentan en forma de tesis de maestría y de doctorado, y se publican como artículos en revistas arbitradas, actas de congresos y simposios. Muchas de estas

publicaciones se citan en los capítulos de este libro. Cada año se inician nuevos proyectos dentro del programa.

Los objetivos del programa de investigación son adquirir e integrar información sobre los DNAPL en el subsuelo y sobre la contaminación asociada del agua subterránea y la zona vadosa. En este trabajo se han utilizado una serie de experimentos de laboratorio, experimentos de campo y estudios de modelización matemática. La investigación está siendo realizada por un grupo de profesores, investigadores asociados, técnicos y estudiantes de posgrado en ciencias e ingeniería, un grupo cuyo tamaño varía de 50 a 70 personas. Se han utilizado experimentos controlados de campo de gran tamaño en los que se han introducido solventes organoclorados líquidos en un acuífero arenoso de una base militar (Base Militar de las Fuerzas Canadienses en Borden) y en grandes tanques conteniendo medios porosos estratificados como comprobaciones de la realidad de los modelos matemáticos y para evaluaciones del desempeño de tecnologías seleccionadas para remediar sistemas de agua subterránea y zona vadosa contaminados. Gran parte de la información presentada en este libro se ha desarrollado en el contexto del programa de investigación antes mencionado. Aunque nuestra comprensión del comportamiento de los solventes organoclorados densos y de otros DNAPL en los sistemas de agua subterráneas continúa avanzando, el conjunto de conocimientos científicos sobre muchos aspectos de este tema ha alcanzado la madurez suficiente como para justificar una síntesis en este momento. La intención de este libro es proporcionar esa síntesis. Agradecemos a los patrocinadores corporativos y a las agencias gubernamentales que han hecho posible este trabajo, y agradecemos a los autores cuyo compromiso y atención al detalle han hecho de este libro una realidad.

John A. Cherry

Waterloo, Ontario, junio de 1995

James F. Pankow

Portland, Oregon, junio de 1995

Prefacio de la traducción

El libro “SOLVENTES ORGANOCOLORADOS DENSOS y otros DNAPL en el Agua Subterránea: Historia, Comportamiento y Remediación” constituye un clásico de la hidrogeología ambiental que recoge las investigaciones más relevantes llevadas a cabo hasta la fecha de su publicación a mediados de la década de 1990. Los trabajos que forman parte de cada uno de sus capítulos han servido de referencia obligada para el reconocimiento y la comprensión del problema por parte del resto de la comunidad científica, las agencias reguladoras, así como de la industria en los Estados Unidos y Canadá.

Hoy, casi 30 años después, podemos contar con una versión de este clásico en español castellano. Ha sido un camino largo que se ha iniciado de manera algo tortuosa en el contexto de una pandemia (Covid-19) que en 2021 parecía dar sus últimos coletazos; pero, así como la pandemia había sido superada, hemos podido superar los contratiempos y, finalmente, llevar a buen puerto esta valiosa versión. Para ello hemos contado con traductores voluntarios repartidos por todo el mundo con extensa experiencia en la industria y en la academia. Quisiera agradecer infinitamente el tiempo, esfuerzo y dedicación de Natàlia Blázquez-Pallí, Ángel Ramos-García, Kelly-Jane Wallis, Francisco Barajas, Luz Breton-Deval, Jonás García-Rincón, y de David Alden, quienes han contribuido a materializar este desafiante objetivo.

El uso y disposición de compuestos orgánicos densos cuenta con una larga historia en España y en países de Hispanoamérica, aunque existen pocos registros disponibles. Desde la publicación de este libro hasta el día de hoy, su presencia y gestión en el medio ambiente ha estado poco presente en la literatura científica, en el marco normativo, y en la gestión pública y privada de emplazamientos potencialmente afectados en la mayoría de estos países.

Una versión en español, gratuita y accesible de este libro permitirá a todos los interesados hispanohablantes contar con un recurso ilustrado de una enorme calidad científica que les servirá para alcanzar una elevada comprensión de las características y del comportamiento de los DNAPL en el subsuelo. Permitirá además proporcionar las bases necesarias para indagar aún más sobre el asunto y como vía de acceso a fuentes del conocimiento que se han desarrollado con posterioridad durante los últimos años. Gracias a este libro se ha avanzado mucho en el desarrollo de técnicas adecuadas para la evaluación y la remediación de emplazamientos con DNAPL en estas tres décadas.

Esperamos que la traducción de este libro contribuya también al reconocimiento de la necesidad de estudiar otros compuestos orgánicos halogenados emergentes altamente persistentes en el medio ambiente, de naturaleza compleja y que ponen en riesgo nuestros preciados recursos de agua subterránea. Su divulgación en español bien merece la pena a partir de hoy mismo.

Miguel Madrid
Galicia, España, abril de 2024

1 Solventes Organoclorados Densos en el Agua Subterránea: Antecedentes e Historia del Problema

Resumen

Los solventes orgánicos clorados (organoclorados) como el tricloroetileno son contaminantes comunes de las aguas subterráneas. Los niveles de contaminación suelen estar en el rango de los $\mu\text{g/L}$ a mg/L (disueltos). Para mediados de la década de 1990, la producción estadounidense era de cientos de millones de kg por año para la mayoría de los solventes organoclorados. Cuando se encuentran en el subsuelo como líquidos orgánicos, estos compuestos son más densos que el agua y, por lo tanto, se los conoce comúnmente como "líquidos densos en fase no acuosa" (DNAPL, por sus siglas en inglés). Si se vierte en el subsuelo en cantidades suficientes, un DNAPL tiene la capacidad de penetrar por debajo del nivel freático, en donde puede constituir un foco de contaminación a largo plazo. Otras razones por las que los solventes organoclorados son contaminantes comunes de las aguas subterráneas se debe a que muestran: 1) viscosidades líquidas bajas (pueden moverse fácilmente hacia el subsuelo); 2) bajas tensiones interfaciales con el agua (son capaces de penetrar en fracturas humectadas por el agua con relativa facilidad); 3) altas volatilidades (son capaces de difundirse como gases rápidamente hacia abajo en la zona no saturada); 4) solubilidades absolutas bajas (son difíciles de eliminar de la zona del agua subterránea); 5) alta solubilidad en relación con los límites del agua potable (pueden causar una contaminación significativa incluso cuando se disuelven pequeñas cantidades); 6) baja partición hacia los suelos (no son retardados por los materiales que conforman el acuífero); y 7) bajas degradabilidades. En muchos emplazamientos con contaminación por solventes organoclorados, las cantidades que están presentes en forma disuelta en el agua subterránea son relativamente pequeñas, a menudo no más que el equivalente a unas pocas decenas de barriles de solvente líquido. Dado que los volúmenes de vertido han sido en la mayoría de los casos mucho mayores que esto, aún todavía existe una cantidad significativa de solvente en forma de DNAPL en el subsuelo en la mayoría de estos emplazamientos.

La historia del problema de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas se analiza en este capítulo con la esperanza de que ayude a los científicos e ingenieros a evitar otros problemas ambientales en el futuro. Las propiedades físicas y químicas de los solventes organoclorados deberían haber llevado a científicos e ingenieros a prever que estos compuestos serían propensos a causar la contaminación de las aguas subterráneas. Desafortunadamente, su presencia común en acuíferos importantes solo se descubrió por accidente entre mediados y fines de la década de 1970 como resultado del interés en los compuestos trihalometanos (por ejemplo, el

cloroformo) que se pueden formar cuando se clora el agua potable. Se puede considerar que finales de 1981 fue el momento en que se reconoció ampliamente el problema de los solventes organoclorados *disueltos en las aguas subterráneas*. Sin embargo, el hecho de que los solventes organoclorados también se encontrasen en el subsuelo en forma de DNAPL en muchos emplazamientos importantes no se reconoció en general hasta mediados o finales de la década de 1980. En ese momento, muchos esfuerzos de remediación ya habían fracasado porque no habían tenido en cuenta los grandes y persistentes focos de DNAPL presentes en el subsuelo en esos emplazamientos.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Generalidades

Los solventes organoclorados se produjeron por primera vez en Alemania en el siglo XIX; la producción en los Estados Unidos comenzó alrededor de 1906. El uso extendido de solventes organoclorados en las industrias manufactureras comenzó durante la Segunda Guerra Mundial y aumentó notablemente durante las siguientes tres décadas. La contaminación de las aguas subterráneas por estos compuestos pasó desapercibida en gran medida hasta finales de la década de 1970. La naturaleza más densa que el agua de los solventes organoclorados líquidos ha llevado a que se les conozca como "líquidos densos en fase no acuosa" (**DNAPL**, véanse las Tablas 1.1 y 1.2).

Al igual que los productos del petróleo (por ejemplo, gasolina y fueloil), los solventes organoclorados se producen y generalmente se usan en forma líquida orgánica (es decir, como líquidos "puros", "productos libres"), pero generalmente se encuentran en las fuentes de abastecimiento de agua en forma disuelta en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ (ppb) a mg/L (ppm). Sin embargo, a diferencia de los productos derivados del petróleo, los solventes organoclorados generalmente: 1) no se notan por su sabor u olor en los niveles típicos de contaminación del agua subterránea; y 2) no se detiene en el nivel freático cuando se libera en forma de DNAPL al subsuelo en cantidades significativas. Una vez en el acuífero, el material foco del DNAPL es por lo general muy difícil de encontrar. Por el contrario, cuando los productos derivados del petróleo se vierten en volúmenes significativos, siendo NAPL *ligeros* (es decir, siendo **LNAPL**), estos "flotan" en el nivel freático donde pueden detectarse fácilmente (por ejemplo, véase McKee *et al.*, 1972). Históricamente, dado que los solventes organoclorados en forma de DNAPL rara vez se encontraban en los pozos, el reconocimiento de los problemas planteados por estos compuestos en las aguas subterráneas tuvo que esperar al desarrollo y la disponibilidad general de métodos analíticos que permitieran la determinación de contaminantes orgánicos disueltos en el agua a niveles de $\mu\text{g/L}$ a mg/L .

A principio de la década de 1990 se hizo evidente que de los muchos químicos orgánicos industriales identificados hasta entonces en las aguas subterráneas, los

solventes orgánicos clorados comunes eran los más ubicuos. En un estudio en Nueva Jersey de 1070 pozos, se encontró tricloroetileno (TCE) en el 58% de los pozos, tetracloruro de carbono en el 65% y tetracloroetileno (PCE) en el 43% (Page, 1981). Debido a la naturaleza DNAPL de muchas de las correspondientes zonas foco de contaminación, los solventes organoclorados planteaban grandes desafíos en la remediación de aguas subterráneas (Plumb y Pitchford, 1985; Abelson, 1990).

Tabla 1.1 Compuestos orgánicos que son DNAPL.

Clase de compuesto	Compuesto
Solventes organoclorados	Tetracloroetileno
	Tricloroetileno
	1,1,1-Tricloroetano
	Diclorometano
	Cloroformo
	Tetracloruro de carbono
	1,2-Dicloroetano
	Clorobenceno
	1,2-Diclorobenceno
	1,3-Diclorobenceno
Otros orgánicos halogenados	1,1,2-Tricloroetano
	1,2,4-Triclorobenceno
	Cloruro de bencilo
	Bromobenceno
	Bromoclorometano
	Bromodiclorometano
	Bromoformo
	4-Bromofenil fenil éter
	bis(2-Cloroetil)éter
	2-Cloroetil vinil éter
	bis(2-Cloroisopropil)éter
	1-Cloro-1-nitropropano
	4-Clorofenil fenil éter
	Dibromoclorometano
	1, 1-Dicloroetano
	1,2-Difluorotetracloroetano
	1-Yodopropano
	Hexaclorobutadieno
	Pentacloroetano
	1,1,2,2-Tetrabromoetano
	1,1,2,2-Tetracloroetano
	1,2,3-Tricloropropano
	1,1,2-Tricloro-1,2,2-trifluoroetano

El primer reconocimiento significativo en la comunidad científica del carácter potencial de DNAPL de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas es atribuible a **Friedrich Schwillé**. Como resultado de dos estudios de caso en Alemania Occidental a fines de la década de 1960 y principios de la de 1970 que incluían solventes organoclorados, Schwillé desarrolló modelos conceptuales y realizó estudios de modelos físicos sobre el comportamiento de estos compuestos en el Instituto Federal de Hidrología en Koblenz de 1977 a 1984. Schwillé analizó cómo y cuándo los solventes organoclorados pueden penetrar en las arenas saturadas y no saturadas, y en los medios fracturados, y cómo los solventes líquidos pueden ser disueltos por el agua subterránea en movimiento. Desafortunadamente, esta investigación permaneció en gran medida desconocida en América del Norte e incluso en Europa hasta finales de la década de 1980. En ese momento, la comprensión del comportamiento de los solventes

organoclorados en el subsuelo se estaba desarrollando de forma independiente, en gran parte sin el conocimiento de los estudios pioneros de Schwille¹.

Tabla 1.1 Continuación

Sustancias aromáticas, ftalatos y compuestos orgánicos varios	Cloroanilinas
	Clorotoluenos
	Nitrotoluenos
	Nitrobenceno
	Ftalato de bencilo butilo
	Ftalato de di-n-butilo
	Ftalato de dietilo
	Éter fenílico
	<i>o</i> -Anisidina
	Éter fenílico
Mezclas de PCB	Triortocresilfosfato
	Aroclor 1221
	Aroclor 1232
	Aroclor 1242
	Aroclor 1248
Plaguicidas	Aroclor 1254
	Clordano
	Cloropirina
	1,2-Dibromo-3-cloropropano
	1,2-Dicloropropano
	1,2-Dicloropropileno
	Diclorvos
	Disulfotón
	Etión
	Dibromuro de etileno
	Malatión
	Paratión

Schwille (1981) fue la primera publicación en inglés en presentar el concepto de solventes más pesados que el agua que se hunden por debajo del nivel freático. Feenstra (1984), Cherry (1984a, 1984b), Villaume (1985) y Feenstra (1986) también proporcionaron descripciones de los conceptos generales que rigen el comportamiento del DNAPL en el subsuelo. Un informe resumido sobre los impresionantes logros de Schwille fue publicado en alemán (Schwille, 1984a), luego traducido al inglés (Schwille, 1988). Feenstra y Cherry (1988), Hunt *et al.* (1988a, 1988b), Mercer y Cohen (1990), y Cohen y Mercer (1993).

Este capítulo proporciona información básica sobre el uso de solventes organoclorados y analiza la historia del descubrimiento en dos etapas del alcance y las causas de la contaminación de las aguas subterráneas por estos compuestos. La **primera etapa** del descubrimiento implicó el simple reconocimiento de la prevalencia de los solventes organoclorados como contaminantes de las aguas subterráneas; la **segunda**

¹ Schwille también participó en las primeras investigaciones sobre el comportamiento de los LNAPL en el subsuelo (Schwille, 1967).

etapa implicó el reconocimiento de la presencia frecuente de estos compuestos como zonas foco de DNAPL difíciles de remediar en el subsuelo en muchos emplazamientos contaminados. Esta historia se presenta para contextualizar los siguientes capítulos en el campo de la hidrogeología de contaminantes, y también para permitir una comprensión de cómo y cuándo llegamos a apreciar tardíamente la naturaleza y magnitud de este problema. De hecho, un análisis de cómo llegamos a apreciar el problema de los solventes organoclorados nos permitirá evaluar críticamente la forma en que la ciencia ha progresado en la comunidad de las aguas subterráneas.

Tabla 1.2 Solventes organoclorados más comunes con algunos de sus sinónimos químicos y nombres de productos comerciales (Índice Merck, 1989).

Nombre químico	Sinónimos
Percloroetileno	PCE, tetracloroetileno, tetracloruro de etileno, Nema, Tetracap, Tetropil, Perclene, Ankilostin, Didakene, PerSec
Tricloroetileno	ECT, etinilo tricloruro, tri-cleno, trielene, trileno, triclorano, Tricloro, Algylen, Trimar, Trline, Tri, Tretileno, Westrosol, Clorileno, Gemalgene, Germalgene
1,1,1-Tricloroetano	TCA, metilcloroformo, cloroteno, solvente 111, TRI-ETANO
Diclorometano	DCM, cloruro de metileno, dicloruro de metileno, bicloruro de metileno

1.1.2 DNAPL y LNAPL

Históricamente, el término "**NAPL**" se acuñó en 1981 durante los estudios de un vertedero de residuos peligrosos (el "Vertedero del área S") en las Cataratas del Niágara, Nueva York. En este emplazamiento, un líquido orgánico "inmiscible" negro, más denso que el agua, era descubierto en el suelo y en el lecho de roca subyacente del emplazamiento. Se encontró que el líquido era una mezcla compleja de bencenos halogenados, solventes organoclorados y otros hidrocarburos halogenados. Los ingenieros, científicos y abogados que se ocupaban del emplazamiento eligieron el término "NAPL" para diferenciar este líquido de otros materiales contaminados y del agua subterránea (Kolmer, 1991), aunque ahora nos referiremos a él más específicamente como un "DNAPL".

En ocasiones, los DNAPL también se denominan "líquidos inmiscibles densos" y los LNAPL, en ocasiones, se denominan "líquidos inmiscibles ligeros". Sin embargo, al igual que con el uso de "no acuoso" en los términos DNAPL y LNAPL, la descripción "inmiscible" es engañosa. De hecho, un líquido orgánico puede existir como una **fase separada** y estable en equilibrio con el agua *solo* después de que su concentración disuelta en el agua haya alcanzado el límite de saturación para ese líquido. Por lo tanto, ningún líquido orgánico es nunca totalmente inmiscible en agua. También notamos que siempre habrá algo de agua disuelta en cualquier fase "no acuosa".

Aunque los solventes en forma de DNAPL ahora se reconocen como un problema importante de las aguas subterráneas, para entonces solo se encontraban

disponibles unas pocas descripciones publicadas de casos reales en el terreno. Sin embargo, hemos revisado datos no publicados pertenecientes a una gran cantidad de emplazamientos industriales y de eliminación de residuos en América del Norte donde los solventes DNAPL han sido la causa principal de la contaminación del agua subterránea. Estos incluyen muchos emplazamientos en los que se han recopilado datos como resultado del programa *Superfund* (es decir, *CERCLA*) y la legislación *RCRA*, aunque la mayor parte de esta voluminosa información se encuentra enterrada en los archivos de las agencias reguladoras.

1.2 Uso de los Solventes Organoclorados

En retrospectiva, no sorprende que se haya producido una contaminación generalizada de las aguas subterráneas con solventes organoclorados. Muchos sectores de nuestra sociedad moderna han producido y siguen produciendo, transportando, utilizando y desechando cantidades muy grandes de estos productos químicos. La producción de solventes organoclorados comenzó en los Estados Unidos en 1906 con el tetracloruro de carbono, que siguió siendo el principal solvente utilizado en América del Norte durante la primera mitad del siglo. La producción de TCE y PCE comenzó en 1923. El tetracloruro de carbono se usaba comúnmente para la limpieza en seco en la década de 1930, reemplazando a la gasolina. El TCE y el PCE se convirtieron en los solventes más utilizados en la década de 1960 cuando la economía manufacturera posterior a la Segunda Guerra Mundial se expandió enormemente. El aumento del uso de solventes organoclorados fue paralelo al crecimiento económico en la década de 1970. Las preocupaciones sobre la salud humana y el medio ambiente, planteadas por primera vez en la década de 1970, han causado desde entonces una disminución en la producción de PCE y TCE al quinto y sexto lugar en la producción de los Estados Unidos (Figura 1.1). La Tabla 1.3 muestra la producción estadounidense de solventes orgánicos clorados seleccionados de 1986. Las cantidades de producción oscilan entre cientos de millones y miles de millones de kg por año.

Una amplia gama de industrias utiliza solventes organoclorados en grandes cantidades. Los usos principales de los cuatro solventes organoclorados más comunes se muestran en la Tabla 1.4, y los usos principales de varios solventes organoclorados menos comunes se muestran en la Tabla 1.5. Como resultado de su uso generalizado, la liberación de solventes organoclorados al subsuelo no se ha limitado de ninguna manera a las industrias de "chimeneas de humo" que han sido tradicionalmente asociadas con la contaminación. De hecho, las industrias de la electrónica, de fabricación de instrumentos y aeroespacial, todas consideradas generalmente como relativamente "limpias" con respecto a la contaminación, han usado cantidades muy grandes de solventes organoclorados y han causado numerosos vertidos. Además, una variedad de pequeñas empresas en prácticamente todas las comunidades usa solventes organoclorados y han

sido responsables de vertidos problemáticos. Estos incluyen tintorería, máquinas, procesamiento fotográfico e imprentas. Los principales usos de otros productos químicos orgánicos que son DNAPL en forma pura se muestran en las Tablas 1.6 a 1.9. En la Tabla 1.10 se presenta un resumen de las actividades industriales y comerciales que han producido o utilizado sustancias químicas DNAPL.

1.3 Tipos de Focos de Solventes en el Agua Subterránea

La Tabla 1.11 resume las diferentes formas en las cuales los solventes orgánicos clorados han sido liberados al medio ambiente subterráneo. Debido a que ya se reconoce que los solventes organoclorados se encuentran entre los contaminantes del agua subterránea más problemáticos en los países industrializados, algunos de los principales usuarios de solventes están cambiando a otros productos químicos donde sea posible y/o están implementando procedimientos de manejo de solventes mucho más cuidadosos. Por ejemplo, muchos tanques de almacenamiento de solventes subterráneos están siendo reemplazados por tanques sobre el suelo que se puedan inspeccionar de manera más efectiva para detectar infiltraciones. Sin embargo, el uso ha sido y seguirá siendo generalizado debido a que los solventes organoclorados comunes poseen propiedades excepcionalmente buenas para sus usos previstos.

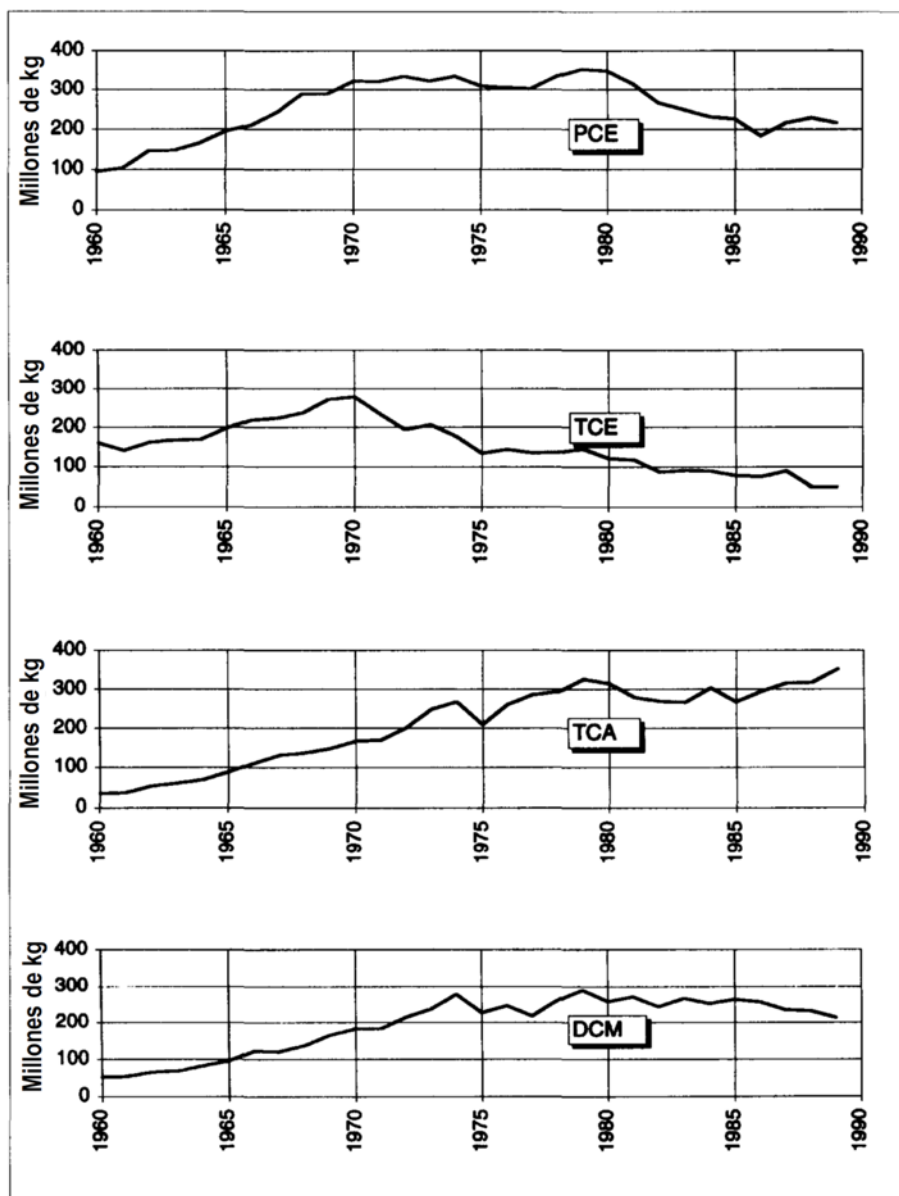


Figura 1.1 Producción de solventes organoclorados comunes en los Estados Unidos durante el período 1960-1990. Datos obtenidos de la Alianza de la Industria de Solventes Halogenados (1987) y de la Comisión de Comercio Internacional de los Estados Unidos (1991).

Tabla 1.3 Producción de solventes orgánicos clorados en los Estados Unidos en 1986.

Compuesto	Abreviación	(106 lb.)	(106 kg)	Barrilesc
1,2-Dicloroetanoa	1,2-DCA	12,940	5,871	22.900.000
1, 1, 1-tricloroetanob	1,1,1-TCA	648	294	1.100.000
Tetracloruro de carbono	CTET	627	284	890.000
Cloruro de metilenob	DCM	561	255	960.000
Cloroformoa	TCM	422	191	640.000
Tetracloroetilenob	PCE	405	184	560.000
Tricloroetilenob	TCE	165	75	260.000

^aSociedad Química Estadounidense (1986)

^bAlianza de la Industria de Solventes Halogenados

^cBasado en 200L, o aproximadamente 55 galones estadounidenses por barril

Tabla 1.4 Principales usos de los grandes productos solventes organoclorados (datos de la Alianza de la Industria de Solventes Halogenados de los Estados Unidos, 1987).

Aplicación	Uso Porcentual			
	1,1,1-TCA	DCM	PCE	TCE
Adhesivos	9	-	-	1
Aerosoles	11	29	-	-
Intermedio químico	-	-	29	-
Lavado al frío	20	-	-	-
Lavado al seco/producción textil	-	-	56	-
Electrónica	6	8	-	-
Limpieza/desengrasado de metales	44	9	11	85
Eliminación/decapado de pintura	-	27	-	1
Espuma de uretano	-	10	-	-
Misceláneas	3	8	4	6

1,1,1-TCA - 1,1,1-Tricloroetano

DCM - Cloruro de metileno

PCE - Tetracloroetileno

TCE - Tricloroetileno

Por lo tanto, parece probable que las liberaciones de solventes organoclorados al subsuelo (y por lo tanto a las zonas de agua subterránea) continúen ocurriendo a algún ritmo en casi todas las áreas urbanas o suburbanas del mundo industrializado.

1.4 Propiedades Físicas, Químicas, y Biológicas de Los Compuestos Solventes Organoclorados

Además de los hechos de que: 1) se han producido y utilizado grandes cantidades de solventes DNAPL (Tabla 1.3); y que 2) estos solventes han podido ingresar al ambiente del subsuelo debido a una variedad de diferentes tipos de focos (Tabla 1.11), es importante reconocer que las **propiedades físicas, químicas y biológicas** de los solventes organoclorados han hecho que estas sustancias químicas sean las causas

particularmente probables de la contaminación de las aguas subterráneas (Pankow y Cherry, 1988).

Tabla 1.5 Usos principales de otros compuestos orgánicos clorados comunes que son DNAPL o componentes de DNAPL.

Químico	Usos
Cloroformo	Disolvente de grasas, aceites, caucho, ceras, resinas; fabricación de caucho
Tetracloruro de carbono	Disolvente de aceites, grasas, lacas, barnices, ceras, resinas; lavado en seco; fumigante de semillas; extracción de aceites de semillas
1,2-Dicloroetano	Disolvente de grasas, aceites, ceras, gomas, resinas, caucho; fumigante de semillas, fabricación de acetilcelulosa; fabricación de cloruro de vinilo
Clorobenceno	Disolvente de pinturas; fabricación de fenol, anilina, DDT, colorantes; líquido de transferencia de calor
1,2-Diclorobenceno	Disolventes de ceras, gomas, resinas, alquitranes, caucho, aceites, asfaltos; insecticida para termitas; desengrasado de cuero y lana; fabricación de tintes; medio de transferencia de calor
1,3-Diclorobenceno	Fumigante e insecticida
1,1,2-Tricloroetano	Disolvente de grasas, ceras, resinas
1,2,4-Triclorobenceno	Fluidos dieléctricos; fabricación de productos químicos, colorantes; medio de transferencia de calor

Estas propiedades y sus implicaciones se resumen en la Tabla 1.12.

Como se indica en las Tablas 1.1 y 1.5-1.9, los compuestos orgánicos además de los solventes organoclorados se clasifican como DNAPL. Estos compuestos incluyen los bencenos halogenados, los bifenilos policlorados (PCB), algunos pesticidas, el alquitrán de hulla y la creosota. Estos productos químicos no se han encontrado en las aguas subterráneas con tanta frecuencia como los solventes organoclorados. Hay varias razones para esto. En primer lugar, en comparación con los solventes organoclorados, estos otros productos químicos no se han utilizado en tantas aplicaciones industriales, o en cantidades así de grandes. En segundo lugar, estos no poseen una combinación de propiedades físicas y químicas que imparten una alta propensión a la contaminación generalizada de las aguas subterráneas. Por ejemplo, algunos de estos otros productos químicos DNAPL son mucho menos solubles que los solventes organoclorados y, por lo tanto, son mucho menos móviles porque se fraccionan fuertemente en los materiales del suelo. Como otro ejemplo, los componentes solubles importantes de la creosota y el alquitrán de hulla son más degradables en la zona del agua subterránea que la mayoría de los compuestos solventes organoclorados.

1.5 Límites en el Agua Potable

Los límites en el agua potable (o "límites de concentración máxima", LCM) para varios de los solventes organoclorados se han establecido en niveles muy bajos, por ejemplo, 5 µg/L para el TCE (EPA, 1987a). La justificación de estas normas ha sido que se sospechaba que compuestos como el TCE, el cloroformo y el tetracloruro de carbono eran cancerígenos. También había evidencia de que la exposición excesiva al tetracloruro de carbono y al PCE podía resultar en daño renal y hepático. La Tabla 1.13 ilustra cómo todas las solubilidades de los solventes organoclorados eran varios órdenes de magnitud mayor que sus correspondientes límites en el agua potable a la fecha.

Tabla 1.6 Principales usos de los productos químicos industriales halogenados menos comunes que son DNAPL.

Químico	Usos
Cloruro de bencilo	Fabricación de compuestos de bencilo, perfumes, productos farmacéuticos, tintes, taninos, resinas
Bromobenceno	Síntesis de orgánicos; solvente; aditivo en aceites de motor
Bromoclorometano	Utilizado en extintores de incendios; Síntesis de orgánicos
Bromodichlorometano	Solvente de ceras, aceites, grasas, resinas; utilizado en extintores de incendios; retardante de llamas; Síntesis de orgánicos
Bromoformo	Separación de minerales
4-Bromofenil fenil éter	Químico en investigaciones
bis(2-cloroetil) éter	Limpieza de textiles; fumigante de suelos; Procesamiento de grasas, ceras, grasas; solvente en pinturas, barnices, lacas; fabricación de aceites lubricantes, eliminadores de acabado, limpiadores
2-cloroetil vinil éter	Fabricación de anestésicos, sedantes, éteres de celulosa
bis(2-cloroisopropil) éter	Fabricación de colorantes, resinas, productos farmacéuticos; solvente para grasas, ceras; utilizado en la fabricación de textiles; eliminadores de pintura y manchas
1-cloro-1-nitropropano	Fungicida
4-clorofenil fenil éter	Químico en investigaciones
Dibromoclorometano	Utilizado en extintores de incendios; propulsores de aerosoles; refrigerantes; Síntesis de orgánicos
1,1-dicloroetano	Utilizado en eliminadores de pintura, barniz y acabados; fabricación de cloruro de vinilo y 1,1,1-TCA; cemento de caucho; solvente para plásticos, aceites y grasas; insecticida y fumigante
1,2-difluorotetracloroetano	Utilizado en síntesis de orgánicos
1-yodopropano	Utilizado en síntesis de orgánicos

Hexaclorobutadieno	Solvente para elastómeros, cauchos; fabricación de lubricantes fluorados y de compuestos de caucho; medio de transferencia de calor; fluido de transformador e hidráulico; fumigante para uvas
Pentacloroetano	Solvente para aceite y grasa en la limpieza de metales
1,1,2,2-Tetrabromoetano	Separación de minerales
1,1,2,2-Tetracloroetano	Solvente para caucho organoclorado; fabricación de insecticidas, lejía, quita pinturas, barnices y pulimentos; limpieza de metales; fabricación de 1,1-DCE; solvente para aceites y grasas, pesticidas
1,2,3-tricloropropano	Solvente; eliminadores de pintura y barniz
1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	Solvente utilizado en la fabricación de equipos electrónicos y de precisión; utilizado en extintores de incendios; lavado en seco; agente de expansión

Los solventes organoclorados se caracterizan por lo tanto por **una alta relación solubilidad/LCM** (ver también el ítem 6 en la Tabla 1.12). Por lo tanto, aunque los solventes organoclorados tienen solubilidades absolutas bajas, la contaminación que se libera de una acumulación de DNAPL de un solvente organoclorado normalmente será muy superior a su LCM: incluso cantidades relativamente pequeñas de estos materiales en el subsuelo pueden dar lugar a problemas de contaminación de aguas subterráneas a gran escala.

Tabla 1.7 Usos principales de compuestos aromáticos y ftalatos sustituidos que son DNAPL.

Químico	Usos
Cloroanilinas	Fabricación de colorantes, productos farmacéuticos y agroquímicos
Clorotoluenos	Fabricación de colorantes; Síntesis de orgánicos
Nitrotoluenos	Fabricación de colorantes, ácidos nitrobenzoicos, toluidenos; Síntesis de orgánicos
Nitrobenceno	Solvente para éteres de celulosa; utilizado en pulidores de metales y de zapatos; fabricación de anilina, bencidina, quinolina, azobenceno, drogas, productos químicos fotográficos
Ftalato de bencilo butilo	Plastificante para cloruro de polivinilo (PVC); aditivo en emulsiones de acetato de polivinilo, etilenglicol, etilcelulosa
Ftalato de di-n-buytl	Plastificante; Síntesis orgánica; repelente de insectos
Ftalato de dietilo	Plastificante; desnaturalizante para etanol; ingrediente en aerosoles insecticidas, explosivos; utilizado en tintes, perfumes; solvente para nitrocelulosa y acetato de celulosa
o-anisidina	Fabricación de colorantes azo
Éter fenílico	Medio de transferencia de calor; jabones perfumantes; resinas para aislamiento eléctrico laminado; Síntesis de orgánicos
Fosfato de tri-o-cresol	Plastificante en lacas, barnices, PVC, poliestireno, nitrocelulosa; impermeabilización; medio de transferencia de calor; fluidos hidráulicos; retardante de fuego para plásticos; aditivo para lubricantes de alta presión

Tabla 1.8 Principales usos de los Arocloros de PCB que son DNAPL.

Mezcla de PCB	Usos
Aroclor 1221	Condensadores, turbinas de transmisión de gas, fluidos hidráulicos, adhesivos, plastificantes en gomas
Aroclor 1232	Fluidos hidráulicos, adhesivos, plastificantes en gomas
Aroclor 1242	Transformadores, fluidos hidráulicos, adhesivos, plastificantes en gomas, medio de transferencia de calor, diluyente de cera, papel de reproducción sin carbón
Aroclor 1248	Bombas de vacío, turbinas de transmisión de gases, fluidos hidráulicos, plastificante en resinas, adhesivos, plastificante en gomas
Aroclor 1254	Condensadores, transformadores, bombas de vacío, fluidos hidráulicos, plastificante en resinas, adhesivos, plastificante en gomas, diluyente de cera, agente de eliminación de polvo, diluyente en pesticidas/tintas/lubricantes/aceites de corte

1.6 Penachos de Solventes Organoclorados Característicos en el Agua Subterránea

Mackay y Cherry (1989) han calculado que los solventes disueltos en varios penachos problemáticos que miden varios kilómetros de longitud representan el equivalente de sólo 0,5 a 70 barriles de solvente líquido. Nuestras evaluaciones no publicadas de más de otros 30 penachos importantes de solventes organoclorados en los emplazamientos del programa *Superfund* muestran que este rango de masa es característico de penachos grandes. Estas cantidades representan pequeñas fracciones de las cantidades de solvente que supuestamente ingresaron a la zona del

agua subterránea en estos emplazamientos. Por lo tanto, significativas zonas foco de DNAPL presumiblemente: 1) aún existe en estos emplazamientos; 2) alimentarán sus respectivos penachos por mucho tiempo en el futuro.

Tabla 1.9 Principales usos de productos plaguicidas que son DNAPL.

Producto Pesticida	Usos
Clordano	Insecticida, acaricida, control de termitas
Cloropicrina	Fumigante de semillas y granos
1,2-dibromo-3-cloropropano	Fumigante de suelos, nematocida
1,2-dicloropropano	Fumigante de suelos, nematocida; fabricación de PCE; solvente
1,3-Dicloropropileno	Fumigante de suelo, nematocida
Diclorvos	Insecticida y fumigante
Disulfotón	Insecticida para tabaco y hortalizas
Etión	Insecticida, acaricida
Dibromuro de etileno	Fumigante de cereales y frutas; aditivo antidetonante en gasolina
Malatión	Insecticida
Paratión	Insecticida, acaricida

Tabla 1.10 Actividades industriales y comerciales que produjeron o usaron químicos DNAPL.

Producción y distribución de productos químicos	Usos de fabricación
Solventes	Fabricación de metales en general
Solventes (reciclados)	Fabricación de herramientas y de matrices
Tintes y pinturas	Producción de aeronaves
Adhesivos	Fabricación eléctrica/electrónica
Productos farmacéuticos	Producción de automóviles y piezas
Plásticos y polímeros	Impresión
Pesticidas	Producción de armas
Destilados de alquitrán de hulla	Trabajo fotográfico
Creosota	Conservación de la madera
Producción de transformadores y capacitores	
Operaciones de fundición y piezas moldeadas	
Usos de servicios	Productos de residuo
Lavado en seco comercial y minorista	Subproductos de gasificación de carbón y petróleo
Aplicación de pesticidas	Subproductos de coquización de alto horno
Procesamiento de alimentos (café descafeinado)	

En comparación con la cantidad de emplazamientos con DNAPL, hay muchos más emplazamientos donde se ha vertido o filtrado LNAPL (por ejemplo, gasolina, fuel y combustible de aviación) en los sistemas de aguas subterráneas. Sin embargo, grandes penachos de sustancias químicas disueltas (por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno

y xileno) de las zonas foco de LNAPL son raros en comparación con penachos de solventes organoclorados disueltos.

Tabla 1.11 Tipos de focos de contaminación del agua subterránea con solventes organoclorados.

-
1. Infiltraciones de tanques de almacenamiento subterráneo o sobre el suelo.
 2. Áreas de almacenamiento de barriles con infiltraciones.
 3. Infiltraciones, tuberías de distribución de productos químicos enterrados.
 4. Vertido en instalaciones de carga y descarga de productos químicos.
 5. Vertido durante accidentes de carretera y descarrilamientos de trenes.
 6. Disposición intencional en el subsuelo de varias maneras, incluyendo:
 - a. campos de drenaje séptico domésticos (debido al uso de fluidos para la limpieza de tanques sépticos que contienen solventes);
 - b. vertederos municipales;
 - c. vertederos para la disposición de residuos químicos;
 - d. estanques y balsas de sedimentación;
 - e. *landfarming* de lodos y sólidos contaminados; y
 - f. eliminación de solventes líquidos usados, o contaminados, en pozos de inyección.
-

Tabla 1.12 Propiedades físicas, químicas y biológicas de los compuestos de solventes organoclorados que han contribuido a generar una extensa contaminación de las aguas subterráneas por esta clase de compuestos

1. Las altas volatilidades de los solventes organoclorados llevaron a una falsa sensación de seguridad con respecto a cómo se deben manejar estos productos químicos. Históricamente, se creía que el solvente organoclorado liberado a la zona no saturada se volatilizaría fácilmente a la atmósfera. Por lo tanto, cuando se vierte sobre suelo seco, aunque *parezca* que un solvente organoclorado se pierde por completo en la atmósfera, parte será transportado al subsuelo por difusión gaseosa, por infiltración de agua contaminada y como una fase de DNAPL en movimiento. Y, una vez que la contaminación llega a la zona saturada (incluidas las liberaciones directas a la zona saturada), la alta volatilidad es de poca ayuda para eliminar los solventes: el transporte a través de la franja capilar puede ser extremadamente lento (McCarthy y Johnson, 1992).
2. Las altas densidades de los solventes organoclorados ($1,2$ a $1,7$ g/cm³) en relación con la del agua (1 g/cm³) significa que, si se vierte un volumen suficiente de un solvente organoclorado típico, entonces el solvente líquido puede penetrar el nivel freático. En la zona saturada, la naturaleza inestable del flujo de solvente hace que el solvente forme "dedos" delgados que pueden conducir a la acumulación de grandes cantidades de solvente en una o más "acumulaciones" sobre capas menos permeables. Dado que una acumulación presenta una sección transversal muy baja para el flujo de agua subterránea entrante, las tasas absolutas de eliminación de solvente disuelto de la acumulación generalmente serán muy bajas (Johnson y Pankow, 1992).
3. Las relativamente bajas viscosidades de los solventes organoclorados permiten un movimiento descendente relativamente rápido en el subsuelo. La movilidad del solvente organoclorado en el subsuelo aumenta con el aumento de las relaciones densidad/viscosidad (Cohen y Mercer, 1993).
4. La baja tensión interfacial entre una fase de solvente organoclorado líquido y el agua permite que un solvente organoclorado líquido ingrese fácilmente en pequeñas fracturas y espacios porosos, facilitando la penetración profunda en el subsuelo. La baja tensión interfacial también contribuye a la baja capacidad de retención de suelos para los solventes organoclorados.
5. Las bajas solubilidades *absolutas* de los solventes organoclorados (típicamente del orden de cientos de mg/L) significan que cuando una cantidad significativa de dicho compuesto se vierte sobre la superficie del suelo, el solvente líquido podrá desplazarse como una fase DNAPL en el subsuelo, potencialmente acumulándose como uno o más acumulaciones en la parte superior de las capas de baja permeabilidad. La baja solubilidad permitirá entonces que dichas acumulaciones persistan durante décadas o siglos (Johnson y Pankow, 1992).
6. Las altas solubilidades *relativas* de los solventes organoclorados quieren decir que un vertido de solvente puede causar la contaminación de las aguas subterráneas a niveles que son altos *en relación* con las concentraciones que parecen nocivas para la salud humana.
7. La baja partición en los materiales del suelo exhibida por los solventes organoclorados significa que los materiales del suelo y las rocas unirán estos compuestos solo débilmente. Esto se aplica tanto a las zonas no saturadas como a las saturadas. Por lo tanto, la sorción en los suelos no retardará significativamente el movimiento de un solvente organoclorado, y las zonas de contaminación pueden crecer esencialmente tan rápido como el agua subterránea pueda moverse.
8. La baja degradabilidad de los compuestos de solventes organoclorados ya sea por medios biológicos o por reacciones químicas abióticas, significa que la vida útil subsuperficial de estos químicos puede ser muy larga.

Tabla 1.13 Solubilidades de compuestos puros a ~ 20 °C de solventes orgánicos clorados seleccionados y límites de concentración máxima (LCM) correspondientes para el agua potable establecidos por la EPA (1987).

	Solubilidad (mg/L)	LCM (EPA) (mg/L)	Ratio Solubilidad/ LCM
1,2-Dicloroetano	8.690	0,005	2×10^6
1, 1, 1- Tricloroetano	720	0,2	4×10^3
Tetracloruro de carbono	785	0,005	2×10^5
Cloruro de metileno	20.000	0,01 ^a	2×10^6
Cloroformo	8.200	0,1 ^a	8×10^4
Tetracloroetileno	200	0,005	4×10^4
Tricloroetileno	1.100	0,005	2×10^5

^aDirectrices del Departamento de Conservación Ambiental del Estado de Nueva York para las Aguas Subterráneas

El hecho de que los LNAPL no penetren mucho por debajo del nivel freático y el hecho de que los productos químicos más móviles de los LNAPL sean propensos a la degradación microbiana aparentemente explican la gran diferencia en los impactos entre los solventes organoclorados y los productos derivados del petróleo en las aguas subterráneas.

Los vertidos de solventes organoclorados en los acuíferos son, en general, excepcionalmente difíciles de limpiar. En algunos emplazamientos, los penachos han llegado a los pozos de abastecimiento de agua en concentraciones que están muy por encima de los LCM para agua potable, lo que amenaza la salud pública y los valiosos recursos de agua subterránea. Aunque se deben tomar algunas medidas en tales circunstancias, dada la naturaleza típicamente a largo plazo de los emplazamientos con solventes organoclorados, a veces puede ser más rentable simplemente prevenir más liberaciones aislando y/o controlando la zona foco en lugar de intentar una remediación completa.

En otros emplazamientos, los penachos terminan en límites hidrológicos como ríos o lagos. En tales casos, el flujo (*flux*, en inglés) de masa se transfiere de la zona del agua subterránea a las aguas superficiales donde, debido a la dilución y volatilización, generalmente ocurre poca o ninguna degradación de la calidad del agua. Es posible que no siempre se justifiquen grandes esfuerzos de remediación en los emplazamientos donde los penachos han alcanzado cuerpos de agua superficial: a diferencia de muchos otros bien conocidos contaminantes industriales como los PCB y algunos pesticidas, los solventes organoclorados no se acumulan en las cadenas ecológicas alimenticias.

1.7 Historia de Cómo nos Dimos Cuenta de que los Solventes Organoclorados Densos Pueden Representar Graves Amenazas Para los Sistemas de Agua Subterránea

1.7.1 Generalidades

Base de interés

La comprensión generalizada en el gobierno, la industria y la comunidad profesional de las aguas subterráneas sobre la propensión excepcional de los solventes organoclorados a causar una contaminación severa y persistente de las aguas subterráneas no se logró hasta que la mayoría de los problemas ya se habían creado. Para mediados de la década de 1990 se hizo evidente que, si la comunidad de investigación de aguas subterráneas hubiera sido más rápida en reconocer la importancia de los solventes organoclorados, muchos estudios cruciales sobre el comportamiento de los solventes en el subsuelo podrían haberse realizado décadas antes, a pesar de que aún no se disponían de métodos avanzados para los análisis químicos. (Todo el trabajo de Schwille se llevó a cabo sin tales métodos). Y, si la conciencia y la preocupación por los peligros de los solventes para las aguas subterráneas se hubieran desarrollado antes, entonces las prácticas para el almacenamiento, manejo, transporte y eliminación de solventes también podrían haberse mejorado más rápidamente para que gran parte de la contaminación del momento de las aguas subterráneas por compuestos de solventes organoclorados pudiera haberse evitado.

En retrospectiva, es evidente que la conciencia tardía de los peligros que representan los solventes organoclorados para las aguas subterráneas representa un **fracaso** de varios segmentos de la sociedad moderna: la regulación gubernamental, la práctica industrial y la investigación ambiental en la comunidad profesional de las aguas subterráneas. Este fracaso hace que sea importante analizar la historia según la cual nuestra sociedad se dio cuenta de que los solventes organoclorados deben manejarse con un cuidado excepcional. Tal análisis puede: 1) proporcionar información que reducirá la posibilidad de otros problemas ambientales; y 2) resultar en investigaciones y regulaciones gubernamentales que prevengan problemas futuros en todos los compartimentos del medio ambiente.

También notamos que la historia según la cual se reconocieron las amenazas planteadas por los solventes organoclorados para las aguas subterráneas era un asunto de interés legal en el momento para los propietarios de emplazamientos, compañías de seguros, gobiernos locales, abogados y científicos e ingenieros consultores que están involucrados en disputas sobre asuntos de responsabilidad en los emplazamientos contaminados. Por ejemplo, en un emplazamiento donde se llegó a un acuerdo sobre quién causó el problema de contaminación, a menudo hay un desacuerdo considerable

sobre cuándo y si la parte responsable debería haber estado al tanto de las amenazas que representan los solventes organoclorados.

La historia tiene dos etapas

Como se señaló en el Apartado 1.1.1, el descubrimiento del problema de los solventes organoclorados ocurrió en dos etapas: 1) el simple reconocimiento de su prevalencia como contaminantes de las aguas subterráneas; y 2) el reconocimiento de la presencia común de estos compuestos como zonas foco de DNAPL en el subsuelo, difíciles de remediar. Ninguno de estos descubrimientos fue anticipado por la comunidad de aguas subterráneas de América del Norte.

1.7.2 Líneas de Tiempo en la Historia

La evolución de conocimiento con respecto a las amenazas presentadas por los solventes organoclorados en el agua subterránea se ha reconstruido en la Tabla 1.14 como cuatro líneas de tiempo paralelas que detallan eventos en cuatro áreas diferentes: *Desarrollos Analíticos*, *Acontecimientos Sociales y Anecdóticos*, *Resultados Científicos* y *Acciones del Gobierno federal (de Estados Unidos)*.

Desarrollos Analíticos (columna **a**) es una categoría crucialmente importante para la historia en la Tabla 1.14, ya que puede haber sido irrazonable haber esperado que partes industriales o consultoras analizaran las aguas subterráneas en busca de solventes organoclorados antes de que los métodos analíticos de rutina estuvieran disponibles. Por ejemplo, dado que los métodos analíticos no estaban fácilmente disponibles a principios de la década de 1960 para detectar solventes organoclorados a un nivel de 5 $\mu\text{g/L}$, entonces esa situación hace que sea difícil argumentar que el propietario de un emplazamiento debería haber estado analizando muestras de agua subterránea en ese momento para asegurar que la contaminación a ese nivel no hubiera ocurrido.

Acontecimientos Sociales y Anecdóticos (columna **b**) es una categoría significativa para la historia porque es importante documentar la evolución de los problemas ambientales y las percepciones durante los últimos 40 años.

Resultados Científicos (columna **c**) son una componente importante de la historia porque muchos informes de desarrollo importantes relacionados con los solventes organoclorados aparecieron primero en la literatura científica y de ingeniería. Una vez que esas publicaciones comenzaron a aparecer, se puede argumentar que después de un período de tiempo razonable, las partes responsables deberían haber comenzado a tomar las precauciones adecuadas para evitar más liberaciones de contaminación.

Acciones del Gobierno Federal (de los Estados Unidos) (columna **d**) se incluye como una categoría en la historia porque hay muchos ejemplos de cómo un paso dado por el gobierno federal fue un clímax regulatorio importante de otros eventos en la

historia y/o una acción que inició desarrollos adicionales en las otras categorías. Por ejemplo, la Ley de Agua Potable Segura de 1974 fue la culminación de los acontecimientos en las otras tres categorías, y luego provocó nuevos desarrollos en las otras categorías. En el siguiente apartado, una referencia a uno de los elementos en una de las líneas de tiempo irá seguida de una letra en negrita que indicará la columna en la que aparece ese elemento. En aras de la brevedad, no se discutirán todos los elementos de la Tabla 1.14; el lector puede analizar la tabla para completar algunos de los detalles.

1.7.3 La Primera Etapa: Descubriendo que los Solventes Organoclorados se Encuentran en el Agua Subterránea

Década de 1950 hasta mediados de la década de 1960: los primeros años

Antes de la década de 1960, la medición de la contaminación orgánica en el agua se limitaba en gran medida a unos pocos parámetros indicadores, como **la demanda biológica de oxígeno (DBO)** y los **conteos de contaminación bacteriana**. Se asumía generalmente que la calidad del agua subterránea calidad era en gran parte no afectada por el hombre. Se creía que el subsuelo era particularmente capaz de absorber contaminantes "orgánicos": en ese momento se pensaba que los contaminantes orgánicos incluían principalmente residuos putrescibles y aguas residuales, que, de hecho, son sustancialmente renovadas por procesos naturales en el subsuelo.

En uno de los primeros libros de texto sobre aguas subterráneas, Thomas (1951) afirmó que los residuos orgánicos son *"los más fáciles de eliminar [a través de] los procesos naturales de separación, filtración, dilución, oxidación y reacción química"*, y que, si poderosas influencias de protección o purificación no estuvieran operando en la naturaleza, sería casi imposible encontrar agua [subterránea] no contaminada en ninguna parte". Por lo tanto, en el naciente campo de la hidrogeología de contaminantes, los contaminantes "orgánicos" (incluidos los que podían detectarse por el gusto o el olfato) recibían muy poca atención. El contaminante que recibió más atención en las primeras décadas del campo fue la sal, principalmente de la intrusión de agua de mar.

La Tabla 1.14 comienza en 1953 (a) cuando la destacada revista *Analytical Chemistry* publicó un artículo titulado *"Determinación de espectrómetro de masas de contaminantes volátiles en agua"* por Melpolder *et al.* (1953). Este artículo describía un método primitivo de purga y trampa que involucraba el uso de espectrometría de masas para medir los niveles en µg/L de productos derivados del petróleo en el agua. Los autores afirmaron: *"El método puede extenderse a compuestos volátiles distintos de los hidrocarburos, como disolventes industriales y líquidos de limpieza"*. Sobre la base de esta y otras publicaciones (por ejemplo, Seto y Schultze, 1956 (a); Montgomery y Conlon, 1967 (a)), se puede argumentar que, si un analista se hubiera propuesto con determinación y buenos recursos de laboratorio para medir el contenido de solventes organoclorados en

decenas de $\mu\text{g/L}$ y más en aguas subterráneas, probablemente se podrían haber derivado métodos adecuados de las publicaciones disponibles en las décadas de 1950 y 1960.

Como prueba en apoyo del argumento anterior, observamos que durante los años entre 1950 y 1960, los químicos se comprometieron a medir los niveles de trazas de ciertos contaminantes orgánicos en el agua en los que ellos estaban especialmente interesados. Por ejemplo, los detergentes de sulfonato de alquilbenceno (ABS, por sus siglas en inglés) se estaban midiendo en ese momento en aguas superficiales en niveles de $\sim 10 \mu\text{g/L}$ (Rosen *et al.*, 1956 (a)). (El interés en los detergentes ABS se debió a su presencia cada vez mayor como agentes espumantes en las aguas residuales y en ciertos cuerpos de agua receptores). También se hizo un esfuerzo concertado a fines de la década de 1950 para medir los niveles en $\mu\text{g/L}$ de ciertos pesticidas orgánicos como el DDT y el aldrín (Middleton y Lichtenberg, 1960 (a); ver también la historia provista por Rosen, 1976), y los métodos para la determinación de pesticidas seleccionados fueron publicados en la literatura sobre obras hidráulicas en la década de 1960 (Goodenkauf y Erdie, 1964 (a); Gutenmann y Lisk, 1964 (a)).

Podemos concluir que, si bien los compuestos orgánicos antropogénicos en general no fueron de gran interés durante este período de tiempo, cuando hubo una voluntad de medir compuestos orgánicos específicos en el agua, se pudieron desarrollar métodos analíticos adecuados para su uso a niveles de $\mu\text{g/L}$. Y, aunque los solventes organoclorados se producían en cantidades similares a las de los pesticidas y los detergentes ABS espumantes, la incapacidad de detectar los solventes organoclorados a través del gusto, el olfato o la vista hizo que simplemente se los pasara por alto como contaminantes del agua subterránea hasta que mucho después.

Mediados de la década de 1960 hasta 1972: hallazgo de compuestos orgánicos tóxicos en algunas fuentes de abastecimiento de agua potable

El 23 de marzo de 1967 (b), el Dr. Leslie L. Glasgow, presidente de la Comisión de Control de Ríos de Luisiana, escribió al Comisionado de la Administración Federal de Control de la Contaminación del Agua de Estados Unidos[†] solicitando la asistencia técnica para determinar el grado en el que los productos químicos estaban afectando la calidad del **agua potable de Nueva Orleans**. El motivo de la solicitud fue que hubo muchas quejas por el sabor “**químico**” y “**aceitoso**” del agua derivada del río Mississippi. Estas quejas dieron como resultado un esfuerzo concertado para identificar y medir las trazas orgánicas en el agua usando cromatografía de gases junto con espectrometría de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés). La mayor parte de este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación del Agua del Sudeste en Athens, Georgia, a fines de la década de 1960 (d) (Keith, 1974)[‡]. La EPA, formada en octubre de 1970 (d) por el presidente Nixon, continuó el estudio. Utilizando un método analítico que utiliza adsorción en carbón seguido de extracción con solvente usando cloroformo, el estudio se completó en abril de 1972 (d), confirmando la presencia de una amplia variedad de compuestos orgánicos “extraíbles” en el agua potable de Nueva Orleans. La EPA (1972) concluyó que el problema se debía a **los residuos industriales** descargados en el río, y que la **cloración** del agua potable también puede haber jugado un papel. Como resultado directo de estos hallazgos, el Congreso promulgó la *Ley de Agua Limpia* (CWA, por sus siglas en inglés) del 18 de octubre de 1972 (d) para regular descargas de residuos en todas las aguas navegables de los Estados Unidos. La CWA no abordó de manera significativa las aguas subterráneas e, irónicamente, tuvo un efecto adverso en las aguas subterráneas porque dirigió las descargas de residuos de las aguas superficiales al suelo, donde sin duda degradaron la calidad de las aguas subterráneas en algunos lugares.

Dado que el método que utilizó la EPA (1972) (d) para analizar las muestras de Nueva Orleans utilizado la recuperación con cloroformo, no se pudo determinar fácilmente en ese momento ningún otro solvente organoclorado volátil que pudiera haber estado presente frente a la abrumadora cantidad de ese solvente organoclorado. Por lo tanto, hasta entonces había poca indicación de que los compuestos orgánicos volátiles (COV) podrían ser un problema en el agua potable derivada del agua superficial, y ciertamente ninguna indicación para la comunidad de hidrogeólogos, industriales o reguladores de que los COV de solventes organoclorados podrían ser contaminantes frecuentes de las aguas subterráneas. De hecho, la Asociación de Químicos de Fabricación declaraba en las “Fichas de Datos de Seguridad Química” para

[†] La Administración Federal de Control de la Contaminación del Agua fue una de las agencias federales que formaron la base y fue reemplazada por la EPA.

[‡] Para 1970, el equipo computarizado de GC/MS estaba disponible comercialmente, lo que aumentó considerablemente la velocidad del análisis de contaminantes orgánicos (Keith, 1974).

TCE, PCE y 1,1,1-TCA distribuidas en 1968 (**b**) que, para su eliminación, estos solventes "... pueden verterse sobre arena seca, tierra o ceniza ... y dejar que se evapore en la atmósfera". El método de eliminación sugerido en una ficha de datos similar para TCE de 1971 (**b**) y distribuida por un fabricante importante establecía que uno debía "Enterrar (el TCE) lejos de fuentes de abastecimiento de agua o permitir que el solvente se evapore hacia la atmósfera a una distancia segura de los edificios habitados"*. A pesar de la ignorancia generalizada de los efectos que tales prácticas de eliminación de solventes organoclorados tendrían en la calidad del agua subterránea, como se ve en varias entradas en la columna **b** en la Tabla 1.14, sin embargo, la preocupación con respecto a la seguridad de las fuentes de abastecimiento de agua subterránea estaba comenzando a crecer a fines de la década de 1960 y principios 1970.

1972 hasta 1975: hallazgo de los primeros COV organoclorados en el agua potable; los trihalometanos (THM)

Con un interés creciente a principios de la década de 1970 en el tema de los compuestos orgánicos en el agua potable, Rook (1972) (**a**) adaptó un método derivado del análisis de sabores de las bebidas para determinar los COV en el agua. En este método, una muestra grande (10 L) se calentaba a 60 °C y el gas del "espacio libre o de cabeza" ("headspace", en inglés) sobre el líquido se dirigía sobre gel de sílice para concentrar los COV. Después de la concentración, los COV se determinaban por cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés). En el mismo artículo, Rook (1972) (**c**) continuó discutiendo el hecho de que los análisis en una planta de agua potable de Rotterdam indicaron que los compuestos **trihalometanos (THM)** (por ejemplo, cloroformo) se estaban formando de alguna manera durante la cloración del agua potable. Luego, en el verano de 1974, Rook (1974) (**c**) hizo la conexión de que eran las reacciones entre el cloro en el agua y los materiales húmicos naturales los responsables de la formación de las haloformas.

En diciembre de 1974, utilizando un enfoque para el análisis de COV similar al ideado por Mieure y Dietrich (1973) (**a**), Bellar y Lichtenberg (1974) (**a**) desarrollaron la forma posterior del luego muy conocido método de purga y trampa. Purga y trampa fue utilizado por Bellar *et al.* (1974) (**c**) junto con GC/MS en un estudio que reveló que los compuestos de haloformas también estaban presentes en el agua potable de Estados

* Anteriormente, se hicieron comentarios relacionados con este tema en el *Manual de Desengrasado al Vapor* (Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), 1962). Este manual recomendaba que para la eliminación de solventes usados, "Si no hay regulaciones locales que lo prohíban, el lodo se puede verter en suelo seco a una distancia segura de los edificios y permitir que se evapore. Si el solvente fluye libremente y puede penetrar en el suelo antes de que el solvente se evapore, se puede verter en recipientes poco profundos para permitir que el solvente se evapore antes del vertido". Tenga en cuenta en este contexto que en los Estados Unidos, en la década de 1960, ninguna regulación local de la que tengamos conocimiento prohibía la eliminación de lodo de solventes en el suelo.

Unidos. En consecuencia, en diciembre de 1974 (d), la EPA inició el *Estudio Nacional de Reconocimiento de Orgánicos (NORS, por sus siglas en inglés)* que analizó las fuentes de agua superficial y subterránea utilizadas para abastecer de agua potable a 80 ciudades de Estados Unidos. Las muestras de agua se analizaron para varios THM, 1,2-dicloroetileno y tetracloruro de carbono (Symons *et al.*, 1975). En mayo de 1975 (d), los resultados del proyecto NORS revelaron esencialmente la **presencia omnipresente de haloformas en el agua potable clorada en los Estados Unidos**.

Durante el mismo período en que se investigaba el tema de las haloformas en el agua potable en Europa y los Estados Unidos, el asunto de los contaminantes orgánicos en el agua potable de Nueva Orleans llegó a su clímax cuando la EPA (1974) (d) informó al público en noviembre de 1974 que se identificaron trazas de al menos 66 sustancias químicas orgánicas (incluidos cuatro solventes organoclorados: tetracloruro de carbono, 1,1,1-TCA, TCE y PCE) en el agua del río Mississippi. Casi inmediatamente después, la *Ley de Agua Potable Segura* fue promulgada el 16 de diciembre de 1974 (d) por el presidente Ford. Esta ley se ocupó principalmente de la protección de las aguas superficiales, aunque también dio surgimiento a la primera acción federal para proteger los recursos de aguas subterráneas, ya que requería que los estados regularan todas las inyecciones directas de residuos al subsuelo.

Vemos entonces que, a finales de 1975, la preocupación por los contaminantes orgánicos en el agua se centró principalmente en: a) el nuevo problema de la contaminación del *agua potable* por THM producidos durante la cloración; y b) problemas de contaminación de las fuentes de *agua superficial*, principalmente por contaminantes industriales. La preocupación por la contaminación del agua subterránea por productos químicos orgánicos, sin embargo, era todavía muy limitada. De hecho, en una Ficha de Datos de Seguridad Química que data de 1973 (b) y se distribuyó durante los siguientes años, el mismo gran fabricante químico de solventes organoclorados discutido en el apartado anterior declaró para la eliminación de residuos de cloruro de metileno que "*En algunos casos, se puede transportar a un área donde se puede colocar en el suelo y permitir que se evapore*".[†] Por lo tanto, dado que en esta recomendación no se descartó el vertido directo de solventes en el suelo, el impacto probable en las aguas subterráneas de los solventes organoclorados aún no había sido claramente reconocido. Y, aunque algunos especialistas comenzaban a temer que las fuentes de agua subterránea estuvieran en peligro (p.ej., véanse las opiniones de Geraghty y Miller publicadas en junio de 1973 (b) así como la discusión en la revista *ES&T* de diciembre de 1973 (c) sobre una política nacional para la gestión del subsuelo),

[†] Incluso en 1976, en su nueva edición del Manual de Desengrasado al Vapor, ASTM (1976) se usó una redacción sobre la eliminación de solventes usados que era idéntica a la proporcionada en la nota al pie anterior con respecto a la edición de 1962.

todavía no había pruebas claras de que la contaminación de las aguas subterráneas ya era en realidad un problema.

1976 hasta 1979: las extensas pruebas de THM en el agua potable revelan la presencia de otros COV: llegando a la conclusión de que muchos acuíferos importantes están contaminados con solventes organoclorados

Como se señaló anteriormente, el proyecto NORS demostró que el cloroformo y otros THM eran muy comunes en el agua potable de los Estados Unidos y que el proceso de cloración era responsable de esa presencia. Sin embargo, NORS reveló relativamente poco sobre los COV que no fuesen los THM. Por lo tanto, para: 1) investigar las relaciones entre la naturaleza de una fuente de agua y el grado en el que resulta la formación de THM tras la cloración; y 2) ampliar la lista de COV de interés más allá de los THM, en marzo de 1976 (d), la EPA inició el *Estudio de la Monitorización Nacional de Orgánicos (NOMS, por sus siglas en inglés)*. En el NOMS, 113 fuentes públicas diferentes de abastecimiento de agua potable que representaban varios tipos de fuentes de agua sin tratar y procesos de tratamiento de agua potable se seleccionaron para su análisis. De estas fuentes, 21 dependían principalmente del agua subterránea. Varios compuestos solventes organoclorados importantes se incluyeron como annualitos objetivos. Los límites de detección por el método de purga y trampa utilizado (con GC/MS) oscilaron entre 0,01 a 0,3 µg/L.

Los primeros resultados publicados de NOMS aparecieron en 1977 (c) en un capítulo de libro de Brass *et al.* (1977). Para la parte de la "Fase II" de la recolección de muestras de NOMS (mayo a julio de 1976), Brass *et al.* (1977) notaron que se encontró TCE en 28 de los 113 sistemas de agua potable. No hubo discusión sobre las implicaciones de este hallazgo de la EPA en Brass *et al.* (1977), o en el informe final de la EPA para NOMS (EPA, 1977b), aunque algunos de estos sistemas fueron abastecidos por agua subterránea. Esto significaba que sería necesario que otros estudios de THM en agua potable *redescubrieran* la presencia de solventes organoclorados en importantes fuentes de agua subterránea. Por suerte, la publicidad generada alrededor del problema de los THM por el estudio de Bellar *et al.* (1974), por NORS y por NOMS llevaron directamente a una gran cantidad de **estudios locales de THM** en el agua potable. El hecho de que los solventes organoclorados fuesen COV al igual que los THM, significó que compuestos de solventes organoclorados serían encontrados en muchos de estos estudios locales.

El facilitar los estudios locales de los THM en el agua potable fue el hecho importante de que, en 1977, la purga y trampa se habían convertido en un método probado y comprobado para determinar los COV a un nivel bajo de ppb. Además, durante este mismo período general, se realizaron rápidas mejoras en la aplicación de GC/MS en el análisis de orgánicos en el medio ambiente (Heller *et al.*, 1975 (a)). Además,

la extracción con microsolventes con ~5 ml de pentano y ~35 mL de agua (Henderson *et al.*, 1976, (a)) estuvieron disponibles como una alternativa a la purga y trampa con GC/MS para niveles trazas de compuestos organoclorados en muestras de agua. La principal ventaja de la extracción con microsolventes en los análisis de compuestos organoclorados en el agua es que el extracto se puede analizar en un GC equipado con un detector de captura de electrones (*ECD*, por sus siglas en inglés): un GC/*ECD* permite la detección sensible y bastante específica de muchos compuestos organoclorados a niveles muy bajos, sin requerir la complejidad y el costo de un GC/MS.

La **fácil disponibilidad de métodos analíticos adecuados para los COV**, junto con la **motivación para buscar THM** en el abastecimiento de agua local, condujo rápidamente a una serie de informes sobre contaminación de las aguas subterráneas locales por solventes organoclorados. Como ejemplos, considere los siguientes acontecimientos. En 1976 (b), el estado de Nueva York reveló que los acuíferos de Long Island estaban gravemente contaminados con TCE que había sido utilizado por muchos propietarios como limpiador de fosas sépticas. En 1977 (b), se descubrió que 16 pozos privados en Gray, Maine, estaban contaminados con varios solventes organoclorados. En 1978 (b), los funcionarios del estado de Nueva York informaron que una búsqueda de THM en el agua potable había llevado al descubrimiento de un campo de pozos que estaba altamente contaminado con TCE: el campo de pozos estaba cerrado. En 1978 (b), los funcionarios de la Junta de Planificación Regional de Nassau-Suffolk (Long Island, Nueva York) informaron una contaminación generalizada por varios solventes organoclorados: hasta 375 µg/L de PCE, hasta 310 µg/L de 1,1,1-TCA y hasta 300 µg/L de TCE se encontraron en 36 pozos; los pozos se cerraron rápidamente (Koppleman, 1978). En mayo de 1978 (b), se descubrió que el 80% del agua potable de Bedford, Massachusetts, estaba contaminada con TCE a niveles tan altos como 500 µg/L. Hacia fines de la década de 1970, cientos de pozos de abastecimiento de agua habían sido cerrados en los Estados Unidos debido a la contaminación por compuestos de solventes organoclorados. La creciente evidencia de contaminación de las aguas subterráneas fue revisada durante este período por Pojasek (1977) (c).

A medida que aumentaba la **evidencia de que muchas fuentes de agua subterránea estaban contaminadas** con solventes organoclorados, se iniciaron algunos **estudios de reconocimiento locales** los cuales tenían como meta determinar el grado de contaminación. Por ejemplo, en 1978 (c), Nueva Jersey comenzó a analizar la presencia de 50 compuestos orgánicos en 500 pozos públicos y privados ubicados cerca de emplazamientos industriales; una cantidad de estos compuestos fueron solventes organoclorados. Este reconocimiento de solventes organoclorados en el agua subterránea fue muy similar al uso de *NORS* por parte de la EPA para determinar el alcance del problema de los THM en el abastecimiento de agua potable clorada a nivel nacional.

Las regulaciones del agua potable para varios COV comenzaron a promulgarse en los Estados Unidos a fines de la década de 1970. El estado de Nueva York (1978) (b) publicó normas que incluían límites para tres compuestos solventes organoclorados; estos son los primeros límites de agua potable para solventes organoclorados que conocemos. El 20 de noviembre de 1979 (d) las **regulaciones finales de la EPA para THM** establecían que el total de THM en el agua potable no debería exceder los 100 µg/L, presagiando las reglamentaciones que luego se implementarían para los solventes organoclorados como el TCE (ver 1987 (d)). En 1979 (d), la EPA también promulgó su lista de "contaminantes prioritarios" (ver Keith y Telliard, 1979) que debían determinarse en las descargas de aguas residuales. La lista de contaminantes prioritarios incluye todos los solventes organoclorados comunes y se ha convertido en una lista de analitos objetivo de uso común en muchos análisis medioambientales de agua. En este mismo contexto, observamos que los métodos de la serie 600 de la EPA para VOC también se emitieron formalmente en 1979 (a). Dado que estos métodos fueron diseñados para ser sensibles a niveles de µg/L, los avances adicionales en química analítica prácticamente no tuvieron más efecto, por lo que las entradas en la columna a de la Tabla 1.14 terminan en este momento.

Vemos entonces que, a fines de 1979, se había acumulado una cantidad razonable de pruebas sólidas que indicaban que la contaminación de las aguas subterráneas por productos químicos solventes podría ser un problema significativo, especialmente en áreas densamente pobladas y/o industrializadas. Sin embargo, como ha sido generalizado en el descubrimiento de otros problemas ambientales (por ejemplo, el agotamiento del ozono estratosférico por los clorofluorocarbonos), el **reconocimiento general** del problema de los solventes en las aguas subterráneas no tendría lugar hasta que el peso de la evidencia fuera abrumador. Por lo tanto, el mismo gran productor de solventes organoclorados mencionado anteriormente para 1973 todavía decía en 1979 (b) que, para la eliminación del cloruro de metileno, uno podría: *"Enviar el solvente a un recuperador. En algunos casos, se pueden transportar pequeñas cantidades a un área donde puedan colocarse en el suelo y permitir que se evapore de manera segura si las regulaciones locales, estatales y federales lo permiten"*.[†] También hay evidencia de que a lo largo de la década de 1970, los solventes organoclorados se desechaban en las bases militares estadounidenses vertiéndolos en el suelo (New York Times, 2 de noviembre de 1980; Schroeder, 1985; Schaumburg, 1990). Por lo tanto, dado que: 1) muchos aún consideraban que la disposición en el suelo era una opción viable de disposición; y 2) la protección de las aguas subterráneas aún estaba en gran parte no proporcionada a nivel estatal o federal, no sería hasta algún momento de la década de 1980 que los peligros

[†] Notamos que en relación con las recomendaciones de 1973, posteriormente se incluyó el calificativo relativo a "regulaciones locales, estatales y federales", por lo que aparentemente la preocupación de la empresa por productos químicos como el cloruro de metileno iba en aumento.

que representaban los solventes organoclorados para las aguas subterráneas recibirían un reconocimiento generalizado en el gobierno, la industria y la comunidad profesional de aguas subterráneas.

1980 hasta 1981: La evidencia de que los solventes organoclorados son contaminantes ampliamente extendidos en las aguas subterráneas se vuelve abrumadora

El período de 1980 a 1981 se caracterizó por una **explosión virtual** de informes que indicaban que muchas fuentes importantes de agua subterránea estaban contaminadas con solventes organoclorados. Como ejemplo importante, la edición de enero de 1980 (c) de la revista ampliamente leída *Environmental Science and Technology* presentó un **artículo en portada** sobre los hechos que: 1) la contaminación de las aguas subterráneas (incluida la contaminación por compuestos orgánicos clorados) se había convertido en un asunto de preocupación muy serio; y que 2) pronto surgirían estrictas reglas federales y estatales que requerirían monitorizar y proteger las aguas subterráneas. En el mismo mes (b), los funcionarios de salud pública del Estado de California cerraron 39 pozos públicos contaminados con TCE que habían estado proporcionando agua a 400.000 personas en 13 ciudades del **Valle de San Gabriel**. 1980 (b) fue también el año del descubrimiento de la ahora bien conocida contaminación a gran escala del agua subterránea en el "**Silicon Valley**" de Santa Clara en California. Por mayo de 1980 (b), las agencias en **18 estados** habían medido numerosos COV, más comúnmente TCE, en 2.894 pozos (ver CEQ, 1981).

Para comienzos de 1980, a pesar de que razones de la preocupación en la contaminación del agua subterránea por solventes organoclorados se estaban acumulando a un ritmo rápido, aparte de las reglas relacionadas con las inyecciones de residuos impuestas por la *Ley de Agua Potable Segura* (ver arriba), había muy pocas protecciones regulatorias para los recursos de agua subterránea. En efecto, en mayo de 1980 (b) en un especial, "de Alerta Regulatoria" en páginas rojas, *ES&T* (1980) había reportado que: "Aproximadamente el 50% de la población [de la nación] depende del agua subterránea para su abastecimiento de agua potable. Sin embargo, a diferencia del agua superficial o el aire, no existe un estatuto federal específico para protegerla de la contaminación". En el mismo mes, el *Environment Reporter* (1980a) (b) afirmó que **pocos estados habían actuado** hasta entonces para declarar la autoridad para proteger las fuentes de agua subterránea, y **la mayoría ni siquiera reconocía** la magnitud del problema. En agosto de 1980 (b), *Environment Reporter* (1980b) declaró que algunos todavía consideraban que las regulaciones federales existentes eran **tan débiles que se necesitarían nuevas leyes** para dar una protección efectiva al agua subterránea.

En términos del papel de la EPA en las circunstancias cambiantes, fue en mayo de 1980 (d) que el Administrador Castle de la EPA, hablando en *Meet the Press* de la NBC

(ver Josephson, 1980), identificó la protección del agua subterránea como una **prioridad principal de la EPA**. En el mismo mes (d), en un esfuerzo por hacer frente a las deficiencias en la legislación de aguas subterráneas que se discutieron en el párrafo anterior, la EPA promulgó las regulaciones RCRA que requerían la monitorización de las aguas subterráneas a gran escala en los emplazamientos de residuo. Para mediados de la década de 1980, el agua subterránea de decenas de miles de piezómetros en emplazamientos industriales habían sido analizados para determinar la presencia de compuestos de solventes organoclorados y otros COV: en un estudio inicial de datos de 183 emplazamientos de residuos peligrosos en los Estados Unidos, cuatro de los cinco principales[†] contaminantes químicos orgánicos y 10 de los 20 identificados con mayor frecuencia fueron solventes organoclorados (Plumb y Pitchford, 1985)[‡]. En junio de 1980 (d), la EPA (1980a) llevó a cabo un taller de planificación sobre el problema de la contaminación del agua subterránea, y en noviembre de 1980 (d), la EPA (1980b) anunció su **Estrategia Nacional de Protección de las Aguas Subterráneas**, con la publicación de la estrategia en el Registro Federal en enero de 1981. En diciembre de 1980 (d), el Congreso de los Estados Unidos aprobó el *Programa Superfund* (es decir, CERCLA) administrado por la EPA para tratar con los emplazamientos de residuos peligrosos “no controlados”.

Naturalmente, una gran cantidad de publicidad rodeó los eventos descritos en el párrafo anterior. No es de extrañar, por tanto, que, en 1980, justo un año después de la publicación de su versión anterior de su Ficha de Datos de Seguridad Química sobre el cloruro de metileno, la misma importante empresa química mencionada anteriormente para 1973 y 1979 endureció considerablemente sus recomendaciones para la eliminación de este producto químico. En particular, en 1980 (b), se revisó la ficha de datos sobre el cloruro de metileno para declarar: “... *Se desaconseja encarecidamente el vertido en alcantarillas, en el suelo o en cualquier cuerpo de agua, y puede ser ilegal*”.

La llegada de enero de 1981 (b) trajo consigo un **informe histórico** del Consejo Presidencial sobre Calidad Ambiental (CEQ, por sus siglas en inglés). Titulado *Contaminación de las Aguas Subterráneas por Productos Químicos Orgánicos*, este informe detallaba la avalancha de informes sobre contaminación de las aguas subterráneas en los Estados Unidos. Identificando a los solventes organoclorados como el tipo más común de los contaminantes, el CEQ notó que “*Estos incidentes incluyen descubrimientos – a veces completamente accidentales (por ejemplo, buscando THM, pero también encontrando*

[†] Los cuatro fueron TCE, PCE, diclorometano (DCM) y 1,1-dicloroetano.

[‡] Posteriormente, el *Informe de Resultados de los Análisis Químicos del Superfund* de la EPA en 1993 indicaba que siete de los 20 contaminantes orgánicos detectados con mayor frecuencia en los emplazamientos del *Superfund* eran solventes organoclorados. El Sistema de Información Integral de Respuesta, Compensación y Responsabilidad Ambiental (CERCLIS, por sus siglas en inglés) enlistaba más de 32.000 emplazamientos en los Estados Unidos, y la EPA había estimado que más de un tercio de estos estaban contaminados con solventes (EPA, 1991).

otros compuestos) - de altas concentraciones de químicos orgánicos sintéticos en un pozo de agua potable comunitario o privado. Ahora es evidente que cientos de pozos de agua potable que afectan a millones de personas han sido cerrados debido a la contaminación por químicos orgánicos tóxicos... Nadie puede decir con certeza por cuánto tiempo ha existido la contaminación, ...". "... las regiones de la EPA reportan contaminación grave de pozos de agua potable en 34 estados, y hay indicios de que el número real sea de al menos 40". La publicación de este estudio se informó de inmediato en la edición de febrero de 1981 de *ES&T* (1981b) (c), y nuevamente en la edición de julio (c). Con respecto a lo que estaba comenzando a ocurrir en este momento en el lado de la remediación, notamos que la edición de enero de 1981 de *ES&T* (1981a) (c) informó como novedad que Recon Systems, Inc. (Somerville, NJ) había construido y estaba operando una torre de extracción de aire para eliminar el 1,1,1-TCA de las aguas subterráneas que estaba siendo bombeado a 100.000 galones por día (gpd) desde un acuífero en el Noreste.

ES&T no fue la única revista que informó con urgencia a principios de 1981 sobre el problema de los solventes organoclorados en los sistemas de agua subterránea. Por ejemplo, en abril de 1981 en el *Journal of the American Water Works Association*, Petura (1981) (c) escribió un artículo titulado "*Tricloroetileno y metilcloroformo (1,1,1-TCA) en aguas subterráneas: una evaluación del problema*". El artículo afirmaba que la contaminación de las aguas subterráneas era un "*problema de inmensa preocupación*", con TCE y 1,1,1-TCA siendo encontrado en el agua subterránea en numerosos estados, incluidos Pennsylvania, Delaware, Nuevo Hampshire y California. Se describió que "*cientos de pozos, muchos en acuíferos totalmente no relacionados*" estaban contaminados con estos dos compuestos. Casi al mismo tiempo, en un libro titulado *Calidad del Agua Subterránea*, Giger y Schaffner (1981) (c) y Zoeteman *et al.* (1981) (c) documentaron la presencia de hidrocarburos clorados (incluidos TCE, cloroformo y tetracloruro de carbono) en aguas subterráneas en varios emplazamientos de Suiza y los Países Bajos, respectivamente. Zoeteman *et al.* (1981) encontraron TCE en el 67% de los pozos analizados, tetracloruro de carbono en el 43% y PCE en el 19%. 1981 (c) también trajo el primer artículo de revista científica convencional en inglés de Schwiller sobre el comportamiento de los NAPL en los sistemas del subsuelo (Schwiller, 1981).

Quizás la indicación más clara de la naturaleza extensa de la contaminación de las aguas subterráneas por solventes organoclorados en el noreste apareció en diciembre de 1981 (c) en un estudio publicado en *ES&T* por Page (1981). Usando datos de **1.076 pozos en New Jersey**, Page (1981) encontró que **las aguas subterráneas de Nueva Jersey estaban al menos tan contaminadas como las aguas superficiales de Nueva Jersey**. Se encontraron un total de 17 compuestos solventes halogenados en las aguas subterráneas. Para el TCE, de 669 pozos muestreados, se encontró que 388 estaban contaminados, siendo 635 µg/L la concentración más alta. Para 1,1,1-TCA, de 1071 pozos muestreados, 835 estaban contaminados, siendo 608 µg/L la concentración más alta. Para PER, de 421

pozos muestreados, 179 estaban contaminados, siendo 91 µg/L la concentración más alta.

Para mediados de 1981, la EPA comenzaba a reconocer la escala del problema planteado por los solventes organoclorados. En particular, el 9 de junio de 1981 (**d**), en una presentación en una reunión nacional de la Asociación Estadounidense de Obras Hidráulicas, el empleado de la EPA, Herbert J. Brass, analizó los resultados del **Estudio sobre Abastecimiento de Agua en la Comunidad (CWSS, por sus siglas in inglés)** a nivel nacional (Brass *et al.*, 1981). Con base en muestras de 106 fuentes de agua superficial y 330 fuentes de agua subterránea, Brass *et al.* (1981) encontró evidencia clara de la presencia de compuestos como PCE, TCE y 1,1,1-TCA en muchas fuentes de agua subterránea. Estos tres compuestos se encontraron en aproximadamente el 5% de las fuentes de agua subterránea analizadas, con concentraciones máximas de 30, 650 y 210 µg/L. De los 330 sistemas de agua subterránea analizados, se encontró que 50 (15%) estaban contaminados con algún COV.

Con base en la evidencia anterior, creemos que está claro que es **el final de 1981** que proporciona el hito para el fin del período de ignorancia general del hecho de que las malas prácticas en el manejo de solventes y su eliminación descuidada pueden causar una contaminación severa de las aguas subterráneas. Sin embargo, sabemos que la contaminación continuó ocurriendo más allá de esta fecha. Por ejemplo, en su informe de enero de 1981 (**b**), CEQ (1981) discutió el hecho de que los fluidos de limpieza de tanques sépticos (la mayoría de los cuales contiene TCE, benceno, y/o cloruro de metileno) aún podían comprarse en la mayor parte de los Estados Unidos durante 1981, con un uso estimado en 1979 de 400.000 galones en Long Island solamente. Además, algunos de los solventes organoclorados más comunes seguían siendo utilizados como ingredientes "inactivos" en formulaciones de plaguicidas; estos ingredientes "inactivos" a menudo comprendían la mayor parte de la masa de dichos productos. Los reglamentos que prohibían su uso de esta manera no se promulgaron hasta finales de la década de 1980 (**d**) (EPA, 1987b).

Lo notable del descubrimiento de la prevalencia de solventes organoclorados como fase disuelta en las aguas subterráneas es que ocurrió casi en su totalidad fuera del ámbito de la comunidad científica e ingenieril de las aguas subterráneas. Casi todas las encuestas que revelaron dicha contaminación fueron realizadas por agencias estatales y federales utilizando muestras extraídas de pozos de abastecimiento de agua. También observamos que desde fines de la década de 1970 hasta 1981, prácticamente no se discutió la contaminación de las aguas subterráneas con solventes organoclorados disueltos en las principales revistas científicas dedicadas a la ciencia e ingeniería de aguas subterráneas, por ejemplo, *Ground Water* y *Water Resources Research*; los profesionales de la hidrología estaban aprendiendo sobre el problema a partir de desarrollos que tenían lugar fuera de su campo.

1.7.4 La Segunda Etapa: Descubriendo la Naturaleza DNAPL de los Solventes Organoclorados Líquidos

De 1982 hasta finales de la década de 1980

A partir de 1982 continuaron apareciendo nuevos reportes de contaminación de aguas subterráneas por solventes organoclorados (ver columnas banda c en la Tabla 1.14). El problema de los solventes en el agua subterránea había evolucionado desde la etapa en la que se estaba descubriendo y comprendiendo el problema, a una etapa en la que el objetivo era contener, remediar y prevenir la contaminación. Así, en 1982 (b), la **Junta Regional de Control de la Calidad del Agua (RWQCB, por sus siglas en inglés)** de la Bahía de San Francisco lanzó un programa para inventariar los sistemas de almacenamiento subterráneo en las áreas industrializadas bajo su jurisdicción. La encuesta resultante enviada por correo a 2.644 empresas en las principales cuencas de agua subterránea finalmente condujo a la publicación del informe "205J" de la RWQCB (Industry Clean Water Task Force, 1985) que indicó que una cantidad significativa de la contaminación en el valle se debió a las operaciones de las industrias de alta tecnología. Hasta septiembre de 1985, la RWQCB había enumerado 75 emplazamientos dentro de su jurisdicción en los que la contaminación del agua subterránea estaba: 1) bajo investigación; 2) en proceso de definición; 3) siendo limpiada; o 4) había sido limpiada. En el ámbito federal, en julio de 1982, la EPA (1982) (d) emitió nuevas normas que rigen los residuos peligrosos en rellenos sanitarios, embalses superficiales y otros depósitos. En 1986 (d), se aprobaron las *Enmiendas sobre Residuos Sólidos y Peligrosos de la RCRA* que exigen la monitorización de las aguas subterráneas y de la zona vadosa en muchas ubicaciones de tanques de almacenamiento subterráneo. El 8 de julio de 1987 (c) la EPA publicó un valor estándar final en el agua potable para el TCE de 5 µg/L (1987a).

Aunque se habían dado cuenta de la presencia general de solventes organoclorados disueltos en las aguas subterráneas alrededor de 1981, durante quizás cinco a siete años después, los científicos e ingenieros de aguas subterráneas en América del Norte y Europa permanecieron casi completamente inconscientes de dos hechos: 1) que el solvente **en fase DNAPL podía estar presente en grandes cantidades en el subsuelo** en emplazamientos contaminados con solventes organoclorados; y 2) que **tal presencia planteaba muchos problemas difíciles en la remediación de tales emplazamientos**. A principios de la década de 1980, los experimentos de laboratorio pioneros de Schwiller en estas áreas temáticas eran en gran medida desconocidos para estos científicos e ingenieros (la mayor parte de la comunidad de aguas subterráneas en Europa tampoco conocía este trabajo). Aunque Schwiller había publicado dos artículos en inglés a principios de la década de 1980 (Schwiller, 1981; Schwiller, 1984b) (c), ninguno había sido incluido en la literatura más leída, y el informe resumido de Schwiller (1984a) (c) sobre el comportamiento de los solventes organoclorados como DNAPL en sistemas

de agua subterránea se había publicado en alemán. Por lo tanto, aunque se había reconocido la presencia general de solventes organoclorados en el agua subterránea, aún no se sabía que las longevas zonas foco de los solventes organoclorados en fase DNAPL estaban presentes debajo del nivel freático en muchos emplazamientos con contaminación. Sin conocimiento del trabajo de Schwille, los científicos e ingenieros de aguas subterráneas de América del Norte comenzaron a redescubrir en la década de 1990 lo que Schwille había concluido una década antes.

Una comprensión de cómo se comportan los DNAPL en el subsuelo evolucionó en el norte de Estados Unidos dentro de unos pocos grupos de científicos e ingenieros de aguas subterráneas que se habían encontrado con DNAPL a profundidades en el subsuelo a fines de la década de 1970. Como se discutió en el Apartado 1.1.2, el término "NAPL" se acuñó por primera vez en 1981 (b) durante los estudios en un vertedero de residuos peligrosos en Niagara Falls, Nueva York. En este emplazamiento, se descubrió un líquido orgánico más denso que el agua cuando se extrajo de pozos instalados en el suelo y el lecho rocoso subyacente. El líquido era una mezcla compleja de bencenos halogenados, solventes organoclorados y otros hidrocarburos halogenados. Se descubrieron líquidos orgánicos similares aproximadamente al mismo tiempo en otros dos emplazamientos en el área de Niagara, el Vertedero de Hyde Park y Love Canal, y en un puñado de emplazamientos no relacionados en otras partes de América del Norte. Después de eso, pronto se hizo evidente que esos NAPL eran un importante foco de contaminación de las aguas subterráneas en estos emplazamientos. Desafortunadamente, casi toda la información sobre NAPL y el comportamiento del DNAPL en esos emplazamientos fue objeto de litigio, generalmente en el contexto de las publicaciones de la RCRA y Superfund, por lo que la información no estuvo disponible hasta finales 1980.

El desarrollo de modelos conceptuales sobre cómo se comportan los DNAPL en el subsuelo comenzó en América del Norte con resúmenes de congresos y publicaciones de circulación limitada (por ejemplo, Feenstra, 1984; Cherry, 1984a y 1984b; Miller, 1984) (c). Aunque el número de publicaciones más convencionales en inglés sobre la presencia de solventes organoclorados disueltos en aguas subterráneas se disparó en el período de 1980-1981, las primeras publicaciones ampliamente leídas que discutían el comportamiento del DNAPL fueron las de Villaume (1985) y Mackay *et al.* (1985) (c). Ambas publicaciones contenían diagramas esquemáticos de penachos que emanaban de las zonas foco del DNAPL en el subsuelo, como zonas residuales y como acumulaciones. Sin embargo, ninguna de estas publicaciones enfatizó las implicaciones de largo alcance de los DNAPL en el subsuelo en la calidad del agua subterránea.

Finales de la década de 1980 hasta mediados de la década de 1990

En el momento en que se publicaban los documentos discutidos en el párrafo anterior, se estaban dirigiendo enormes esfuerzos y recursos económicos hacia los intentos de remediación en innumerables emplazamientos *Superfund* y RCRA. Desafortunadamente, muchos de estos esfuerzos fueron en gran parte infructuosos. Estos esfuerzos fracasaron porque en su diseño no se había considerado la posible presencia y naturaleza de las zonas foco del DNAPL (Bredehoft, 1992).

El trabajo de Schwillie finalmente recibió un amplio reconocimiento en América del Norte cuando se publicó una traducción al inglés de su monografía completa en 1988 (c) (Schwillie, 1988). El primer libro de texto que incluyó el modelo conceptual del DNAPL, al menos de manera somera, fue el de Fetter (1988) (c). El primer tratado sustantivo sobre DNAPL en un libro de texto apareció en Domenico y Schwartz (1990) (c). Estas y otras publicaciones proporcionaron al menos una comprensión general de cómo se comportan los solventes DNAPL en el subsuelo a la comunidad de ciencia e ingeniería de las aguas subterráneas. Sin embargo, incluso a principios de la década de 1990, solo una fracción relativamente pequeña de la comunidad científica ambiental y de las aguas subterráneas sabía cómo se comportaban los solventes DNAPL en el subsuelo.

La primera indicación de que la EPA, la agencia que regula las investigaciones del *Superfund*, reconocía algunos aspectos del problema del DNAPL comprende una referencia superficial que hace en su documento titulado *Guía sobre Acciones Correctivas para Aguas Subterráneas Contaminadas en los Emplazamientos del Superfund* (d) (EPA, 1988). La evidencia de que la EPA reconocía todas las implicaciones del comportamiento del DNAPL para las investigaciones del *Superfund* no fue evidente hasta que se publicó un *Ground Water Issue Paper* sobre DNAPL (d) (Hurling y Weaver, 1991), y su patrocinio de un taller de dos días sobre DNAPL en el Laboratorio Kerr en Ada, Oklahoma, en abril de 1991 (d). Una monografía completa titulada *Investigación de Emplazamientos con DNAPL* patrocinado por la EPA se publicó en 1993 (d) (Cohen y Mercer, 1993). 1993 también trajo consigo el informe de la EPA titulado *Evaluación de la Probabilidad de Presencia de DNAPL en Emplazamientos NPL - Resultados Nacionales* (EPA, 1993). Por lo tanto, aunque la EPA había liderado el camino en la identificación y determinación de contaminantes orgánicos traza en aguas subterráneas en la década de 1970, el reconocimiento oficial por la EPA de la manera importante en que los DNAPL afectan la contaminación del agua subterránea y la remediación se produjo más de una década después de que la presencia de solventes organoclorados disueltos se reconociera generalmente alrededor de 1981. Concluimos de esto que todavía se necesitaba un programa científico sólido dentro de la EPA para apoyar su carácter oficial y reglamentario.

1.8 Conclusiones

La mayor producción y uso de solventes organoclorados densos se inició en las décadas de 1950 y 1960. Dadas las propiedades de estos compuestos, en retrospectiva, no sorprende que estos compuestos sean aun contaminantes problemáticos de las aguas subterráneas. En pocas palabras, fue el amplio y generalizado uso industrial de estos compuestos, junto con algunas actitudes ingenuas acerca de cómo podrían manejarse, lo que condujo a la mayoría de los problemas más recientes con estos compuestos.

El reconocimiento de la importancia de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas llegó muy tarde a la comunidad de investigadores. De hecho, después de unos 30 años de prácticas imprudentes, fue a fines de 1981 que nuestra sociedad industrializada alcanzó un amplio reconocimiento de los peligros ambientales que plantea esta clase de productos químicos. La naturaleza especial como DNAPL de los solventes organoclorados en el subsuelo se reconoció a fines de la década de 1980 y principios de la de 1990; aparte de los estudios de Schwille de finales de la década de 1970 y principios de la de 1980, se habían realizado pocas investigaciones sustanciales dirigidas específicamente al comportamiento de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas.

La capacidad de los solventes organoclorados en forma de DNAPL de persistir en el subsuelo durante mucho tiempo, incluso frente a agresivos esfuerzos de remediación, es el aspecto más desconcertante de la contaminación de las aguas subterráneas por tales compuestos. El tiempo requerido para disolver una acumulación de solvente presente sobre un acuitardo puede ser de cientos de años en condiciones naturales; disminuciones significativas en el tiempo necesario para la disolución completa de tal acumulación en general requerirán de esfuerzos de tratamiento agresivo (Johnson y Pankow, 1992).

Gran parte de la información presentada en los capítulos de este libro es el resultado de un estudio posterior. Algunos de los temas incluidos son objeto de una intensa investigación aún en curso durante la publicación de este libro. Nuestra comprensión del movimiento y del destino de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas para mediados de la década de 1990 había avanzado lo suficiente como para comprender razonablemente bien la mayoría de los aspectos principales de cómo los solventes organoclorados se mueven en el subsuelo después de los vertidos. En contraste, se sabía mucho menos sobre el comportamiento de los solventes organoclorados en el subsuelo cuando se sometían a esfuerzos de remediación. Los capítulos restantes de este libro tratarán de brindar una comprensión clara de las propiedades relevantes de los solventes organoclorados para que la evaluación, el control y la remediación de la contaminación (cuando sea posible) puedan llevarse a cabo en emplazamientos de interés alrededor del mundo.

Tabla 1.14 Historia del problema de los solventes organoclorados en las aguas subterráneas en cuatro líneas de tiempo paralelas.

a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
1953: La revista Analytical Chemistry publica el artículo " <i>Mass Spectrometer Determination of Volatile Contaminants in Water</i> " de Melpolder <i>et al.</i> (1953).	
1956: La revista Analytical Chemistry publica el artículo " <i>Determinación de Tricloroetileno, Ácido Tricloroacético y Tricloroetenol en la Orina</i> " de Seto y Schultze (1956).	
1964: Goodenkauf y Erdie (1964) y Gutenmann y Lisk (1964) publican métodos para la determinación de varios pesticidas en la literatura sobre obras hidráulicas.	
1967: La revista Water Pollution Control publica el artículo " <i>The Detection of Chlorinated Solvents in Sewage Sludge</i> " de Montgomery y Conlon (1967).	1967, 23 de marzo: El Dr. Leslie L. Glasgow (Presidente de la Comisión de Control de Ríos de Luisiana) solicita asistencia técnica al Comisionado de la Administración Federal de Control de la Contaminación del Agua de Estados Unidos para determinar en qué medida los productos químicos orgánicos afectan la calidad del agua en el río Mississippi. Ha habido muchas quejas de que el agua potable en Nueva Orleans posee sabores a "químicos" y "aceitosos".
	1967 y 1968: En las Fichas de Datos de Seguridad Química SD-14, SD-24, SD-90, con fecha de 1956, 1948 y 1965, respectivamente, pero que aún se distribuyen, la Asociación de Químicos Manufactureros establece que "los residuos (de TCE, PCE y 1,1,1-TCA) se pueden verter sobre arena seca, tierra o cenizas ... y dejar que se evaporen en la atmósfera". El Boletín de Riesgos Químicos de la Asociación Estadounidense de Seguros (1967) contiene un parafraseo similar.
	1969: Charles F. Luce, presidente de la Comisión Nacional del Agua, le dice a la 5ª Reunión Anual del Instituto de Recursos de Agua Subterránea en Winrock Farm del gobernador Winthrop Rockefeller (Morrilton, Arkansas) que la calidad del agua subterránea está en grave peligro. Carl F. Klein, Secretario Asistente de

	Interior, informa que <i>"La mayoría de los mismos tipos de contaminación que afectan a las aguas superficiales eventualmente afectarán las aguas subterráneas con mayor impacto y mayor duración del daño."</i>
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1956: Rosen <i>et al.</i> (1956) reportan la identificación de detergentes sintéticos aniónicos en aguas superficiales.	
1960: Middleton y Lichtenberg (1960) reportan la presencia de pesticidas como el DDT y el aldrín en algunos ríos del país.	
	Finales de la década de 1960: La mayor parte del trabajo para identificar y medir los contaminantes orgánicos en el agua del río Mississippi se lleva a cabo en el Laboratorio (federal) de Investigación del Agua del Sudeste en Atenas, Georgia (ver Keith, 1974).
	1970, octubre: El presidente Nixon establece la EPA.
1971: Se otorga una patente a Warner Co. (Filadelfia, Pensilvania) para una membrana impermeable para revestir la base de un vertedero.	1971, 22 de febrero: William Ruckelshaus presta juramento como primer administrador de la EPA.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
	1971: Un importante fabricante declara en una ficha de manejo de datos químicos que el TCE se debe "enterrar lejos de fuentes de abastecimiento de agua o permitir que el solvente se evapore a la atmósfera a una distancia segura de construcciones habitadas."
1972, otoño: Rook (1972) adapta un método de análisis de bebidas para determinar los COV en el agua potable. El espacio de cabeza por encima de 10 L de agua a 60 °C se pasa a través de gel de sílice. Los compuestos recogidos en el gel de sílice se analizan mediante cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (es decir, por GC/MS). Este es un precursor del método de purga y trampa (P&T) desarrollado posteriormente por la EPA.	1972, marzo: ES&T (1972) informa que: "Después de muchos años de apatía e indiferencia, los ciudadanos, la industria y el gobierno abogan ahora por políticas nacionales para la contaminación y conservación de las aguas subterráneas". Aunque el agua subterránea siempre se ha considerado aislada de la contaminación, ES&T señala que la contaminación del agua subterránea está en aumento.
	1972: El <i>Boletín de Riesgos Químicos</i> revisado de la Asociación Estadounidense de Seguros (1972) contiene la misma

	redacción dada anteriormente con respecto a la eliminación, pero agrega un calificador con respecto al cumplimiento de las nuevas regulaciones federales.
	1973, junio: ES&T (1973) informa que <i>"Geraghty and Miller, una empresa consultora de especialistas en aguas subterráneas, está realizando un estudio de 14 meses sobre los problemas de contaminación de las aguas subterráneas en 11 estados del noreste que concentran el 26% de la población nacional. El líder del proyecto, David Miller, dice: 'Nadie sabe realmente qué tan grave es el problema de contaminación de las aguas subterráneas en el noreste y uno de los objetivos del estudio es poner este problema en su perspectiva correcta. '"</i>
1973, noviembre: Mieure y Dietrich (1973) publican un método para determinar los COV en el que el espacio de cabeza sobre una muestra de agua pasa a través de una trampa (Tenax-GC). Posteriormente, el contenido de la trampa se desorbe térmicamente en una columna de cromatografía de gases para su análisis. Este es un precursor del método P&T desarrollado posteriormente por la EPA.	1973: Una importante empresa química recomienda que los usuarios de cloruro de metileno puedan <i>"Enviar el solvente a un recuperador. En algunos casos, se puede transportar a un área donde se puede colocar en el suelo y permitir que se evapore"</i> . 1974, julio: el Estado de Luisiana y la ciudad de Nueva Orleans solicitan a la Región VI de la EPA que realice otro estudio analítico de los químicos orgánicos presentes en el agua tratada de tres plantas de tratamiento de agua potable en Nueva Orleans.
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1972, otoño: Rook (1972) informa que los compuestos haloformos se forman de alguna manera durante la cloración del agua potable de Rotterdam.	1972, abril: EPA (1972) informa que existe un problema con el agua potable de Nueva Orleans que se extrae del río Mississippi. Utilizando un método basado en la extracción por solventes, se encuentran 46 compuestos orgánicos específicos en el agua potable de tres plantas de tratamiento de agua potable. (Se encuentran 44 compuestos más en las aguas residuales descargadas al Mississippi por 10 plantas industriales, justo arriba de Nueva Orleans). La EPA (1972) concluye que el problema se debe a los residuos de las industrias que descargan al río y que la cloración del agua potable también puede estar jugando un papel.

1972, noviembre: Kleopfer y Fairless (1972) informan la presencia de numerosos compuestos orgánicos industrialmente relacionados en el agua municipal obtenida para Evansville, Indiana del río Ohio. Los compuestos que se encontraron incluyen tolueno, etilbenceno, xilenos y PCE.	1972, octubre: Se promulga la Ley de Agua Limpia (CWA, por sus siglas en inglés) sobre un veto de Nixon como una enmienda importante a la Ley Federal de Control de la Contaminación del Agua (Ley Pública 92-500). La CWA prevé la regulación de las descargas en todas las aguas navegables de los Estados Unidos. Se plantean dos objetivos: 1) aguas "pescables" y "nadables" para 1983; y 2) eventualmente, ninguna descarga de contaminantes en las vías fluviales. La Ley proporciona fondos federales a los estados para establecer e implementar programas de gestión de la calidad del agua. Aunque el enfoque principal de la Ley es la protección de la calidad del agua superficial, se proporcionan algunos fondos para proteger los recursos de agua subterránea de la contaminación debido a la aplicación de residuos municipales en los suelos.
1973, diciembre: ES&T (1973) informa que <i>"Los pozos de inyección de aguas residuales industriales y cloacales aumentan lentamente en número a medida que se hace un llamado a favor de una política nacional sobre el ambiente subterráneo y la gestión de los residuos."</i>	
1974, Summer: Rook (1974) muestra que los compuestos haloformos como el cloroformo pueden formarse durante la cloración del agua potable debido a reacciones con compuestos húmicos naturales presentes en el agua potable sin tratar. (Como grupo, los trihalometanos se conocen como "THM".)	1974, julio: La Región VI de la EPA acepta la solicitud del estado de Luisiana y la ciudad de Nueva Orleans para obtener más ayuda para su problema de agua potable y comienza un estudio utilizando GC/MS y otros métodos para determinar compuestos orgánicos en muestras seleccionadas.
	1974, noviembre: La EPA (1974) publica un informe preliminar sobre la situación de Nueva Orleans, en el que se enumeran 66 sustancias químicas orgánicas en el agua tratada de las tres plantas potabilizadoras de Nueva Orleans. La mayoría de las concentraciones oscilan entre 0,01 y 5 µg/L. Posteriormente, el número total de compuestos identificados se eleva a 94.
	1974, 8 de noviembre: Simultáneamente con la publicación del informe sobre el agua potable de Nueva Orleans, la EPA anuncia planes para una <i>Encuesta Nacional de Reconocimiento de Orgánicos</i> (NORS, por sus siglas en inglés) de las

	fuentes de abastecimiento de agua para muchas de las ciudades de la nación (ver Symons <i>et al.</i>, 1975). Tanto el agua bruta como la tratada deben estudiarse para ver cómo la calidad del agua bruta y la cloración afectan las concentraciones de THM. NORS comenzaría tan pronto como se aprobase la <i>Ley de Agua Potable Segura</i>.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
1974, diciembre: Trabajando para la EPA, Bellar y Lichtenberg (1974) publican las bases del procedimiento de purga y trampa (P&T) de la EPA. Se burbujea gas a través de una muestra de agua, los COV se eliminan del agua y se adsorben en una trampa que contiene adsorbentes como Tenax-GC y carbón, y la trampa luego se desorbe térmicamente en una columna de cromatografía de gases para su análisis.	1975, noviembre: El Comité de Agua Potable Segura del Consejo Nacional de Investigación celebra su primera reunión pública. El estudio evaluará los efectos en la salud debido a los contaminantes en el agua potable. (Ver <i>ES&T</i>, 1976a.)
1975, marzo: Los científicos de la EPA Heller <i>et al.</i> (1975) abogan por la GC/MS como un enfoque preciso y económico para la determinación de contaminantes orgánicos en todas las matrices ambientales.	1976: El Departamento de Salud del Estado de Nueva York (1980) se entera por primera vez de la grave contaminación de las aguas subterráneas en Long Island por TCE y otras sustancias químicas. El TCE está siendo utilizado ampliamente como limpiador de fosas sépticas por dueños de casas.
1976, enero: Henderson <i>et al.</i> (1976) publican un método para determinar los niveles trazas de compuestos orgánicos clorados utilizando extracción con microsolvantes (μSE). Una porción del extracto del solvente se inyecta en un cromatógrafo de gases y la detección se realiza con un detector de captura de electrones (<i>ECD</i>, por sus siglas en inglés).	
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1974, diciembre: Bellar <i>et al.</i> (1974) informan que se producen haloformas cuando se clora el agua potable en los Estados Unidos, al igual que Rook (1972) ha descubierto en los Países Bajos. (Como grupo, los trihalometanos se denominan "THM".)	1974, 16 de diciembre: El presidente Ford promulga la <i>Ley de Agua Potable Segura</i>. Aunque originalmente se esperaba que fuera vetado, su aprobación se debe en gran parte a la tormenta de controversias que ha estallado sobre el problema de Nueva Orleans (ver arriba). La Ley otorga al Administrador de la EPA el poder de tomar las medidas necesarias para proteger las fuentes de abastecimiento de agua potable. Además, para ayudar a proteger los recursos de aguas subterráneas, la Ley requiere que la EPA

	desarrolle reglamentos que rijan cómo los estados controlan la eliminación de residuos por inyección en las aguas subterráneas.
	1974, 18 de diciembre: Se identifican las 80 ciudades seleccionadas para la encuesta <i>NORS</i> . 16 ciudades dependen de las aguas subterráneas, 64 dependen de las aguas superficiales. De las 80 ciudades, 10 ciudades han sido seleccionadas para un estudio exhaustivo. Dos de estas diez, a saber, Miami y Tucson, se seleccionan como representantes de ciudades que dependen del agua subterránea. Los compuestos a cuantificar en las muestras serán los THM (por ejemplo, cloroformo), más 1,2-dicloroetano y tetracloruro de carbono. Otros COV como TCE y PER no están incluidos en el estudio porque no pueden ser determinados fácilmente usando el método P&T existente. Los límites de detección según el compuesto oscilaron entre 0,2 (1,2-dicloroetano) y 2 µg/L (tetracloruro de carbono).
	1975, enero-abril: Se realiza la recolección de muestras para el estudio <i>NORS</i> .
1975, agosto: Dowty <i>et al.</i> (1975) informan la presencia de numerosos compuestos orgánicos relacionados con la cloración y los residuos industriales en el agua potable de Nueva Orleans. Se utilizó GC/MS para identificar los principales compuestos alifáticos aromáticos y halogenados. Aproximadamente 60-70 compuestos se encontraron comúnmente en el agua potable tratada.	1975, mayo: La EPA (1975) publica un informe provisional al Congreso en los resultados del <i>Estudio Nacional de Reconocimiento de Orgánicos (NORS)</i> , por sus siglas en inglés) para compuestos orgánicos halogenados. El estudio <i>NORS</i> confirma que los THM son esencialmente ubicuos en el agua potable clorada y que su formación implica el proceso de cloración (consulte la discusión en Symons <i>et al.</i> , 1975).
	1976, marzo: En parte debido a la naturaleza limitada del grupo de compuestos determinados en el estudio <i>NORS</i> (es decir, principalmente THM), la EPA comienza el <i>Estudio Nacional de Monitorización de Orgánicos (NOMS)</i> , por sus siglas en inglés) de 113 fuentes públicas de abastecimiento de agua que representan varios tipos de fuentes y de procesos de tratamiento de agua potable (21 de estas fuentes dependen principalmente de las aguas subterráneas). El objetivo es proporcionar datos para el posible establecimiento de niveles

	máximos adicionales de concentración de compuestos orgánicos en el agua potable. El estudio NOMS incluiría como analitos objetivo varios compuestos solventes organoclorados importantes. Los límites de detección para varios halogenados purgables variaron de 0,01 a 0,3 µg/L. (Ver Brass <i>et al.</i> , 1977)
	1976, 11 de octubre: Se firma la <i>Ley de Control de Sustancias Tóxicas</i> . El acto establece un marco regulatorio de referencia para controlar la liberación de sustancias tóxicas al medio ambiente.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
	1977: Se cierran 16 pozos privados en Gray, Maine debido a la contaminación por varios solventes organoclorados, así como por otros compuestos.
	1977: Solo en este año, en 58 millas cuadradas del densamente poblado condado de Nassau (Long Island, Nueva York), los propietarios compran 67.500 galones de limpiadores de fosas sépticas (NRC, 1984). CEQ (1981) señala que dichos fluidos se usan típicamente en una dosis de 1 galón para disolver lodos (es decir, grasa) en un tanque séptico. Los limpiadores contienen un 80% de solventes aromáticos y organoclorados (NRC, 1984).
	1978: Anticipándose a las regulaciones de la EPA del 9 de febrero de 1978, el estado de Nueva York realiza una encuesta estatal para evaluar el grado en que los THM (y otros compuestos seleccionados) están presentes en su agua potable. Como lo describe Schreiber (1981), el estado de Nueva York descubre evidencia definitiva de la contaminación del agua subterránea, por ejemplo, se encuentra que la fuente de abastecimiento de un pozo está altamente contaminada con TCE. El campo de pozos es cerrado.
	1978: La Junta de Planificación Regional de Nassau-Suffolk (Long Island, Nueva York) descubre que la contaminación química orgánica está muy extendida en el acuífero glacial superior (Koppleman, 1978). 36 pozos son cerrados. Los pozos cerrados contienen hasta 375 µg/L de

	PER, 310 µg/L de 1,1,1-TCA y 300 µg/L de TCE.
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1977, Abril: Pojasek (1977) informa que: <i>"en los últimos 5 a 10 años, la cantidad de incidentes importantes de contaminación de aguas subterráneas ha aumentado drásticamente. Estos incidentes involucraron vertidos químicos, vertederos municipales, filtración desde balsas de aguas residuales y entierro de residuos industriales"</i> .	1976, octubre: El Congreso aprueba la <i>Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA)</i> , por sus siglas en inglés) como una enmienda a la <i>Ley de Eliminación de Residuos Sólidos</i> de 1965. El objetivo principal de la RCRA es abordar el problema de cómo eliminar de manera segura los enormes volúmenes de residuos sólidos y residuos peligrosos generados en los Estados Unidos cada año. Sin embargo, no es sino hasta 1980 que las regulaciones autorizadas bajo la RCRA permiten la monitorización de las aguas subterráneas a gran escala en los emplazamientos de eliminación, y no es sino hasta 1986 que las enmiendas a la RCRA exigen la monitorización de las zonas de agua subterránea y vadosa en muchos lugares con tanques de almacenamiento subterráneo.
	1977, 9 de febrero: La EPA propone regulaciones para limitar ciertos contaminantes orgánicos (incluidos los THM) en el agua potable porque existe una razón para creer que dichos compuestos representan una amenaza grave para la salud (Kimm, 1978).
1977: En un capítulo de libro que precede al informe final de la EPA sobre el estudio NOMS, Brass <i>et al.</i> (1977) indican que el 1,1,1-TCA, el TCE y el tetracloruro de carbono, que no se forman en el proceso de cloración, están presentes en el agua bruta utilizada como agua potable. Para la recolección de muestras de mayo a julio de 1976, se encontró TCE en 28 de 113 aguas potables. Si bien esta evidencia de contaminación de las aguas subterráneas por compuestos solventes se obtuvo en el estudio NOMS, las implicaciones de este hallazgo no se discutieron en este capítulo ni en el informe final (EPA, 1977b). No es sino hasta mucho después que Westrick (1990) notara que 6 de las 21 fuentes de abastecimiento dependientes del agua subterránea estaban contaminados con TCE, y que tales <i>"químicos industriales pueden hallarse con frecuencia en las"</i>	1977, junio: Las regulaciones provisionales de agua potable de la EPA entran en vigor para 10 pesticidas inorgánicos y 6 orgánicos, pero ningún otro compuesto orgánico (ES&T, 1976b).
	1977, diciembre: Las enmiendas a la <i>Ley de Agua Limpia</i> de 1977 otorgan al Laboratorio de Apoyo y Monitorización Ambiental de la EPA en Cincinnati (EMSL/Cin, por sus siglas en inglés) la responsabilidad de desarrollar métodos adecuados y sensibles para la determinación de compuestos orgánicos traza en aguas residuales municipales e industriales, incluidos los solventes organoclorados (EPA, 1977a).
	1978, 9 de febrero: Bajo las disposiciones de la <i>Ley de Agua Potable Segura</i> , la EPA (1978) publica regulaciones primarias provisionales para ciertos compuestos

<i>fuentes de abastecimiento de agua que usan agua superficial o agua subterránea".</i>	orgánicos en el agua potable, incluidos los THM. El total de THM no debe exceder los 100 µg/L.
1978, febrero: Barrett (1978) informa sobre el <i>Decreto de Consentimiento de la EPA</i> que finalmente conduce a la promulgación de la lista de "contaminantes prioritarios". Esta lista contiene muchos de los solventes organoclorados importantes.	1978: La EPA (1978) publica los resultados del <i>Estudio Nacional de Monitorización de Orgánicos (NOMS</i> , por sus siglas en inglés) para Orgánicos Halogenados. El NOMS confirma la presencia generalizada de THM en el agua potable clorada.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
	1978, mayo: Cuatro pozos que abastecen el 80 % del agua potable de Bedford, Massachusetts, se encuentran contaminados con dioxano hasta 2.100 µg/L y con TCE hasta 500 µg/L. El descubrimiento fue accidental: un ingeniero residente estaba midiendo la calidad del agua en preparación para un artículo científico que estaba escribiendo (Comisión Legislativa Especial sobre Abastecimiento de Agua de Massachusetts, 1979).
	1978: El estado de Nueva York publica estándares para el agua potable de tres compuestos de solventes organoclorados.
1979, abril-mayo: La GC/MS se propone en la literatura como el mejor método general para la determinación de compuestos orgánicos en muestras ambientales (Keith y Telliard, 1979; y Finnigan <i>et al.</i> , 1979).	1979: La misma gran empresa química mencionada en 1973 anteriormente califica sus recomendaciones anteriores para la eliminación del cloruro de metileno. Ahora dice: " <i>Envíe el solvente a un recuperador. En algunos casos, se pueden transportar pequeñas cantidades a un área donde se pueden colocar en el suelo y permitir que se evaporen de manera segura si lo permiten las normas locales, estatales y federales.</i> "
	1980, enero: Los funcionarios de salud pública de California cierran 39 pozos públicos que abastecen de agua a 400.000 personas en 13 ciudades del Valle de San Gabriel, debido a la contaminación por TCE.
1979, diciembre: La EPA (1979) publica una serie de métodos analíticos orgánicos (que incluyen purga y trampa) que utilizan GC/MS y otras formas de cromatografía de gases. Los métodos han sido desarrollados para su uso en la	1980, marzo: En este momento, las agencias en 18 estados han medido los VOC, más comúnmente TCE, en el agua de 2.894 pozos (ver CEQ, 1981).

determinación de contaminantes orgánicos tóxicos en aguas residuales según lo dispuesto por las Enmiendas de 1977 a la <i>Ley de Agua Limpia</i> , y específicamente para la lista de 114 "contaminantes prioritarios" orgánicos que surgen del <i>Decreto de Consentimiento de la EPA</i> de 1978.	1980, mayo: En una "Alerta reglamentaria" especial de <i>ES&T</i> (1980) se informa que: <i>"Aproximadamente el 50% de la población (a nivel nacional) depende del agua subterránea para su abastecimiento de agua potable. Sin embargo, a diferencia del agua superficial o el aire, no existe un estatuto federal específico para protegerla de la contaminación... Recientemente, la EPA estableció como una de sus 'mayores prioridades' el desarrollo de una Estrategia Nacional de Protección del Agua Subterránea"</i> .
	1980, mayo: Pocos estados han actuado hasta ahora para declarar una autoridad para proteger las fuentes de abastecimiento de agua subterránea, y la mayoría ni siquiera reconoce la magnitud del problema (Environ. Reporter, 1980a).
1980, agosto: Mieux (1980) revisa los métodos que se pueden usar para determinar los niveles trazas de solventes organoclorados en el agua: espacio de cabeza, purga y trampa, y el método de extracción con micro solventes (μ SE) propuesto por Henderson <i>et al.</i> (1976). μ SE debe usarse con un detector específico como un detector de captura de electrones (<i>ECD</i> , por sus siglas en inglés). Los límites de detección para numerosos solventes organoclorados son: decenas de μ g/L a través del método de espacio de cabeza / FID.	1980, agosto: Algunos consideran que las reglamentaciones federales existentes son todavía tan débiles que se necesitarán nuevas leyes para proporcionar una protección eficaz de las aguas subterráneas (Environ. Reporter, 1980b). En este marco de tiempo, el gobierno federal promulga nuevas regulaciones que afectan: 1) emplazamientos de disposición de residuos bajo la RCRA en mayo de 1980; y posteriormente 2) emplazamientos no controlados bajo la CERCLA en diciembre de 1980; y 3) emplazamientos con tanques de almacenamiento subterráneo bajo enmiendas a la RCRA en 1986.
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1978, mayo: <i>ES&T</i> (1978) informa que: "El Departamento de Protección Ambiental de Nueva Jersey está analizando 500 pozos públicos y privados ubicados cerca de emplazamientos industriales para detectar 50 sustancias químicas tóxicas y cancerígenas seleccionadas, incluidos compuestos orgánicos."	1978, 7 de junio: La EPA y varios demandantes preocupados por el medio ambiente firman el <i>"Decreto de Consentimiento de la EPA"</i> (Consejo de Defensa de los Recursos Naturales, Fondo de Defensa Ambiental, Empresarios por el Interés Público, Sociedad Nacional Audubon y Ciudadanos por un Mejor Medio Ambiente). El Decreto de Consentimiento inicia el proceso mediante el cual la EPA establece su lista de <i>129 contaminantes prioritarios</i> ; 114 de estos contaminantes son orgánicos. La lista, que incluye casi todos los compuestos solventes organoclorados, constituye la

	base para la regulación sobre descargas de efluentes (ver Keith y Telliard, 1979).
	1979, 30 de julio: La EPA (1979) publica la lista de "contaminantes prioritarios" en el Registro Federal según lo dispuesto por el <i>Decreto de Consentimiento de EPA</i> de 1978.
	1979, 20 de noviembre: Bajo las disposiciones de la <i>Ley de Agua Potable Segura</i> , la EPA publica las normas finales para controlar los trihalometanos (THM) totales en el agua potable a 100 µg/L.
1980, enero: En un artículo de portada sobre la contaminación de las aguas subterráneas, la revista <i>ES&T</i> (1980) analiza cómo las aguas subterráneas pueden contaminarse, cómo pueden ser protegidas, y qué tan estrictas serán las reglas federales y estatales que requieren monitorización y protección.	
1980, febrero: Smith <i>et al.</i> (1980) discuten un estudio cuidadoso de las variaciones en las concentraciones de THM en un agua potable clorada.	
	1980, mayo: El administrador Costle de la EPA reconoce al agua subterránea como una prioridad principal de la EPA en el programa <i>Meet the Press</i> de la cadena NBC (ver Josephson, 1980).
	1980, mayo: La EPA promulga las reglamentaciones autorizadas por la RCRA y provocan la monitorización de las aguas subterráneas a gran escala en los emplazamientos de disposición de residuos.
	1980, junio: La EPA (1980a) señala en un taller de planificación que un vertedero en Jackson Township que tenía licencia para aceptar lodos de depuradoras y residuos sépticos ha causado una gran contaminación de las aguas subterráneas. Aproximadamente 100 pozos alrededor del vertedero están cerrados. Los análisis revelan concentraciones de hasta 3.000 µg/L de cloruro de metileno y 1.000 µg/L de TCE.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
1980: Niveles de detección en centésimas de µg/L con el método de espacio de	1980: La Junta Regional de Control de Calidad del Agua de la Bahía de San

cabeza / ECD, y alrededor de 1 µg/L tanto con P&T/FID como con P&T/GC/MS.	Francisco (RWQCB, por sus siglas en inglés) comienza a recibir numerosos informes de filtraciones al subsuelo de los sistemas locales de almacenamiento de productos químicos industriales en "Silicon Valley" (ver: Industry Clean Water Task Force, 1985).
	1980: En solo un año, la misma gran empresa química mencionada anteriormente para 1973 y 1979 cambia por completo sus recomendaciones para la eliminación de cloruro de metileno: "...El vertido en alcantarillas, en el suelo o en cualquier cuerpo de agua está fuertemente desaconsejado y puede ser ilegal".
	1981, enero: El Consejo de Calidad Ambiental (CEQ, 1981), ubicado en la Oficina Ejecutiva del Presidente de los Estados Unidos, publica su histórico informe completo titulado <i>Contaminación de las Aguas Subterráneas por Sustancias Químicas Orgánicas</i> . El documento compila minuciosamente la avalancha de informes sobre la contaminación de las aguas subterráneas en los Estados Unidos. Los solventes organoclorados son el tipo de contaminante más común. CEQ (1981) señala: <i>"Estos incidentes involucran hallazgos, a veces completamente accidentales, de altas concentraciones de químicos orgánicos sintéticos en un pozo de agua potable comunitario o privado. Ahora es evidente que cientos de pozos de agua potable que afectan a millones de personas han sido cerrados a causa de la contaminación por sustancias químicas orgánicas tóxicas... Nadie puede decir con certeza cuánto tiempo la contaminación ha existido, las regiones de la EPA reportan una contaminación grave de los pozos de agua potable en 34 estados, y hay indicios de que el número real es de al menos 40"</i> .
	1981, enero: CEQ (1981) informa que los propietarios de viviendas aún pueden comprar fluidos de limpieza de tanques sépticos, la mayoría de los cuales contienen TCE, benceno o cloruro de metileno, en la mayoría de las áreas. CEQ (1981) señala que, en 1979, los propietarios de viviendas solo en Long Island utilizaron aproximadamente 400.000 galones de estos limpiadores de fosas sépticas. Esta liberación subsuperficial de

	solventes ha sido la causa de una extensa contaminación.
	1981: Se encuentra DNAPL en el subsuelo de varios emplazamientos en el área de Niagara Falls (Kolmer, 1990).
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
	1980, 24 de noviembre: La EPA (1980b) anuncia una Estrategia Nacional de Protección de Aguas Subterráneas. La Estrategia tiene tres fases. Fase I: los datos se recopilaron durante el invierno y la primavera de 1980. Fase II: se realizaron dos talleres en junio de 1980 con 80 participantes. Fase III: el documento de planificación se hace público, y la estrategia propuesta se publicaría en el Registro Federal en enero de 1981.
	1980, diciembre: El Congreso de los Estados Unidos aprueba la <i>Ley Integral de Respuesta, Compensación y Responsabilidad Ambiental (CERCLA</i> , por sus siglas en inglés), mejor conocida como " <i>Superfund</i> " para hacer frente a las amenazas causadas por los emplazamientos "no controlados" de residuos peligrosos.
1981, enero: <i>ES&T</i> (1981a) informa que Recon Systems, Inc. (Somerville, NJ) ha construido y está operando una torre de extracción de vapores (" <i>air stripping</i> ", en inglés) para eliminar el 1,1,1-TCA del agua subterránea que se bombea a 100.000 galones por día de un acuífero en el noreste.	
1981, febrero: <i>ES&T</i> (1981b) informa que los estudios patrocinados por el Consejo de Calidad Ambiental (CEQ, por sus siglas en inglés) han encontrado " <i>Evidencia significativa de mayores riesgos de cáncer por beber agua potable clorada</i> ". Los estudios indicaron un mayor riesgo de cáncer rectal del 13-93% en grupos que bebían agua potable clorada.	
1981, abril: Petura (1981) describe la contaminación del agua subterránea como un " <i>problema de gran preocupación</i> " con TCE y 1,1,1-TCA encontrados en el agua subterránea en numerosos lugares, por ejemplo, Pensilvania, Delaware, Nuevo	1981, abril: <i>ES&T</i> (1981c) informa que: 1) a pesar de que no tiene experiencia ambiental, Anne Gorsuch ha sido nombrada administradora de la EPA; y 2) que el presidente Reagan había estado considerando acabar con el Consejo de

Hampshire y California. "Cientos de pozos, muchos en acuíferos totalmente desconectados" se reportan contaminados con estos dos compuestos.	Calidad Ambiental (CEQ), y está proponiendo recortar el presupuesto del CEQ en un 70%. Los concejales dicen que el recorte presupuestario no les permitirá llevar a cabo las tareas que les han sido asignadas por la <i>Ley Nacional de Política Ambiental</i> de 1979.
1981, julio: ES&T (1981d) informa nuevamente que el CEQ (1981) ha encontrado que el agua subterránea de los Estados Unidos está sorprendentemente contaminada (ver también enero de 1981, columna b).	1981, 9 de junio: En una presentación en la reunión nacional de la Asociación Estadounidense de Obras Hidráulicas, el empleado de la EPA H.J. Brass y los coautores presentan los resultados del <i>Estudio de Fuentes de Abastecimiento de Agua en las Comunidades</i> (CWSS, por sus siglas en inglés, Brass <i>et al.</i> , 1981). El estudio compara la calidad del agua de muestras de 106 fuentes de agua superficial con muestras de 330 fuentes de agua subterránea. Se encuentran pruebas claras de la presencia de PER, TCE, 1,1,1-TCA y otros compuestos solventes organoclorados en muchas fuentes de abastecimiento de agua subterránea.
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
	1982: La "RWQCB" del área de la Bahía de San Francisco lanza un programa para inventariar los sistemas de almacenamiento subterráneo en áreas industrializadas. La RWQCB realiza una gran encuesta por correo a 2.644 empresas en las cuencas subterráneas claves. La mayoría de los emplazamientos están en el Valle de Santa Clara ("Silicon Valley"). La encuesta finalmente deriva en la publicación del informe "205J" de la RWQCB (ver: Industry Clean Water Task Force, 1985). Una parte importante de la contaminación en el valle se debe a operaciones industriales de alta tecnología.
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1981: Giger y Schaffner (1981) y Zoeteman <i>et al.</i> (1981) documentan la presencia de TCE, cloroformo y tetracloruro de carbono en aguas subterráneas en Europa.	1981: Cada compuesto (PER, TCE y 1,1,1-TCA) se encuentra en aproximadamente en el 5% de las fuentes de agua subterránea analizadas, con concentraciones máximas de 30, 650 y 210 µg/L. La gran cantidad de sistemas de agua subterránea analizada (en comparación con las 21 fuentes de abastecimiento de agua subterránea analizadas en el estudio NOMS) permitió

	que se encontrara una contaminación muy grave del agua subterránea. De los 330 sistemas de agua subterránea analizados, se encontró que 50 estaban contaminados con algunos COV. (Véase también Westrick, 1990.)
1981: Schwille (1981) analiza el comportamiento de los NAPL en sistemas subterráneos (en inglés).	
1981, diciembre: Page (1981) señala que <i>"la contaminación de las fuentes públicas de abastecimiento de agua potable por sustancias tóxicas plantea un problema grave en los Estados Unidos"</i> . Los datos de 1.076 pozos en NJ indican que las aguas subterráneas en NJ están al menos tan contaminadas como las aguas superficiales. 17 compuestos solventes halogenados se encuentran en el agua subterránea. Para el TCE, de 669 pozos muestreados, 388 resultaron estar contaminados, siendo 635 µg/L la concentración más alta. Para el 1,1,1-TCA, de 1.071 pozos analizados, 835 estaban contaminados, siendo 608 µg/L la concentración más alta. Para PER, de 421 pozos analizados, 179 estaban contaminados, siendo 91 µg/L la concentración más elevada.	1982, julio: La EPA (1982) emite nuevas reglas (que entrarían en vigor en enero de 1983) que rigen los residuos peligrosos en vertederos, embalses superficiales y otros emplazamientos de deposición. Las reglas establecen que se deben usar revestimientos para evitar la lixiviación de contaminantes de dichas instalaciones, y se deben proveer de sistemas de respaldo de recolección de lixiviado.
1982, agosto: Dyksen y Hess (1982) afirman que <i>"la infiltración de compuestos orgánicos en los recursos de agua subterránea ha estado ocurriendo por décadas... la infiltración de orgánicos a las fuentes de abastecimiento de agua subterránea está muy extendida"</i> , por ejemplo, se han cerrado 31 pozos municipales en 13 diferentes sistemas de abastecimiento de agua debido a los altos niveles de TCE. Las fuentes de agua subterránea afectadas suelen contener numerosos compuestos orgánicos; TCE es el más común.	
1983, noviembre: ES&T (1983) informa sobre la prueba de inyección/trazador de solvente que se llevó a cabo en el Vertedero de Borden.	
a) Desarrollos analíticos	b) Acontecimientos sociales y anecdóticos
	1985, septiembre: La RWQCB del área de la Bahía de San Francisco hace un

	inventario de 75 emplazamientos dentro de su jurisdicción en los que la contaminación del agua subterránea está: 1) bajo investigación; 2) en proceso de definición; 3) siendo limpiado; o 4) limpiado (ver: Industry Clean Water Task Force, 1985).
c) Resultados científicos	d) Acciones gubernamentales federales
1983: Pye <i>et al.</i> (1983) observan que: <i>"La contaminación de las aguas subterráneas por productos químicos orgánicos sintéticos ha salido a la luz recientemente, principalmente porque no se controlan de forma rutinaria"</i>.	
1984: Aparece la monografía completa de Schuille (1984a) sobre el comportamiento de los solventes organoclorados en sistemas subterráneos, pero en alemán.	
1984: Westrick <i>et al.</i> (1984) informan los hallazgos del <i>Estudio de Fuentes de Abastecimiento de Agua Subterránea</i> (GWSS, por sus siglas en inglés) de la EPA. GWSS concluye que la contaminación de las aguas subterráneas por compuestos del tipo solvente organoclorado es común y está muy extendida. De 500 fuentes de abastecimiento de agua subterránea de comunidades seleccionadas al azar, 230 se encontraron contaminadas. (Véase también Westrick, 1990.)	
1984: Varios informes en actas de congresos y publicaciones de circulación limitada describen la naturaleza DNAPL de los solventes organoclorados líquidos y las peligrosas implicaciones de esa naturaleza para las aguas subterráneas (Feenstra, 1984; Cherry 1984a y 1984b; Miller, 1984).	
1985: Aparecen las primeras publicaciones ampliamente leídas que describen la naturaleza DNAPL de los solventes organoclorados líquidos (Villaume, 1985; y Mackay <i>et al.</i>, 1985).	1986: Se aprueban las <i>Enmiendas sobre Residuos Peligrosos y Sólidos</i> de la RCRA. Las enmiendas exigen la monitorización de las aguas subterráneas y de la zona vadosa en muchos emplazamientos con tanques de almacenamiento subterráneo.
1988: La monografía de Schuille (1984a) (ver arriba) aparece traducida al inglés como Schuille (1988).	1987, 8 de julio: La EPA (1987) publica el valor estándar final para el TCE en agua potable como 5 µg/L.

	1987: La EPA (1987b) promulga regulaciones que prohíben el uso de ciertos solventes organoclorados densos como "ingredientes inactivos" en formulaciones de pesticidas.
1988: Fetter (1988) proporciona una breve discusión sobre los DNAPL y las aguas subterráneas en su libro de texto sobre hidrogeología aplicada.	1988: La EPA proporciona una referencia rápida al comportamiento de los DNAPL en el subsuelo en su documento <i>Guía sobre Acciones Correctivas para Aguas Subterráneas Contaminadas en Emplazamientos del Supefund</i> .
1990: Domenico y Schwartz (1990) proporcionan el primer tratado sustantivo sobre los DNAPL y las aguas subterráneas en un libro de texto.	1991: La EPA publica su <i>Artículo Temático sobre Aguas Subterráneas</i> dedicado al DNAPL (Hurling y Weaver, 1991).
	1993: La EPA patrocina la publicación de una monografía completa sobre DNAPL <i>Investigación de Emplazamientos con DNAPL</i> (Cohen y Mercer, 1993).
	1993: La EPA (1993) publica el informe final <i>Evaluación de la Probabilidad de Presencia de DNAPL en emplazamientos NPL – Resultados Nacionales</i> .

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación de Solventes en Aguas Subterráneas del Consorcio Universitario. Los patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 incluyeron: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Ambiental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo de Investigación de Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo de Incentivos a la Investigación para Universidades de Ontario.

2 Modelos Conceptuales del Comportamiento de los Líquidos Densos en Fase no Acuosa (DNAPL) en el Subsuelo

Resumen

Los líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL) se comportan de manera diferente que otros contaminantes en el subsuelo. Su comportamiento normalmente da como resultado distribuciones complejas de DNAPL que están fuertemente influenciadas por heterogeneidades geológicas. Este capítulo describe cualitativamente los factores que controlan el comportamiento de los DNAPL en el subsuelo y de los penachos o “plumas” (“*plumes*”, en inglés) de contaminación en la zona vadosa y en la zona del agua subterránea que pueden emanar de zonas con DNAPL también llamadas zonas foco. También se presentan modelos conceptuales del comportamiento del DNAPL en medios porosos permeables, en medios fracturados con matriz porosa de baja permeabilidad y en medios fracturados con matriz no porosa. La mayoría de los modelos conceptuales se aplican a todos los DNAPL, aunque algunos son específicos de los solventes orgánicos halogenados. Las altas densidades, las bajas tensiones interfaciales y las bajas viscosidades de los solventes halogenados pueden resultar en penetraciones profundas del DNAPL en muchos emplazamientos. También es común el movimiento del DNAPL a través de pequeñas fracturas en acuitardos de baja permeabilidad.

En medios porosos permeables, gran parte de la masa contaminante del DNAPL que ingresa a una zona del agua subterránea puede permanecer como un foco persistente de DNAPL “residual” y/o DNAPL en “fase libre” por muchos años y décadas luego del vertido. En algunos tipos de medios porosos fracturados, como la arcilla fracturada, la lutita y la arenisca, la disolución del DNAPL y la subsiguiente pérdida por difusión desde las fracturas hacia la matriz porosa circundante puede permitir la desaparición del DNAPL desde las fracturas, de modo que la mayor parte del contaminante termina en estado disuelto y sorbido en la matriz porosa. En cualquier caso, sin la acción correctiva adecuada, la zona foco puede contribuir a la creación de penachos de agua subterránea contaminada por décadas o siglos. Los penachos que se originan en tales zonas foco comúnmente viajan grandes distancias y en última instancia impactan pozos de abastecimiento de agua potable o ingresan a ríos o lagos. Los modelos conceptuales discutidos aquí constituyen un paradigma del comportamiento del DNAPL que proporciona un marco para desarrollar nuevas estrategias para las investigaciones y la remediación de emplazamientos, como se analiza en los capítulos posteriores de este libro.

2.1 Introducción

Los modelos conceptuales del movimiento, distribución y destino de "**líquidos densos en fase no acuosa**" (DNAPL) en el subsuelo han evolucionado desde un estado primitivo desde mediados de la década de 1980, a grupos de modelos que están diseñados para considerar muchas de la gran variedad de condiciones hidrogeológicas que existen en campo. Los modelos conceptuales se basan en estudios de laboratorio, experimentos de campo, resultados de modelos matemáticos, así como en observaciones que se han realizado en muchos emplazamientos de eliminación de residuos y de vertidos químicos en América del Norte. Los modelos conceptuales y las muchas implicaciones derivadas de ellos constituyen un **paradigma** del comportamiento de los DNAPL en el agua subterránea. Este paradigma proporciona la base científica para la monitorización, el diagnóstico y la remediación de emplazamientos en donde los DNAPL son la causa principal de la contaminación del subsuelo. Antes del desarrollo del paradigma DNAPL, estos emplazamientos se evaluaban utilizando el mismo paradigma general aplicado durante muchas décadas para todos los tipos de emplazamientos industriales donde existe la contaminación del agua subterránea, con la suposición implícita de que los DNAPL no se encontraban presentes y no causaban problemas singulares. Se creía anteriormente que la contaminación del agua subterránea era causada en emplazamientos industriales por descargas de residuos acuosos, o debido a la lixiviación de suelos contaminados por residuos situados por encima del nivel freático (es decir, en la zona vadosa). En contraste, en el paradigma DNAPL, gran parte de la masa contaminante en el agua subterránea puede provenir de la disolución de masas persistentes de DNAPL situadas por debajo del nivel freático. Este capítulo describe modelos conceptuales de cómo los DNAPL pueden comportarse en entornos hidrogeológicos comunes. También se describen brevemente los procesos físicos y químicos que influyen en el comportamiento del DNAPL en el subsuelo, así como en el comportamiento del penacho. En los capítulos siguientes se presentan discusiones detalladas de estos comportamientos y de las implicaciones de los modelos conceptuales para las investigaciones y diagnósticos, así como para la remediación de emplazamientos.

El movimiento y la distribución final de un DNAPL en el subsuelo depende de muchos factores, por ejemplo, el tipo de medio geológico en el que entra el DNAPL. Pueden identificarse tres amplias categorías de medios geológicos: 1) **medios porosos**, también denominados medios granulares; 2) **medios porosos fracturados**; y 3) **medios no porosos fracturados**. En medios porosos, el movimiento del agua y de los contaminantes puede ocurrir en el espacio poroso conectado entre los granos o partículas sólidas. En muchos emplazamientos, el medio geológico encaja convenientemente dentro de estas categorías. Sin embargo, en el contexto más general, los medios geológicos ofrecen una serie de propiedades que van desde medios porosos

ideales, como arena de grano grueso, hasta rocas fracturadas relativamente no porosas. La arena o la grava no consolidada se encuentran comúnmente en los **acuíferos** de medios porosos. Los estratos limosos o arcillosos inalterados y desprovistos de fracturas son ejemplos de **acuitardos** de medio poroso.

En la mayoría de los medios porosos fracturados saturados, el término "**fracturas**" se usa para referirse colectivamente a las uniones abiertas, fisuras o fallas que están presentes. El flujo de agua a través de un medio poroso fracturado ocurre exclusivamente, o casi, a través de las fracturas. El flujo de una fase DNAPL a través de este tipo de medio también se limita generalmente a las fracturas. El medio poroso de baja permeabilidad presente entre las fracturas se conoce como **matriz**. Los depósitos limosos o arcillosos fracturados son ejemplos comunes de medios porosos fracturados, al igual que muchos tipos de rocas sedimentarias fracturadas, como la arenisca y el esquisto fracturado. La porosidad del material que compone la matriz está en el rango de un pequeño porcentaje para rocas sedimentarias de baja porosidad a 50 por ciento o más para algunos tipos de depósitos arcillosos no consolidados. Esta porosidad es suficiente para afectar significativamente las tasas de desplazamiento y las distribuciones de contaminantes en estos medios porosos fracturados.

En medios no porosos fracturados, la matriz tiene una permeabilidad insignificante y una porosidad despreciable. Todo el flujo importante de agua subterránea y el desplazamiento de contaminantes (incluido el flujo de DNAPL) tiene lugar en el espacio abierto de la red de fracturas. Las rocas cristalinas fracturadas, como el granito y el mármol, son ejemplos comunes de rocas no porosas fracturadas. Los medios no porosos fracturados difieren de los medios porosos fracturados principalmente por la influencia de la porosidad de la matriz. En medios porosos fracturados, la matriz tiene suficiente porosidad interconectada para permitir una **difusión** significativa de los contaminantes dentro y fuera de la matriz. En medios no porosos fracturados, no se produce un desplazamiento apreciable de los contaminantes dentro de la matriz.

La Figura 2.1 es una representación esquemática de lo que puede ocurrir cuando se vierte DNAPL y LNAPL (líquidos ligeros en fase no acuosa) de tanques de almacenamiento con fugas a un medio poroso granular. El DNAPL penetra por debajo del nivel freático debido a su densidad.

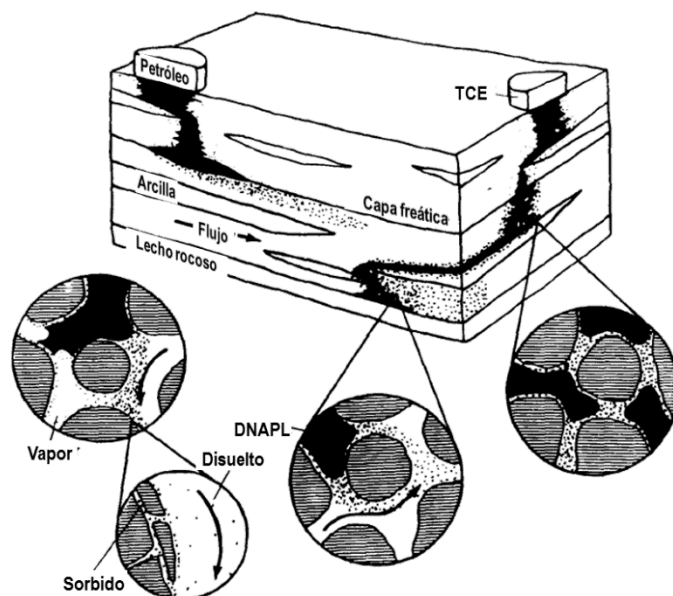


Figura 2.1 Ilustración esquemática de un DNAPL y un LNAPL en un medio poroso mostrando las escalas geológica y de poro. Una capa de arcilla de baja permeabilidad desvía el DNAPL. La disolución del DNAPL crea un penacho (de Mackay y Cherry, 1989).

Tanto el DNAPL como el LNAPL pueden disolverse en agua. Estos componentes disueltos forman penachos de contaminación que viajan en la dirección de flujo del agua subterránea. Cualquier partición del contaminante hacia los sólidos del acuífero **retardará** este movimiento en relación con la velocidad de flujo del agua subterránea.

La Figura 2.2 representa un vertido de DNAPL en una capa delgada de suelo permeable que recubre un lecho rocoso poroso y fracturado. El DNAPL se hunde a través de la capa permeable hasta penetrar la red de fracturas del lecho rocoso. Una vez en las fracturas, el DNAPL se disuelve, provocando un penacho de contaminación disuelto en la red de fracturas, así como en los poros que forman la matriz. El movimiento y la distribución del DNAPL aquí son muy diferentes al escenario presentado en la Figura 2.1 representando un medio poroso no fracturado.

Los modelos conceptuales presentados en este capítulo son generalmente relevantes para todos los tipos importantes de DNAPL encontrados en aguas subterráneas, tales como los **solventes organoclorados, la creosota, el alquitrán mineral** y los **aceites de PCB**. Si bien la intención específica de este capítulo es discutir los aspectos más relevantes de estos modelos para los solventes organoclorados, existen diferencias importantes entre los impactos en las aguas subterráneas de los DNAPL de solventes en comparación con otros DNAPL y algunas de estas diferencias serán discutidas.

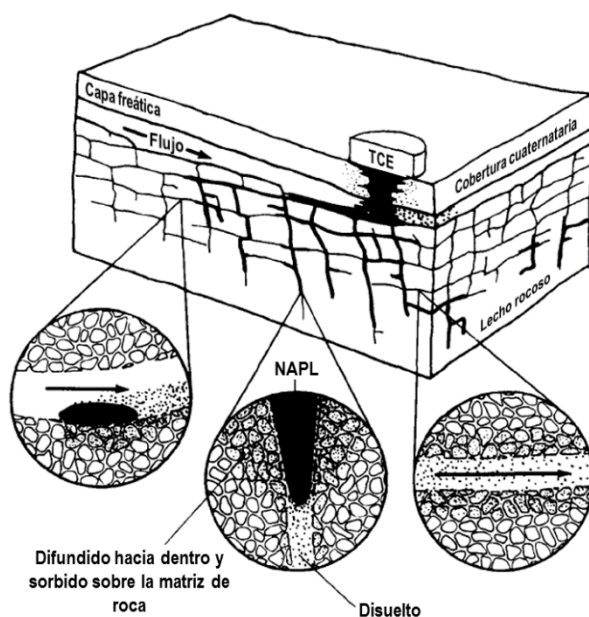


Figura 2.2 Ilustración esquemática de un DNAPL en un medio poroso fracturado que muestra escalas geológica y de poro. El DNAPL se disuelve para producir contaminación dentro de las fracturas y en la matriz rocosa de baja permeabilidad (de Mackay y Cherry, 1989).

2.2 Principios Físicos y Químicos

2.2.1 Física de las Fases Inmiscibles

Aunque las características del comportamiento de los DNAPL en el subsuelo difieren considerablemente de las de los LNAPL de hidrocarburos de petróleo, los conceptos físicos y matemáticos básicos que describen el flujo multifase de los DNAPL y los LNAPL en el subsuelo son los mismos. En la zona vadosa, la comprensión del desplazamiento del DNAPL debe tener en consideración las interacciones entre el DNAPL, el agua y el aire. En la zona del agua subterránea, la interacción importante es entre el DNAPL y la fase acuosa. Para el propósito de esta discusión, es conveniente considerar tres aspectos diferentes pero relacionados del desplazamiento del DNAPL a través de los medios geológicos: 1) condiciones de entrada del DNAPL; 2) condiciones para el flujo del DNAPL; y 3) la distribución estática final del DNAPL una vez que ha cesado su flujo. Antes de continuar, enfatizamos que el término DNAPL se refiere solo a una fase no acuosa real, por lo que "DNAPL líquido" sería redundante y "DNAPL disuelto" sería contradictorio.

La entrada del DNAPL en medios porosos o fracturados está controlada principalmente por **fenómenos capilares** que surgen del hecho de que existe una tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles entre sí (por ejemplo, entre aire y DNAPL, o agua y DNAPL) y que las aberturas de los poros o fracturas son pequeñas. Además, la **humectabilidad** del sistema agua/DNAPL/sólido es determinante en las condiciones bajo las cuales un DNAPL penetra un medio geológico permeable.

Observamos que la mayoría de los DNAPL de interés no son humectantes a los sólidos geológicos con respecto al agua, pero sí son humectantes con respecto al aire. Este comportamiento característico se observa tanto en experimentos de laboratorio como de campo que involucran solventes organoclorados puros. Sin embargo, debido a que la humectabilidad de un sistema dado es función de la química de la superficie del material geológico sólido, de la composición del agua subterránea y de la composición del DNAPL, cada una de las cuales puede variar mucho en un emplazamiento o de un emplazamiento a otro, deben tenerse en cuenta complejas relaciones de humectabilidad en casos particulares.

Para un DNAPL que no es humectante a los sólidos geológicos con respecto al agua, el agua cubrirá los granos del suelo y ocupará los poros y aberturas más pequeñas restringiendo el DNAPL a las aberturas más grandes (consulte la Figura 2.3). En la situación menos común donde el DNAPL es la fase humectante con respecto al agua, la situación se invierte: el DNAPL recubre los granos del suelo y ocupa los poros más pequeños. Cuando el DNAPL es la fase no humectante, son las fuerzas capilares las que se oponen a la penetración del DNAPL dentro de medios geológicos húmedos.

Las fuerzas que gobiernan el movimiento del DNAPL en el subsuelo es una función de la densidad del DNAPL y de las presiones resultantes de su liberación. Como se analiza en detalle en el Capítulo 3, para que ocurra el movimiento del DNAPL en medios húmedos, estas fuerzas deben vencer la resistencia capilar. El DNAPL en las aberturas de los poros más grandes debe deformarse para pasar a través de espacios más reducidos (garganta de los poros) para llegar a aberturas mayores. La presión requerida para este movimiento de deformación es la **presión de entrada**. El valor de presión de entrada es proporcional a la **tensión interfacial** entre el DNAPL y el agua, e inversamente proporcional a la abertura de la garganta del poro. Por lo tanto, la entrada del DNAPL en un medio poroso de grano fino o en un medio fracturado que tiene pequeñas aberturas requiere grandes fuerzas impulsoras para superar las altas presiones de entrada. En consecuencia, los estratos de baja permeabilidad pueden ser barreras para el desplazamiento del DNAPL. Si la tensión interfacial entre agua y el DNAPL se reduce, por ejemplo, como resultado de compuestos surfactantes en el agua subterránea, el DNAPL puede ingresar a medios de grano fino más fácilmente. Si el DNAPL “humecta” más los suelos con respecto al agua, las fuerzas capilares *aumentarán* en lugar de crear resistencia a la entrada del DNAPL en los medios de grano fino; el DNAPL en ese caso se mueve preferentemente hacia aberturas de poros menores.

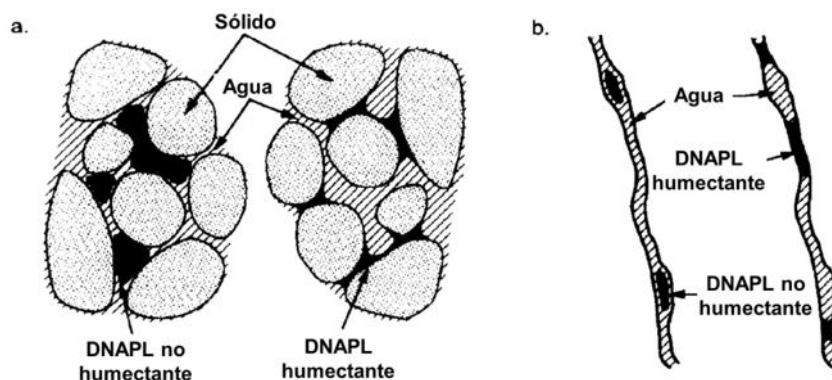


Figura 2.3 Representación a escala de poro de un DNAPL residual humectante y no humectante en a) arena saturada de agua; y b) una fractura.

Como se analiza en detalle en los Capítulos 3 y 11, la tasa de flujo de un DNAPL a través de un medio geológico depende de: 1) la **densidad** y la **viscosidad** del DNAPL; 2) la **presión** que controla el desplazamiento del DNAPL; 3) la **permeabilidad** intrínseca del medio geológico; y 4) el grado de **saturación** del DNAPL del espacio poroso en el medio. Los medios más permeables y las saturaciones de DNAPL más altas permitirán tasas más altas de flujo de DNAPL. Los fluidos de mayor densidad y menor viscosidad también permiten flujos más altos. La mayoría de los solventes organoclorados puros son mucho más densos que el agua y poseen viscosidades inferiores al agua, entonces en un dado medio geológico con condiciones de alta saturación de DNAPL, la mayoría de los solventes organoclorados líquidos pueden desplazarse a velocidades similares o más rápidas que las del agua.

Casi todo el movimiento del DNAPL en el subsuelo ocurre dentro de zonas con DNAPL continuo (es decir, conectado). En tales zonas, el DNAPL en diferentes aberturas de poros forma una fase inmiscible continua, atravesando las gargantas de los poros. Una vez que cesa la liberación de DNAPL en el subsuelo, las fuerzas que controlan el movimiento del DNAPL finalmente se disipan y el DNAPL presente en las aberturas de los poros se desconecta para formar una zona con DNAPL **residual**. Se requieren entonces de gradientes hidráulicos muy altos en el agua subterránea para inducir el movimiento de este DNAPL residual.

2.2.2 Procesos de Transferencia hacia las Fases

Hasta ahora solo hemos discutido la presencia de contaminantes y su movimiento como líquidos inmiscibles. Sin embargo, los solventes organoclorados y otros químicos de interés tienden a dividirse entre todas las fases presentes en el subsuelo (DNAPL, aire, agua y sólidos geológicos). Por lo tanto, las moléculas contaminantes en el subsuelo tenderán a dividirse buscando una condición de **distribución en equilibrio**. En equilibrio, existe una concentración definida del contaminante en cada fase del sistema. Un coeficiente de partición describe la abundancia relativa de una sustancia química entre dos fases adyacentes en equilibrio.

En el contexto del comportamiento de los DNAPL de solventes organoclorados, hay cuatro procesos de partición de fase de particular interés: 1) *disolución* del DNAPL en agua (como ya se mencionó); 2) *volatilización* de las sustancias químicas disueltas desde el agua al aire; 3) *vaporización* del DNAPL al aire; y 4) *sorción* de los químicos disueltos en el agua sobre las superficies sólidas. En general, los solventes organoclorados poseen presiones de vapor que son relativamente altas y solubilidades en agua que son bajas en términos absolutos. Sin embargo, aunque las solubilidades en el agua de estos compuestos les permiten persistir como DNAPL durante mucho tiempo en muchas condiciones hidrogeológicas, sus solubilidades siguen siendo de cuatro a siete órdenes de magnitud mayores a los valores estándar de calidad para el agua potable. Estos factores se combinan para hacer de los DNAPL de solventes organoclorados excepcionalmente propensos a causar una contaminación importante del agua subterránea. (Vea también la discusión relacionada en el Capítulo 1.)

Bajo condiciones dinámicas de no equilibrio, las importancias relativas de los diversos mecanismos de transferencia de fase están determinadas no solo por los coeficientes de partición correspondientes, sino también por las tasas cinéticas a las que pueden ocurrir las diversas transferencias de masa entre fases. Estas **tasas de transferencia de masa** entre fases particulares a cada caso tienen implicaciones importantes para el flujo del DNAPL, la distancia máxima de penetración del DNAPL y para la distribución total de la masa del contaminante en el subsuelo. De hecho, a medida que el DNAPL fluye a través de la zona no saturada, la transferencia de masa del DNAPL al aire y al agua reducirá el volumen de la fase DNAPL y tenderá a reducir la tasa de flujo del DNAPL y la profundidad final de desplazamiento. En general, estos fenómenos disminuyen el volumen total del medio que contiene el líquido inmiscible. Visto de otra forma, estos fenómenos aumentan la **capacidad de retención** de DNAPL del medio en cuestión.

En la zona vadosa, la transferencia de masa al aire desde el suelo ocurre directamente desde la fase DNAPL, así como desde la fase acuosa una vez disuelto el solvente. Debido a la alta volatilidad de los solventes organoclorados comunes, es de esperarse que la transferencia de masa desde la fase DNAPL al gas del suelo sea el mecanismo de transferencia de fase más importante para los DNAPL en la zona vadosa. La vaporización y el transporte de los solventes organoclorados en la zona vadosa se ven facilitados por los muy altos coeficientes de difusión de los compuestos en la fase gaseosa. En algunas circunstancias, la vaporización de un DNAPL provoca el agotamiento rápido de la fase DNAPL y pueden formarse importantes penachos de vapor con rapidez.

En la zona de interfaz y debajo del nivel freático, la partición a la fase gaseosa es mínima o inexistente. La disolución del DNAPL es entonces el proceso de transferencia de fase más importante. Una vez en la fase acuosa, los productos químicos disueltos

pueden adherirse a los sólidos. El frente del penacho del contaminante disuelto que emana de una zona con DNAPL viajará en la dirección dominante de flujo del agua subterránea. En situaciones en las que el foco del DNAPL se elimina o aísla para que el DNAPL ya no contribuya con contaminantes disueltos al penacho, el extremo posterior del penacho se separará de la anterior zona foco mientras el penacho continúa desplazándose aguas abajo. En todos los casos, parte de la masa de contaminante del penacho estará disuelta y el resto estará **sorbida** (es decir, adsorbida y/o absorbida). La partición en el penacho evita que los contaminantes estén todo el tiempo en la fase disuelta, resultando en que tanto el frente como el cuerpo principal del penacho migren más lentamente que la velocidad media del agua subterránea.

Los efectos de la sorción en el comportamiento del penacho dependen en gran medida del tipo de medio geológico y del tipo de constituyentes químicos disueltos que emanan del DNAPL. Los penachos de los DNAPL de solventes solo se retardan ligeramente por sorción debido a que las afinidades de sorción por parte de casi la mayoría de los medios geológicos son débiles. En contraste, penachos de DNAPL de PCB casi nunca se desplazan distancias mayores debido a la fuerte sorción de los PCB disueltos. Sin embargo, los DNAPL que contienen PCB contienen comúnmente también otros contaminantes como bencenos clorados, que son menos sorbidos y, por lo tanto, forman penachos mucho más extensos.

La influencia de la sorción es generalmente mayor en medios porosos de grano fino y en medios porosos fracturados (por ejemplo, depósitos arcillosos o limosos no fracturados y fracturados) que en acuíferos granulares. En medios porosos fracturados, la sorción en la matriz de baja permeabilidad es generalmente mucho más importante que la sorción en las fracturas. Conforme un penacho en un medio poroso fracturado avanza, la sorción a la matriz mantiene gradientes de concentración con dirección desde las fracturas hacia dentro de la matriz. Esto contribuye a mantener la transferencia de masa de contaminante hacia la matriz. Los procesos de sorción son tratados con más detalle en el Capítulo 8.

2.3 DNAPL en la Zona Vadosa

2.3.1 La Fase no Acuosa

Los estudios en emplazamientos industriales muestran que, con pocas excepciones, los DNAPL tenderán a penetrar a través de la zona vadosa hacia la zona del agua subterránea donde gran parte de la masa del DNAPL se acumula para crear una contaminación persistente. Sin embargo, en algunos emplazamientos, por ejemplo, en aquellos donde el nivel freático es excepcionalmente profundo o donde el volumen de DNAPL liberado al suelo es muy pequeño, es posible que toda la masa del DNAPL resida en la zona vadosa (Figura 2.4).

Para un volumen conocido de DNAPL liberado en un medio geológico granular particular, la profundidad de penetración está influenciada por el **área** sobre la cual ocurre la liberación, la **tasa** de liberación y la naturaleza de **estratificación** geológica en el sistema. La naturaleza de las distribuciones de tamaño de poro en las capas depende en gran medida del tipo y la escala de la heterogeneidad geológica del sistema. Poulsen y Kueper (1992) realizaron dos vertidos de campo experimentales de tetracloroetileno (PCE), de seis litros cada uno, en la zona vadosa de un acuífero de arena de playa ligeramente estratificado. Una liberación fue un vertido instantáneo directamente sobre 0,1 metros cuadrados de suelo desnudo. Este vertido hizo que el PCE penetrara a una profundidad de 2,15 metros. En el segundo vertido, los seis litros de PCE se gotearon sobre una superficie de suelo de 1 cm² durante 100 minutos para simular una infiltración puntual muy lenta. El PCE del segundo vertido penetró a través de la zona vadosa hasta el nivel freático a una profundidad de 3,3 metros, dejando un rastro de DNAPL residual desde la superficie del suelo hasta el nivel freático. La liberación por goteo penetró más profundamente porque el área superficial de entrada era mucho más pequeña. Para ambos vertidos, el desplazamiento del DNAPL estuvo fuertemente influenciado por la pequeña escala (milimétrica) de las estratificaciones en la arena. El DNAPL migró preferentemente a lo largo de capas de grano más grueso y no entró en las capas de grano fino.

Los experimentos en columnas de laboratorio que usan arena "homogénea" indican capacidades de retención de la fase inmiscible para solventes en arenas homogéneas secas en el rango de 3 a 30 L/m³, en promedio, o del 1 a 10% del espacio poroso (Schwille, 1988). Para las arenas húmedas estratificadas de la zona vadosa consideradas en los experimentos de campo de Poulsen y Kueper (1992), las capacidades de retención de las capas impregnadas de DNAPL variaron entre el 2 y el 18% del espacio poroso. Estos valores son similares a los medidos para hidrocarburos de petróleo en arenas no saturadas (Wilson y Conrad, 1984). Al evaluar el movimiento y destino de un DNAPL en un vertido o vertedero, las predicciones de la profundidad de penetración basadas en el volumen de DNAPL, el área de liberación y las estimaciones

de la capacidad de retención del medio geológico debajo del vertido pueden ser útiles. Sin embargo, debido a la influencia importante de las heterogeneidades geológicas específicas del emplazamiento en el desplazamiento de DNAPL y por lo tanto en la distribución de DNAPL residual, las predicciones de profundidad son comúnmente tan poco confiables que son engañosas o incluso inútiles.

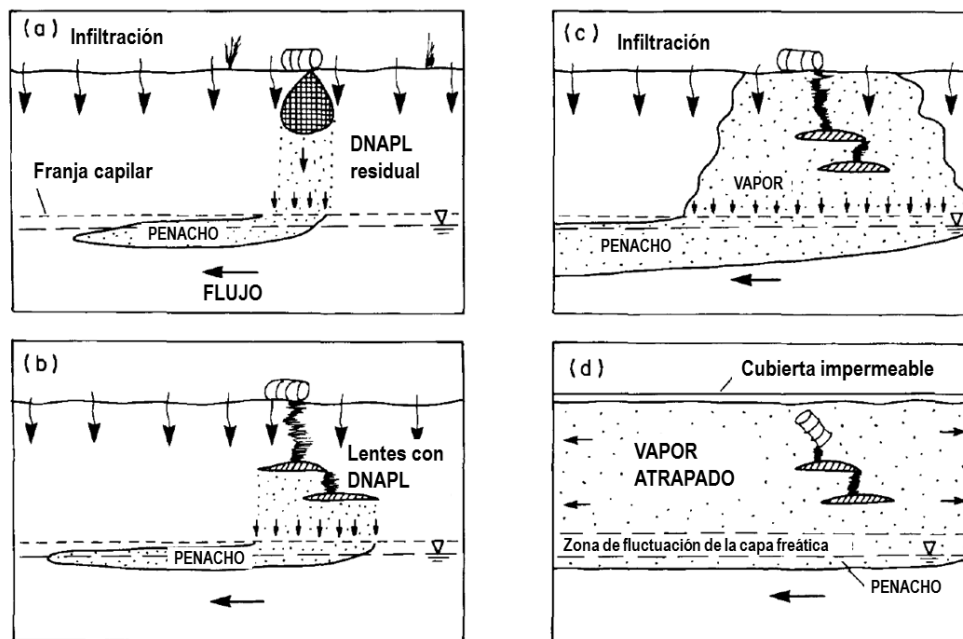


Figura 2.4 Escenarios conceptuales de un DNAPL en la zona vadosa en depósitos geológicos granulares: a) caso homogéneo - sin penacho de vapor; b) caso heterogéneo - sin penacho de vapor; c) caso heterogéneo - penacho de vapor; y d) efecto de cubierta de suelo impermeable sobre un foco de DNAPL emitiendo vapores de solvente.

En los experimentos realizados por Poulsen y Kueper (1992), pequeñas estratificaciones provocaron un movimiento complejo del DNAPL hacia abajo; pero no sirvieron de impedimento significativo para la penetración hacia abajo. Sin embargo, puede ocurrir un impedimento cuando existen en la zona vadosa capas de permeabilidad contrastante y de suficiente tamaño. Las Figuras 2.4.b y 2.4.c muestran que tales capas pueden causar zonas con DNAPL colgado en la zona vadosa. No habrá acumulación de DNAPL en depósitos de baja permeabilidad cercanos a la superficie cuando existan en ellos brechas deposicionales o erosionales, fracturas, o agujeros por raíces, gusano o madrigueras de animales.

Debido a que, en términos absolutos, las capacidades de retención de la mayoría de los medios porosos son relativamente pequeñas, y debido a los canales que existen a través de muchas capas grandes de arcilla y limo, en muchos emplazamientos donde solo se liberaron al suelo volúmenes relativamente "pequeños" de solvente, puede concluirse que el DNAPL del solvente ha penetrado a profundidades considerables. Existe controversia sobre qué cantidades numéricas deben asociarse con cierta

probabilidad de penetración. Como regla general, proponemos que en emplazamientos donde el nivel freático existe a profundidades de algunas decenas de metros o menos, y donde no hay estratos geológicos con una capacidad excepcional para impedir la penetración del DNAPL, una liberación de DNAPL de un solvente de algunas decenas de litros en un solo lugar debe considerarse capaz de permitir que el DNAPL ingrese a la zona del agua subterránea. Si el nivel freático es mucho más profundo, la penetración a la zona del agua subterránea puede requerir una liberación de unos pocos cientos de litros, es decir, unos cuantos barriles de solvente. Sin embargo, infiltraciones pequeñas y repetidas sobre exactamente el mismo lugar también pueden producir una penetración profunda. De hecho, notamos que una acumulación significativa de DNAPL debajo del nivel freático puede ocurrir en emplazamientos como resultado de las actividades de almacenamiento y manejo donde solo se liberan pequeñas cantidades de solvente en un solo lugar, pero de forma repetida.

2.3.2 La Fase Vapor

En las Figuras 2.4.a y 2.4.b, el DNAPL en la zona vadosa tiene una presión de vapor muy baja y, por lo tanto, no genera un penacho de vapor. En estos casos, un penacho en el agua subterránea resulta solo de la lixiviación del DNAPL residual cuando el agua se infiltra a través de él; si se previene la infiltración con una cubierta de superficie impermeable, como el asfalto de un estacionamiento o un edificio, se puede formar poca contaminación del agua subterránea. En la Figura 2.4.c, el DNAPL es volátil y un **penacho de vapor** emana desde la zona foco. De hecho, como se ha señalado anteriormente, la mayoría de los solventes organoclorados líquidos poseen presiones de vapor altas y, por lo tanto, en donde existe DNAPL de un solvente en la zona vadosa se desarrollará un penacho de vapor en el aire del suelo circundante. La infiltración de agua que entra en contacto con el vapor provocará el desarrollo de un penacho de agua contaminada. La infiltración a través de la zona con DNAPL residual también provocará la contaminación del agua subterránea. En un período de semanas o meses, una pequeña masa de DNAPL del solvente en la zona vadosa puede producir un penacho de vapor en un medio arenoso que haya crecido, por medio de la **difusión molecular a la fase gaseosa**, hasta tamaños que se extienden hasta algunas decenas de metros. Después de muchos años o décadas, el vapor puede moverse hacia abajo y expandirse a través de zonas vadosas muy gruesas a profundidades de muchas decenas de metros o más. Para productos químicos de alta presión de vapor que también poseen grandes densidades de vapor, la advección que se rige por la densidad en medios de alta permeabilidad puede mejorar el movimiento descendente del vapor hacia el nivel freático (Mendoza y Frind, 1990a, 1990b).

El modelo conceptual para una zona con DNAPL de alta presión de vapor actuando como foco de contaminación que está cubierta con una barrera impermeable se muestra en la Figura 2.4.d. Aunque no se infiltra agua a través de la zona con DNAPL

residual o a través del vapor, un penacho de contaminante en el agua subterránea es causado por las fluctuaciones en el nivel freático que atrapan el vapor en esta zona. Además, la difusión del vapor hacia y a través de la franja capilar contribuye con masa del solvente hacia la zona del agua subterránea.

En un experimento de campo en un acuífero arenoso no confinado, Hughes *et al.* (1992) colocaron un volumen de 0,5 metros cúbicos de arena mezclada con tricloroetileno (TCE) a niveles residuales en un hoyo de un metro de profundidad dentro de una zona vadosa de 3,5 m de espesor. Esta arena cargada de DNAPL fue extraída por excavación después de un mes. Antes de la excavación, un penacho de vapor emanó rápidamente hacia afuera 10 m y hacia abajo hasta el nivel freático. El experimento se repitió medio año después. Después de tres años, las columnas de vapor causadas por los focos de TCE emplazados temporalmente finalmente causaron un penacho delgado (1-2 m), poco profundo, de 40 m de ancho y más de 130 m de largo. Las concentraciones máximas en el penacho llegaron al rango de miles de $\mu\text{g/L}$. El frente del penacho fue captado mediante bombeo y tratamiento (Rivett, 1994).

Los penachos delgados y poco profundos causados por el transporte de vapor son difíciles de localizar cuando se utilizan enfoques convencionales para la monitorización de acuíferos. Los piezómetros convencionales generalmente poseen intervalos con rejillas de dos a cinco metros y extraen la mayor parte o la totalidad de su agua de profundidades por debajo del nivel freático. El comportamiento del vapor en la zona vadosa se analiza más adelante en el Capítulo 6; las implicaciones para la monitorización se discuten en el Capítulo 13.

2.4 DNAPL en la Zona del Agua Subterránea

2.4.1 Acuíferos Granulares

Gran parte del abastecimiento de agua subterránea en América del Norte y Europa proviene de acuíferos de arena o grava, y en dichos acuíferos se producen muchos penachos grandes de contaminación por solventes organoclorados. Algunos de estos penachos se extienden por muchos kilómetros desde los emplazamientos industriales donde se originan. Casi sin excepción, estos penachos son el resultado de la disolución de focos persistentes de DNAPL situados debajo del nivel freático.

La Figura 2.5.a muestra el resultado de una liberación de DNAPL lo suficientemente pequeña como para causar que penetre por debajo del nivel freático, pero insuficiente para que el DNAPL alcance el fondo del acuífero. La distribución del DNAPL debajo del nivel freático se ve afectada por la estratificación geológica presente. En los acuíferos granulares, las pequeñas zonas horizontales de DNAPL residual o en fase libre no necesitan ser causadas por zonas de permeabilidad particularmente bajas, como limo o arcilla. Un contraste menor en la distribución del tamaño de grano y, por lo tanto, en la permeabilidad, desde una capa de arena de grano grueso hasta una arena

más fina, provoca una variación en la presión de entrada del DNAPL (Kueper *et al.* 1989; véase también el Capítulo 3). Un DNAPL que se mueve hacia abajo a través de un material de grano grueso encontrará una mayor presión de entrada cuando entre en contacto con una capa de grano más fino. Esto causará una **expansión lateral** del DNAPL. El DNAPL se acumulará sobre la capa de grano más fino mientras se extiende lateralmente hasta llegar al borde de la capa (Figura 2.5.c), o hasta que la altura de acumulación del producto libre en la capa exceda la presión de entrada de esa capa. En este último caso, el DNAPL penetrará la capa y continuará su descenso hacia el fondo del acuífero.

Los casos que se muestran en las Figuras 2.5.b y 2.5.c tienen gran parte de la masa del DNAPL en el acuífero desplazada horizontalmente desde el punto de liberación del DNAPL. En estos casos particulares, la masa de DNAPL en la zona del agua subterránea se sitúa aguas arriba o abajo del punto de liberación del DNAPL. Dada la sutileza de la heterogeneidad geológica que puede causar una desviación del DNAPL en la zona saturada, así como la complejidad de la distribución espacial de dicha heterogeneidad geológica en la mayoría de los sistemas, las rutas de DNAPL son generalmente **impredecibles** en la zona saturada (consulte el Apartado 2.3.1 para comentarios similares sobre la zona vadosa), incluso cuando se dispone de considerable información sobre la estratigrafía del entorno del subsuelo. De hecho, aunque las investigaciones del emplazamiento normalmente proporcionan información sobre la macroestratigrafía, como se ha señalado anteriormente, la microestratigrafía puede tener una influencia importante o incluso dominante en las rutas que toma el DNAPL.

Los penachos de contaminación disuelta que se muestran en las Figuras 2.5.a y 2.5.b ocupan solo la parte superior del acuífero porque el DNAPL residual y colgado existe solo en la parte superior del acuífero. El vapor en la zona vadosa aporta masa contaminante solo a la parte muy superficial del penacho. Es difícil o imposible localizar la interfaz entre la parte de la contaminación del penacho que se originó en la zona vadosa y la parte que se originó en la zona del agua subterránea.

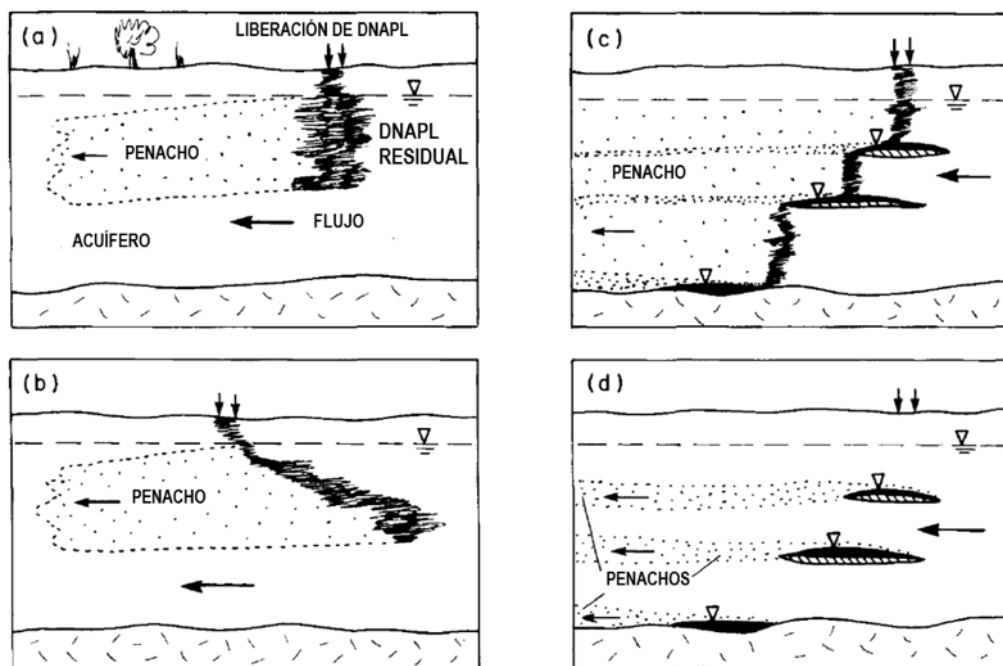


Figura 2.5 Escenarios conceptuales de un DNAPL en la zona del agua subterránea en acuíferos granulares: a) penetración parcial; b) penetración parcial con desfase; c) penetración total con desfase; y d) igual que en el diagrama c, pero en una etapa posterior después de que el DNAPL residual ha desaparecido debido a su disolución en el agua subterránea en movimiento.

El volumen de DNAPL liberado en el caso que se muestra en la Figura 2.5.c es mayor que en las Figuras 2.5.a y 2.5.b, haciendo que el DNAPL penetre hasta el fondo del acuífero. Por lo tanto, en la Figura 2.5.c, el penacho de contaminación disuelta abarca todas las profundidades del acuífero en algunos lugares porque el residuo de DNAPL está presente en todas las profundidades. Se produce una acumulación de DNAPL en fase libre dentro de una depresión en la superficie del acuitardo. Esta **acumulación o "piscina"** (*"pool"*, en inglés) es una característica principal de la Figura 2.5.c. En las investigaciones de campo de emplazamientos donde existe una gran contaminación por solventes, rara vez se encuentran acumulaciones de producto libre de solventes, incluso cuando su existencia no está en duda. Tales zonas de acumulación rara vez se encuentran porque las técnicas convencionales de investigación de emplazamientos no suelen ser adecuadas para su detección, y porque perforar y monitorizar la gran cantidad de piezómetros necesarios para encontrar acumulaciones de tamaño pequeño a mediano generalmente no es práctico.

Un volumen considerable de DNAPL en fase libre puede existir en una depresión relativamente pequeña sobre la superficie del acuitardo. Por ejemplo, un vertido de 800 litros de DNAPL podría ser contenido en una acumulación en el fondo de un acuífero de arena, midiendo solo 3 m x 3 m de área y 0,3 m de espesor. Una cuadrícula de piezómetros con un espaciamiento excepcionalmente pequeño, como de 50 m, tendría solo una baja probabilidad de detectar tal acumulación. Incluso una

acumulación que ocupase una depresión mucho más grande en la superficie del acuitardo tendría una baja probabilidad de ser detectada en la mayoría de las investigaciones del emplazamiento debido a las pequeñas dimensiones de la acumulación en relación con el espaciamiento de los piezómetros, y debido a la dificultad para detectar acumulaciones delgadas de DNAPL durante el sondeo y la toma de muestra.

Los pocos datos disponibles sobre contenidos residuales de solventes organoclorados en materiales granulares saturados indican valores superiores a los de los materiales no saturados (Schwille, 1988). Los valores para suelos saturados oscilan entre 5 y 50 L/m³, o entre el 2 y el 15% del espacio de poros). Aunque la presencia de DNAPL residual del solvente en el espacio poroso solo reduce ligeramente la permeabilidad del acuífero, en una acumulación, el DNAPL puede ocupar del 40 al 70% del espacio poroso total, y ocupará preferentemente los poros más grandes y, por lo tanto, provocará que la permeabilidad en tales zonas se reduzca sustancialmente: el flujo de agua subterránea a través de estas zonas ocurrirá solo muy lentamente.

Como se analiza en detalle en el Capítulo 7, aunque el agua subterránea que fluye provoca la disolución del DNAPL de solventes, los solventes organoclorados residuales o en acumulaciones no desaparecen rápidamente del sistema de agua subterránea. Considere, por ejemplo, un volumen de acuífero arenoso de tres metros cúbicos que contiene TCE en niveles residuales. Dentro del cubo, el nivel residual varía entre 0 y 15% del espacio poroso; y supóngase que el contenido residual medio es de 10 L/m³. Esto corresponde a unos 270 litros, o 1,5 barriles de TCE. Se supondrá que la velocidad lineal del agua subterránea es de 53 m/año, es decir, la tasa que se encontraría para un acuífero arenoso con una conductividad hidráulica de 10-2 cm/segundo, una porosidad de 0,3 y bajo la influencia de un gradiente hidráulico de 0,005. El agua subterránea que sale de este sistema con tan variable porcentaje de producto residual probablemente tendría concentraciones disueltas que van desde niveles bajos hasta el límite de solubilidad del solvente en el agua. Incluso si la concentración promedio de TCE en el agua subterránea que sale de esta zona residual fuera solo el 10% de la solubilidad del TCE (110.000 µg/L), y esto es más alto que lo que se encuentra generalmente en emplazamientos reales, se necesitarían que pasen 25 años o más antes de que el DNAPL residual se disolviera por completo y, por lo tanto, se eliminara este foco de contaminación. Además, según los experimentos de laboratorio (Schwille, 1988; Imhoff *et al.*, 1989), se puede esperar que el tiempo real requerido para la disolución completa de este DNAPL residual sea mayor a 25 años porque las concentraciones disueltas resultantes de la disolución y, en consecuencia, la tasa de disolución de la masa total de contaminante, tienden a disminuir con el tiempo a medida que se agota la masa del DNAPL residual.

Para una acumulación de DNAPL, se puede esperar que el tiempo requerido para la disolución completa mediante el lavado natural del agua subterránea sea mucho mayor que para la disolución completa de la misma masa de DNAPL distribuida en forma residual. La baja permeabilidad relativa con respecto al agua en una acumulación de DNAPL limita el flujo unitario (*flux*, en inglés) del agua subterránea a través de dicha zona. Además, el contenido de DNAPL es mayor en una acumulación que en una zona residual. Con base en los resultados de un experimento de laboratorio de Schwille (1988) y el análisis de Johnson y Pankow (1992), para una acumulación de TCE en un acuífero arenoso en el que el agua subterránea se mueve con una velocidad lineal de 275 m/año, entonces una acumulación de 1,5 m de largo, 0,5 m de ancho y 0,2 m de espesor que contenga solo 50 L de TCE requeriría al menos **100 años** para disolverse por completo (véase también el Capítulo 7). (Notamos aquí que esta hipotética acumulación es mucho más pequeña que las acumulaciones esperadas en muchos emplazamientos. Además, la velocidad supuesta de 275 m/año es relativamente alta.) Esta larga vida de los focos de contaminación es consistente con las observaciones de campo comunes que indican una contaminación severa del agua subterránea por causa de focos de DNAPL en el subsuelo en emplazamientos donde ocurrieron vertidos hace décadas, y en algunos casos hace más de 50 años.

La Figura 2.5.d corresponde al mismo caso que la Figura 2.5.c, pero en un momento mucho más tardío, cuando las zonas con DNAPL residual debajo del nivel freático han desaparecido debido al lavado por el flujo del agua subterránea. La zona con DNAPL en la zona vadosa ha desaparecido debido a la pérdida de vapores y por lixiviación durante la infiltración de agua. Solo quedan las acumulaciones de DNAPL bajo el nivel freático tanto colgadas como en el fondo. El penacho de contaminación disuelta ahora se deriva solo de estas zonas de acumulación y, por lo tanto, el penacho en esta etapa es muy diferente al generado en las primeras etapas cuando las zonas residuales de DNAPL también aportaban contaminantes disueltos al penacho. En muchos emplazamientos en donde se observan penachos de contaminación por solventes, el DNAPL ingresó a los acuíferos hace mucho tiempo. En algunos emplazamientos, entonces, uno puede esperar que la disolución a largo plazo haya causado la desaparición de muchas de las zonas residuales, dejando solo las zonas residuales más grandes y las zonas de acumulación para continuar generando un penacho.

Muchos DNAPL son **mezclas** de varios compuestos químicos. Por ejemplo, un DNAPL de solventes podría ser una mezcla a partes iguales de TCE, PCE y diclorometano (DCM). Estos tres compuestos tienen solubilidades en agua muy diferentes (DCM > TCE > PCE). Para esta mezcla, la alta solubilidad del DCM hace que se disuelva primero, luego el TCE y luego el PCE. La composición química de tal

DNAPL y del penacho cambiaría cuando esto ocurra. Las discusiones relacionadas con DNAPL que son mezclas se encuentran en los Capítulos 7 y 13.

2.4.2 Medios no Porosos Fracturados

Como se mencionó anteriormente, en muchos emplazamientos impactados con DNAPL, en donde una capa delgada de sedimentos cuaternarios cubre el lecho rocoso fracturado, el DNAPL se desplaza a través del suelo hacia las fracturas (Figura 2.2). En algunos emplazamientos, el DNAPL se desplaza a través de capas gruesas antes de llegar al lecho rocoso fracturado. Los DNAPL como los solventes organoclorados que tienen altas densidades, bajas tensiones interfaciales agua/DNAPL y bajas viscosidades, tienen una capacidad excepcional de penetrar las pequeñas fracturas del lecho rocoso, así como dentro de fracturas encontradas en otros medios geológicos como en depósitos arcillosos.

El patrón de movimiento del DNAPL y su distribución final en medios geológicos fracturados está controlado principalmente por la orientación y la interconexión de las fracturas. La Figura 2.6.a muestra una roca no porosa fracturada que tiene fracturas horizontales a lo largo de los planos de estratificación o a lo largo de los planos de alivio de esfuerzos. Las fracturas verticales conectan las fracturas horizontales. Así, el DNAPL se mueve hacia abajo a través de las fracturas verticales y lateralmente a lo largo de las fracturas horizontales. A medida que avanza a lo largo de las fracturas horizontales el DNAPL puede encontrar más fracturas verticales que permiten que continúe su movimiento hacia abajo. Las fracturas horizontales, como todas las fracturas, tienen superficies irregulares. De este modo, las aberturas de las fracturas varían a lo largo y ancho del plano de la fractura. Por lo tanto, las fracturas horizontales proporcionan pequeñas pero numerosas depresiones por donde puede acumularse el DNAPL en fase libre que se presentan como pequeñas acumulaciones desconectadas. Esta situación se acentúa en rocas cavernosas o kársticas donde grandes cantidades de DNAPL pueden acumularse en las depresiones de los principales canales de flujo o cavidades (consulte la Figura 2.6.b).

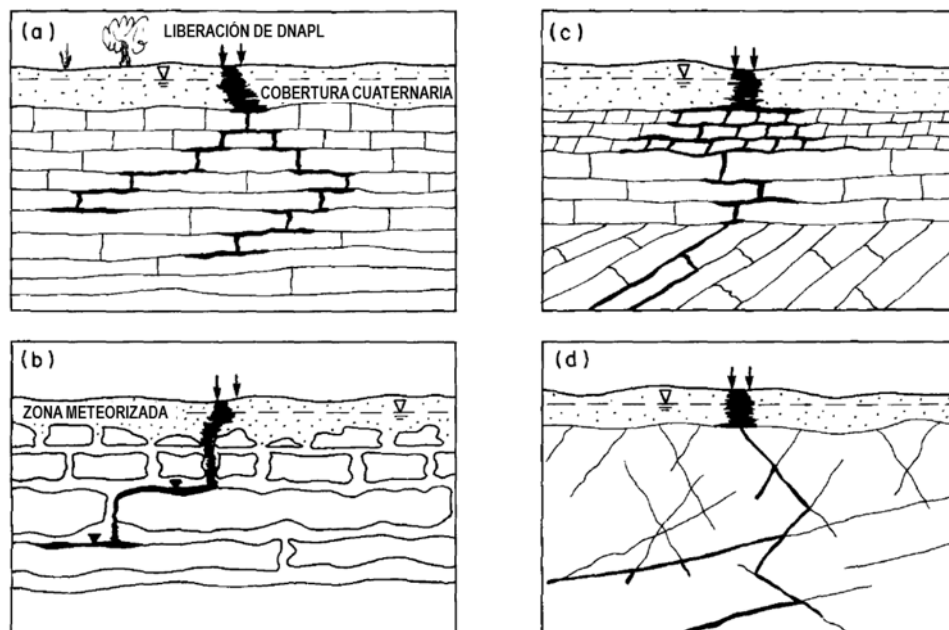


Figura 2.6 Escenarios conceptuales de un DNAPL en la zona del agua subterránea en medios no porosos fracturados: a) Roca de capas regulares con fracturas de planos inclinados y fracturas verticales de conexión; b) roca carbonatada canalizada por disolución con acumulaciones de DNAPL en fase libre; c) roca estratificada con diferentes redes de fracturas; y d) red de fracturas compleja en un solo tipo de roca.

El lecho rocoso comúnmente posee zonas permeables separadas verticalmente por zonas menos permeables en las que las fracturas verticales son mucho menos frecuentes. Tal caso se representa en la Figura 2.6.c en donde hay DNAPL presente en numerosas fracturas en la zona fracturada superior. Desde esta zona, el DNAPL ha drenado a través de fracturas verticales dispersas hacia la zona fracturada inferior, donde se extiende a lo largo de un conjunto diferente de fracturas. En las investigaciones del emplazamiento, la detección del DNAPL en las zonas más permeables podría ser factible, mientras que la detección en la zona intermedia donde las fracturas son escasas es poco probable. En la zona fracturada más profunda, menos fracturas contienen DNAPL y, por lo tanto, se esperaría que las concentraciones disueltas observadas en los piezómetros aguas abajo de esta zona con DNAPL fueran mucho más bajas que aquellas en el penacho poco profundo, aunque ambos acuíferos tienen DNAPL en sus fracturas. La interpretación de las concentraciones disueltas de los piezómetros en roca fracturada suele ser muy difícil.

La Figura 2.6.d muestra la penetración del DNAPL en una red de fracturas mucho menos ordenada, es decir, del tipo comúnmente observado en rocas cristalinas como el granito. El DNAPL entra en las fracturas en la parte inferior de la cobertura cuaternaria. Como en los casos ya considerados, estas fracturas actúan como conductos hacia otras fracturas. Algunas de estas fracturas son callejones sin salida para el DNAPL, ya sea porque no se cruzan con otras fracturas o porque se cruzan con fracturas que son demasiado pequeñas para la entrada del DNAPL.

Schwille (1988) realizó experimentos de laboratorio utilizando placas de vidrio de paredes rugosas para representar fracturas planas verticales por encima y por debajo del nivel freático. A partir de experimentos con aberturas de $200\ \mu\text{m}$, estimó la capacidad de retención (contenido de retención residual) de tales fracturas inferior a $0,05\ \text{L/m}^2$. Para una roca fracturada con conductividad hidráulica moderada que tiene una red tridimensional de fracturas con una frecuencia de fracturas de una fractura por metro y aberturas de fractura de $200\ \mu\text{m}$, esto representa un contenido residual, expresado en relación con el volumen total de roca, de aproximadamente $0,15\ \text{L/m}^3$. Aunque esto es grande en relación con la porosidad total de fractura, es mucho menor que la capacidad de retención esperada para los acuíferos granulares que tienen una porosidad granular que es de dos a cuatro órdenes de magnitud mayor que la porosidad de fractura de la mayoría de los lechos rocosos. Por lo tanto, para un volumen dado de solvente organoclorado liberado en la roca fracturada, el solvente puede extenderse para ocupar un volumen del subsuelo que es mucho mayor que en los acuíferos granulares u otros medios geológicos porosos. De hecho, en el ejemplo anterior para un acuífero de arena, se calculó una acumulación de 800 litros de DNAPL para ocupar un volumen de acuífero de 3 m por 3 m de área y de 0,3 m de espesor. El mismo volumen de DNAPL en una roca fracturada con una capacidad de retención de volumen en la red de fracturas de $0,15\ \text{L/m}^3$ ocuparía una zona de 130 m por 130 m con los mismos 0,3 m de espesor. Esto podría sugerir que las zonas de acumulación de DNAPL en roca fracturada se detectan mucho más fácilmente debido a su tamaño que aquellas en acuíferos granulares. Sin embargo, en roca fracturada, puede ser difícil detectar el producto libre o el DNAPL residual incluso cuando los piezómetros penetran en dichas zonas. A menudo, tan poco producto libre drena hacia los piezómetros a partir de fracturas o es impulsado hacia la superficie durante el sondeo de modo que su presencia pasa inadvertida.

La **profundidad máxima** a la que penetra un DNAPL en redes de fracturas depende de varios factores, incluyendo el tamaño de abertura de las fracturas, el número y tipo de conexiones entre fracturas, las propiedades físicas del DNAPL y la altura de la columna continua de DNAPL por encima de las fracturas en el frente de penetración del DNAPL. En algunos emplazamientos de roca fracturada, se sabe que el DNAPL ha penetrado a profundidades de varios cientos de metros y más. En muchos emplazamientos de rocas fracturadas, las investigaciones aún no han establecido de manera concluyente la profundidad máxima de penetración del DNAPL. En algunos casos, la profundidad máxima es probablemente superior a los mil metros. Si la naturaleza de la liberación y la geometría de la red de fracturas son tales que se forma una gran columna de DNAPL continuo, la propensión a desplazarse a grandes profundidades es grande, lo que provoca una penetración profunda incluso donde las aberturas de fractura son muy pequeñas. Por lo general, no es posible predecir la profundidad máxima de penetración del DNAPL en emplazamientos de roca

fracturada, incluso cuando existe información excepcionalmente detallada sobre la geología, el flujo de agua subterránea y las propiedades de la red de fracturas porque, por lo general, no se pueden obtener los datos específicos de las fracturas para tales predicciones con nuestros aún limitados métodos de investigación. Los intentos de medir las aberturas de las fracturas generalmente proporcionan valores inexactos, o los valores medidos reflejan aberturas alteradas debido a los métodos de prueba. La profundidad máxima de penetración debe deducirse del análisis de la distribución de los contaminantes disueltos. El Capítulo 11 describe la física del comportamiento de los DNAPL en medios fracturados con más detalle.

2.4.3 Medios Porosos Fracturados

En medios porosos fracturados, el volumen relativamente grande de poros en la matriz entre las fracturas influye en: 1) el desplazamiento del DNAPL y del penacho disuelto; 2) la persistencia de la fase DNAPL; y 3) el diseño de los esfuerzos de remediación. Al igual que en los medios no porosos fracturados, el agua subterránea en las fracturas hace que el DNAPL gradualmente se disuelva. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente, en los medios porosos fracturados, la masa de contaminante disuelto también penetra en el agua en la matriz porosa y puede sorberse en los sólidos de la matriz. Para los DNAPL más solubles, como los solventes organoclorados comunes, la pérdida de masa desde las fracturas hacia la matriz puede eventualmente causar la **desaparición** completa del DNAPL de algunas o todas las fracturas, particularmente en situaciones donde el espesor del DNAPL en cada fractura es pequeño y el espaciamiento de las fracturas y la porosidad de la matriz son apreciables (ver Figura 2.7). Por lo tanto, la disolución combinada con la difusión provoca un cambio en el estado físico de la masa del solvente, desde la fase DNAPL hacia las fases disuelta y sorbida. Como ha sido discutido por Parker *et al.* (1994), este cambio de estado fue apenas reconocido a mediados de la década de 1990. Las implicaciones de esta desaparición y las tasas a las que puede tener lugar son temas de investigación posteriores. En redes de fracturas en depósitos geológicos muy porosos, como limo o arcilla no consolidados, la desaparición del DNAPL del solvente puede ocurrir en días o semanas o, en algunos tipos de rocas sedimentarias porosas como arenisca o pizarra, en meses o en varios años. El Capítulo 12 proporciona más detalles sobre este proceso.

En medios no porosos fracturados, la disolución del solvente en forma de DNAPL alimenta la masa de contaminante en el penacho conforme el agua subterránea fluye a lo largo de la red de fracturas contaminadas. Sin embargo, una vez que se disuelve toda la masa de DNAPL actuando como foco, el agua subterránea es capaz de eliminar con relativa rapidez la masa del contaminante disuelto y sorbido que queda en las fracturas de lo que será la antigua zona foco de contaminación. Por el contrario, en medios porosos fracturados, debido a que una masa contaminante significativa se ha disuelto y difundido dentro de la matriz, la masa de contaminante puede **persistir** en la

antigua zona con DNAPL mucho después de que la fase de DNAPL haya desaparecido. Esta masa se difundirá hacia afuera de la matriz porosa cuando el agua limpia comience a fluir a través de la red de fracturas.

Como se señaló anteriormente, una vez que el DNAPL ha entrado en las fracturas de una roca con una matriz no porosa, la propensión a una penetración profunda es alta porque la altura de la acumulación del DNAPL en fase libre en las fracturas se suma a la altura efectiva de la acumulación. Luego, el DNAPL puede moverse hacia abajo en fracturas cada vez más pequeñas a medida que aumenta la altura efectiva de la acumulación del DNAPL. Sin embargo, en medios porosos fracturados, la transferencia de masa contaminante de DNAPL desde las fracturas hacia la matriz disminuye la propensión a la penetración hacia abajo porque la pérdida de masa del DNAPL hacia la matriz disminuye el volumen de DNAPL. Dadas ciertas condiciones de fractura, la difusión también puede causar una **desconexión** de la fase DNAPL, reduciendo aún más la altura del DNAPL en fase libre y, por lo tanto, reduciendo el movimiento descendente del DNAPL (ver Figura 2.8).

En medios no porosos fracturados, el espacio poroso total en el que puede residir la masa del contaminante se mide por la porosidad de fractura. Por el contrario, el volumen total disponible en última instancia para la masa del contaminante en medios porosos fracturados es el total de la porosidad de fractura más la porosidad de la matriz. En situaciones en las que continúa la entrada de DNAPL a la red de fracturas (es decir, la liberación de DNAPL repone el DNAPL en las fracturas), la máxima capacidad de almacenamiento se alcanza cuando toda el agua intersticial de la matriz se encuentra en el límite de solubilidad.

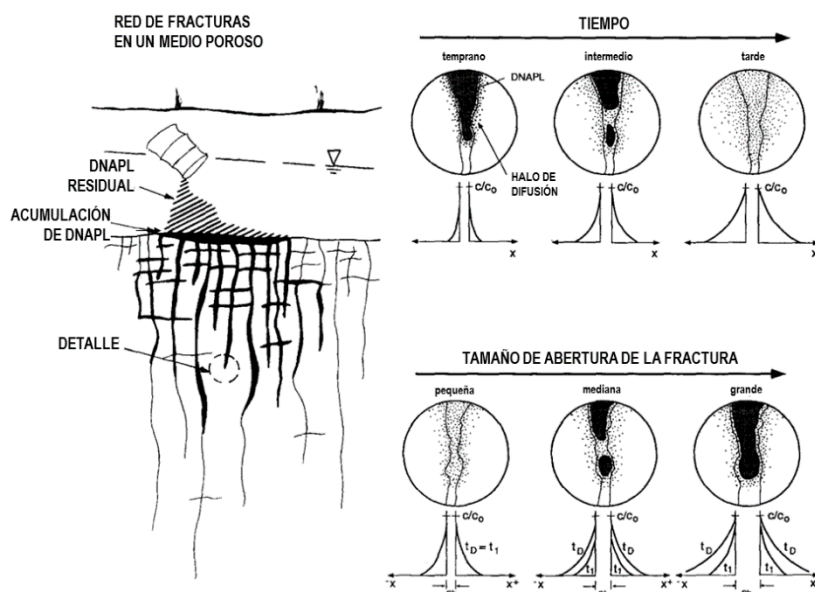


Figura 2.7 Conceptualización de la persistencia y distribución del DNAPL con pérdida de masa de DNAPL debido a la difusión en fracturas saturadas de agua en un medio poroso (como un depósito glaciar de arcilla fracturada o una roca sedimentaria) en función de: a) el tiempo; y b) el tamaño de la fractura (abertura). Los halos de difusión alrededor de las fracturas que contienen DNAPL se hacen más grandes (más desarrollados) conforme aumenta el tiempo, como se muestra en los gráficos de concentración frente a distancia para los tres periodos de tiempo relativos en la parte a. En cualquier tiempo particular t_1 , la distribución de la masa de DNAPL variará en fracturas de diferentes tamaños, ocurriendo la desaparición del DNAPL más rápidamente en las fracturas más pequeñas; el DNAPL residual o desconectado estará presente en las fracturas de tamaño mediano, y el DNAPL libre estará presente en las fracturas más grandes que se encuentran conectadas a acumulaciones de DNAPL suprayacentes. Los tiempos de desaparición del DNAPL (t_D) aumentan conforme se incrementa la abertura de la fractura.

2.4.4 Sistemas de Capas Acuífero-Acuítardo

Hay varias regiones industrializadas en los Estados Unidos, como el Valle de Santa Clara en California (el "Silicon Valley") y partes del Golfo de México, en donde la producción, el uso y/o el vertido de solventes han sido grandes, y donde la geología comprende secuencias de capas de acuíferos arenosos separados por acuitardos arcillosos o limosos. El espesor de los acuíferos y acuitardos es variable, generalmente desde unos pocos metros hasta varias decenas de metros. A escala regional, muchos de los estratos no son extensos. Sin embargo, en muchos emplazamientos, las capas son continuas a lo largo del "foco de contaminación" de DNAPL. Se han invertido inmensos recursos financieros y técnicos para el estudio y la remediación de emplazamientos con solventes en estos ambientes sedimentarios en capas.

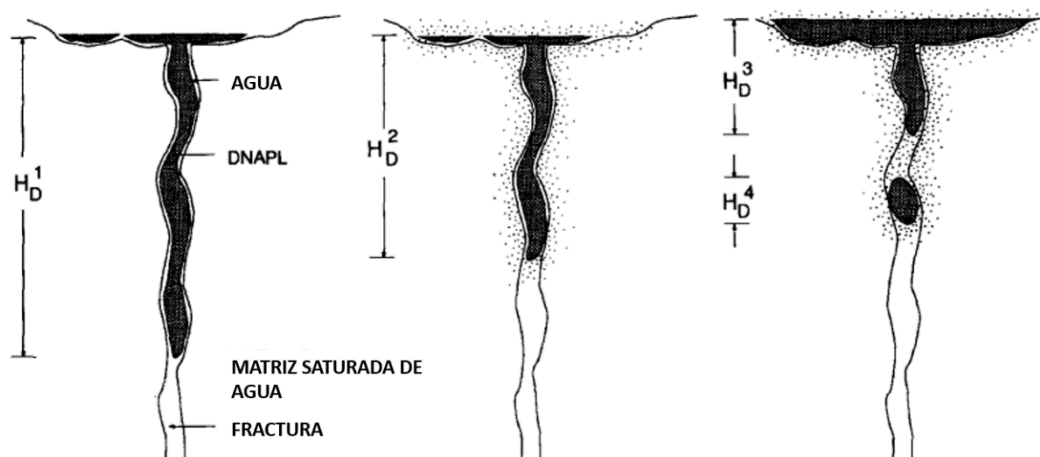


Figura 2.8 Efectos debido a la pérdida de masa por difusión sobre las distancias de invasión de DNAPL y altura resultante del DNAPL interconectado en una sola fractura saturada de agua en un medio poroso: a) sin transferencia de masa por difusión y con una altura de DNAPL de H_D^1 ; b) distancia reducida de invasión del DNAPL debido a la difusión hacia el interior de la matriz porosa adyacente a la fractura con una subsiguiente reducción tanto de la masa del DNAPL como de la altura de acumulación de DNAPL interconectado dado por H_D^2 ; y c) distancia reducida de invasión debido a la pérdida de masa por difusión desde el DNAPL en la fractura y desconexión de la fase DNAPL durante el flujo causando una aún mayor reducción en las alturas de DNAPL interconectado H_D^3 y H_D^4 .

A mediados y fines de la década de los 80, se pensaba comúnmente que los acuitardos arcillosos o limosos situados debajo de los acuíferos evitarían que los DNAPL penetraran debajo del acuífero superior. Sin embargo, los datos de campo de innumerables emplazamientos posteriormente mostraban que muchos (si no la mayoría) de los acuitardos limosos o arcillosos permitían que el DNAPL se moviera a través de ellos, causando así la contaminación de los acuíferos subyacentes. En algunos emplazamientos, el DNAPL de solventes había penetrado a través de varios acuitardos causando una contaminación mucho más profunda de lo que se creía posible hace algunos años atrás.

La penetración de DNAPL a través de acuitardos puede ocurrir a través de uno o más de los siguientes tipos de rutas verticales: 1) **perforaciones sin sellar o mal selladas**; 2) **pozos de residuos**; 3) **discontinuidades estratigráficas**; y 4) **fracturas o fallas abiertas**. Los tres primeros tipos de rutas han sido reconocidos por muchos años. El origen y la ocurrencia de fracturas abiertas en acuitardos fue un tema de investigación emergente a mediados de la década de 1990. Ahora ya se sabe que las fracturas abiertas profundas son comunes en muchos acuitardos arcillosos. La noción intuitiva de que las fracturas en depósitos limosos o arcillosos no consolidados o parcialmente consolidados están cerradas debido a esfuerzos causados por la cobertura cuaternaria generalmente no es válida, excepto quizás a muy grandes profundidades o en depósitos arcillosos muy plásticos.

Una acumulación de DNAPL encima de un acuitardo fracturado permite varios posibles resultados. La Figura 2.9.a muestra una acumulación estática de DNAPL que

reposa sobre la parte superior del acuitardo fracturado sin entrada de DNAPL en las fracturas porque la presión de entrada de la fractura no se logra en el fondo de la acumulación. La Figura 2.9.b muestra la misma situación, excepto que algunas de las fracturas son más grandes, permitiendo así la penetración del DNAPL. En la Figura 2.9.c, todas las fracturas son lo suficientemente grandes para la entrada del DNAPL, que es una situación menos probable porque la entrada preferencial del DNAPL en las fracturas más grandes limitaría la formación de alturas de acumulación de DNAPL, así limitando la carga hidráulica necesaria para permitir la entrada de DNAPL en las fracturas más pequeñas. Dado que las redes de fractura en los acuitardos son generalmente difíciles de delinear, y que se espera que no todas las fracturas contengan DNAPL, localizar aquellas fracturas que contienen DNAPL resulta muy difícil.

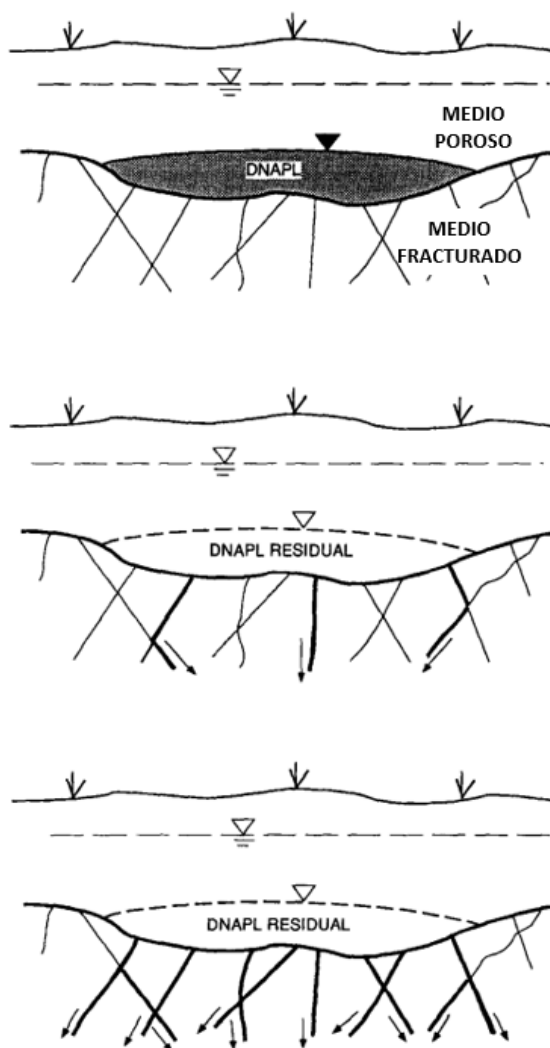


Figura 2.9 Escenarios conceptuales de una zona de acumulación de DNAPL en un acuitardo fracturado: a) altura del DNAPL en fase libre insuficiente para la entrada de DNAPL en las fracturas; b) solo las fracturas más grandes permiten la entrada de DNAPL; y c) entrada de DNAPL en todas las fracturas.

La Figura 2.10 muestra cuatro escenarios en los cual el DNAPL penetra, y en algunos casos atraviesa, un acuitardo. En la Figura 2.10.a, las fracturas no penetran hasta el fondo del acuitardo y, por lo tanto, el acuitardo protege al acuífero de la entrada de DNAPL. Las Figuras 2.10.b y 2.10.c muestran acuitardos que tienen algunas fracturas que se extienden hasta el fondo del acuitardo, proporcionando rutas de entrada del DNAPL al acuífero subyacente. En la Figura 2.10.d, la vía de desplazamiento del DNAPL a través del acuitardo es una ventana estratigráfica en lugar de fracturas. En algunos emplazamientos, los datos de campo no permiten discernir si la causa de la contaminación con DNAPL en un acuífero subyacente es a través de fracturas o de dichas ventanas.

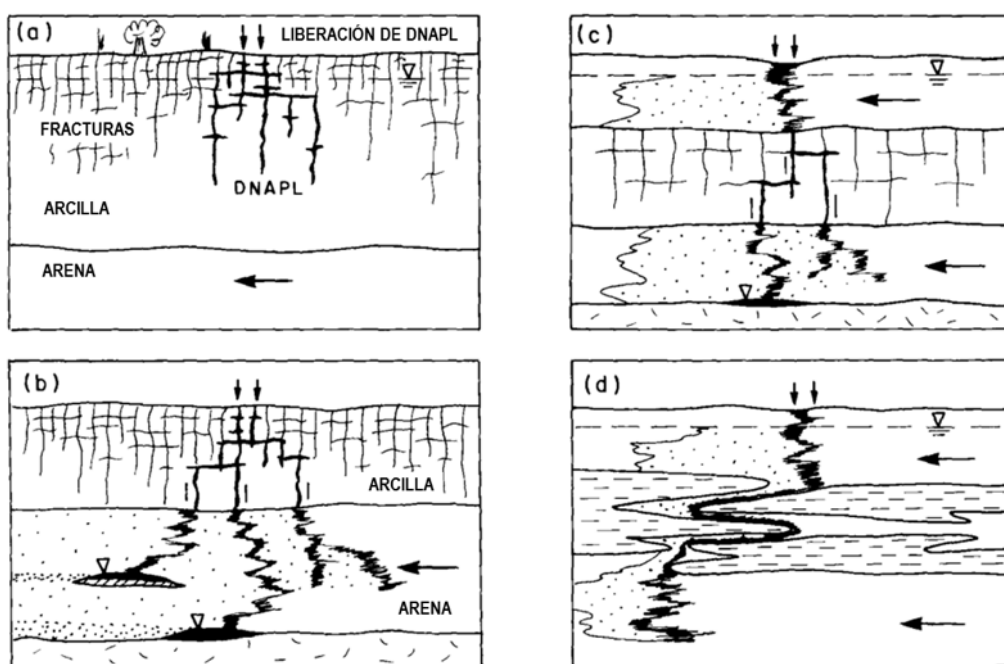


Figura 2.10 Escenarios conceptuales del movimiento de DNAPL a través de acuitardos arcillosos: a) penetración parcial porque las fracturas abiertas no se extienden hasta la base de los depósitos arcillosos; b) penetración a través de algunas fracturas profundas provoca la acumulación del DNAPL en el acuífero subyacente; c) penetración a través de fracturas en un acuitardo entre dos acuíferos de arena; y d) una ventana estratigráfica en el acuitardo proporciona una ruta para el flujo de DNAPL.

La capacidad de los acuitardos arcillosos o limosos fracturados para retener material del DNAPL es pequeña porque las aberturas de fractura son pequeñas, generalmente de menos de 100 μm en fracturas bajo el nivel freático. Incluso si la disolución del DNAPL hace que el agua intersticial de la matriz alcance su límite de solubilidad, la capacidad de retención de masa es relativamente pequeña, oscilando desde el equivalente líquido de menos de 5 a 10 L/m^3 para el solvente organoclorado más soluble (el DCM) hasta 0,05 a 0,5 L/m^3 para el PCE, que es un solvente de baja solubilidad. Estos cálculos toman en consideración propiedades de sorción consideradas características en las partículas sólidas de los acuitardos. Por lo tanto, esta

baja capacidad de retención de masa y el pequeño espesor de muchos acuitardos reduce las posibilidades de que dicho acuitardo fracturado sea limitante de la profundidad de la contaminación. En el acuífero subyacente, sin embargo, la heterogeneidad geológica permitirá acumulaciones horizontales de DNAPL (colgadas) a varias profundidades; esto proporciona una retención mucho mayor que en el acuitardo.

La profundidad máxima real de penetración del DNAPL en un sistema determinado se alcanzará cuando las fuerzas que favorecen el flujo del DNAPL se equilibren con las fuerzas que resisten el flujo. Esto puede tener lugar en cualquier lugar dentro de un sistema heterogéneo en capas, según el volumen de DNAPL liberado, la naturaleza del DNAPL y las diversas secuencias de condiciones geológicas encontradas a lo largo de la ruta. En emplazamientos en donde existen múltiples acuíferos y acuitardos, generalmente no hay una base confiable para predecir la profundidad máxima de penetración del DNAPL, incluso cuando se dispone de información sobre el volumen liberado, datos geológicos, geofísicos y estratigráficos. La monitorización directa de la presencia de DNAPL y/o las inferencias de tal presencia basadas en las concentraciones disueltas son necesarias para sacar conclusiones sobre la profundidad de penetración.

Como se analiza en detalle en el Capítulo 10, ha existido un debate en la literatura acerca de si las acumulaciones de DNAPL en los estratos arcillosos pueden causar que se abran rutas verticales a través de estos estratos debido a la desecación química de los minerales arcillosos. En particular, algunos creen que la **desecación** provoca la contracción del volumen y, por lo tanto, la formación de fracturas abiertas. Sin embargo, las propiedades mineralógicas de los estratos arcillosos naturales y las propiedades químicas de los DNAPL de solventes organoclorados comunes hacen que este escenario de desecación química sea poco probable, excepto posiblemente en raras circunstancias muy específicas.

2.5 Penachos del DNAPL

2.5.1 Dispersión, Difusión y Densidad

Los penachos de contaminación disuelta en emplazamientos con DNAPL exhiben varias formas y distribuciones de concentración interna que dependen de las características del acuífero y de la morfología y extensión de la zona foco del DNAPL en subsuelo. La Figura 2.11 muestra dos casos hipotéticos para acuíferos de arena o grava. Uno de estos casos supone que la **dispersión** hidrodinámica provoca una considerable dispersión lateral; el otro asume poca difusión debido a la débil dispersión.

La influencia de la dispersión en los penachos causada por la zona foco del DNAPL no es diferente de su influencia en los penachos de otros tipos de sustancias químicas disueltas, ya sean orgánicas o inorgánicas. Los estudios de dispersión en numerosos acuíferos de arena y grava en la década de los 80 mostraron que, casi sin

excepción, la dispersión es débil, particularmente en las direcciones perpendiculares al flujo de agua subterránea. En el penacho en forma de abanico de la Figura 2.11, la dispersión transversal y longitudinal provoca una disminución considerable de la concentración a medida que el penacho se propaga en el acuífero junto con el flujo de agua subterránea. En el penacho estrecho, por otro lado, la tasa de disminución de la concentración con la distancia en la dirección del flujo es mucho menor.

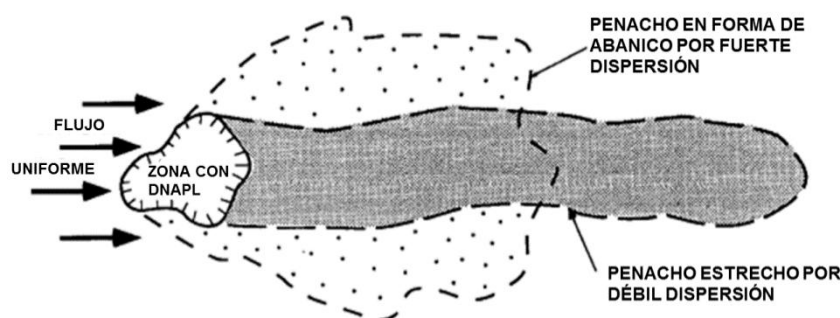


Figura 2.11 Influencia de la dispersión hidrodinámica en los penachos desde una zona foco del DNAPL en un acuífero de arena o grava con flujo constante y uniforme. El penacho es largo y estrecho para el caso de dispersión débil, pero en forma de abanico para el caso de dispersión fuerte.

El tipo de penacho de espesor casi uniforme descrito en la Figura 2.11 es de esperar en acuíferos donde el flujo de agua subterránea es relativamente uniforme, sin trayectorias de flujo divergentes o convergentes. Debido a que la dispersión suele ser débil, muchos penachos de solventes que emanan de las zonas foco del DNAPL exhiben altas concentraciones lejos de la zona foco. Y, dado que los niveles máximos de los contaminantes especificados en los estándares de agua potable son muy bajos, las concentraciones lejos del foco pueden estar muy por encima de estos niveles. Aunque las concentraciones de penachos de solventes organoclorados y de otros DNAPL son grandes en relación con los estándares de agua potable, no son lo suficientemente grandes como para hacer que los penachos se **hundan** debido a la densidad de la solución acuosa. La densidad es un factor importante en los emplazamientos con DNAPL, pero solo con respecto al movimiento del DNAPL y no al desplazamiento de los penachos.

La forma y el tamaño de una zona foco tienen una fuerte influencia en las dimensiones del penacho. Por lo tanto, aunque muchos penachos de solventes en acuíferos granulares son largos y angostos, muchos otros son anchos porque sus zonas foco del DNAPL son anchas. Rara vez se conocen los detalles de la distribución de las zonas con residuales y acumulación de DNAPL por debajo del nivel freático. Sin embargo, en la mayoría de los emplazamientos, se espera que sea compleja debido a la heterogeneidad geológica y las liberaciones variables de DNAPL. Aguas abajo de tales zonas foco de DNAPL, la dispersión débil permite que la distribución de las

concentraciones disueltas sea muy variable espacialmente, particularmente cerca de la zona foco. Más abajo, la dispersión hace que disminuya la variabilidad de los perfiles de concentración. La Figura 2.12 muestra un ejemplo esquemático de este efecto de dispersión. La distancia real a la que los perfiles de concentración se vuelven menos irregulares depende de las condiciones del emplazamiento.

Poco se sabe acerca de la dispersión en medios geológicos fracturados. Aunque existen muchos penachos grandes de contaminantes en acuíferos de roca fracturada, pocos han sido monitorizados en suficiente detalle como para proporcionar suficiente información sobre la dispersión. Las generalizaciones presentadas anteriormente para los medios granulares probablemente no sean relevantes para los medios fracturados.

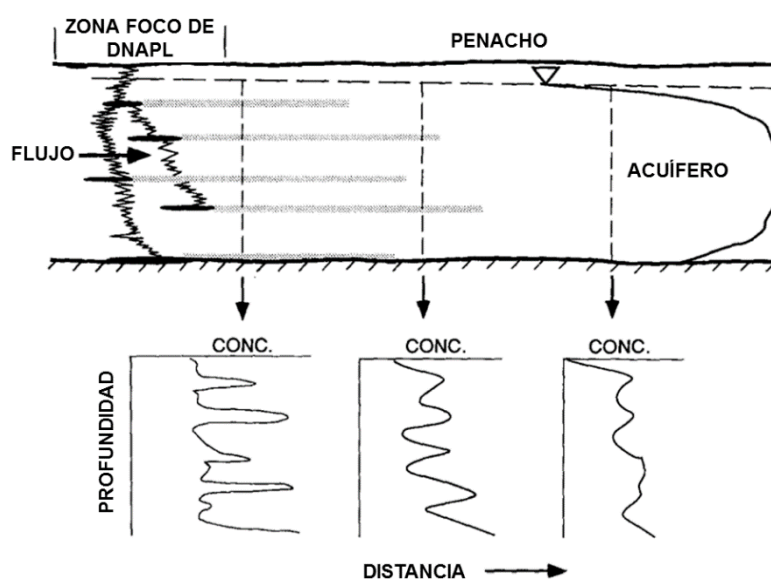


Figura 2.12 Influencia de la dispersión en la distribución de la concentración de la zona saturada en un penacho causada por una zona foco de DNAPL compleja.

En zonas de baja permeabilidad, la **difusión molecular** en la fase acuosa rige el desplazamiento de los contaminantes disueltos. Cuando las acumulaciones de DNAPL descansan sobre capas arcillosas o limosas no fracturadas, se produce la difusión de los contaminantes disueltos hacia estas capas (Figura 2.13). La tasa de penetración del frente es lenta para solventes organoclorados, menos de 1 m en la primera década, y disminuye con el tiempo. Por lo tanto, la difusión molecular generalmente no es la causa de una penetración significativa de los contaminantes a través de los acuitardos. Por lo tanto, los acuitardos de baja permeabilidad no fracturados de espesor apreciable pueden brindar a los acuíferos protección contra contaminación a largo plazo.

Muchos acuíferos granulares poseen numerosas intercalaciones delgadas o lentes de limo o arcilla. En estos acuíferos, la advección (el flujo dominante del agua subterránea) avanza el frente del penacho y define el vector de flujo de la masa contaminante en la dirección del flujo. Al mismo tiempo, la difusión provoca la pérdida

de masa desde las zonas permeables hacia las capas de baja permeabilidad del acuífero. La baja permeabilidad de estas zonas combinada con la sorción en los sólidos de la capa puede inmovilizar temporalmente los contaminantes. Cuando un penacho avanza a través del acuífero, las capas de baja permeabilidad actúan como un sumidero para la masa del contaminante. Sin embargo, en un momento posterior, cuando la zona foco del DNAPL (o partes de esta zona) se agota por disolución o ha sido aislada mediante métodos de ingeniería o de contención hidráulica, el lavado total del penacho en el acuífero se retrasa debido a las liberaciones por difusión desde estas capas de baja permeabilidad.

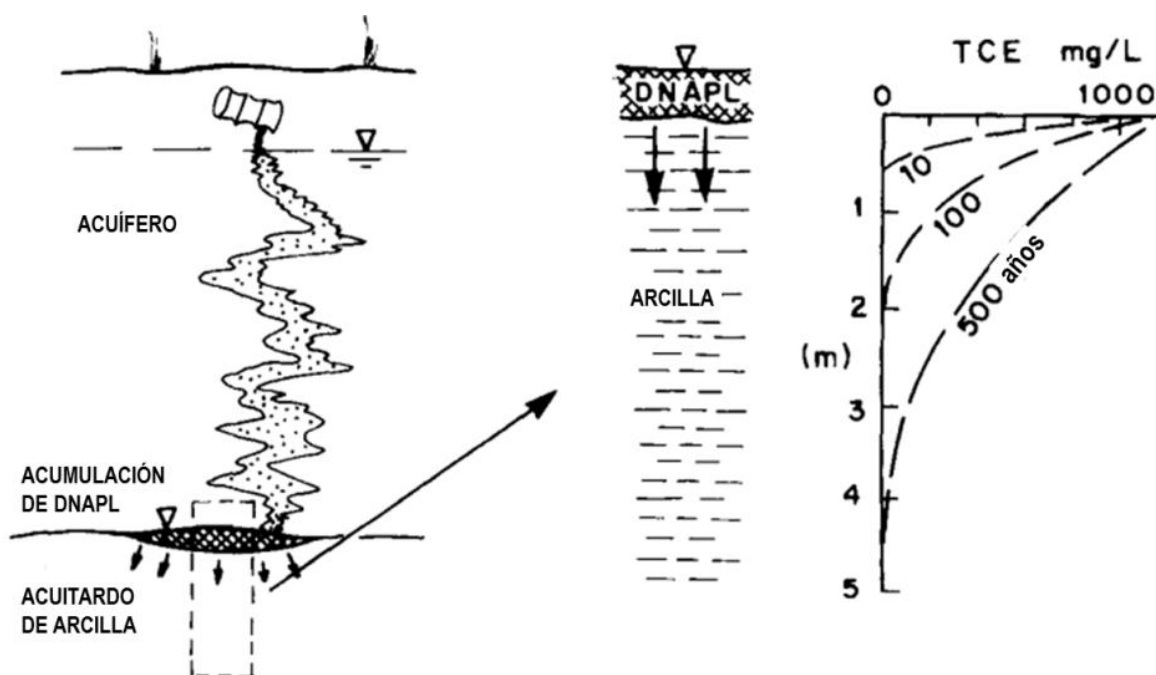


Figura 2.13 Perfiles de difusión de TCE disuelto en un depósito de arcilla no fracturada debajo de una acumulación de TCE en fase libre. La solubilidad del TCE es de 1.100 mg/L; sin sorción.

La pérdida de contaminantes disueltos desde un penacho hacia capas de baja permeabilidad se muestra esquemáticamente en la Figura 2.14. Los perfiles de concentración de TCE en una de estas capas, suponiendo una porosidad de 0,3 y un factor de retardo de 1,4, se representan en función de un tiempo adimensional T . Los perfiles se acercan al equilibrio (es decir, $T > 0,9$) rápidamente (meses) en lechos delgados (<10 cm de espesor) y lentamente (décadas o más) en lechos gruesos (>1 m). Una vez que las zonas permeables en el acuífero se limpian mediante bombeo y tratamiento, o por lavado natural, en comparación con el tiempo requerido para que los contaminantes se difundan hacia adentro, el tiempo requerido para la difusión hacia fuera de las capas de nuevamente al acuífero es más extenso.

2.5.2 Transformaciones

Como se describe en detalle en el Capítulo 9 y también en Vogel *et al.* (1987), los solventes organoclorados pueden transformarse **microbiológica o abióticamente** en otros compuestos orgánicos. Las condiciones anaeróbicas, que favorecerán algunas de estas transformaciones, son más frecuentes en las zonas de baja permeabilidad. Por lo tanto, además de permitir el almacenamiento temporal de solventes disueltos y sorbidos, las capas de baja permeabilidad pueden actuar como focos que liberan lentamente tanto los solventes como sus productos de transformación a los penachos. En medios porosos fracturados, los bloques que forman la matriz entre las fracturas pueden actuar de la misma manera.

Casi todos los compuestos producidos por reacciones de degradación son relativamente estables y algunos son más peligrosos en agua potable que los compuestos iniciales. La Figura 2.15 muestra las secuencias de transformación del PCE y el TCE. De particular importancia en la serie de transformación es la producción de cloruro de vinilo (CV). El CV es un carcinógeno conocido para el cual la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos había especificado un límite muy bajo en agua potable de 2 µg/L. El CV se encuentra en muchos penachos en emplazamientos con DNAPL. Estos penachos tienen comúnmente décadas de antigüedad, por lo tanto, es evidente que el CV puede ser persistente, presumiblemente debido a su constante formación.

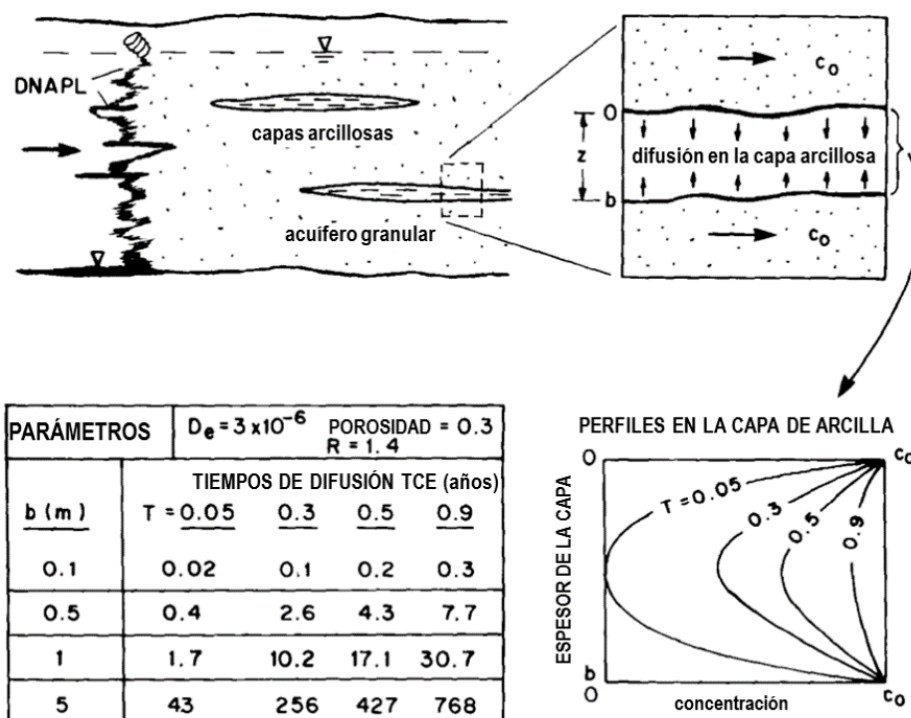
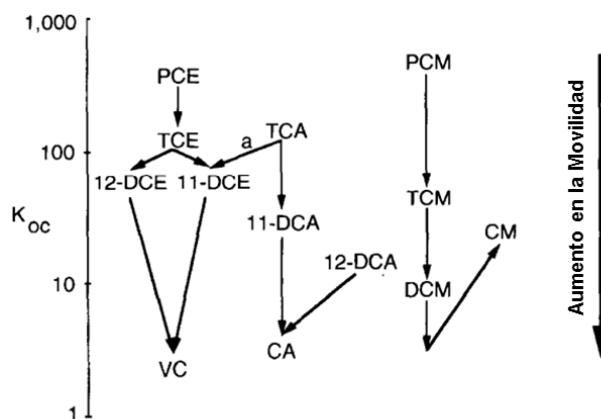


Figura 2.14 Pérdida de masa de contaminante desde un penacho por difusión dentro de una capa de baja permeabilidad. El inserto inferior muestra los perfiles de concentración calculados del TCE en la capa para cuatro valores del parámetro tiempo adimensional T . Los tiempos reales para capas de diferentes espesores se enumeran en la tabla.

La formación de productos peligrosos como el CV complica y aumenta el problema de contaminación en los emplazamientos con solventes organoclorados. El CV se sorbe menos en los sólidos de acuíferos y acuitardos que sus compuestos originales y, por lo tanto, es más móvil en los penachos. Además, la complejidad en la distribución espacial y temporal de los contaminantes en un emplazamiento causada por tales transformaciones hace que la tarea de caracterización y las investigaciones de remediación del emplazamiento sean más difíciles. Esto aumenta los costos de investigación y genera confusión en la interpretación de los datos. El reconocimiento en la comunidad científica de que los solventes organoclorados comunes podían transformarse en compuestos peligrosos como el CV en el agua subterránea no llegó sino hasta principios de los 80; la conclusión de que estas transformaciones eran comunes no se estableció sino hasta finales de los 80. La comunidad científica, de ingeniería y la reguladora aún se siguen adaptando a las complicaciones y desafíos que plantean estas transformaciones.



a – Transformación abiótica

Productos Soventes:

PCE	Percloroetano
TCE	Tricloroetano
TCA	1,1,1-Tricloroetano
1,2-DCA	1,2-Dicloroetano
PCM	Tetracloruro de Carbono
TCM	Cloroformo
DCM	Diclorometano

Productos de Transformación:

1,2-DCE	1,2-Dicloroetano
1,1-DCE	1,1-Dicloroetano
VC	Cloruro de Vinilo
1,1-DCA	1,1-Dicloroetano
CA	Cloroetano
CM	Clorometano

Figura 2.15 Productos de las transformaciones bióticas y abióticas de solventes organoclorados disueltos en el agua subterránea y sus movilidades relativas expresadas a través de sus coeficientes de partición carbono orgánico - agua (K_{OC}).

2.5.3 Consideraciones sobre la Masa

En emplazamientos con creosota y alquitrán de hulla, el volumen o la masa del DNAPL situado en las zonas vadosa y del agua subterránea se puede estimar con cierto grado de confiabilidad utilizando registros de sondeos y análisis de testigos de las zonas con DNAPL. Sin embargo, en los emplazamientos con solventes organoclorados, el DNAPL residual o en fase libre se encuentra con mucha menos frecuencia en sondeos o piezómetros debajo del nivel freático debido al efecto de la variabilidad geológica y generalmente en volúmenes de liberación más pequeños en comparación con los emplazamientos con creosota y alquitrán de hulla. Como resultado, para los solventes organoclorados, las estimaciones de la masa total de DNAPL en la zona del agua subterránea y las comparaciones con la masa en la zona vadosa no son confiables; incluso las estimaciones de un orden de magnitud normalmente son muy inciertas. La incertidumbre se deriva de la dificultad para delinear las dimensiones generales de la zona foco y el amplio rango de posibles saturaciones del DNAPL en las acumulaciones y en las zonas residuales debido a las heterogeneidades a escala micro. Las conclusiones confiables de que realmente existe un DNAPL debajo del nivel freático en un emplazamiento determinado deben basarse en varias líneas de **evidencia indirecta** (consulte el Capítulo 13); estos métodos indirectos no proporcionan estimaciones de la masa del DNAPL.

En los emplazamientos con DNAPL de solventes en acuíferos granulares donde los penachos se delinearán utilizando extensas redes de piezómetros, se pueden realizar estimaciones útiles de las masas de los contaminantes disueltos en los penachos. La Tabla 2.1 proporciona seis ejemplos de Mackay y Cherry (1989). Estos penachos se hayan en acuíferos de arena o grava en emplazamientos del *Superfund* o en emplazamientos similares en donde han evolucionado durante varias décadas. La **masa del penacho** para cada penacho se expresa en términos del número equivalente de barriles de DNAPL de 55 galones, con base en la masa disuelta y las densidades del DNAPL en fase pura de los solventes dominantes en los penachos. Aunque los penachos disueltos son grandes y se extienden entre 2 y 5 km aguas abajo desde sus respectivas zonas foco de DNAPL, las masas disueltas son pequeñas. Estas masas oscilan entre 0,4 y 190 barriles de DNAPL equivalente. Cuando se consideran las cantidades y períodos de uso y disposición del DNAPL en estos emplazamientos, así como la persistencia del penacho, parece probable que cantidades mucho más altas de DNAPL todavía existen en la zona foco. Los cálculos de masa para muchos otros penachos en acuíferos granulares en los Estados Unidos brindan resultados similares a los de la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Penachos de solventes organoclorados en acuíferos de arena-grava (reimpreso con permiso de MacKay y Cherry, 1989).

Ubicación del emplazamiento y mapa del penacho	Presuntos focos	Contaminantes DNAPL predominantes	Volumen del penacho (litros)	Masa de sustancia química disuelta en el penacho (como volumen equivalente de DNAPL en litros o barriles de 55 galones)
 Ocean City, New Jersey	planta química	Tricloroetileno 1,1,1-Tricloroetano Tetracloroetileno	5.700.000.000	15.000 (72 barriles)
 Mountain View, California	planta de electrónica	Tricloroetileno 1,1,1-Tricloroetano	6.000.000.000	9.800 (47 barriles)
 Cape Cod, Massachusetts	lecho de infiltración de aguas residuales	Tricloroetano Tetracloroetileno	40.000.000.000	1.500 (7 barriles)
 Gloucester, Ontario	vertedero de residuos especiales	1,4-Dioxano Freon 113	102.000.000	190 (0,9 barriles)
 San Jose, California	planta de electrónica	1,1,1-Tricloroetano Freon 113 1,1-Dicloroetileno	5.000.000.000	130 (0,6 barriles)
 Denver, Colorado	patio ferroviario, aeropuerto	1,1,1-Tricloroetano Tricloroetileno Dibromocloropropano	4.500.000.000	80 (0,4 barriles)

0 5 km

Flujo →

En un emplazamiento dado, un número que puede ser de mayor interés que la masa del penacho es el **flujo de masa** (*flux*, en inglés) de los contaminantes disueltos. Este flujo de la masa contaminante puede ser estimado multiplicando las concentraciones del penacho por los flujos (caudales) del agua subterránea a través de secciones transversales ortogonales a la dirección media del flujo. El flujo de masa del penacho, expresado en barriles equivalentes por año, es una pequeña fracción de la masa total del penacho para los penachos de la Tabla 2.1, y también para muchos otros penachos que se han evaluado de esta manera. Los flujos de masa van desde menos de 0,1 barriles equivalentes por año hasta aproximadamente 10 barriles equivalentes por año.

Cerca de una zona foco de DNAPL, el flujo de masa del penacho es igual a la tasa de disolución de la masa de DNAPL. Aguas más abajo, el flujo de masa del penacho debería ser similar, quizás con alguna disminución debido a las transformaciones. Por lo tanto, el impacto final de los penachos que emanan de las zonas foco de DNAPL de solventes se puede evaluar en términos del impacto de flujos de masa anuales relativamente pequeños hacia receptores, como los pozos de abastecimiento de agua

potable o los cuerpos aguas superficiales. En algunos casos, los flujos de masa presentan un riesgo significativo para la salud humana y/o el medio ambiente, por lo que se justifican medidas correctivas importantes. En otros casos, los flujos de masa son insignificantes y los esfuerzos de remediación proporcionarían poca o ninguna reducción real del riesgo ambiental.

2.5.4 Destino Final

En los apartados anteriores de este capítulo, hemos presentado modelos conceptuales generales para los emplazamientos con DNAPL que incluyen zonas foco en el subsuelo que alimentan penachos de contaminante disuelto. Las masas considerables de DNAPL que normalmente existen en las zonas foco y los pequeños flujos de masa contaminante disuelta desde el foco quieren decir que tales zonas foco persistirán durante muchas décadas o siglos. Por lo tanto, en los casos en que no se impongan medidas correctivas al penacho, el frente del penacho avanzará en la dirección de flujo del agua subterránea hasta que el penacho encuentre un **borde hidrológico** natural, como un río, lago o humedal, o hasta que entre en la zona de captación de un pozo de abastecimiento de agua (Figura 2.16). En algunos casos, las concentraciones de los contaminantes disueltos que salen de la zona foco pueden ser lo suficientemente bajas como para permitir que la dispersión en el acuífero disminuya las concentraciones del penacho por debajo de los límites máximos de concentración reglamentarios antes de la llegada del penacho a los pozos de abastecimiento de agua o a los bordes hidrológicos naturales. Sin embargo, este es un escenario poco probable. Por lo tanto, se debe suponer que los frentes del penacho (incluidos los frentes desconocidos) que aún no se han observado en los bordes hidrológicos naturales siguen avanzando hacia estos límites.

Muchos penachos que se han originado de un foco de DNAPL de solvente alcanzaron sus límites hidrológicos naturales hace mucho tiempo y, por lo tanto, ya han alcanzado sus tamaños finales. El flujo de la masa contaminante puede cruzar la interfaz entre la zona del agua subterránea y las aguas superficiales sin alteración ni atenuación. El destino final de los contaminantes depende entonces de los procesos en los sistemas de aguas superficiales. Algunos penachos ingresan a las aguas superficiales atravesando sedimentos ricos en materia orgánica en el fondo de arroyos o lagos, o a través de sedimentos ricos en materia orgánica en suelos de humedales. Se sabe relativamente poco acerca de la influencia de tales capas en la química del penacho o en la ecología acuática. Las publicaciones científicas relacionadas específicamente con el comportamiento y el destino de solventes en cuerpos de aguas superficiales son relativamente pocas. Sin embargo, se sabe que la mezcla, así como el posterior escape por volatilización a la atmósfera son normalmente rápidos. Rara vez se observan concentraciones de solventes por encima de los límites máximos para el agua potable o incluso por encima de niveles de detección muy bajos en arroyos o lagos aguas abajo de

los focos de los penachos. Sin embargo, en Canadá y en la parte norte de los Estados Unidos, la formación de capas de hielo durante el invierno puede impedir temporalmente el escape de los solventes de las aguas superficiales a la atmósfera. No se ha determinado con certeza si la cubierta de hielo produce o no impactos adversos significativos en la ecología de los arroyos o lagos.

La Figura 2.16.a muestra un penacho que se extiende hasta un río cercano. En este caso, el penacho viaja en un sistema de flujo de agua subterránea a escala local que está delimitado lateralmente por el río. En muchos emplazamientos, sin embargo, la parte más profunda de la zona con DNAPL se extiende por debajo del límite inferior del flujo de agua subterránea de la cuenca local. Las trayectorias de flujo en un sistema de este tipo pueden transportar la contaminación disuelta hacia los bordes hidrológicos naturales que están situados a grandes distancias del emplazamiento, a menudo en una cuenca diferente. Para que esto ocurra en un sistema como el representado en la Figura 2.16.a, la parte profunda del penacho debe viajar por debajo del río hasta el límite más distante, mientras que la parte poco profunda del penacho descarga en el río (o en un lago local).

Muchos penachos son captados (y por lo tanto controlados) durante la extracción de agua de pozos de abastecimiento de agua, provocando que el agua suministrada esté contaminada (consulte la Figura 2.16.b). Si se cierran los pozos, cesa la contención del penacho y ésta comienza a avanzar hacia otros límites. Algunos penachos que causan la contaminación de los pozos de abastecimiento son captados solo parcialmente por los pozos. La parte no captada avanza más allá de los pozos hacia otros pozos o bordes naturales.

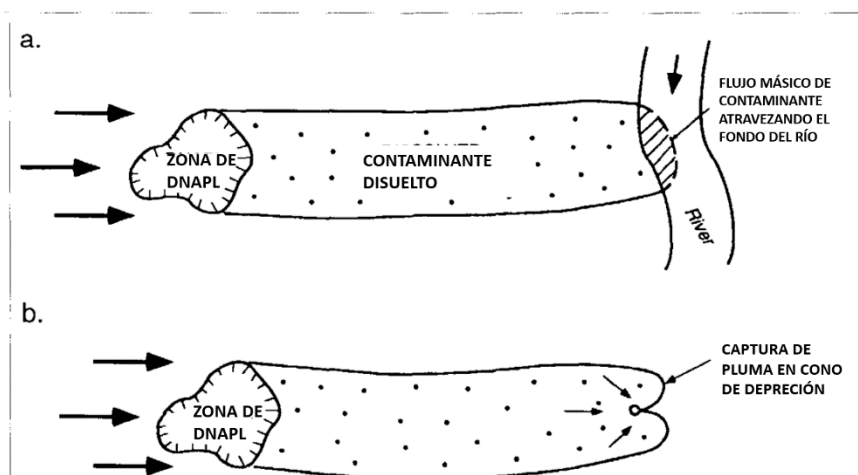


Figura 2.16 Dos escenarios de contención para un penacho disuelto desde un foco de DNAPL: a) el penacho encuentra un borde hidrológico (río); y b) el frente del penacho es captado por un pozo de bombeo.

La monitorización requerida por los marcos regulatorios federales de los Estados Unidos del programa *Superfund* y de la *Ley de Conservación y Recuperación de Recursos*

(RCRA) había provocado el descubrimiento de muchos miles de penachos de solventes en acuíferos granulares y en lechos rocosos fracturados. La velocidad media del agua subterránea en la dirección horizontal en arena o grava suele estar entre 400 y 4.000 m/década. El retardo de los solventes comunes como el TCE, PCE, TCA y DCM es generalmente pequeño en tales acuíferos. Por lo tanto, los frentes del penacho generalmente avanzan a velocidades cercanas a la velocidad del agua subterránea, aunque otros componentes químicos del penacho pueden moverse más lentamente. Los penachos en roca fracturada, en particular en roca relativamente no porosa como el granito, o en roca con grandes fracturas como la caliza kárstica, pueden avanzar mucho más rápidamente que en los acuíferos granulares. En grandes acuíferos regionales, particularmente en el suroeste de los Estados Unidos, las distancias entre las áreas de recarga y descarga son de decenas a cientos de kilómetros. En última instancia, los penachos de solventes en estos acuíferos pueden volverse inmensos si no se les contiene mediante pozos de extracción u otros sistemas de control.

2.6 Implicaciones para la Caracterización y el Seguimiento de Emplazamientos

Una investigación del emplazamiento debe proporcionar los datos necesarios para determinar si el emplazamiento es un emplazamiento con DNAPL y, además, proporcionar los datos necesarios para tomar decisiones técnicamente sólidas sobre la remediación. La caracterización y la monitorización o seguimiento del emplazamiento en casi todos los emplazamientos con DNAPL se habían realizado utilizando **métodos convencionales** previamente desarrollados y ampliamente aplicados a emplazamientos sin NAPL. La necesidad de proceder rápidamente con muchas investigaciones de emplazamientos en la década de los 80, impulsada por las regulaciones del *Superfund* y *RCRA*, contribuyó a esta preferencia por los métodos convencionales: la innovación requiere tiempo y flexibilidad. Sin embargo, posteriormente se supo que la tarea de delinear la contaminación en los emplazamientos con DNAPL presentaba dificultades sin precedentes para las comunidades científica, de ingeniería y la reguladora, y que estas dificultades a menudo pueden exacerbarse cuando se utilizan métodos convencionales. El sondeo en o a través de las zonas con DNAPL presenta riesgos de **removilización** del DNAPL e **incertidumbre** en la validez de los resultados de la toma de muestras.

La determinación de la "naturaleza y extensión" de la contaminación es una exigencia inherente en muchos reglamentos o directrices para las investigaciones de los emplazamientos. Sin embargo, estrictamente hablando, esto se logra muy raramente en los emplazamientos con solventes DNAPL debido a que las distribuciones del DNAPL son muy complejas. La rareza de las detecciones directas del DNAPL residual o en fase libre en la zona del agua subterránea en los muchos emplazamientos con solventes

DNAPL intensamente investigados constituye un testimonio de esta complejidad en el subsuelo.

Las muestras de suelo con tubo *Shelby* o con tubo partido tomadas a profundidades preseleccionadas, junto con muestras de piezómetros permanentes instalados en grupos de dos a cuatro a diferentes profundidades, son componentes comunes de las investigaciones en emplazamientos. Para emplazamientos que no hay NAPL presente, estas técnicas suelen ser efectivas. Sin embargo, para los emplazamientos con DNAPL, incluso después de que se hayan invertido grandes recursos económicos en la investigación del emplazamiento, rara vez brindan el nivel de detalle necesario para proporcionar una imagen confiable de la naturaleza y el alcance del DNAPL de solventes debajo del nivel freático. A principio de los 90, se habían desarrollado nuevas estrategias y tecnologías de investigación para los emplazamientos con DNAPL, y su desempeño se han estado evaluando desde entonces.

2.7 Implicaciones para la Remediación de Emplazamientos

En la década de los 80, se tomaron decisiones en miles de emplazamientos con DNAPL en Norteamérica para restaurar los acuíferos utilizando pozos de extracción de agua subterránea, tratamiento en superficie de las aguas extraídas y luego la disposición superficial del agua tratada. Este es el método de **bombeo y tratamiento**. En muchos emplazamientos, los penachos aún se contienen hidráulicamente con este método, pero el DNAPL subterráneo actuando como foco persiste sin una reducción aparente en las concentraciones a largo plazo en la zona foco. Hoy está bien establecido que los sistemas de bombeo y tratamiento para la restauración de zonas con DNAPL son popularmente **infructuosos**.

En algunas situaciones hidrogeológicas, el bombeo y tratamiento puede restaurar la porción del penacho del acuífero a los estándares de agua potable. Sin embargo, para que la restauración sea permanente, la zona foco debe ser aislada para evitar una mayor contribución de la contaminación disuelta al penacho. Esto se puede hacer colocando pozos de extracción de agua subterránea dentro o cerca de la zona del foco para la contención hidráulica del foco. Para evitar que vuelva a crecer el penacho, estos pozos deben operar mientras exista la zona foco de DNAPL, lo que puede durar muchas décadas en casi todos los emplazamientos con DNAPL.

Una alternativa al bombeo y tratamiento para la contención de la zona foco es la construcción de un cerramiento impermeable alrededor de toda la zona foco para evitar que el agua subterránea fluya a través de la zona foco. Varias tecnologías se encuentran ya disponibles para tales cerramientos en medios no consolidados, algunos de los cuales pueden instalarse a profundidades de 50 a 100 m. Los cerramientos alrededor de las zonas foco de DNAPL en la mayoría de los tipos de lecho rocoso fracturado son mucho

más difíciles y costosos de construir porque se deben usar pozos muy poco espaciados para inyectar selladores de fracturas en el lecho rocoso.

Gran parte del esfuerzo en el campo de la remediación de las aguas subterráneas se ha enfocado en limpiar el suelo superficial y las partes más profundas de la zona vadosa. Esto se hace comúnmente para evitar que los contaminantes se filtren a la zona del agua subterránea. Sin embargo, en los emplazamientos con DNAPL, el flujo de masa contaminante hacia la zona del agua subterránea desde la zona vadosa suele ser pequeño en relación con el flujo de masa que contribuye al penacho desde el DNAPL situado debajo del nivel freático. Por lo tanto, los emplazamientos con DNAPL se diferencian de los emplazamientos sin NAPL en que los esfuerzos de remediación en la zona vadosa generalmente contribuyen con poca o ninguna reducción del riesgo resultante de la contaminación del agua subterránea. En algunos emplazamientos con DNAPL, sin embargo, se necesita la eliminación o remediación del suelo superficial para reducir el riesgo en la superficie para los usuarios del suelo (por ejemplo, los propietarios de viviendas), o para eliminar los peligros potenciales que serían causados por la erosión del suelo o la emisión de vapores.

El reconocimiento de que bombear y tratar generalmente no es efectivo para remediar DNAPL ha impulsado intensos esfuerzos de investigación y desarrollo destinados a identificar y desarrollar nuevas tecnologías. Algunas de estas tecnologías están orientadas a la remediación de la zona foco y otras a la contención del penacho. El Capítulo 14 describe algunas de estas tecnologías que emergieron a principio y mediado de la década de 1990.

2.8 Conclusiones

La capacidad de los medios geológicos para retener el DNAPL en la zona vadosa, particularmente los DNAPL de solventes organoclorados es generalmente pequeña. Por lo tanto, incluso pequeños vertidos de DNAPL comúnmente dan como resultado el movimiento del DNAPL a través de la zona vadosa y hacia la zona del agua subterránea. Pequeñas descargas repetitivas en el mismo lugar (como debajo de un tanque o tubería de distribución con infiltraciones) pueden causar una penetración tan profunda o más profunda que una sola descarga repentina del mismo volumen total del vertido. En algunos casos, un nivel freático de 50 o 100 m no es demasiado profundo para evitar la entrada del DNAPL en la zona del agua subterránea si se han producido infiltraciones o vertidos de solvente durante muchos años. El movimiento lateral del DNAPL desde la ubicación de entrada también puede ser grande. También notamos que las capas de baja permeabilidad, ya sea por encima o por debajo del nivel freático, comúnmente contienen fracturas, agujeros de raíces u otras pequeñas aberturas que permiten que el DNAPL se mueva a través de los acuitardos hacia los acuíferos subyacentes. La capacidad de retención del DNAPL de la mayoría de las rocas fracturadas es

particularmente pequeña. Esto puede resultar en una penetración muy profunda del DNAPL, en algunos casos de cientos de metros o más.

Una vez que cesa la liberación del DNAPL al subsuelo, el movimiento del DNAPL en el subsuelo también cesa poco después, tal vez dentro de semanas o meses en emplazamientos con solventes. El DNAPL inmóvil resultante está presente entonces en una zona foco como DNAPL "residual" y posiblemente también como DNAPL en acumulaciones de "producto libre" asentadas sobre capas de menor permeabilidad dentro de los acuíferos o en la parte superior de los acuitardos. El producto libre del DNAPL no volverá a ser móvil a menos que una liberación de más DNAPL provoque una mayor acumulación en las mismas zonas, o a menos que haya cambios de presión en la fase del agua circundante debido al bombeo o a la inyección de agua subterránea.

El DNAPL en el subsuelo puede actuar como un foco persistente de penachos de contaminantes tanto en la zona vadosa como en la zona del agua subterránea. En medios porosos fracturados, mucho o todo el DNAPL en las fracturas puede disolverse y difundirse dentro del material de baja permeabilidad que rodea las fracturas. Las zonas foco del DNAPL a menudo son persistentes porque la mayor parte de la masa contaminante del subsuelo generalmente todavía se encuentra en la zona foco, y la liberación de los contaminantes desde el foco es lenta, a menudo controlada por difusión. Los mecanismos de agotamiento del foco incluyen la pérdida por difusión hacia la zona vadosa y la pérdida por difusión hacia el agua subterránea en movimiento.

Los penachos de contaminación del agua subterránea desde zonas foco de solventes organoclorados normalmente se extienden grandes distancias (kilómetros o más) porque: 1) estos compuestos poseen una afinidad de sorción generalmente débil para la mayoría de los materiales del acuífero; 2) por lo general, se diluyen poco; y 3) los contaminantes se degradan lentamente o no se degradan en absoluto. Los penachos de DNAPL tienen formas complejas. Puede haber múltiples penachos en donde el contaminante se desplaza a poca profundidad en una dirección y una contaminación más profunda lo hace en otra dirección, o donde la zona foco tiene varios puntos de entrada por donde penetró el DNAPL. El tamaño del penacho a menudo aumenta lateralmente debido a la propagación de la contaminación en la fase de vapor. La atenuación natural no suele ser suficiente para permitir que los frentes de los penachos de solventes organoclorados se estabilicen en posiciones estacionarias. Muchos de estos penachos están destinados a llegar a pozos de abastecimiento de agua. Si no hay pozos existentes en la trayectoria de un penacho, bordes hidrológicos como los ríos o los lagos, donde la dilución y volatilización ocurrirán, a menudo tienden a minimizar la severidad del impacto ambiental.

El tamaño general y la anatomía interna de una zona foco de DNAPL y de los penachos causados por dicha zona foco dependerán de muchos factores. Estos factores incluyen el tipo de DNAPL, el volumen del vertido, la profundidad del nivel freático y

el contexto geológico y topográfico en general. Lo que normalmente distingue el grado de complejidad de una zona foco de DNAPL de otros focos contaminantes es la considerable influencia de la pequeña escala de variabilidades, la estructura geológica, y/o el tipo de estratificación. La escala a la cual la variabilidad geológica afecta el flujo y la distribución del DNAPL es mucho menor de lo que puede ser estudiado con las técnicas de campo generalmente usadas. Por lo tanto, existe una necesidad crítica de desarrollar modelos conceptuales fiables que puedan guiar las decisiones sobre la naturaleza del problema, así como la idoneidad y practicidad de varias opciones para la acción correctiva.

La liberación de un volumen dado de DNAPL producirá resultados muy diferentes en una situación hidrogeológica o en otra porque las propiedades en la capacidad de retención del subsuelo variarán mucho de un emplazamiento a otro y dentro de cada emplazamiento. La determinación de los niveles de limpieza factibles, los plazos y los costos finales dependen de las estimaciones de la masa contaminante total y de la distribución de esa masa en el subsuelo. Es particularmente importante entender cuánto solvente organoclorado se encuentra presente en las zonas de liberación lenta, las zonas de liberación rápida y/o si está presente como acumulaciones de producto libre. Por lo general, estas estimaciones deben basarse en modelos conceptuales: las respuestas directas a tales preguntas generalmente no son alcanzables debido al excesivo costo requerido para las investigaciones de campo. El análisis y la interpretación de los datos del emplazamiento requieren de un marco perceptivo de hipótesis representado por los modelos conceptuales. Es responsabilidad de los científicos e ingenieros trabajando en el rubro de las aguas subterráneas de refinar estos modelos conceptuales mediante la construcción de modelos conceptuales específicos en emplazamientos reales. Cuanto más probados estén nuestros modelos conceptuales a través de la adquisición y el análisis de datos, más efectivas y menos riesgosas serán nuestras decisiones con respecto a las medidas correctivas.

Este capítulo ha proporcionado una visión general de una amplia gama de condiciones geológicas y modelos conceptuales que puede servir como base para organizar los capítulos siguientes de este libro, y para ayudar al lector a integrar los detalles presentados en cada uno de los capítulos siguientes en un paradigma general del comportamiento de los DNAPL en el subsuelo. Los métodos disponibles para la investigación de los emplazamientos con DNAPL, así como los modelos matemáticos disponibles para representar el comportamiento del DNAPL en el subsuelo, continúan mejorando rápidamente. Esperamos que la nueva información permita un mayor refinamiento al paradigma del DNAPL.

Agradecimientos

Los conceptos e interpretaciones descritos en este capítulo se desarrollaron entre mediados de la década de 1980 y mediados de la década de 1990 como resultado de muchas discusiones con nuestros numerosos colegas en la industria, la academia, la consultoría y las agencias reguladoras; ofrecemos a estos colegas nuestro más sincero agradecimiento. También reconocemos la investigación pionera sobre solventes organoclorados realizada por el Dr. Friedrich Schwiller, y le agradecemos los consejos y el aliento que brindó al grupo de investigación de solventes en el Centro Waterloo para la Investigación de las Aguas Subterráneas.

Los fondos de apoyo para esta investigación fueron previstos en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 incluyeron: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

3 Mecánica y Matemática del Movimiento de Líquidos Densos en Fase no Acuosa (DNAPL) en Medios Porosos

Resumen

Se presentan los principios fundamentales que rigen el flujo de múltiples fases en medios porosos. Los temas abordados incluyen la tensión interfacial, la presión capilar, el contenido de fluidos, la presión de entrada, la humectabilidad, la formación de acumulaciones y de residuales, y la permeabilidad relativa. También se describen las ecuaciones que rigen la distribución estática y el movimiento de líquidos en fase no acuosa (NAPL) en el subsuelo. Se proporcionan aplicaciones simples que incluyen cada uno de estos temas, tales como la altura de la fase líquida densa en fase no acuosa (DNAPL) en un piezómetro, la distribución del DNAPL en flujos horizontales no estacionarios, la solución de Buckley-Leverett y el desplazamiento del DNAPL al inyectar agua.

3.1 Introducción

Los solventes organoclorados que ingresan al subsuelo por un vertido, infiltraciones u otra forma de liberación a menudo lo hacen como constituyentes de un **líquido en fase no acuosa (NAPL)**. Cuando una fracción significativa del NAPL está compuesta por uno o más solventes organoclorados, la gravedad específica será mayor que la unidad. El término **líquido denso en fase no acuosa (DNAPL)** se utiliza entonces para describir al fluido. Los DNAPL a menudo se describen como "**inmiscibles**" con el gas del suelo y con el agua subterránea porque pueden conservar su identidad como una fase separada, distinguible de los fluidos contiguos por distintas interfaces. En realidad, ningún fluido puede ser totalmente inmiscible en otro, y los componentes de un DNAPL pueden dividirse en las fases gaseosa y acuosa y, a veces, formarán una gran cantidad de vapores y de penachos disueltos. De hecho, una de las principales motivaciones para el estudio de los DNAPL en acuíferos es el hecho de que pueden operar como focos duraderos de contaminación de la fase acuosa y del gas del suelo. Un conocimiento práctico de la forma en que los DNAPL se desplazan y se distribuyen en equilibrio en los materiales que forman el medio geológico es un ingrediente esencial de las decisiones informadas sobre la caracterización, el diagnóstico y la remediación de los emplazamientos con DNAPL. Este capítulo presenta los principios físicos relacionados con dicho conocimiento. La conexión entre los conceptos teóricos y las consideraciones prácticas se demuestra y se enfatiza mediante la aplicación de los principios a varios tipos específicos de situaciones que surgen en los

emplazamientos con DNAPL. Por supuesto, debemos hacer esto de una manera bastante genérica, y es probable que el profesional encuentre aplicaciones afectadas por la heterogeneidad, la falta de datos y otros factores de complicación. Sin embargo, los principios físicos incluidos en nuestros ejemplos forman guías confiables para la transferencia adecuada de la experiencia de un emplazamiento a otro.

3.2 Presión Capilar y Contenidos de los Fluidos

3.2.1 General

La invasión del agua subterránea por un DNAPL es un proceso en el que el agua previamente existente en los poros es desplazada por el DNAPL. Considere, por ejemplo, la **acumulación** (*pool*) de un DNAPL que se ha estancado en el lecho de roca en la Figura 3.1. La superficie superior de la acumulación es una interfaz macroscópica que corresponde a la interfaz que separa el agua y el DNAPL en cualquier recipiente ordinario, digamos un vaso de precipitados en el laboratorio. Sin embargo, a diferencia de la situación en un vaso de precipitados, el agua y el DNAPL coexisten en los espacios porosos ubicados debajo de la superficie macroscópica de la acumulación del DNAPL. De hecho, el agua es continua en todo el espesor del acuífero, incluso a través de la acumulación del DNAPL.

Las interfaces a escala de poro separan el agua y el DNAPL en puntos por debajo de la interfaz macroscópica. A diferencia de la interfaz macroscópica, cuya orientación está controlada por la gravedad, las interfaces a escala de poro se ven afectadas principalmente por las **fuerzas interfaciales** que existen entre los dos fluidos y entre los fluidos y el sólido. Las interfaces a escala de poro pueden estar orientadas aleatoriamente con respecto al campo gravitacional. Además, las cantidades relativas de agua y de DNAPL en un volumen representativo del medio poroso no son constantes por debajo de la interfaz macroscópica. Las cantidades relativas de agua y de DNAPL dependerán de la diferencia de presión entre los dos fluidos.

Con base en la discusión anterior, vemos que la noción intuitivamente atractiva de cuerpos separados de agua y de DNAPL que interactúan solo en sus límites macroscópicos, como en un vaso de precipitados o en una tubería, es inapropiada. En el resto de este apartado, exploramos estos asuntos con más detalle.

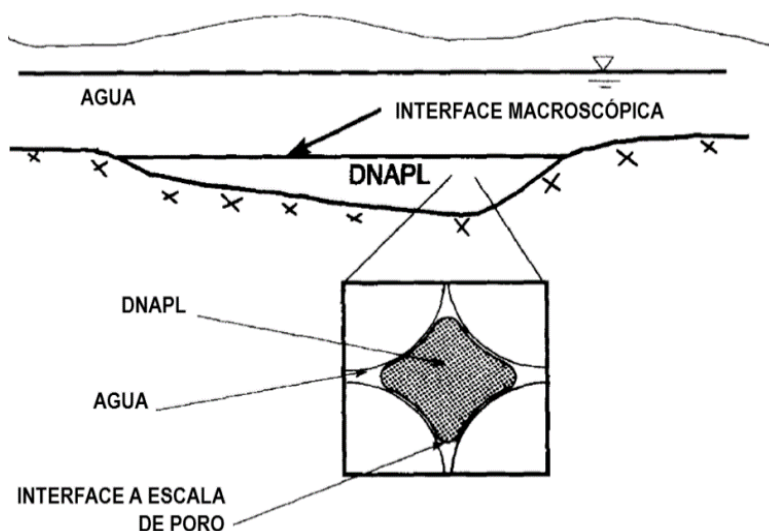


Figura 3.1 Interfaces macroscópica y a escala de poro entre DNAPL y agua en un medio poroso.

Si bien gran parte de la discusión anterior se ha enmarcado en el contexto específico de una acumulación estática de DNAPL, los principios se aplican tanto en situaciones estáticas como dinámicas.

3.2.2 Tensión Interfacial, Humectabilidad y Capilaridad

La interfaz entre dos fluidos inmiscibles contiguos experimenta una tensión similar a la de una membrana estirada. Esta tensión se llama **tensión interfacial** y surge debido a fuerzas cohesivas en desequilibrio sobre las moléculas en la interfaz (Adam, 1968). La tensión hace que la interfaz entre los dos fluidos se contraiga y forme un área lo más pequeña posible. La tensión interfacial generalmente se expresa como una fuerza por unidad de longitud, pero también se puede pensar como una energía por unidad de área. La tendencia a contraerse minimiza el exceso de energía libre de la interfaz.

Un equilibrio de fuerzas en una interfaz curva entre dos fluidos (Corey, 1986) lleva a la conclusión de que las presiones en los fluidos a ambos lados de la interfaz no son iguales; la diferencia está dada por

$$\Delta P = \sigma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] , \quad (3.1)$$

donde ΔP es la diferencia de presión a través de la interfaz, σ es la tensión interfacial y r_1 y r_2 son los principales radios de curvatura de la interfaz. El fluido en el lado cóncavo de la interfaz está a la presión más alta. Si la interfaz forma una subsección de una esfera, entonces $r_1 = r_2 = r$, y se obtiene el más familiar

$$\Delta P = 2\sigma/r \quad (3.2)$$

Se considera que la tensión interfacial es la propiedad que permite que dos fluidos existan en contacto a diferentes presiones. Los valores de la tensión

interfacial varían de aproximadamente 20 a 50 dinas/cm para la mayoría de los pares de fluidos agua-DNAPL (Mercer y Cohen, 1990). Sin embargo, los DNAPL que se encuentran en los emplazamientos son a menudo mezclas de líquidos orgánicos y han estado sometidos a procesos de envejecimiento que pueden haber alterado las propiedades interfaciales. Por lo tanto, siempre que sea posible, debe medirse la tensión interfacial de los sistemas de agua y DNAPL de campo.

Cuando dos fluidos están en contacto con un sólido, uno suele tener una mayor afinidad por el sólido que el otro. Se dice que el fluido con mayor afinidad por el sólido es el **fluido humectante**, siendo el otro el **fluido no humectante**. El fluido humectante se esparce preferentemente sobre el sólido. La afinidad relativa de los dos fluidos por el sólido (humectabilidad) se manifiesta en un **ángulo de contacto**, que es el ángulo que forma la interfaz fluido-fluido con el sólido. La humectabilidad depende de las propiedades químicas de los dos fluidos y de la composición de la superficie sólida. Anderson (1986) ha revisado las formas en que se puede medir la humectabilidad.

El concepto de ángulo de contacto permite relacionar la diferencia de presión a través de una interfaz no solo con la tensión interfacial y la geometría de la interfaz como en la Ecuación (3.1), sino también con la geometría de la abertura a través de la cual se coloca la interfaz. Por ejemplo, la diferencia de presión a través de una interfaz en un tubo capilar con una sección transversal circular de radio a es

$$\Delta P = 2\sigma \frac{\cos \alpha}{a} \quad , \quad (3.3)$$

donde α es el ángulo de contacto. Este resultado se deriva de la Ecuación (3.2) al reconocer que el radio de la interfaz es $a/\cos \alpha$.

A menudo se observa que los solventes orgánicos son fluidos no humectantes cuando están presentes en los acuíferos. Por esta razón, los DNAPL ocupan preferentemente las aberturas más grandes, mientras que el agua tiende a recubrir los sólidos y ocupa las porciones más pequeñas y estrechas del espacio poroso. Esta disposición de fluidos a escala de poro se ilustra en la Figura 3.1, donde el DNAPL se encuentra en el lado cóncavo de las interfaces a escala de poro y es el fluido a la presión más alta. La diferencia entre la presión del fluido no humectante (DNAPL) y la presión del fluido humectante (agua) se denomina **presión capilar** P_c

$$P_c = \Delta P = P_{nw} - P_w \quad , \quad (3.4)$$

donde P_{nw} es la presión del fluido no humectante (*non-wetting*, en inglés) y P_w es la presión del fluido humectante (*wetting*, en inglés). A lo largo de este capítulo asumiremos que el agua es humectante con respecto a un DNAPL.

La geometría de un espacio poroso intersticial es obviamente muy compleja. No obstante, es posible concebir una red de espacios intersticiales conectados por

gargantas de poro de menor dimensión característica. En la medida en que la Ecuación (3.3) se aplique en una geometría tan compleja, predice el **valor umbral** de la presión capilar que debe excederse para que el DNAPL pase a través de una garganta de poro de radio a . Por tanto, al DNAPL se le niega el acceso a un poro intersticial hasta que la presión capilar excede el valor umbral asociado con la **garganta más grande** que ya está en contacto con el DNAPL. Una vez que se ha logrado la entrada, el DNAPL se mueve hacia el poro. Las interfaces agua-DNAPL luego se posicionan a través de regiones del espacio poroso que soportan radios de curvatura consistentes con la presión capilar predominante. A medida que aumenta la presión capilar, el DNAPL invade sucesivamente gargantas de poro más pequeñas.

3.2.3 Dependencia del Contenido de los Fluidos de la Presión Capilar

La conceptualización anterior de la invasión de DNAPL en un medio poroso previamente lleno de agua sugiere que debería existir una relación entre la presión capilar y las cantidades relativas de DNAPL y de agua en un medio poroso. De hecho, este es el caso, pero la compleja geometría del espacio poroso impide el cálculo directo de la relación: debe medirse para un medio dado. La relación medida se conoce como **función de presión capilar-saturación** o, a veces, simplemente como **curva de presión capilar**. Esta función macroscópica se define solo para elementos de volumen de un medio poroso que son muy grandes en relación con el volumen de los granos individuales.

Es conveniente expresar el contenido de líquido en términos de la fracción de volumen vacío intersticial total ocupado por cada líquido. Sea V_v el volumen vacío en un elemento representativo del medio poroso masivo. Entonces

$$S_w = V_w/V_v \quad , \quad (3.5)$$

$$S_{nw} = V_{nw}/V_v \quad , \quad (3.6)$$

$$S_w + S_{nw} = 1 \quad , \quad (3.7)$$

donde V_w y V_{nw} son los volúmenes de los fluidos humectante y no humectante, respectivamente, y S_w y S_{nw} son los volúmenes relativos de los fluidos humectante y no humectante expresados como una fracción del volumen de poros. Los volúmenes relativos se denominan saturaciones (por ejemplo, la "**saturación del fluido humectante**").

La función de presión capilar-saturación $P_c(S_w)$ a menudo se mide en una celda similar a la que se muestra en la Figura 3.2. Esta celda fue utilizada por Kueper

(1989) para medir la curva de presión capilar para tetracloroetileno (PCE) y agua en varias arenas. Esta prueba se inicia con todo el espacio de los poros lleno de agua; la presión del DNAPL se incrementa luego de forma incremental. Cada paso de aumento en la presión del DNAPL provoca una mayor invasión del espacio poroso por el DNAPL. El volumen de DNAPL inyectado y/o el volumen de agua desplazada se miden y se utiliza para calcular el contenido de fluido una vez que se ha establecido el equilibrio en cada nivel de presión. La placa porosa sobre la que descansa el medio poroso permite que el agua desplazada salga de la celda, pero evita que el DNAPL lo haga. Por lo general, está construida con cerámica porosa. La presión del agua está indicada por el nivel de agua en la bureta de salida, y la presión del DNAPL se calcula a partir de los niveles de fluido en el depósito del DNAPL. Por tanto, se conoce la presión capilar correspondiente a cada contenido de fluido en equilibrio. También existen dispositivos más sofisticados que emplean transductores de presión y utilizan incrementos prescritos de volumen inyectado en lugar de incrementos de presión.

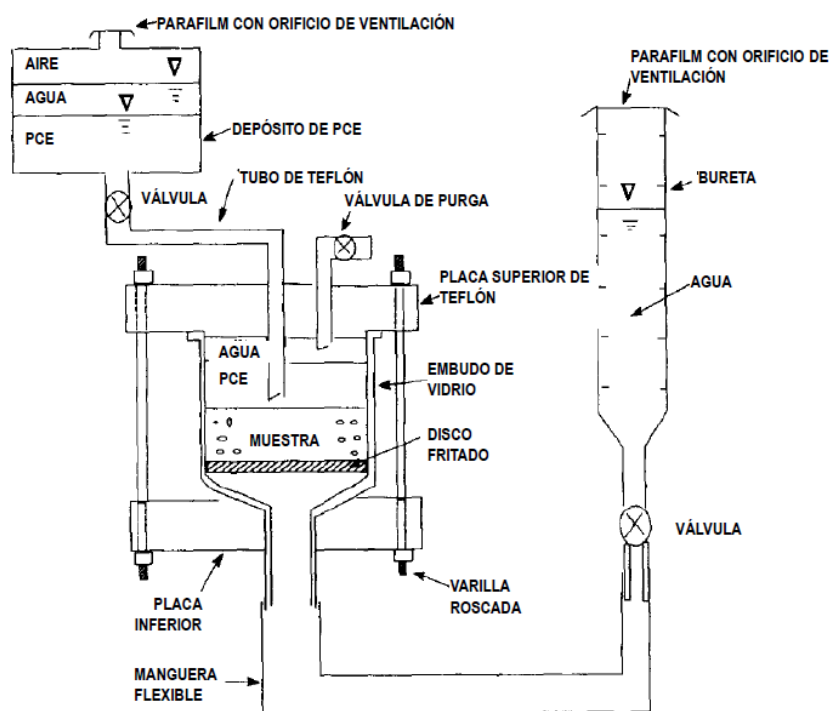


Figura 3.2 Esquema de una celda de presión capilar - saturación (reproducido con permiso de Kueper, 1989.)

Los datos obtenidos por el método descrito anteriormente se muestran en la Figura 3.3. Estos datos fueron utilizados en un estudio de modelización numérica por Kueper y Frind (1991b). Se encontró que la presión capilar a una saturación de agua dada era mayor en las arenas con menor conductividad hidráulica. Esto

concuerda con la Ecuación (3.3) en el sentido que las arenas con menor conductividad hidráulica están compuestas por poros y gargantas de poros más pequeños. Además, se encontró que poco o ningún DNAPL invadió las muestras hasta que la presión capilar alcanzó un valor umbral determinado por la garganta (o gargantas) de poro más grande expuesta al DNAPL en la superficie exterior, y proporcionando acceso al interior de la muestra. Si bien se produjo cierta invasión del DNAPL a presiones capilares iguales o ligeramente por encima del umbral, no es probable que el DNAPL se vuelva continuo en toda la muestra hasta que se ejerza una presión capilar aún mayor. La presión capilar a la que el DNAPL se vuelve continuo en el sentido macroscópico y es capaz de fluir a través del material se conoce como **presión de entrada** (Corey, 1986). Para la mayoría de los materiales, la presión de entrada corresponde a una saturación de agua en el rango de 0,8 a 0,95.

Otra presión capilar característica que ha encontrado un uso generalizado es la **presión de desplazamiento** (P_d). La presión de desplazamiento se describe en la Figura 3.4, y es la presión capilar mínima requerida para iniciar la invasión de un medio poroso saturado de agua por un DNAPL. El valor de P_d se obtiene de la curva de presión capilar trazando una tangente a la curva en el punto de inflexión y extrapolando esa tangente a $S_w = 1$. A menudo, hay poca diferencia numérica entre la presión de entrada y la presión de desplazamiento.

En la medida en que se debe exceder la presión de desplazamiento para que ocurra la invasión del DNAPL, no debería sorprender que la **distribución subsuperficial** de P_d juegue un papel central en la determinación de las rutas de desplazamiento del DNAPL (Kueper y Frind, 1991a, 1991b). De hecho, es un factor clave en la **desviación** del DNAPL alrededor de lentes de grano fino y en la formación de acumulaciones de DNAPL. Estos temas se tratan con más detalle a continuación. Sin embargo, antes de hacerlo, primero debemos abordar el hecho de que la función de saturación por presión capilar no es única, incluso para un medio poroso y un par de fluidos particular.

3.2.4 Histéresis y DNAPL Residual

Las curvas de presión capilar-saturación que se muestran en la Figura 3.3 se midieron en condiciones en las que la saturación de agua disminuyó y la presión capilar aumentó como resultado de la invasión del DNAPL en medios previamente saturados de agua. Este fenómeno se conoce como **drenaje** y corresponde a situaciones de campo en las que el DNAPL avanza hacia el agua subterránea desde algún tipo de foco. Una vez que se agota el foco, el DNAPL continuará desplazándose lejos del foco y será reemplazado en esa zona por agua. La situación es ahora un aumento de la saturación de agua y una disminución de la presión capilar, lo que se conoce como **humectación**. La inyección de agua para desplazar

el DNAPL en los esfuerzos de remediación es otro ejemplo de una situación en la que la saturación de agua aumenta y la presión capilar disminuye.

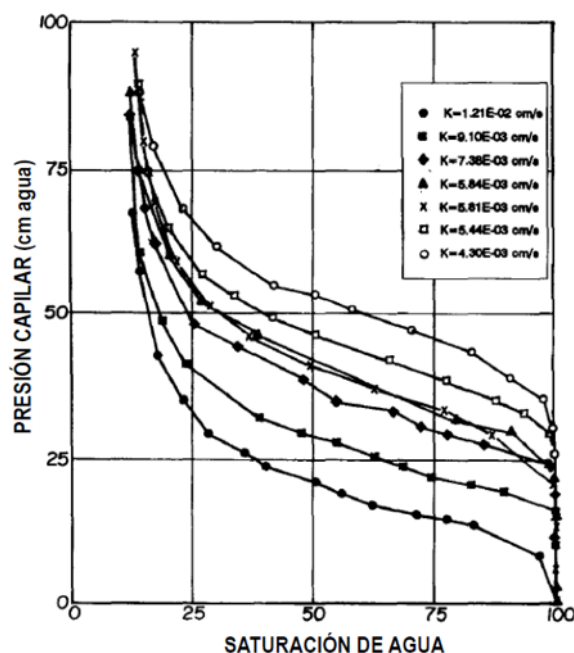
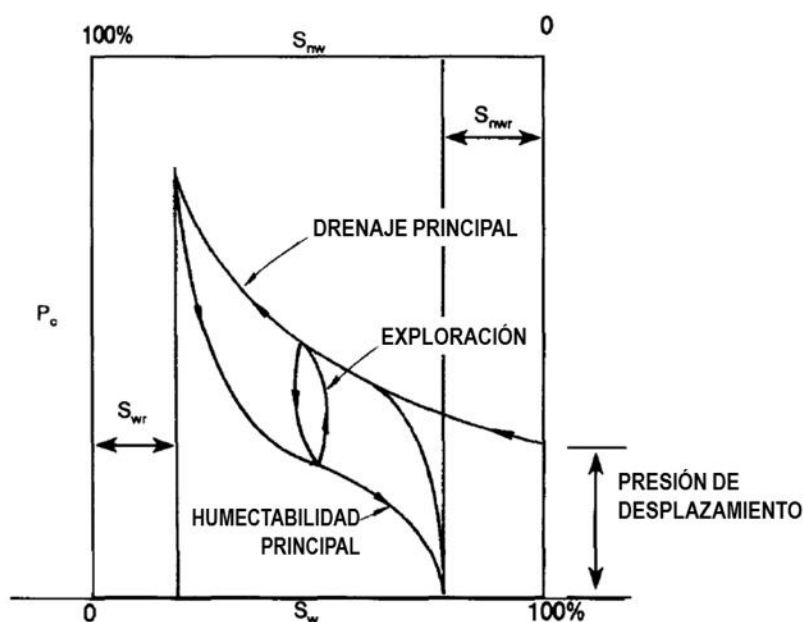


Figura 3.3 Curvas de presión capilar – saturación, medidas para un sistema de percloroetileno-agua (reproducido con permiso de Kueper y Frind, 1991b).

Desafortunadamente, la relación $P_c(S_w)$ no es la misma cuando S_w disminuye que cuando S_w aumenta. La Figura 3.4 muestra el tipo de **histéresis** que se observa comúnmente. La saturación de agua a cualquier presión capilar particular es menor durante el proceso de humectabilidad que durante el proceso de drenaje. De particular importancia es el hecho de que la **máxima saturación de agua** (S_m) alcanzable durante el proceso de humectabilidad es menor que la unidad. La cantidad $(1 - S_m)$ se conoce como la **saturación del DNAPL residual**. El DNAPL residual se compone de glóbulos y de dedos (ganglios) de DNAPL que han sido cortados y desconectados del cuerpo continuo de DNAPL por el agua invasora. Se puede decir que el DNAPL residual es **ocluido** por el agua.

Un cuerpo de DNAPL procedente de un foco continúa su descenso luego de la eliminación o el agotamiento del foco. A medida que el agua reemplaza el DNAPL, se forma DNAPL residual en la superficie del rastro que deja el cuerpo del DNAPL. En ausencia de una característica geológica obstructiva, la mayor parte del DNAPL eventualmente se convertirá en residual y cesará el desplazamiento del DNAPL. A escala de poro, la nueva invasión de agua y el consiguiente desplazamiento del DNAPL ocurren como una secuencia de **avance de los meniscos** en las protuberancias de los poros mediante saltos y la consiguiente ruptura y

estrangulamiento de los meniscos colocados a lo largo de los cuellos de los poros. El resultado es una ruptura de las conexiones del fluido no humectante y el aislamiento de los dedos del fluido humectante. El modelo de doblete de poros (por ejemplo, Morel-Seytoux, 1969; Stegemeier, 1974) es una explicación conocida del entrapamiento del líquido no humectante por la invasión de un líquido humectante. Chatzis y Dullien (1983) muestran que los modelos de doblete de poros deben incluir un tipo de geometría de poros del tipo cuello-abultamiento-cuello para explicar el entrapamiento del fluido no humectante. Según Mohanty *et al.* (1987), la cantidad de fluido no humectante aislado del cuerpo de fluido conectado depende de la geometría de los poros locales, la topología de los poros, las propiedades del fluido, el gradiente de presión impuesto externamente y de la cantidad de fluido no humectante presente antes del desplazamiento.



S_w = Saturación de la Fase Humectante
 S_{nw} = Saturación de la Fase no Humectante
 S_{wr} = Fase Humectante Residual
 S_{nwr} = Fase no Humectante Residual

Figura 3.4 Relaciones de presión capilar - saturación que muestran histéresis.

El DNAPL residual no se mueve junto con el flujo de agua subterránea. En su lugar, forma un **foco inmóvil** distribuido para la partición de la fase disuelta en el agua subterránea contigua. Las solubilidades de la mayoría de los solventes orgánicos son órdenes de magnitud mayores que las concentraciones que preocupan a la salud humana. Por lo tanto, dado que el DNAPL residual inicialmente estará presente prácticamente en todos los lugares donde alguna vez hubo DNAPL continuo, será una característica fundamental en la creación de penachos en fase disuelta en el agua subterránea. Hasta la fecha se desconocían con

exactitud los valores característicos de saturación residual del DNAPL en el campo; en los casos en que existen heterogeneidades a pequeña escala, son función de la escala de medición. En un experimento de campo realizado en un acuífero de arena, Kueper *et al.* (1993) observaron saturaciones de DNAPL residual por debajo del nivel freático que oscilaron entre 0,01 y 0,15. En arenas homogéneas, Schwillie (1988) reporta valores de laboratorio del orden de 0,02 a 0,15. En la arena gruesa de Ottawa, se observaron saturaciones de DNAPL residual en el rango de 0,15 a 0,4 (Anderson, 1988).

Una vez que el DNAPL deje de desplazarse hacia el fondo, quedará un cuerpo conectado de DNAPL de altura $Pd/\Delta\rho g$. Este es el espesor requerido para generar la presión capilar mínima para la penetración del DNAPL. Por lo tanto, se espera que todos los emplazamientos con DNAPL tengan algunas acumulaciones, incluso en medios muy homogéneos.

3.2.5 Relaciones Algebraicas de $P_c(S_w)$

En prácticamente todos los cálculos de fenómenos de dos fases en medios porosos, es conveniente utilizar expresiones algebraicas para $P_c(S_w)$ en contraposición a los propios datos experimentales. Se han propuesto muchas fórmulas algebraicas para este propósito. Entre las más populares se encuentra la ecuación de **Brooks-Corey** (1966):

$$\begin{aligned} S_e &= 1 & , & \quad P_c \geq P_d \\ P_c &= P_d S_e^{-1/\lambda} & , & \quad P_c \geq P_d \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde P_d es la presión de desplazamiento del medio y λ es un índice de distribución del tamaño de los poros. Otra expresión popular es la ecuación de van Genuchten (1980)

$$P_c = P_o (S_e^{-1/m} - 1)^{1-m} \quad , \quad P_c \geq 0 \quad , \quad (3.9)$$

donde P_o es la presión capilar característica y m es un parámetro de ajuste determinado por la distribución del tamaño de los poros. En ambas expresiones, S_e es una saturación del fluido humectante normalizada definida por

$$S_e = \frac{S_w - S_r}{S_m - S_r} \quad . \quad (3.10)$$

Recordamos que S_m es la unidad cuando el DNAPL está invadiendo un medio poroso saturado de agua; es menor que la unidad cuando el agua desplaza al DNAPL debido al entrampamiento del DNAPL.

Los parámetros P_d , λ y S_r para la ecuación de Brooks-Corey se evalúan ajustando la ecuación a los datos experimentales. Los valores de m (tenga en cuenta que $0 < m < 1$), P_o y S_r en la ecuación de van Genuchten se determinan de manera similar. La saturación del fluido humectante S_r a menudo se denomina saturación

residual. Es aproximadamente la saturación del fluido humectante a la cual la curva $P_c(S_w)$ parece acercarse a un valor asintótico vertical (ver Figura 3.4). No debe confundirse con la saturación residual del DNAPL. Los valores de los parámetros (particularmente P_d y P_0) serán diferentes cuando se determinen a partir de los datos de humectabilidad y secado. Otras relaciones algebraicas de $P_c(S_w)$ como la obtenida por Luckner *et al.* (1989) explican las "curvas de exploración" entre el drenaje principal y las ramas principales de humectabilidad.

3.2.6 Resumen

El reemplazo del agua subterránea en los poros de un acuífero por la invasión de un DNAPL nunca se completa. Por tanto, el agua y el DNAPL coexistirán en el espacio poroso intersticial en cualquier lugar donde esté presente el DNAPL[†]. La tensión interfacial, una propiedad de las fases de dos fluidos adyacentes, permite que las fases estén bajo diferentes presiones. La diferencia de presión a través de las interfaces a escala de poro se equilibra mediante las fuerzas interfaciales que actúan tangentes a las interfaces curvas. Debido a que el agua suele ser el fluido humectante en los sistemas saturados, ocupa preferentemente las regiones más pequeñas y estrechas de los espacios porosos. Un solvente en forma de DNAPL, que es el fluido no humectante, reside y se mueve a través de las regiones más grandes de la red de poros y es el fluido a la presión más alta. La dependencia de la diferencia de presión a través de la interfaz curva produce la relación macroscópica entre la presión capilar y el contenido de fluido que es la función de presión capilar-saturación. Esta función permite relacionar cuantitativamente el volumen relativo de agua y DNAPL en un elemento de volumen representativo del medio poroso con la diferencia de presión entre el DNAPL y el agua en ese elemento. Se ha demostrado que la función de presión capilar-saturación se aplica tanto a problemas estáticos como dinámicos en muchas situaciones de interés práctico.

3.3 Distribución del DNAPL en una Acumulación sobre un Acuitardo

3.3.1 Generalidades

En el Apartado 3.2.4 hemos comprobado que existen relaciones entre la presión capilar y las saturaciones de los fluidos. Así, conociendo la curva de presión capilar y el valor de la presión capilar, se pueden determinar los valores de saturación de agua y DNAPL. Hasta ahora no se ha explicado cómo se puede

[†] El contexto aquí es que el DNAPL invasor nunca puede forzar físicamente la salida de toda el agua en el espacio poroso. Sin embargo, el DNAPL puede llegar a ocupar el 100% del espacio poroso cuando el porcentaje del espacio poroso ocupado por el DNAPL invasor es lo suficientemente alto como para que toda el agua restante pueda disolverse en el DNAPL.

conocer la presión capilar en primer lugar. En el caso más general, la presión capilar debe determinarse mediante la solución de las ecuaciones diferenciales del flujo tanto del agua como del DNAPL (véase más adelante).

La distribución de la presión capilar y, por tanto, la distribución del contenido de fluido se calcula más fácilmente para un caso en el que ninguno de los fluidos está en movimiento. El desplazamiento vertical del DNAPL desde un gran foco puede ser detenido por un acuitardo. Al encontrarse con un estrato que no puede penetrar, el DNAPL se acumulará y se extenderá lateralmente para formar una acumulación. La acumulación de DNAPL irá acompañada de un aumento de la presión capilar. Finalmente, el espesor de la acumulación puede dejar de aumentar y el sistema se vuelve estático. Alternativamente, el DNAPL puede acumularse hasta el punto en que se produce la penetración del acuitardo.

Las distribuciones de la presión capilar y de las saturaciones de fluidos en una acumulación estática y las condiciones para la **penetración incipiente** del acuitardo pueden determinarse de la siguiente manera.

3.3.2 Distribución de la Presión Capilar

En la Figura 3.5 se muestra una acumulación de DNAPL con un espesor T , que se asienta sobre un acuitardo. Esta acumulación podría formarse por un engrosamiento gradual debido al desplazamiento lateral del DNAPL desde un foco remoto. Durante la formación de la acumulación, el DNAPL avanza hacia un medio poroso previamente saturado de agua y la relación relevante entre la presión capilar y la saturación es la curva de drenaje mostrada en la Figura 3.4. Una vez agotado el foco, se produce un cierto drenaje de DNAPL desde el interior de la acumulación a medida que ésta continúa expandiéndose lateralmente. El resultado es una recesión (descenso) de la superficie superior de la acumulación, acompañada de una nueva invasión de agua y la formación de un halo de DNAPL residual. Como la recesión es un proceso de humectabilidad, la presión capilar en la superficie superior del DNAPL conectado es aproximadamente cero.

La presión de agua aumenta con la profundidad por debajo del nivel freático de la forma habitual, es decir

$$P_w = -\rho_w g Z + C_1 \quad , \quad (3.11)$$

donde P_w es la densidad del agua, g es la constante gravitacional y Z es una coordenada vertical que se mide positivamente hacia arriba. La constante C_1 puede evaluarse a partir del conocimiento de que $P_w = 0$ en el nivel freático a un valor conocido de Z . La Ecuación (3.11) es la ecuación conocida de la hidrostática y se aplica en el acuífero igual que en una masa de agua superficial estancada. También

se aplica en la parte del acuífero en la que está presente el DNAPL. Para la variación en la presión del DNAPL dentro de la acumulación de DNAPL tenemos

$$P_{nw} = -\rho_{nw}gZ + C_2 \quad , \quad (3.12)$$

donde P_{nw} es la densidad del DNAPL ($P_{nw} > P_w$).

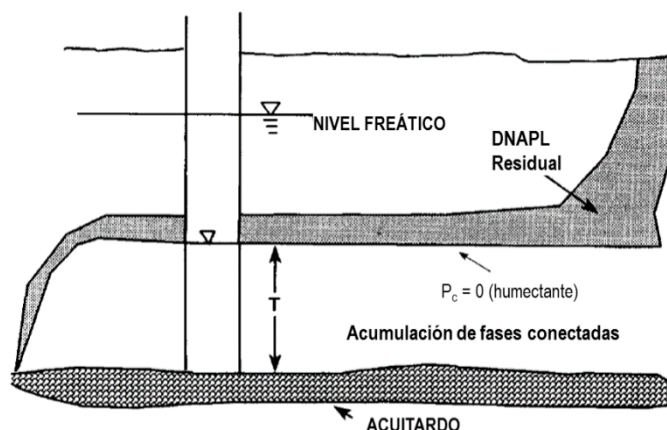


Figura 3.5 Acumulación de DNAPL sobre un acuitardo.

Las Ecuaciones (3.11) y (3.12) se sustituyen en la definición de presión capilar (Ecuación (3.4) para obtener

$$P_c = -\Delta\rho gZ + C \quad , \quad (3.13)$$

donde $\Delta\rho$ es la cantidad positiva $P_{nw} - P_w$. La constante C se evalúa observando que $P_c = 0$ en $Z = T$. Por lo tanto, la distribución de la presión capilar dentro de la acumulación de DNAPL viene dada por

$$P_c = \Delta\rho g(T - Z) \quad , \quad Z \leq T \quad . \quad (3.14)$$

Las Ecuaciones (3.11) y (3.12) se muestran gráficamente en la Figura 3.6. De esta figura se desprende que la presión capilar aumenta con la profundidad en la acumulación porque la presión del DNAPL aumenta más rápidamente con la profundidad que la presión en el agua. Esto se debe, por supuesto, al hecho de que $P_{nw} > P_w$ - Nótese que la presión capilar en la acumulación es independiente de la profundidad de la acumulación por debajo del nivel freático.

Claramente, la presión capilar máxima se produce en la base de la acumulación de DNAPL, y es directamente proporcional tanto a la diferencia de densidad como al espesor de la acumulación. El hecho de que el DNAPL no haya penetrado en el acuitardo subyacente y haya disipado la acumulación es directamente atribuible a la condición de que la presión de desplazamiento del acuitardo supera la presión capilar impuesta por la acumulación. La invasión incipiente del acuitardo viene dada por la condición

$$\Delta\rho gT = P_d \quad , \quad (3.15)$$

donde P_d se refiere al acuitardo, no al medio en el que reside la acumulación.

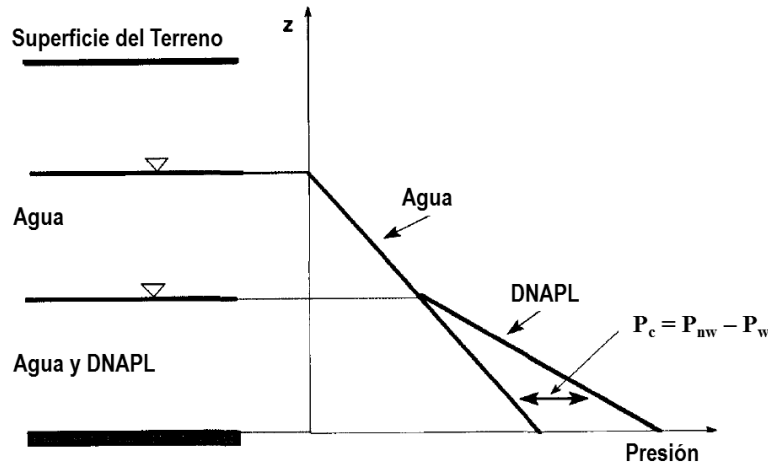


Figura 3.6 Variación de presiones de los fluidos en una acumulación de DNAPL.

Como ya hemos observado, P_d depende del tamaño de las gargantas de poro, al igual que la **conductividad hidráulica**. Por lo tanto, se podría prever una estrecha relación entre P_d y la conductividad hidráulica. Leverett (1941) asumió que P_d , así como todas las demás presiones capilares, son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de la permeabilidad intrínseca y, por tanto, de la conductividad hidráulica. Laliberte *et al.* (1968) demostraron a partir de consideraciones teóricas que P_d debería ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la conductividad hidráulica. McWhorter y Nelson (1979) reportan una correlación de P_d con la conductividad hidráulica que puede expresarse como

$$P_d = 9.6 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{aw}} \right) \left(\frac{K}{\Phi} \right)^{-0.403} \quad , \quad (3.16)$$

donde Φ es la porosidad, σ es la tensión interfacial del par de fluidos de interés, y σ_{aw} es la tensión interfacial del agua con relación al aire. Otros investigadores han encontrado correlaciones similares (por ejemplo, véase Thomas *et al.*, 1968). La conductividad hidráulica K en la Ecuación (3.16) se expresa comúnmente en unidades de cm/s. Las unidades comunes para la presión de desplazamiento son cm de agua equivalente.

Combinando las ecuaciones (3.15) y (3.16), se obtiene la sencilla fórmula

$$T = 9.6 \left(\frac{\rho_w}{\Delta\rho} \right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_{aw}} \right) \left(\frac{K}{\Phi} \right)^{-0.403} \quad , \quad (3.17)$$

a partir de la cual se puede calcular el espesor de la acumulación (cm) necesario para iniciar la entrada de DNAPL en un estrato con conductividad hidráulica K (cm/s). Por ejemplo, se requiere de un espesor de acumulación de 106 cm para la entrada de TCE en

un estrato para el que $K = 0,001$ cm/s y $\Phi = 0,3$. Hemos asumido tensiones interfaciales de 34 dinas/cm y de 65 dinas/cm para TCE/agua y aire/agua, respectivamente. El valor de $\Delta\rho$ del TCE y el agua es de $0,47$ g/cm³.

De los cálculos realizados con la Ecuación (3.17) se desprende que los **rasgos estratigráficos** con valores de K que son sólo moderadamente bajos en relación con los materiales circundantes pueden detener y/o redirigir el desplazamiento hacia abajo de los DNAPL. La Ecuación (3.17) también indica que los DNAPL con pesos específicos elevados tienen menos probabilidades de formar grandes acumulaciones que los DNAPL con pesos específicos cercanos a la unidad, a igualdad de otros factores. De hecho, según la experiencia de los autores, los solventes organoclorados, con sus altas densidades, sólo forman acumulaciones gruesas en raras ocasiones. (Por el contrario, la creosota y los alquitranes de hulla, que son DNAPL con densidades más bajas, suelen formar acumulaciones de un grosor considerable).

3.3.3 Distribución Vertical del DNAPL en una Acumulación

La variación en la presión capilar a través de la acumulación de un DNAPL, descrita por la Ecuación (3.14), se traduce fácilmente en una distribución vertical de las saturaciones de los fluidos mediante el uso de la función presión capilar - saturación. Por ejemplo, la presión capilar dada por la Ecuación (3.14) puede sustituirse por la presión capilar en la Ecuación (3.8) o la Ecuación (3.9) para llegar a expresiones explícitas para la saturación de agua en función de Z . Utilizando la Ecuación (3.9), el resultado es

$$Z = T - \frac{P_o}{\Delta\rho g} \left[\left(\frac{S_w - S_r}{S_m - S_r} \right)^{-1/m} - 1 \right]^{1-m} \quad (3.18)$$

Las distribuciones de agua y DNAPL para espesores de acumulación de 0,5 m y 0,3 m se calcularon utilizando la Ecuación (3.18) y se muestran en la Figura 3.7. Los valores de los parámetros utilizados para estos cálculos son $P_o/\Delta\rho g = 0,2$ m, $m = 0,75$, $S_m = 0,9$ y $S_r = 0,2$.

En la Figura 3.7 se observa que las acumulaciones gruesas dan lugar a mayores saturaciones de DNAPL que las acumulaciones delgadas. Las saturaciones de DNAPL son igualmente sensibles al parámetro $P_o/\Delta\rho g$. El parámetro importante en realidad es $T\Delta\rho g / P_o$. Sólo existen saturaciones significativas de DNAPL en las acumulaciones para las que esta relación es mayor que la unidad. Para cualquier espesor de la acumulación, la relación es grande cuando $\Delta\rho$ es grande y/o P_o es pequeño. Los valores pequeños de P_o se asocian a medios porosos con una gran conductividad hidráulica (véase el Apartado 3.3.2). La capacidad de un DNAPL para fluir desde una acumulación hacia un dren o un pozo dependerá críticamente de la saturación del DNAPL en la acumulación. Cuanto mayor sea la saturación del DNAPL, más fácilmente se moverá el DNAPL bajo

una fuerza motriz aplicada. Por lo tanto, las acumulaciones gruesas de DNAPL con alta gravedad específica situadas en materiales altamente permeables serán las más susceptibles a la **recuperación directa** mediante drenes o pozos.

Si las investigaciones acaban por establecer el grosor y el área de una determinada acumulación de DNAPL, será posible estimar el volumen de DNAPL en la acumulación. Esto se consigue evaluando

$$V_{nw} = \Phi \int_0^T (1 - S_w) dZ \quad (3.19)$$

con el uso de la Ecuación (3.14) y la Ecuación (3.8) o la Ecuación (3.9). Aquí, V_{nw} es el volumen de DNAPL por unidad de superficie. La integral de la Ecuación (3.19) evalúa el área etiquetada como "DNAPL" en las distribuciones de saturación mostradas en la Figura 3.7.

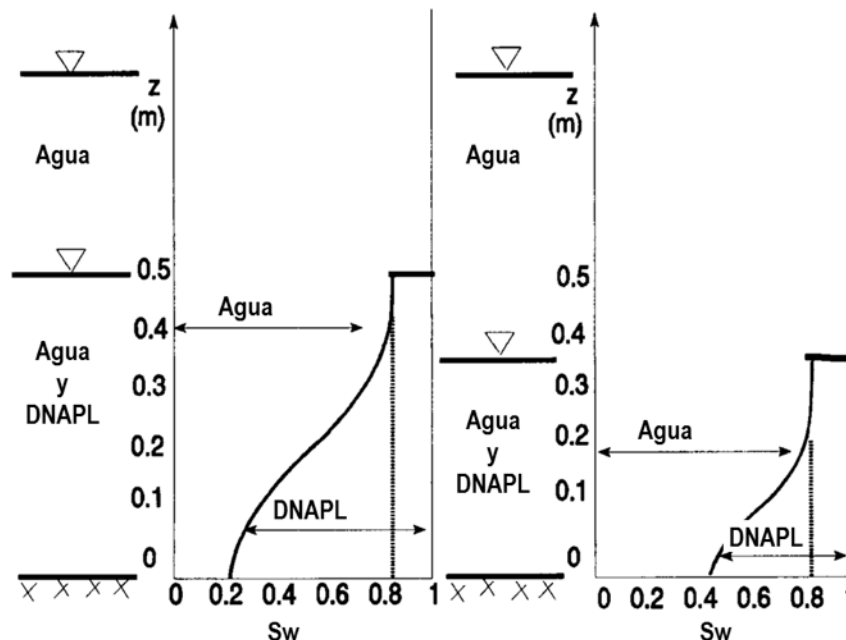


Figura 3.7 Distribuciones de agua y de DNAPL en acumulaciones con diferentes espesores.

3.3.4 DNAPL en un Piezómetro

Luego de la construcción de un piezómetro puede entrar un DNAPL en el mismo. Si se produce dicha entrada, el DNAPL buscará una altura tal que la presión del DNAPL en el piezómetro sea igual a la del acuífero adyacente en todas las elevaciones. La interfaz agua-DNAPL en el piezómetro se establecerá a una altura igual o mayor que la superficie superior de la acumulación de la fase conectada, dependiendo de la presión capilar en la parte superior de la acumulación.

El piezómetro mostrado en la Figura 3.5 penetra en una acumulación que ha experimentado una recesión tras el cese de la entrada de DNAPL. En esta circunstancia, la presión capilar en la superficie superior de la acumulación es

aproximadamente cero, como se ha explicado anteriormente. En este caso, la interfaz agua-DNAPL en el piezómetro está a la misma altura que la superficie superior de la acumulación de la fase conectada.

En el caso de una acumulación que no ha sufrido ninguna recesión, la presión capilar será igual a la presión de desplazamiento en la superficie superior de la acumulación. Ahora, la presión del DNAPL en el piezómetro a la altura $Z = T$ debe superar la presión del agua en el acuífero adyacente en P_d . Esto sólo es posible si el DNAPL en el piezómetro se eleva a una cota que está $P_d / \Delta \rho g$ por encima de la superficie de la acumulación. Por lo tanto, la diferencia de elevación (ΔE) entre la interfaz DNAPL-agua en el piezómetro y la parte superior de la acumulación en el acuífero viene dada por

$$\Delta E = P_d / \Delta \rho g \quad , \quad (3.20)$$

con la parte superior de la acumulación en el acuífero en la elevación más baja. Es como si el DNAPL formara una franja capilar negativa.

En la Ecuación (3.20) está implícita la suposición de que la función de saturación de la presión capilar es tal que la saturación del DNAPL conectado es cero a una presión capilar distinta de cero (es decir, una función de Brooks-Corey). En algunos casos, la función de van Genuchten, que considera que el DNAPL es continuo en todas las P_c , como se indica en la Ecuación (3.9), puede ser más adecuada. Algunos ejemplos son los suelos que contienen vías preferentes, como agujeros de raíces y de gusanos. En un material de van Genuchten, la interfaz DNAPL/agua en un piezómetro estará a la altura de la parte superior de la acumulación del DNAPL en el acuífero, con $\Delta E = 0$.

El DNAPL llenará un piezómetro hasta una altura dictada por la presión del DNAPL en el acuífero sólo si el DNAPL no puede escapar del piezómetro en algún punto por debajo del nivel de entrada del DNAPL. Por ejemplo, el DNAPL que entra en el piezómetro desde un lente o desde una acumulación situada en lo alto de la sección ranurada tendrá la oportunidad de volver a fluir a través de las ranuras a un nivel inferior. Además, la longitud de la columna de DNAPL en el piezómetro rara vez está relacionada con el espesor de la acumulación en el acuífero. El espesor del DNAPL en el piezómetro se corresponderá con el espesor de la acumulación del DNAPL en el acuífero solo si el piezómetro se termina en la base de la acumulación. Podemos concluir que hay que tener mucha precaución a la hora de interpretar las alturas de las columnas de DNAPL en los piezómetros.

3.4 Ley de Darcy y Permeabilidad Relativa

3.4.1 Generalidades

Al igual que en las consideraciones anteriores, nuestro objetivo es conocer la distribución de las saturaciones de DNAPL, pero ahora en circunstancias en las que uno o ambos fluidos están en **movimiento**. En el caso de los fluidos estáticos, lo único que se necesitaba era un equilibrio de fuerzas asociadas al gradiente de presión y a la gravedad en cada fluido, junto con la función $P_c(S_w)$. En el caso del movimiento de los fluidos, la presión capilar ya no está relacionada linealmente con la coordenada espacial vertical. La distribución de la presión capilar debe calcularse a partir de ecuaciones que tengan plenamente en cuenta el flujo del fluido. Al igual que en un sistema de un solo fluido, la Ley de Darcy es el punto de partida para analizar el flujo de varios fluidos. La Ley de Darcy se escribe dos veces para un problema de dos fluidos; una para cada fluido. Además, el concepto de permeabilidad debe generalizarse para tener en cuenta la presencia de dos fluidos en el espacio poroso.

3.4.2 Las Ecuaciones de Darcy

El movimiento de los elementos individuales de un fluido en los medios porosos es extremadamente complejo debido a la geometría altamente irregular de los poros en los que puede producirse el movimiento. Las complejidades asociadas a la descripción del flujo de fluidos a escala de poro se eliminan en gran medida mediante el uso de una relación a escala macro entre la velocidad de flujo y las fuerzas impulsoras del fluido. Se trata de la Ley de Darcy. Las variables como la densidad y la presión que se refieren a los elementos del fluido en la mecánica de fluidos tradicional ahora denotan valores promediados sobre un volumen representativo del medio poroso.

La Ley de Darcy es una ecuación constitutiva empírica que constituye la base de prácticamente todos los trabajos cuantitativos sobre el movimiento de fluidos en medios porosos. Una consecuencia de pasar de la escala de poro a la escala macro es la introducción del parámetro de **permeabilidad**. La permeabilidad de un medio poroso a un fluido concreto depende en gran medida del tamaño, la geometría y del contenido de fluido en los poros. Además, no se puede hablar propiamente de velocidad del fluido a escala macro, ya que la velocidad de los elementos del fluido se describe sólo en cierto sentido promedio. Se ha generalizado el uso del término "flujo volumétrico" o "densidad de flujo" ("*flux*", en inglés) para denotar el volumen de fluido que pasa por una unidad de superficie macroscópica del medio poroso por unidad de tiempo.

El movimiento del fluido en un medio poroso está gobernado por el gradiente de presión del fluido y la fuerza del cuerpo debida a la gravedad. El

movimiento es resistido por el cizallamiento viscoso que, a su vez, depende de la velocidad de movimiento, la viscosidad del fluido y el tamaño, forma y tortuosidad de cada abertura por la que pasa el fluido. Estas últimas se caracterizan por la **permeabilidad intrínseca**, k , del medio poroso cuando hay un solo fluido. La coexistencia de otro fluido en los poros reduce el área disponible para el flujo de cualquiera de los dos fluidos y aumenta la tortuosidad de la trayectoria del flujo que deben atravesar los fluidos. Estos efectos se incorporan en las **permeabilidades relativas** a cada fluido y son fuertemente funciones de las saturaciones de los fluidos.

Utilizamos la notación tensorial que se ha hecho común en la hidrología del subsuelo para escribir la Ley de Darcy para los fluidos individuales como

$$q_{v,i} = -\frac{k_{ij}k_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P_w}{\partial x_j} - \rho_w g_j \right) \quad (3.21)$$

$$q_{nwi} = -\frac{k_{ij}k_{rnw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P_{nw}}{\partial x_j} - \rho_{nw} g_j \right) , \quad (3.22)$$

donde i y j son índices que se extienden sobre las tres coordenadas cartesianas. En las Ecuaciones (3.21) y (3.22), q es el flujo volumétrico, k es la permeabilidad intrínseca, k_r es la permeabilidad relativa, P es la presión, ρ es la densidad, μ es la viscosidad dinámica, y los subíndices w y nw denotan el fluido humectante (agua) y el fluido no humectante (DNAPL), respectivamente. Por convención, el índice repetido, j , implica una suma sobre $j = 1, 2$ y 3 .

A primera vista, las Ecuaciones (3.21) y (3.22) parecen estar desacopladas. Sin embargo, no es así, porque las permeabilidades relativas k_{rw} y k_{rnw} dependen fuertemente de las saturaciones. Anteriormente se señaló que la saturación del fluido es una función de la presión capilar. Por lo tanto, las permeabilidades relativas son funciones de $P_c = P_{nw} - P_w$, y las Ecuaciones (3.21) y (3.22) están **fuertemente acopladas**. Las demostraciones explícitas de la importancia de ese acoplamiento se proporcionan en las aplicaciones de ejemplo que se discuten más adelante en este capítulo.

3.4.3 Permeabilidades Relativas

En la Figura 3.8 se muestran las funciones características de permeabilidad relativa. Por definición, estas funciones van de cero a la unidad. Se considera que la permeabilidad relativa a la fase humectante (agua) está prácticamente libre de histéresis. Por otra parte, las saturaciones a las que k_{rnw} es cero en un proceso de humectación o de drenaje no son las mismas debido al entrapamiento de fluido no humectante durante el proceso de humectación. Es habitual suponer que k_{rnw} es mayor que cero en un proceso de drenaje para todos los $S_w < 1$. En realidad, habrá

una **saturación umbral** de la fase no humectante necesaria para que se produzca una red inicial de poros y de gargantas de poro conectados en todo el volumen de la muestra de interés. Este valor umbral de saturación en el que la fase no humectante se convierte por primera vez en continua corresponde a la presión de entrada discutida en el Apartado 3.2.3. Durante la humectación, la permeabilidad relativa al DNAPL se vuelve cero en $S_w = 1 - S_m$. Además, cabe señalar que la permeabilidad relativa al agua durante la humectación no se convierte en unidad debido a la presencia de DNAPL residual.

Aunque es posible medir las funciones de permeabilidad relativa en el laboratorio (por ejemplo, Johnson, *et al.*, 1959; Jones and Roszelle, 1978; Sigmund and McCaffery, 1979; Honarpour and Mahmood, 1988), a menudo se considera conveniente calcularlas a partir de los datos de $P_c(S_w)$. Burdine (1953) y Mualem (1976) desarrollaron modelos que conectan la permeabilidad relativa con la función de presión capilar - saturación. Estos modelos pueden ser utilizados en conjunto con las Ecuaciones (3.8) y (3.9) para derivar expresiones de forma cerrada para $k_{rw}(S_w)$ y $k_{rnw}(S_w)$. Brooks y Corey (1966) utilizaron la Ecuación (3.8) en el modelo de Burdine (1953) para derivar

$$k_{rw} = S_e^{(2+3\lambda)/\lambda} \quad (3.23)$$

y

$$k_{rnw} = (1 - S_e)^2 (1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}) \quad (3.24)$$

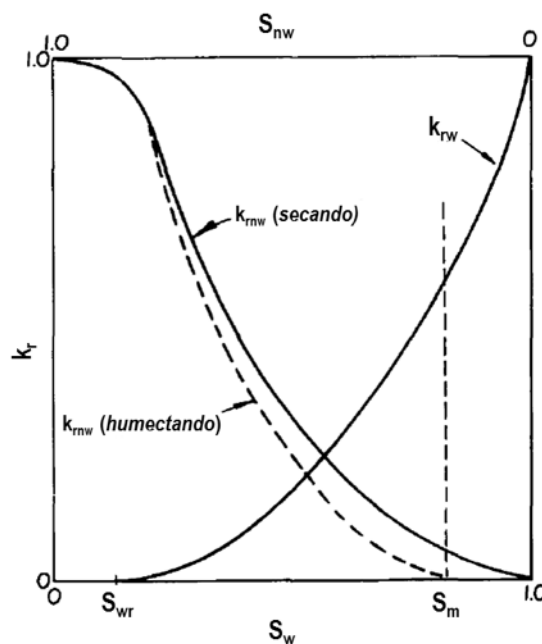


Figura 3.8 Curvas características de permeabilidad relativa.

Evalutando el modelo de Mualem (1976) con la Ecuación (3.9), van Genuchten (1980) derivó

$$k_{rw} = S_e^{1/2} [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2 \quad (3.25)$$

Para la permeabilidad relativa de la fase no humectante, Parker *et al.* (1987) utilizaron el mismo procedimiento para escribir

$$K_{rnw} = (1 - S_e)^{1/2} (1 - S_e^{1/m})^{2m} \quad (3.26)$$

Se pueden obtener otras formas utilizando la ecuación de Brooks-Corey (Ecuación (3.8)) en el modelo de Mualem, o la ecuación de van Genuchten (Ecuación (3.9)) en el modelo de Burdine.

Como se ha indicado anteriormente, los parámetros λ , m y S_r se determinan ajustando la Ecuación (3.8) o la Ecuación (3.9) a los datos de $P_c(S_w)$. De este modo, se evita la difícil tarea de medir las funciones de permeabilidad relativa. Los valores de λ suelen oscilar entre aproximadamente 0,5 para materiales con una gran variedad de tamaños de poro (por ejemplo, arcilla agregada) hasta quizás 4,0 para materiales muy uniformes. Un valor de $\lambda = 2$ es característico de materiales acuíferos arenosos. El rango correspondiente para m es de aproximadamente 0,35 a 0,80. Desde un punto de vista teórico, λ puede ser cualquier número mayor que cero, pero m debe estar entre cero y la unidad.

3.5 Efecto del Flujo de Agua Subterránea sobre el Desplazamiento del DNAPL

3.5.1 Generalidades

El **desplazamiento** del DNAPL se ve afectado por la gravedad, los gradientes de presión tanto de la fase DNAPL como de la fase acuosa, y por la distribución de las propiedades hidráulicas y capilares del medio poroso. Debido a la densidad de un DNAPL, su tendencia es desplazarse generalmente **hacia abajo**. Sin embargo, la heterogeneidad en el medio tiene una influencia importante en la dirección del movimiento del DNAPL. Una distribución aleatoria de permeabilidades y de presiones de desplazamiento resultará en un patrón de flujo del DNAPL **altamente irregular** (Kueper y Frind, 1991a y 1991b). Una característica sorprendente que ha sido observada por estos investigadores sobre el comportamiento del DNAPL en el subsuelo es una propagación lateral que va mucho más allá de la zona foco.

Las rutas de desplazamiento del DNAPL que son fácilmente definibles se crean a partir de contrastes de presiones de desplazamiento y de permeabilidades con geometrías regulares. Por ejemplo, un DNAPL que se mueve hacia abajo puede encontrarse con un estrato inclinado al que no puede penetrar, de modo que su movimiento es dirigido a lo largo del contacto con este estrato. Además, el DNAPL

acumulado dentro de un acuífero sobre un afloramiento formado por planos de estratificación inclinados fluirá preferencialmente dentro de aquellas capas que presenten menor presión de desplazamiento. Esto resulta en un flujo descendente del DNAPL a través de una serie de capas distintas y separadas por intervalos completamente libres de DNAPL (Figura 3.9). Tal distribución de DNAPL ha sido observada en testigos de roca, así como en medios porosos por Poulsen y Kueper (1992) y Kueper *et al.* (1993).

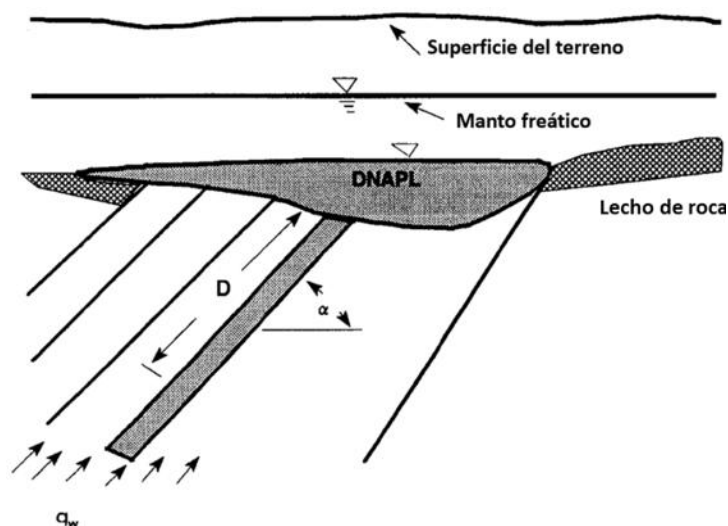


Figura 3.9 Desplazamiento de DNAPL en un estrato inclinado que aflora en una acumulación de DNAPL.

El cálculo de la ruta de desplazamiento de un DNAPL, incluso a lo largo de una ruta de flujo unidimensional, requiere de la solución del conjunto completo de ecuaciones aplicables. Sin embargo, se obtienen resultados bastante prácticos al analizar situaciones en las que el flujo del agua subterránea y las fuerzas capilares impiden que continúe el movimiento del DNAPL. Análisis similares por Arthur D. Little, Inc. (1982), Villaume (1985) y Hunt *et al.* (1988) están resumidos en Mercer y Cohen (1990).

3.5.2 Fuerzas que Actúan sobre un DNAPL en el Agua Subterránea en Movimiento

Las fuerzas que actúan sobre un DNAPL a veces pueden combinarse para hacer que el DNAPL deje de desplazarse. Ya se ha discutido tal escenario en el que ni el DNAPL ni el agua subterránea estaba en movimiento. Era necesario que el DNAPL se acumulara en un estrato de baja permeabilidad para que esa situación se desarrollara. Ahora se considera la fuerza sobre un DNAPL debido al flujo del agua subterránea. Una de las conclusiones será que el flujo de agua subterránea en sí es capaz de detener el movimiento del DNAPL.

Comenzamos reescribiendo la Ecuación (3.22) para el flujo del DNAPL a lo largo de una ruta unidimensional (1-D) en un medio isotrópico, obteniendo

$$q_{nwi} = -\frac{kk_{rnw}}{\mu_{nw}} \left(\frac{dP_{nw}}{dx_i} + \rho_{nw}g \frac{dZ}{dx_i} \right) , \quad (3.27)$$

donde Z es la coordenada vertical, medida positivamente hacia arriba. No se produce ningún flujo del DNAPL cuando las fuerzas entre paréntesis suman cero. Dado que el efecto del flujo de agua subterránea es algo difícil de distinguir a partir de la Ecuación (3.27), es útil reemplazar P_{nw} con el equivalente $P_c + P_w$. Entonces, al notar que $P_w = \rho_w g(H - Z)$, se obtiene

$$q_{nwi} = -\frac{kk_{rnw}\rho_w g}{\mu_{nw}} \frac{d}{dx_i} \left(H + \frac{P_c}{\rho_w g} + \frac{\Delta\rho}{\rho_w} Z \right) , \quad (3.28)$$

donde H es la carga hidráulica con la que estamos familiarizados. La cantidad entre paréntesis tiene el símbolo Φ :

$$\Phi = H + \frac{P_c}{\rho_w g} + \frac{\Delta\rho}{\rho_w} Z . \quad (3.29)$$

La Ecuación (3.29) define un **potencial de fuerza** (Hubbert, 1940), cuya constancia significa que no fluirá el DNAPL. El gradiente negativo de Φ es la fuerza motriz neta sobre el DNAPL. Se analizarán en los siguientes apartados aquellas situaciones en las que Φ es constante.

3.5.3 DNAPL Estático en un Lecho Inclinado

El movimiento descendente de un DNAPL a lo largo de un lecho inclinado o entre planos de estratificación puede ser detenido por el flujo ascendente del agua subterránea. La situación a considerar es aquella en la que el DNAPL ha penetrado una capa inclinada que aflora dentro del DNAPL acumulado como se muestra en la Figura 3.9. El DNAPL se ha desplazado hasta una distancia, D , punto en el cual deja de haber movimiento descendente adicional al ser detenido por el flujo ascendente del agua subterránea. Nuestro propósito es determinar el gradiente hidráulico requerido para lograr este resultado y calcular D .

Una vez que cesa el movimiento del DNAPL, el requisito para que Φ sea constante se traduce en

$$q_w = \frac{kk_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{dP_c}{d\ell} - \Delta\rho g \sin\alpha \right) , \quad (3.30)$$

donde q_w es el flujo unitario (*flux*) de agua subterránea y es constante debido a que asumimos que el caudal es constante. La coordenada espacial l se mide positivamente hacia abajo a lo largo del lecho con un ángulo de inclinación α . Debido a que el flujo unitario del agua subterránea es constante, q_w es el mismo tanto dentro del cuerpo del DNAPL como pendiente abajo de éste. Sin embargo, el gradiente hidráulico solo es constante en la zona pendiente abajo del DNAPL. La saturación variable del agua y, por

lo tanto, la permeabilidad relativa variable con respecto al agua da como resultado un gradiente hidráulico espacialmente variable dentro del cuerpo del DNAPL.

El flujo unitario del agua subterránea, evaluado con el gradiente hidráulico medido pendiente abajo del DNAPL es

$$q_w = -K \frac{\Delta H}{\Delta \ell} = -\frac{k \rho_w g}{\mu_w} \frac{\Delta H}{\Delta \ell} \quad , \quad (3.31)$$

donde K es la conductividad hidráulica y $\Delta H/\Delta \ell$ es el gradiente hidráulico constante pendiente abajo del DNAPL. Se obtiene una ecuación para la distancia de desplazamiento D combinando las Ecuaciones (3.30) y (3.31), seguida de la integración siguiente:

$$D = \frac{1}{\rho_w g} \int_{P_d}^{P_c(0)} \frac{dp_c}{\frac{\Delta H}{\Delta \ell} k_{rw}^{-1} - \frac{\Delta \rho}{\rho_w} \sin \alpha} \quad . \quad (3.32)$$

El límite inferior de la integral es la presión de desplazamiento de la capa en la que está presente el DNAPL y es la presión capilar a lo largo del cuerpo del DNAPL en la zona pendiente abajo. La presión capilar en el foco de contaminación es $P_c(0)$ y está determinada por el espesor de la acumulación del DNAPL.

La Ecuación (3.32) tiene sentido físico solo cuando

$$\frac{\Delta H}{\Delta \ell} > \frac{\Delta \rho}{\rho_w} \sin \alpha \quad . \quad (3.33)$$

Esta desigualdad constituye la condición que debe cumplirse si el movimiento del DNAPL es detenido por el flujo ascendente de agua subterránea. Se obtiene el resultado para un flujo vertical por supuesto cuando $\sin \alpha = 1$.

El cálculo indicado en la Ecuación (3.32) se realiza expresando k_{rw} como función de P_c y resolviendo la integral numérica o gráficamente. La Figura 3.10 es un gráfico adimensional resultante de la evaluación de la Ecuación (3.32) utilizando

$$k_{rw} = \left(\frac{P_c}{P_d} \right)^{-5} \quad . \quad (3.34)$$

El uso de la Figura 3.10 puede demostrarse mediante un ejemplo numérico específico. Suponiendo que el DNAPL en cuestión tiene una densidad de 1,2 g/cm³ y forma una acumulación a una profundidad de 1,0 m en un afloramiento subterráneo de un estrato con $P_d = 0,15$ m de agua. De la Ecuación (3.14) se determina que la presión capilar en la base de la acumulación del DNAPL y en el frente del estrato subaflorante es $P_c(0) = 0,2$ m de agua. Por lo tanto, el valor de la ordenada en la Figura 3.10 es $P_c(0)/P_d = 1,33$. Supondremos que el estrato buza en un ángulo de 3 grados y que el gradiente hidráulico pendiente arriba es 0,011. Entonces,

$$\frac{\Delta H}{\Delta \ell} \left(\frac{\rho_w}{\Delta \rho \sin \alpha} \right) = 0.011 \left(\frac{1.0}{0.2 \times 0.0523} \right) = 1.05 \quad .$$

La Figura 3.10 resulta en

$$\frac{D \Delta \rho g \sin \alpha}{P_d} = 0.615$$

A partir de lo cual se determina que D es de aproximadamente 9 m. Es importante tomar en cuenta que el gradiente hidráulico pendiente arriba mínimo que detendría el desplazamiento del DNAPL es de 0,0105. Esto muestra que un gradiente pendiente arriba sólo ligeramente mayor al valor crítico es suficiente para limitar en gran medida el grado en que el DNAPL se desplazará pendiente abajo.

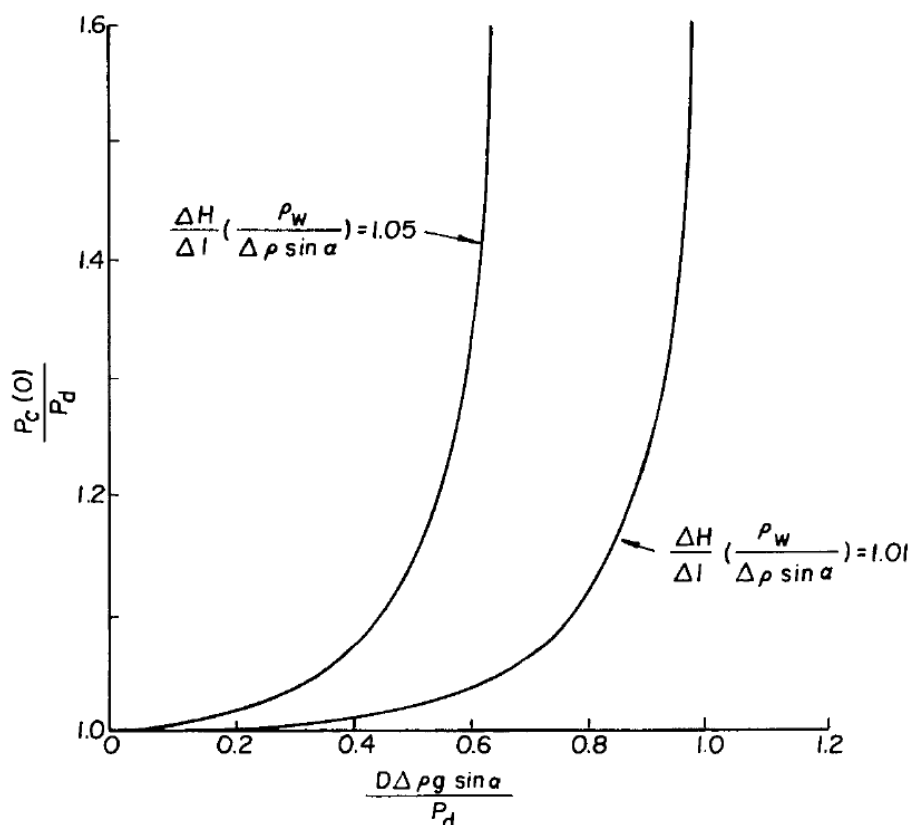


Figura 3.10 Dependencia de la profundidad de penetración del DNAPL del gradiente hidráulico ascendente y de la presión capilar en la parte superior del lecho rocoso.

3.5.4 Movimiento Incipiente de los Dedos (Ganglios) del DNAPL

Dada las condiciones asumidas en el apartado anterior, el movimiento del DNAPL estará influenciado tanto por la gravedad como por un gradiente de presión capilar. Sin embargo, una vez que se agota el foco de DNAPL, el gradiente de presión capilar se invierte y se opone al flujo del DNAPL. El movimiento del DNAPL ahora puede cesar, incluso si el flujo de agua subterránea es descendente a lo largo de la ruta de desplazamiento del DNAPL. Nuevamente, la constancia del potencial de fuerza conduce a un equilibrio de fuerzas en un **dedo** (ganglio) estático de DNAPL residual de longitud D que reside en una fractura inclinada o en un estrato de poco espesor. El equilibrio de fuerzas se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta \rho \sin \alpha}{\rho_w} - \frac{P_c(D)}{\rho_w g D} - \frac{\Delta H}{D} = 0 \quad (3.35)$$

La cantidad ΔH es la diferencia de carga hidráulica a lo largo del DNAPL residual y es positiva cuando el flujo de agua subterránea es ascendente. Se ha supuesto que la presión capilar es cero en los límites finales del cuerpo del DNAPL. La presión capilar en el extremo anterior es $P_c(D)$.

Los dedos del DNAPL que se han desplazado hasta llegar a posiciones de equilibrio estático pueden ser **movilizados nuevamente** al bombear agua subterránea. Por ejemplo, supongamos que un dedo de DNAPL de 5 m de largo ($\rho_{nw} = 1,2 \text{ g/cm}^3$) se estabiliza en un estrato de poco espesor ($\alpha = 10$ grados) como consecuencia de encontrarse con un medio con $P_d = 0,2$ m de agua. Supongamos también que el agua subterránea es estática. Según la Ecuación (3.35), la presión capilar en el frente del DNAPL es de 0,174 m de agua. Si el bombeo cercano de agua subterránea induce un flujo de agua descendente en el estrato, se producirá un aumento correspondiente en la presión capilar en el extremo delantero del dedo debido a la reducción en la presión del agua. El DNAPL volverá a moverse cuando $P_c(D) = 0,2$ m de agua (es decir, $P_c(D) = P_d$). La Ecuación (3.35) predice que el dedo del DNAPL será movilizado nuevamente con cualquier gradiente con pendiente descendente ($\Delta H/D$) mayor que 0,0053.

Los dedos de DNAPL considerados anteriormente son grandes con respecto al volumen representativo del medio poroso en el que residen. Por otro lado, el DNAPL residual, que está atrapado a una escala mucho menor, es muy difícil de movilizar con fuerzas hidrodinámicas. La relación entre las fuerzas capilares que se oponen a la movilización y las fuerzas viscosas que promueven el movimiento del DNAPL residual se denomina **número capilar** N_c , donde

$$N_c = \frac{k \rho_w g}{\sigma} \frac{\Delta H}{\Delta \ell} \quad (3.36)$$

Wilson y Conrad (1984) dieron a conocer que la fase residual puede comenzar a moverse cuando $N_c \sim 2 \times 10^{-5}$ y que prácticamente todo el producto residual se moviliza cuando $N_c \sim 1,3 \times 10^{-3}$. Estos valores pueden utilizarse para concluir que los gradientes hidráulicos necesarios para movilizar cantidades significativas de DNAPL residual en la mayoría de los tipos de medios porosos son tan altos que son **inalcanzables**.

3.6 Distribución del DNAPL en Flujos Horizontales no Estacionarios

3.6.1 Generalidades

En este apartado se analiza el flujo horizontal simultáneo del agua y del DNAPL. El diseño y la evaluación del comportamiento de pozos y campos de drenaje destinados a la recuperación del DNAPL acumulado es una aplicación del tipo de análisis que se

presenta aquí. Sin embargo, estas aplicaciones no estaban completamente desarrolladas a mediados de la década de 1990 y seguía siendo un área de investigación. Los análisis del tipo discutido en este apartado también han encontrado uso en la verificación de modelos numéricos. Debido a que los flujos discutidos en este apartado son **no estacionarios**, su análisis es sustancialmente más complejo que para los problemas de estática de fluidos y de flujo estacionario discutidos anteriormente. La presión capilar en función de la saturación, las permeabilidades relativas y la Ley de Darcy siguen siendo aplicables, pero ahora se requieren dos ecuaciones adicionales. Estas ecuaciones expresan la conservación de la masa para el agua y el DNAPL.

3.6.2 Ecuaciones Diferenciales del Flujo de dos Fluidos

La base matemática para el cálculo del flujo simultáneo de DNAPL y agua en un acuífero se completa con la introducción de las leyes de conservación pertinentes. Una ley de conservación para cada fluido, junto con las ecuaciones de flujo del Apartado 3.4, da como resultado dos ecuaciones diferenciales parciales fuertemente acopladas. Considerando las relaciones $P_c(S_w)$, $k_{rw}(S_w)$, $k_{rnw}(S_w)$ y la identidad $S_w + S_{nw} = 1$, el enunciado matemático consta de ocho ecuaciones y ocho incógnitas. Estas deben resolverse simultáneamente sujetas a las condiciones iniciales y de contorno adecuadas.

En el presente desarrollo, tanto el DNAPL como el agua se consideran incompresibles y el medio poroso se considera rígido. Además, se asume que la solubilidad del DNAPL es baja, de modo que se puede despreciar la partición de componentes a través de las fronteras de la fase. En estas condiciones, las leyes de conservación son

$$\frac{\partial q_{wi}}{\partial x_i} = -\Phi \frac{\partial S_w}{\partial t} \quad , \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.37)$$

y

$$\frac{\partial q_{nwi}}{\partial x_i} = -\Phi \frac{\partial S_{nw}}{\partial t} \quad , \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.38)$$

Como antes, el índice repetido i implica la sumatoria de todos los i .

El lado izquierdo de estas ecuaciones representa la divergencia del flujo de los fluidos y consta de tres términos en cada caso. La referencia explícita a los flujos de los fluidos se elimina simplemente combinando las leyes de conservación con los flujos dados por las Ecuaciones (3.21) y (3.22). Por ejemplo, al combinar las Ecuaciones (3.21) y (3.37), se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{k_{ij} k_{rw}}{\mu_w} \left(\frac{\partial P_w}{\partial x_j} - \rho_w g_j \right) \right] = \Phi \frac{\partial S_w}{\partial t} \quad . \quad (3.39)$$

Se obtiene un resultado idéntico con el subíndice w reemplazado por nw a partir de las Ecuaciones (3.22) y (3.38). Estos resultados se complementan con las relaciones auxiliares $P_c = P_{nw} - P_w$, $P_c(S_w)$, $k_{rw}(S_w)$, $k_{rnw}(S_w)$ y $S_w + S_{nw} = 1$.

La suma de las Ecuaciones (3.17) y (3.18) produce

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (q_{wi} + q_{nwi}) = 0 \quad , \quad (3.40)$$

lo que requiere que la suma $q_{wi} + q_{nwi}$ sea invariante en el espacio. Esto puede verse como la ley de conservación para el sistema combinado de fluidos. La cantidad $q_w + q_{nw}$ se conoce como **flujo volumétrico total**, q_t , y es como mucho una función de tiempo. Cualquier dependencia del tiempo en q_t tiene que derivar de las condiciones de contorno impuestas en el dominio de la solución.

Aunque quizás no sea evidente a simple vista, todos los problemas analizados hasta ahora en este capítulo son casos especiales de las ecuaciones generales de flujo anteriores. La especialización para el flujo horizontal y no estacionario se logra eliminando los términos relacionados con la gravedad. Las ecuaciones diferenciales generales se reducen a (Fokas y Yortsos, 1982; McWhorter y Sunada, 1990):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial S_w}{\partial x} \right) - q_t d \frac{f}{d S_w} \frac{\partial S_w}{\partial x} = \Phi \frac{\partial S_w}{\partial t} \quad , \quad (3.41)$$

donde

$$f(S_w) = \left(1 + \frac{k_{rnw} \mu_w}{k_{rw} \mu_{nw}} \right)^{-1} \quad , \quad (3.42)$$

$$D(S_w) = - \frac{k k_{rnw} f}{\mu_{nw}} \frac{d P_c}{d S_w} \quad , \quad (3.43)$$

$$q(t) = q_w(x, t) + q_{nw}(x, t) \quad . \quad (3.44)$$

La Ecuación (3.41) se escribe con la saturación de agua como variable dependiente. También se puede escribir con la saturación de DNAPL o la presión capilar como la variable dependiente.

El flujo total q_t debe estar prescrito (conocido) o, de otra forma, calculado a partir de las condiciones de contorno. En este último caso, la fórmula requerida es

$$q_t(t) = \frac{P_w(0) - P_w(L) - \int_{P_c(0)}^{P_c(L)} (1 - f) d P_c}{\int_0^L \left(\frac{k_w}{\mu_w} + \frac{k_{nw}}{\mu_{nw}} \right)^{-1} dx} \quad , \quad (3.45)$$

donde L es la longitud del dominio de flujo, $P_w(0)$ es la presión del agua en $x = 0$, $P_w(L)$ es la presión del agua en $x = L$, y $P_c(0)$ y $P_c(L)$ son las correspondientes presiones capilares. La derivación de la Ecuación (3.45) procede sustituyendo la Ley de Darcy en

la Ecuación (3.44) e integrando el resultado sobre el dominio de flujo (Morel-Seytoux y Khanji, 1974). La evaluación del denominador en la Ecuación (3.45) requiere del conocimiento de la distribución de saturación porque tanto k_w como k_{nw} dependen de S_w . Por tanto, las Ecuaciones (3.41) y (3.45) deben resolverse simultáneamente.

3.6.3 Solución de Buckley-Leverett

Buckley y Leverett (1942) presentaron la solución clásica para el flujo horizontal no estacionario. Estos autores estaban interesados en el cálculo del desplazamiento del petróleo al inyectar agua. Buckley y Leverett (1942) reconocieron que cuando la tasa de inyección es alta, el segundo término de la Ecuación (3.41) es dominante. Ellos ignoraron el término de segundo orden y resolvieron la ecuación diferencial parcial de primer orden resultante, obteniendo

$$x(S_w, t) = \frac{f'}{\Phi} \int_0^t q_i(\tau) d\tau = \frac{f' V_w}{\Phi} \quad , \quad (3.46)$$

donde f es la función definida por la Ecuación (3.42), $f' = df / dS_w$, V_w es el volumen de agua inyectada y Φ es la porosidad. La cantidad $x(S_w, t)$ denota la coordenada de saturación S_w en el tiempo t .

La función f normalmente tiene forma de "S", por lo que f' no tiene un solo valor. Por tanto, la Ecuación (3.46) predice dos saturaciones diferentes para la misma ubicación x . Este resultado físicamente insostenible se elude a partir de la construcción tangente de Welge (1952) en la que f se reemplaza por la función de dos partes:

$$f = \left(1 + \frac{k_{rnw} \mu_w}{k_{rw} \mu_{nw}} \right)^{-1} \quad , \quad S_w \geq S_b \quad , \quad (3.47a)$$

$$f = F(S_b) \left(\frac{S_w - S_i}{S_b - S_i} \right) \quad , \quad S_i \leq S_w \leq S_b \quad , \quad (3.47b)$$

donde S_i es la saturación inicial uniforme. En consecuencia, todas las saturaciones entre S_i y S_b se propagan a la misma velocidad dada por $q_i f(S_b) / \Phi (S_b - S_i)$. Esta propagación toma forma de **frente de choque**, como se muestra en la Figura 3.11, como la caída repentina en S_w a cierta distancia x .

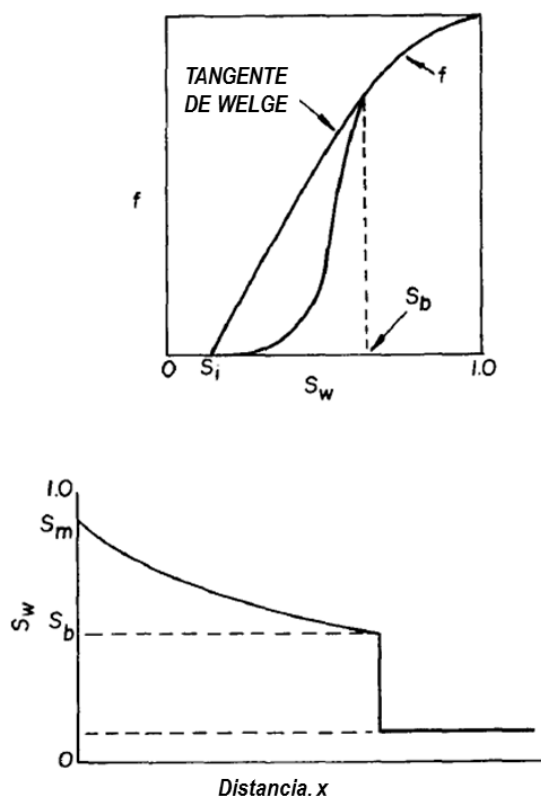


Figura 3.11 Perfil de Buckley-Leverett.

La solución de Buckley-Leverett es la condición limitante que se logra cuando las fuerzas que gobiernan asociadas a los gradientes de presión capilar son despreciables comparadas con el gradiente total de presión del fluido inducido por la inyección del fluido en la frontera. Morel-Seytoux (1969) presentó una discusión exhaustiva del análisis de Buckley-Leverett y demostró su uso para las predicciones de recuperación de petróleo. Sin embargo, rara vez las condiciones de interés para los hidrogeólogos que se ocupan de los problemas de DNAPL serán similares a aquellas en las que se aplica la ecuación de Buckley-Leverett. No obstante, la solución de Buckley-Leverett sigue siendo importante con miras históricas y como un caso limitante.

3.6.4 Desplazamiento Lateral del DNAPL

La Ecuación (3.41) es una ecuación diferencial no lineal y hay pocas soluciones exactas disponibles. Fokas y Yortsos (1982) han presentado una solución cerrada exacta sujeta a un q_i constante y a una saturación inicial uniforme. Su solución se logró al restringir $f(S_w)$ de modo que $f' = aD$ con $D = (bS_w + c)^{-2}$, siendo a , b , y c constantes arbitrarias. Desafortunadamente, estas formas no exhiben algunas de las características importantes de los medios porosos reales, y las soluciones resultantes son de uso limitado para el estudio de la invasión del DNAPL en los acuíferos.

McWhorter y Sunada (1990) obtuvieron soluciones integrales exactas para $D(S_w)$ y $f(S_w)$ arbitrarios para flujos de una dimensión (1-D) y también para flujos radiales. Su solución para la invasión en 1-D del DNAPL en medios porosos saturados con agua es:

$$x(S_w, t) = -\frac{V_{nw}}{\Phi} F'_{nw}(S_w) \quad , \quad (3.48)$$

donde V_{nw} es el volumen acumulado de DNAPL en el medio poroso, $F'_{nw} = dF_{nw} / dS_w$, y la función de flujo fraccional F_{nw} viene dada por

$$F_{nw}(S_w) = 1 - \frac{\int_{S_w}^{S_0} \frac{(\beta - S_w) D(\beta)}{F_{nw}(\beta) - f_n(\beta)} d\beta}{\int_1^{S_0} \frac{(S_w - 1) D}{F_{nw} - f_n} dS_w} \quad , \quad (3.49)$$

donde $f_n = l - f$. La saturación S_0 es la saturación de agua en el flujo de entrada en la frontera (es decir, cuando $x = 0$) y es constante. Sin embargo, el valor de S_0 depende del valor prescrito de A a través de la relación implícita

$$A^2 = \frac{\Phi}{2} \int_1^{S_0} \frac{(S_w - 1) D}{F_{nw} - f_n} dS_w \quad . \quad (3.50)$$

Como antes, x es la coordenada con saturación S_w en el tiempo t . La Ecuación (3.48) es exacta si V_{nw} varía con el tiempo de acuerdo con

$$V_{nw} = 2At^{1/2} \quad , \quad (3.51)$$

Donde A es una constante arbitraria.

Si bien la solución expresada en la Ecuación (3.48) es bastante simple, el cálculo de F_{nw} de la Ecuación (3.49) no es un asunto trivial. El cálculo procede seleccionando un valor para S_0 y evaluando las integrales del lado derecho usando $F_{nw} = 1$ como primera iteración. El resultado es una segunda estimación de $F_{nw}(S_w)$ que se utiliza nuevamente en el lado derecho para producir una tercera estimación de la función de flujo fraccional. El proceso continúa hasta que se logra la convergencia. La integración se logra mediante un procedimiento numérico adecuado.

La solución descrita anteriormente es útil en la exploración de los factores que afectan la extensión y la tasa de desplazamiento lateral de un DNAPL. La Figura 3.12 muestra las distribuciones del fluido calculadas usando las Ecuaciones (3.8), (3.23) y (3.24) (un medio poroso de Brooks-Corey) y utilizando las Ecuaciones (3.9), (3.25) y (3.26) (un medio poroso de van Genuchten). Es evidente que prescribir $S_0 = 0,8$ para medios porosos de van Genuchten con diferentes valores de m resulta en distribuciones de DNAPL muy diferentes. La penetración del DNAPL en un medio poroso de van Genuchten con tamaño de poro uniforme (valor grande de m) no es tan grande como en una gran variación de tamaños de poro (valor pequeño de m). La tendencia observada es que el DNAPL tiende a penetrar con **distribuciones estrechas y alargadas**. Las

penetraciones más contundentes observadas en medios del tipo Brooks-Corey se deben a que la relación k_{rmw} / k_{rw} es mucho menor cuando S_w es grande, comparado con el caso de un medio del tipo van Genuchten.

La sensibilidad de la penetración del DNAPL a las propiedades capilares e hidráulicas también se revela mediante el cálculo de la constante de inyección A en función de m con $S_0 = \text{constante}$. Los resultados de dicho cálculo se muestran en la Figura 3.13, lo que indica que la tasa de invasión del DNAPL varía en un orden de magnitud, dependiendo del valor de m . Un valor pequeño de m da como resultado un valor grande de A , si los demás factores son iguales.

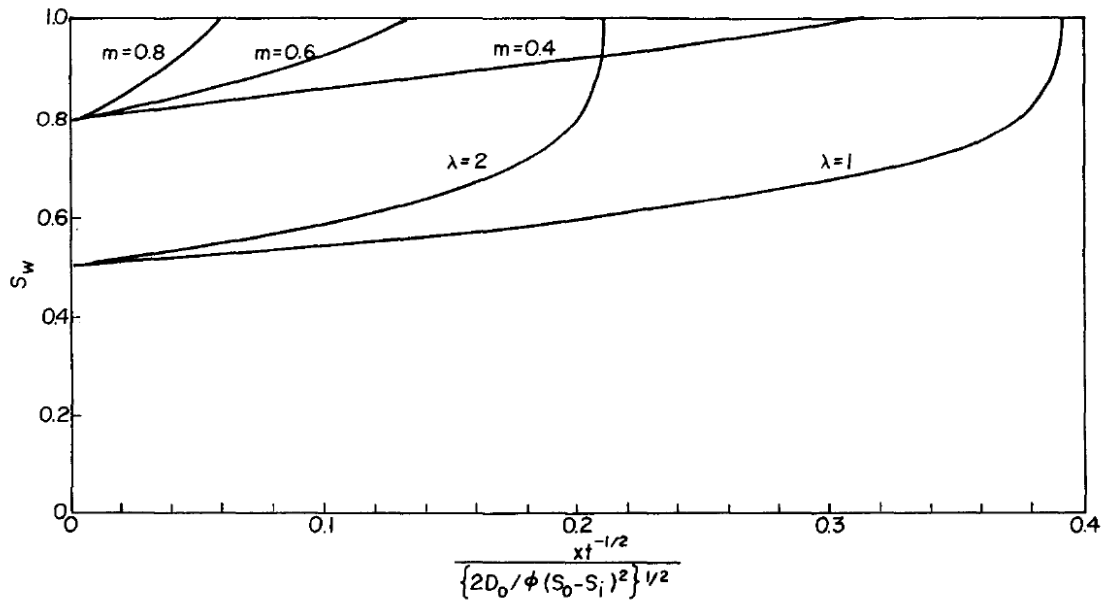


Figura 3.12 Penetración de una fase no humectante afectada por la distribución del tamaño de poro, con $\mu_w/\mu_{nw} = 2$.

Debido a que la invasión del DNAPL en el agua subterránea ocurre en distribuciones alargadas, la invasión de incluso pequeños volúmenes puede resultar en una **gran expansión**. Además, la tasa de penetración dada por $q_{nw} / \Phi S_{nw}$ es desmesuradamente grande debido a los pequeños valores de S_{nw} que prevalecen. Tanto la velocidad como el grado de penetración son mayores en medios porosos con características que hacen que k_{rntw} / k_{rtw} sea grande cerca de $S_w = 1$.

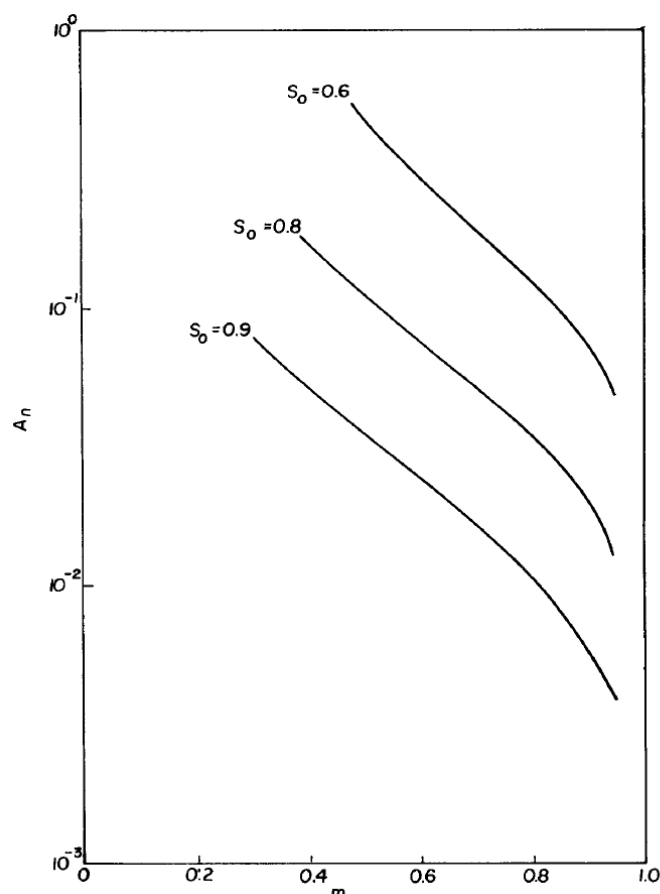


Figura 3.13 A_n en función de m y S_o , con $\mu_w/\mu_{nw} = 2$.

Se puede esperar que, debido a la notable sensibilidad de la penetración del DNAPL a las propiedades hidráulicas y capilares, dé como resultado distribuciones de saturación en medios heterogéneos **altamente complejos, aparentemente caóticos**. Por ejemplo, considere un medio poroso compuesto de estratos delgados, cada uno con diferente permeabilidad, presión capilar característica y distribución del tamaño de poro. La penetración del DNAPL en las capas individuales será muy diferente, mucho más que en el caso de la penetración de una fase humectante. Como se señaló anteriormente, el DNAPL en capas delgadas separadas por intervalos con medios libres de DNAPL ha sido observado en testigos de suelo. La distribución del DNAPL determinada al promediar la saturación a través de muchas de estas capas parecerá particularmente difusa.

3.6.5 Desplazamiento del DNAPL por una Inyección Lineal de Agua

En la industria petrolera, la **inyección de agua** para forzar el petróleo hacia los pozos de recuperación es una práctica común. Sale *et al.* (1988) describen un proceso similar que utiliza drenes subterráneos para la recuperación del DNAPL. El desplazamiento unidimensional como el descrito por Sale *et al.* (1988) se puede analizar con una solución matemática para la invasión del agua que se asemeja mucho a la dada anteriormente para la invasión del DNAPL. De particular interés es la eficiencia de

recuperación indicada por la fracción de DNAPL en el fluido total producido y el volumen acumulado de DNAPL recuperado en función del volumen de agua inyectada.

Una solución de la Ecuación (3.41) presentada por McWhorter y Sunada (1990) que forma una base para analizar la eficiencia de una inyección lineal (1-D) de agua es

$$x(S_w, t) = \frac{V_w(1 - f_i)}{\Phi} F'_w(S_w) \quad , \quad (3.52)$$

donde V_w es el volumen de agua inyectado. Como antes, la función $F'_w(S_w)$ es la derivada de $F_w(S_w)$ con respecto a S_w , donde F_w ahora se define como

$$F_w = \frac{q_w/q_t - f_i}{1 - f_i} \quad , \quad (3.53)$$

con $f_i = f(S_i)$ y S_i es la saturación de agua inicial. La función de flujo fraccional F_w se calcula por iteración usando

$$F_w(S_w) = 1 - \frac{\int_{S_w}^{S_o} \frac{(\beta - S_w)D(\beta)}{F_w(\beta) - f_n(\beta)} d\beta}{\int_1^{S_o} \frac{(S_w - S_i)D}{F_w(\beta) - f_n(\beta)} dS_w} \quad , \quad (3.54)$$

con $f_n = (f - f_i) / (1 - f_i)$.

Consideramos un plano de inyección ubicado a una distancia constante L de un plano de recuperación. El volumen de DNAPL desplazado a través del plano de recuperación es

$$V_{nw} = \Phi \int_0^L (S_w - S_i) dx \quad . \quad (3.55)$$

Sustituyendo la Ecuación (3.52) en la Ecuación (3.55) seguida de una integración por partes, se obtiene

$$\frac{V_{nw}}{\Phi(1 - S_i)L} = \left(\frac{V_w}{\Phi L} \right) \left(\frac{1 - f_i}{1 - S_i} \right) (1 + (S_w - S_i)F'_w - F_w) \quad , \quad (3.56)$$

en donde se entiende que S_w es la saturación de agua cuando $x = L$. El volumen de agua inyectado está relacionado implícitamente con S_w en $x = L$ mediante

$$\frac{V_w}{\Phi L} = \frac{1}{(1 - f_i)F'_w(S_w)} \quad . \quad (3.57)$$

Finalmente, la fracción de DNAPL en el fluido total producido se obtiene de una reordenación de la Ecuación (3.53) de modo que

$$\frac{q_{nw}}{q_t} = (1 - f_i)(1 - F(S_w)) \quad . \quad (3.58)$$

La Tabla 3.1 contiene los resultados de los cálculos obtenidos por el procedimiento anterior del comportamiento de una inyección de agua. Las funciones $F_w(S_w)$ y $F'_w(S_w)$ se calcularon según lo descrito en detalle por McWhorter y Sunada (1990). Los valores de $V_w / (\Phi (1 - S_i) L)$ en la Tabla 3.1 son los volúmenes de agua inyectados expresados como una fracción del volumen de poros. El volumen del DNAPL

recuperado como fracción del volumen total presente inicialmente es $V_{nw} / (\Phi (l - S_i) L)$. La recuperación del 100% del DNAPL inicial nunca será posible debido al entrapamiento de parte del DNAPL residual por el agua invasora. El volumen teóricamente recuperable por unidad de área es $\Phi (S_m - S_i) L$, donde $S_m < 1$ debido al DNAPL residual atrapado.

Tabla 3.1 Comportamiento de la recuperación de DNAPL por inyección de agua. Datos de entrada: $S_m = 0,90$; $S_i = 0,75$; $S_r = 0,2$; $m = 0,5$ en las Ecuaciones (3.9), (3.25) y (3.26); $\mu_w/\mu_{nw} = 2$; DNAPL residual = $1 - S_m = 0,10$.

S_w	$F_w(S_w)$	$F_w(S_w)$	$V_w/\Phi L$	$V_{nw}/\Phi(1-S_i)L$	q_{nw}/q_t
0,750	0	-	0	0	0,733
0,753	0,044	14,59	0,094	0,276	0,701
0,764	0,189	11,99	0,114	0,327	0,595
0,778	0,346	10,48	0,130	0,361	0,479
0,792	0,484	9,33	0,146	0,389	0,378
0,814	0,674	7,66	0,178	0,426	0,239
0,848	0,887	4,91	0,278	0,485	0,083
0,876	0,985	1,96	0,695	0,534	0,011
0,882	0,995	0,257	1,091	0,544	0,004

Los datos de la Tabla 3.1 muestran que inicialmente, el fluido producido contiene aproximadamente un 73% de DNAPL. Sin embargo, para cuando se inyecta aproximadamente un tercio del volumen de poros, el fluido producido contiene menos del 10% de DNAPL. En un volumen de poros de agua inyectada, el fluido producido contiene menos de 0,5 por ciento de DNAPL. Aproximadamente el 54% del DNAPL total y aproximadamente el 90% del DNAPL teóricamente recuperable se han recuperado al inyectar un volumen de poros. Aproximadamente el 10% restante del DNAPL teóricamente recuperable es prácticamente irrecuperable debido a los grandes volúmenes de inyección necesarios para desplazarlo. En otras palabras, la eficiencia de desplazamiento cae esencialmente a cero para volúmenes inyectados mayores que un volumen de poros.

El comportamiento de una inyección de agua para fines de recuperación de DNAPL es más bien sensible al parámetro de distribución del tamaño de poro m en las Ecuaciones (3.9), (3.25) y (3.26). La sensibilidad se deriva de la fuerte dependencia de la relación de permeabilidad relativa k_{rnw}/k_{rwo} respecto a m . McWhorter y Sunada (1990) muestran que esta relación es de aproximadamente un orden de magnitud mayor para $m = 0,5$ que para $m = 0,8$ en el rango de saturación relevante para la recuperación de DNAPL por inyección de agua. La Figura 3.14 muestra el cambio sustancial en el comportamiento que se produce al aumentar m de 0,5 a 0,6.

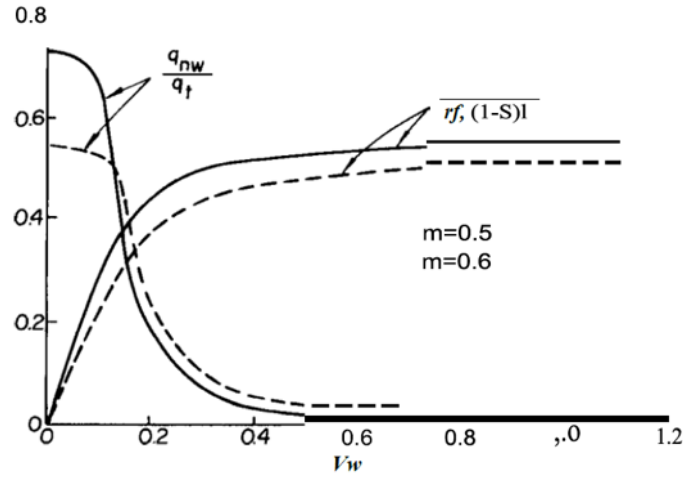


Figura 3.14 Respuesta de la inyección de agua a la distribución del tamaño de poro.

3.6.6 Desplazamiento del DNAPL por Inyección Radial de Agua

La inyección de agua a través de pozos con el propósito de desplazar el DNAPL hacia pozos de recuperación es una alternativa a la inyección de agua 1-D discutida anteriormente. Los pozos de inyección y de recuperación son más fáciles de instalar y operar que los drenes horizontales requeridos para efectuar desplazamientos 1-D. La eficiencia de recuperación esperada en diversas condiciones operativas se puede calcular de la siguiente manera.

La saturación de agua a cualquier distancia radial, r , de un pozo de inyección viene dada por (McWhorter y Sunada, 1990)

$$r(S_w, t) = \left(\frac{Q_t(1 - f_i)}{\pi b \Phi} F_w'(S_w) t \right)^{1/2}, \quad (3.59)$$

donde Q_t es la tasa de inyección en el pozo, b es el espesor de la zona de inyección y la función de flujo fraccional $F_w(S_w)$ está definida por

$$F_w = \frac{Q_w - f_i Q_t}{Q_t(1 - f_i)}. \quad (3.60)$$

La descarga de agua a través de la superficie lateral de un cilindro de radio r y altura b es Q_w . El valor de Q_w varía de Q_t en el pozo a $f_i Q_t$ a grandes distancias del pozo de inyección. Por lo tanto, la función de flujo fraccional varía de 0 a 1.

La función de flujo fraccional se calcula por iteración en

$$F_w(S_w) = \frac{\int_{S_i}^S \exp \left(\frac{-4\pi b}{Q_t(1 - f_i)} \int_{S_i}^{\beta} \frac{D(\beta)}{F_w(\beta) - f_n(\beta)} dS_w \right) d\beta}{\int_{S_i}^{S_m} \exp \left(\frac{-4\pi b}{Q_t(1 - f_i)} \int_{S_i}^{\beta} \frac{D(\beta)}{F_w(\beta) - f_n(\beta)} dS_w \right) d\beta}. \quad (3.61)$$

Como antes, $f_n = (f - f_i)/(1 - f_i)$, f , y D se calculan a partir de las propiedades hidráulicas capilares como se indica en las Ecuaciones (3.42) y (3.43).

Las ecuaciones anteriores representan una solución exacta para la ecuación diferencial que es la Ecuación (3.41) modificada para flujo radial. La tasa de inyección es constante en este caso. El volumen de DNAPL V_{nw} que se desplaza a través de una superficie de radio R se calcula a partir de

$$\frac{V_{nw}}{\Phi(1 - S_i)\pi R^2 b} = \left(\frac{1 - f_i}{1 - S_i} \right) \left(\frac{V_w}{\Phi\pi R^2 b} \right) (1 + (S_w - S_i)F'_w - F_w) \quad , \quad (3.62)$$

con

$$\frac{V_w}{\Phi\pi R^2 b} = [(1 - f_i)F'_w]^{-1} \quad . \quad (3.63)$$

Nuevamente, hemos expresado el volumen de DNAPL desplazado como una fracción del volumen de DNAPL inicial y el volumen inyectado como una fracción del volumen de poros. A este respecto, las Ecuaciones (3.62) y (3.63) son idénticas a las ecuaciones (3.56) y (3.57) para una inyección de agua 1-D; los valores numéricos de F_w son diferentes, por supuesto, para los dos casos.

El comportamiento de dos inyecciones de agua llevadas a cabo en condiciones idénticas, excepto por la tasa de inyección, se representa en la Figura 3.15. Las tasas de inyección adimensionales indicadas en la figura se refieren a

$$Q_n = \frac{Q_t(1 - f_i)\mu_w}{(S_m - S_i)kP_o} \quad . \quad (3.64)$$

donde k es la permeabilidad intrínseca y P_o es una presión capilar característica. El parámetro Q_n tiene el significado físico de ser la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares. Se ha observado que la inyección de agua funciona mejor cuando esta relación es grande (es decir, con grandes tasas de inyección).

Para un acuífero dado, la tasa de inyección que se puede alcanzar está determinada por la diferencia de presión entre los pozos de inyección y de recuperación y el espaciado entre los pozos. La relación entre estos factores se da en aproximación por

$$Q_t = \frac{2\pi k b k_{rw}(S_i)\Delta P}{\mu_w \ln(R/r_w)} \quad , \quad (3.65)$$

donde $k_{rw}(S_i)$ es la permeabilidad relativa con respecto al agua a la saturación de agua inicial y ΔP es la diferencia de presión. La magnitud de ΔP , expresada como altura de agua, será del orden del espesor de la capa del DNAPL. Luego, se puede ajustar el espaciado R para lograr una tasa de inyección como objetivo que propicie un proceso eficiente de desplazamiento del DNAPL.

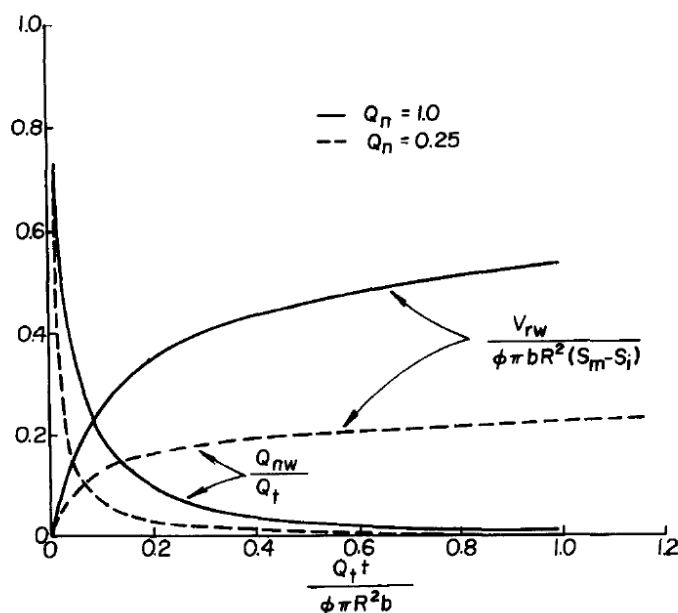


Figura 3.15 Comportamiento de dos inyecciones radiales de agua.

Las observaciones anteriores no incluyen consideraciones de costo. Un espaciamiento pequeño propiciará un desplazamiento eficiente, pero costará más que un espaciamiento grande. Un cálculo del comportamiento con diferentes valores de R y una expresión del costo en función de R permitirán el cálculo de una curva de rendimiento frente a costo. Entonces es posible tomar una decisión sobre el espaciamiento que logre un equilibrio razonable entre rendimiento y costo.

3.7 Estabilidad de los Desplazamientos de los Fluidos

Cuando un DNAPL penetra en el nivel freático, el agua es desplazada por un líquido que es más denso y, a menudo, menos viscoso que el agua. Dichos desplazamientos dan lugar a una inestabilidad inducida por gravedad y/o viscosidad que hemos denominado "formación de dedos" o "digitación" (*"fingering"*, en inglés), y da como resultado una propagación caótica e impredecible de la interfaz macroscópica que separa los fluidos de interés. La Figura 3.16 ilustra el proceso de formación de dedos para el desplazamiento de un líquido más viscoso por un líquido menos viscoso. Como se muestra, la interfaz originalmente plana que separa los dos líquidos se distorsiona cada vez más con la distancia de avance. En general, el proceso de formación de dedos ocurre siempre que el desplazamiento se caracteriza por una relación de densidad desfavorable, como el desplazamiento hacia abajo de un líquido ligero por un líquido más pesado, o el desplazamiento hacia arriba de un líquido pesado por un líquido más ligero, y en los casos en que la viscosidad del fluido que se desplaza es menor que la del fluido desplazado. En los casos en que una de las relaciones de densidad o de viscosidad sea favorable y la otra no, una velocidad crítica determina si el desplazamiento será estable o no.

En general, se acepta que el proceso de formación de dedos se desencadene por heterogeneidades microscópicas como las que se encuentran a escala de poro. Los estudios ilustran que el espaciado de los dedos que evolucionan en medios homogéneos es una función de las propiedades del medio poroso, de las propiedades del fluido y de la velocidad de la interfaz de avance. El modelo de formación de dedos, introducido por primera vez por Chuoke *et al.* (1959), asume que el medio por el que se mueven los fluidos es perfectamente homogéneo. Esto bien puede aproximarse en el laboratorio, pero en el campo tales medios rara vez existen. Dentro de los medios heterogéneos, no existirán interfaces macroscópicamente planas entre los fluidos en cuestión. Los análisis de estabilidad que produzcan longitudes de onda óptimas para la iniciación de la formación de dedos no serán válidos ya que los medios heterogéneos no proporcionan un número infinito de longitudes de onda desde donde pueda iniciarse la formación de dedos. La formación de dedos simplemente se iniciará en las regiones más permeables que presenten la menor resistencia al avance del frente.

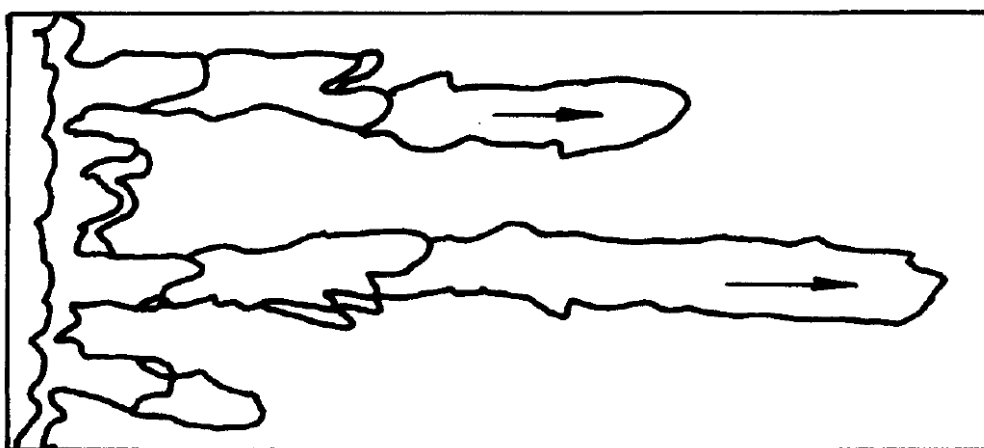


Figura 3.16 Formación de dedos en una celda de Hele-Shaw. Interfaz plana inicial producida en el lado izquierdo de la celda. Se muestran cuatro ubicaciones posteriores de la interfaz de avance (reproducido con permiso de Perkins y Johnston, 1969).

Exactamente qué grado de variación de permeabilidad se requiere para invalidar el modelo de inestabilidad homogénea no está claro, pero experimentos (Gupta *et al.*, 1973; Schuille, 1988) parecían indicar que era muy leve. Si el medio poroso de interés tiene heterogeneidades macroscópicas a una escala de longitud igual o menor que la escala de las longitudes de onda críticas requeridas para iniciar la formación de dedos, entonces no tiene lugar ninguna formación de dedos por definición. Las distribuciones de los fluidos altamente irregulares que resultan se deben a variaciones en la permeabilidad local, y quizás deberían denominarse **canalizaciones** para distinguirlas de distribuciones de fluidos similares que pueden surgir en medios teóricamente homogéneos.

Cabe señalar que pueden ocurrir situaciones en las que las inestabilidades inducidas por la gravedad y la viscosidad dominen la influencia de la heterogeneidad en la determinación de las vías de desplazamiento de un contaminante inmisible. Una de estas situaciones comprende el caso de tensión interfacial baja o insignificante. En tales condiciones, para un conjunto dado de parámetros del fluido y de condiciones de flujo, se esperaría que hubiera un grado umbral de heterogeneidad caracterizado por la varianza y la estructura del campo de permeabilidades por debajo del cual domina el proceso de formación de dedos. Además, en situaciones en las que las propiedades del fluido de interés y las condiciones de flujo predominantes provocan una longitud de onda de la formación de dedos por debajo de la escala de heterogeneidad presente, el proceso de formación de dedos puede influir en la determinación del destino de un contaminante inmisible. Una de estas situaciones puede surgir en un medio poroso estratificado con capas individuales de una extensión horizontal mucho mayor que la extensión vertical. En tal caso, puede producirse una gran cantidad de flujo lateral por encima de lentes de grano más fino, y este proceso de flujo estaría sujeto a una inestabilidad inducida por la viscosidad a lo largo del plano de estratificación. El proceso de formación de dedos es descrito con más detalle por Kueper y Frind (1988).

En este capítulo hemos asumido que las fuerzas de tensión interfacial no son despreciables y que la escala de heterogeneidad en el medio poroso de interés es del mismo orden de magnitud que las longitudes de onda de la formación de dedos. Esto permite el uso de las ecuaciones que rigen presentadas sin modificaciones para tener en cuenta las posibles inestabilidades de los fluidos. En la práctica, es probable que los efectos de las heterogeneidades dominen el destino del DNAPL en situaciones de campo. Sin embargo, al realizar experimentos de laboratorio en medios homogéneos, se debe tener en cuenta explícitamente la posible inestabilidad del fluido.

3.8 Conclusiones

El desplazamiento del agua subterránea en los poros de un acuífero por un DNAPL invasor nunca puede lograrse completamente por medios físicos solamente: a menos que haya suficiente DNAPL como para permitir que toda el agua residual se disuelva en el DNAPL, el agua y el DNAPL coexistirán en el espacio poroso donde está presente el DNAPL. Los volúmenes de DNAPL y agua en el acuífero por unidad de volumen de poro se caracterizan por la curva empírica de presión capilar para dicho medio. Esta relación es de fundamental importancia para comprender y cuantificar el movimiento y la distribución del DNAPL en los sistemas acuíferos.

Se debe alcanzar una presión capilar umbral, denominada presión de entrada, para que un DNAPL se vuelva continuo y pueda fluir a través de un medio poroso que de otro modo estaría saturado con agua. La presión de entrada es muy variable en acuíferos heterogéneos y da como resultado patrones de flujo aparentemente caóticos,

así como acumulaciones y estelas de DNAPL residual distribuidos aleatoriamente. Se formará una acumulación sobre una discontinuidad textural cuando la presión capilar sea insuficiente para exceder la presión de entrada del siguiente material encontrado. El espesor de una acumulación de DNAPL requerido para iniciar la penetración de un estrato obstructor es inversamente proporcional a la densidad de flotación del DNAPL. Es probable que los fluidos con densidades cercanas a la del agua formen acumulaciones gruesas. La relativa rareza de acumulaciones gruesas de solventes organoclorados se explica por el hecho de que incluso las acumulaciones delgadas de estos líquidos muy densos pueden producir una presión capilar significativa.

Los análisis de los problemas de flujo que involucran a los DNAPL se basan en la Ley de Darcy escrita para cada fluido. La permeabilidad a los fluidos individuales es una función importante del contenido de fluido y, por lo tanto, de las presiones capilares. Las fuerzas que actúan para causar el flujo de DNAPL se pueden expresar en términos del gradiente conocido de carga hidráulica en la fase acuosa, del gradiente de presión capilar y de la densidad de flotación del DNAPL. Este enfoque para expresar las fuerzas dominantes sobre una fase de DNAPL conduce a una expresión particularmente simple y general de las condiciones bajo las cuales los gradientes hidráulicos ascendentes en el agua subterránea son suficientes para detener el desplazamiento descendente de DNAPL que de otro modo ocurriría. El mismo concepto establece las condiciones bajo las cuales un ganglio de DNAPL estático puede ser movilizado a partir de la modificación del gradiente de agua subterránea.

El cálculo del flujo no estacionario del DNAPL puede mostrar la notable sensibilidad de dicho flujo a las propiedades hidráulicas capilares del medio poroso. Incluso en el caso ideal de un medio perfectamente homogéneo, se puede esperar que el DNAPL penetre en forma de distribuciones alargadas y estrechas en las que la saturación media del DNAPL es pequeña. El resultado es que se puede esperar que incluso pequeños volúmenes de DNAPL resulten en una gran expansión. Además, la poca saturación del DNAPL detrás del frente de avance da como resultado grandes velocidades de infiltración del DNAPL. Esto, en combinación con una gran densidad y una baja viscosidad, puede provocar un rápido desplazamiento del DNAPL.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los patrocinadores del programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada / USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

4 Simulación Numérica del Desplazamiento de Líquidos Densos en Fase no Acuosa (DNAPL) en Medios Porosos

Resumen

Los modelos numéricos proporcionan una herramienta esencial para la toma de decisiones, la evaluación y el diseño de sistemas de remediación en emplazamientos afectados por residuos peligrosos. En este capítulo se describen los pasos del proceso de modelización desde el diseño conceptual hasta la implementación del modelo, lo cual se ilustra con ejemplos y con un estudio de caso. La confiabilidad y utilidad de los resultados del modelo dependen del grado de caracterización del emplazamiento. En la mayoría de los casos, no se puede obtener una sola predicción específica del emplazamiento en cuestión, sino más bien un conjunto de posibles comportamientos.

4.1 Introducción

Una vez liberado en la superficie del suelo, un **líquido denso en fase no acuosa (DNAPL)** se desplazará a través del subsuelo de acuerdo con una variedad de procesos complejos e interrelacionados. Tanto en depósitos saturados como no saturados, un DNAPL puede distribuirse en forma "**residual**" como glóbulos y ganglios desconectados, y también como acumulaciones más grandes referidas como "piscinas". El DNAPL residual se forma en el límite posterior de una masa de DNAPL en movimiento debido a mecanismos de fraccionamiento a escala de poro, y es extremadamente difícil de desplazar solo por medios hidráulicos (ver Capítulo 3). Por otro lado, las acumulaciones de DNAPL se forman encima de barreras capilares y se movilizan con relativa facilidad mediante la manipulación de los gradientes hidráulicos o mediante una reducción de la tensión interfacial entre el DNAPL y el agua. Es sabido que las rutas de desplazamiento del DNAPL se rigen principalmente por la **heterogeneidad** y la estructura del medio poroso. Además, leves variaciones en la permeabilidad son susceptibles de causar grados significativos de expansión lateral, siendo los patrones de desplazamiento escasos y tortuosos.

Debajo del nivel freático, el DNAPL residual y acumulado se **disolverá** lentamente dentro del agua subterránea, dando lugar a penachos de contaminación que evolucionan con el flujo del agua subterránea. La magnitud de las concentraciones que surgen en estos penachos dependerá de la composición química del DNAPL, así como del grado de superficie disponible para la transferencia de masa entre las fases. Es sabido que no siempre es posible acceder al

DNAPL residual y acumulado directamente a través del agua subterránea que fluye, en cuyo caso el proceso de disolución se da como **difusión limitada**. Asimismo, esto da paso a un proceso de transferencia de masa intrínsecamente lento y, a menudo, es la causa del fenómeno conocido como **cola** (*tailing*), observado en los esfuerzos de remediación. Por encima del nivel freático, el DNAPL residual y acumulado conducirá a la evolución de un penacho de vapores, que a su vez puede transferir contaminantes directamente al nivel freático o al agua que se infiltra. En los casos donde el DNAPL queda atrapado en capas con un alto contenido de agua o en materiales de grano fino, la transferencia de componentes a la fase de aire también puede controlarse por difusión.

Los procesos descritos anteriormente se pueden representar mediante **simulación numérica**. Un modelo numérico es una herramienta que permite la integración de todos los procesos relevantes en una situación dada, y permite analizar el comportamiento de un sistema bajo una amplia gama de condiciones. Dado que la experimentación de campo con líquidos inmiscibles peligrosos está prohibida por ley en muchas jurisdicciones regulatorias, la modelización numérica puede ser el único medio de obtener información a escala de campo sobre estos procesos y en cuanto a las acciones correctivas susceptibles de aplicarse en escenarios reales; algunos parámetros como las dispersividades y los coeficientes de transferencia de masa a escala de campo son difíciles de medir directamente en el terreno y deben determinarse ajustando los datos de campo a los modelos. Además, mediante el uso de un modelo numérico se pueden simular una variedad de escenarios entre los cuales es posible analizar las condiciones más adversas para un sistema en particular. Los procesos individuales se pueden activar y desactivar para determinar su importancia. Además, por medio de métodos de **Monte Carlo** y enfoques estadísticos similares, se puede estimar el nivel de incertidumbre asociado a una situación particular.

Las deducciones que se derivan de la simulación numérica pueden ayudar a predecir las consecuencias de un vertido y a analizar las posibles opciones de remediación. La modelización, en virtud del conocimiento integrado que proporciona, puede ser una componente importante del proceso general de toma de decisiones regulatorias, ambientales, económicas y políticas en un emplazamiento determinado.

4.2 Proceso de Modelización

El proceso de modelización comienza por definir los **objetivos** del modelo. Los objetivos que cumplir serán específicos del emplazamiento en cuestión y pueden tratar de responder a una o más de las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es la importancia relativa de los diversos procesos y parámetros?

- ¿En qué escenarios pueden darse las condiciones más adversas?
- ¿Cuáles son las posibles rutas y tiempos de desplazamiento de los contaminantes?
- ¿Cuáles son las curvas de avance de la concentración de los contaminantes en puntos críticos de distintos escenarios?
- ¿Se remediará el impacto del contaminante en un plazo razonable solo mediante procesos naturales?
- ¿Cómo serán de efectivos los esfuerzos de remediación para limpiar el acuífero? ¿Podrían los intentos de remediación en realidad empeorar la magnitud de la contaminación?

Una vez que los objetivos del modelo numérico han sido claramente identificados, debe formularse un **modelo conceptual**. Un modelo conceptual es una idealización del sistema real e incorpora los procesos relevantes y el grado de acoplamiento requerido entre estos procesos. Los supuestos fundamentales para incluir ciertos procesos y excluir otros deben ser cuidadosamente considerados y la trascendencia de estas consideraciones debe ser asimilada por el usuario del modelo. Por ejemplo, si la cola asociada a un sistema de extracción por vacío del suelo es de interés, entonces se debe incorporar la posible presencia de lentes de baja permeabilidad y de DNAPL en zonas de alto contenido de agua, sería inadecuado conceptualizar tal localización como un dominio homogéneo.

Un modelo conceptual subyacente a un modelo numérico dado incorpora información sobre la extensión, configuración, variabilidad y propiedades tanto del contaminante como de las unidades hidrogeológicas. Esta información se obtiene a partir de investigaciones de campo, y debe ser suficiente tanto en calidad como en cantidad para que se pueda formular un modelo conceptual válido. El modelo conceptual determina qué dimensiones espaciales son necesarias para cumplir con los objetivos del modelo. Dado que todos los emplazamientos reales son tridimensionales y un DNAPL puede propagarse en tres dimensiones, un modelo tridimensional proveerá la representación más completa en la mayoría de los casos. Sin embargo, los modelos tridimensionales son costosos de operar y, por lo tanto, es deseable elegir la menor cantidad de dimensiones que satisfagan los objetivos establecidos. Un modelo que incorpore el desplazamiento del DNAPL, por ejemplo, siempre debe incluir la dimensión vertical para tener en cuenta la acción de la gravedad. Los acuíferos complejos y el deseo de estudiar la influencia de la heterogeneidad a pequeña escala requerirán de un modelo tridimensional. Si el vertido en cuestión es poco significativo y el acuífero es relativamente homogéneo, un modelo de dos dimensiones que incluya las dimensiones radial y vertical puede ser suficiente. De manera similar, para simular el desplazamiento general de un

penacho de DNAPL *disuelto* en un acuífero confinado y estrecho, un modelo de dos dimensiones puede ser adecuado.

La escala de tiempo de los diversos procesos de interés también debe considerarse en la selección de un modelo conceptual apropiado. En muchos emplazamientos, el desplazamiento descendente de DNAPL y la formación de DNAPL residual y de acumulación pueden tener lugar durante días o meses, mientras que el proceso de disolución puede prolongarse a lo largo de décadas y posiblemente siglos. En tales situaciones, sería apropiado desvincular el desplazamiento de la fase inmiscible de la evolución de un penacho disuelto, utilizando un modelo numérico separado para describir cada proceso. El desacoplamiento de los procesos, en prácticamente todos los casos, simplificará en gran medida el esfuerzo de modelización, dando lugar a una reducción en los costos.

Una vez que se ha formulado un modelo conceptual, se debe crear un **modelo matemático**. En este paso, los procesos físicos se formulan en forma de un problema de valores del contorno que constituyen las ecuaciones diferenciales parciales que rigen, las relaciones constitutivas, las propiedades de los materiales, las condiciones de contorno y las condiciones iniciales. En el caso más general, las ecuaciones que rigen el desplazamiento del DNAPL, del aire y del agua, sujetas a la transferencia de masa a través de las fases, pueden ensamblarse a partir de la siguiente ecuación de balance de masa para el componente químico k en fase α :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\alpha}\rho_{\alpha}\omega_k^{\alpha}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\varepsilon_{\alpha}\rho_{\alpha}\omega_k^{\alpha}v_{\alpha,i}) - \frac{\partial}{\partial x_i}J_{k,i}^{\alpha} = I_k^{\alpha} + E_k^{\alpha} \quad (4.1)$$

donde ε_{α} es la fracción del volumen total ocupado por la fase α , ρ_{α} es el promedio de densidad de masa en la fase α , ω_k^{α} es la fracción de masa del componente químico k en el fase α , $v_{\alpha,i}$ es la velocidad de la fase α en la i -ésima dirección, $J_{k,i}^{\alpha}$ es el flujo (*flux*) no advectivo de k en la fase α en la i -ésima dirección y E_k^{α} representa la transferencia externa de k hacia la fase α a través de transformaciones bióticas y abióticas. De la Ecuación (4.1) se deduce que las fracciones de masa dentro de una fase dada deben sumar la unidad, es decir,

$$\sum_{k=1}^n \omega_k^{\alpha} = 1 \quad (4.2)$$

donde n es el número total de componentes que componen la fase α . Correlativamente, se deduce que los volúmenes de las fases fraccionarias suman la unidad, es decir,

$$\sum_{\alpha=1}^N \varepsilon_{\alpha} = 1 \quad (4.3)$$

donde N es el número total de fases, siendo cuatro en el caso más general (aire, agua, DNAPL y sólido). La siguiente formulación expresa la conservación de la masa de un componente dado distribuido entre las fases:

$$\sum_{\alpha=1}^N I_k^{\alpha} = 1 \quad (4.4)$$

La Ecuación (4.1) requiere que se definan las velocidades de fase, $v_{\alpha,i}$. Para el flujo de agua subterránea saturada, estas generalmente se obtienen de la **Ley de Darcy**. Partiendo de experimentos de laboratorio realizados en la industria petrolera (Wyckoff y Botset, 1936; Leverett, 1938), se ha sugerido que la Ley de Darcy también se puede extender a los sistemas de DNAPL. Otros (por ejemplo, Allen, 1985) han demostrado que la Ley de Darcy se puede extender a sistemas de múltiples fases al considerar un balance del ímpetu de cada fase de interés. Dichos estudios muestran que la Ley de Darcy es válida si los efectos de la inercia son insignificantes y no hay transferencia de ímpetu entre las fases. Parece que en la mayoría de los casos se aplica una extensión de la Ley de Darcy a los sistemas de DNAPL para definir las velocidades de fase requeridas en la Ecuación (4.1). La Ley de Darcy extendida a sistemas de múltiples fases puede expresarse como

$$v_{\alpha,i} = -\frac{K_{i,j}^{\alpha}}{\varepsilon_{\alpha}} \left(\frac{\partial P_{\alpha}}{\partial x_j} + \rho_{\alpha} g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \quad (4.5)$$

donde P_{α} es la presión de la fase α , g es la constante gravitatoria, z es la dirección vertical y $K_{i,j}^{\alpha}$ es un tensor de movilidad de segundo rango dado por

$$K_{i,j}^{\alpha} = \frac{k_{i,j} k_{r,\alpha}}{\mu_{\alpha}} \quad (4.6)$$

donde μ_{α} es la viscosidad dinámica de la fase, $k_{i,j}$ es un tensor de permeabilidad intrínseco de segundo rango, y $k_{r,\alpha}$ es la permeabilidad relativa a la fase α que explica la reducción de permeabilidad ante la presencia de otras fases.

La Ecuación (4.1) requiere que se defina el vector de flujo no advectivo $J_{k,i}^{\alpha}$. Este vector representa la difusión molecular y la dispersión mecánica del componente k dentro de una fase dada. A menudo se asume que, por su naturaleza, ambos siguen la **Ley de Fick**, en cuyo caso los procesos son aditivos y conducen a

$$J_{k,i}^{\alpha} = -\varepsilon_{\alpha} \tau_{\alpha,ij} D_o^{k,\alpha} \frac{\partial(\rho_{\alpha} \omega_k^{\alpha})}{\partial x_j} - \varepsilon_{\alpha} D_{m,ij}^{k,\alpha} \frac{\partial(\rho_{\alpha} \omega_k^{\alpha})}{\partial x_j} \quad (4.7)$$

donde $\tau_{\alpha,ij}$ es un tensor de coeficientes de tortuosidad de la fase, $D_o^{k,\alpha}$ es el coeficiente de difusión molecular en solución libre de k en α , y $D_{m,ij}^{k,\alpha}$ es un tensor de dispersión mecánica de k en α . La forma apropiada del tensor de dispersión mecánica para una escala dada de interés, condiciones de flujo y distribución de saturación no siempre es obvia; en cuanto al transporte de solutos en el agua subterránea, existen varias

aproximaciones en torno a las características de dicho tensor tal como ha sido analizado por Bear (1972) y Gelhar (1986).

Para completar el conjunto de ecuaciones requeridas para representar el desplazamiento del DNAPL en el subsuelo, las diversas presiones de fase deben acoplarse a través de **relaciones de presión capilar**. Para un sistema general aire-agua-DNAPL, se pueden definir las siguientes presiones capilares:

$$P_C^{a,w}(S_a, S_w) = P_a - P_w \quad (4.8)$$

$$P_C^{a,n}(S_a, S_n) = P_a - P_n \quad (4.9)$$

$$P_C^{n,w}(S_n, S_w) = P_n - P_w \quad (4.10)$$

donde los términos a , n y w representan aire, NAPL y agua, respectivamente. Las saturaciones de fase, S_α , se expresan como una fracción del espacio poroso y están relacionadas con las fracciones de volumen de la fase por $S_\alpha = \varepsilon_\alpha / \phi$ donde ϕ es la porosidad del medio.

Las relaciones entre las Ecuaciones de (4.8) a (4.10), generalmente se determinan de manera experimental para los medios y fluidos de interés. Es sabido que estas relaciones varían espacialmente en escenarios reales, a menudo en la escala de centímetros (por ejemplo, ver Poulsen y Kueper, 1992). Para el caso del flujo de dos fases, varios investigadores han propuesto relaciones empíricas que permiten ajustar una función matemática a los datos experimentales (por ejemplo, Brooks y Corey, 1966; van Genuchten, 1980). Leverett (1941) presentó una relación que demuestra que las curvas de presión capilar se pueden escalar como funciones de la conductividad hidráulica y de la tensión interfacial. El uso de tensiones interfaciales para escalar las curvas de presión capilar también ha sido demostrado por Schiegg (1984) y Parker *et al.* (1987).

Se ha sugerido que cuando están presentes tres fases de fluido, las relaciones de presión capilar de dos fases pueden usarse para aproximar las presiones capilares de tres fases (por ejemplo, Leverett, 1941). Estos estudios manifiestan que la saturación total de líquido dada por $S_T = S_N + S_W$ es una función de la presión capilar del aire-DNAPL únicamente, y esa saturación de agua se produce en función de la presión capilar DNAPL-agua únicamente. Esto asume que el agua es humectante con respecto al DNAPL, y que un DNAPL es humectante con respecto al aire. A pesar de que haya sido validado bajo ciertas condiciones de flujo específicas (por ejemplo, Lenhard y Parker, 1988), el uso de dos relaciones de presión capilar de fases para representar sistemas de tres fases no ha sido validado experimentalmente aún para un amplio conjunto de condiciones de flujo. Ya que la mayoría de los modelos de flujo de tres fases disponibles hasta la fecha adoptarían esta aproximación, debían ser usados con precaución en situaciones de flujo de tres fases hasta haberse obtenido una mayor validación experimental. Al igual que

ocurre en las relaciones de presión capilar en las Ecuaciones de (4.8) a (4.10), las relaciones de permeabilidad relativa en la Ecuación (4.6) son funciones dependientes de la trayectoria de saturación del fluido que varían espacialmente en escenarios reales. Debido a que las curvas de permeabilidad relativa son en la práctica difíciles de medir, a menudo se predicen a partir de datos de presión capilar medidos (por ejemplo, Brooks y Corey, 1966). Esto se justifica reconociendo que la distribución de poros y canales que conectan los poros, que en gran parte determinan la forma de una curva de presión capilar, también determinan en gran medida la naturaleza de la curva de permeabilidad relativa. En los sistemas de tres fases se ha demostrado que la permeabilidad relativa del agua y la permeabilidad relativa del aire dependen principalmente de su respectiva saturación (por ejemplo, Leverett y Lewis, 1941). Por lo tanto, se han propuesto varios métodos para predecir permeabilidades relativas de tres fases a partir de datos de dos fases (por ejemplo, Stone, 1970; Lenhard y Parker, 1987). Como en el caso de las presiones capilares, estas extensiones han sido validadas en condiciones de flujo seleccionadas.

En los casos en donde la transferencia de componentes a través de las fronteras de fase sea de interés, como la vaporización de un DNAPL en la zona no saturada, o la disolución del DNAPL por debajo del nivel freático, se debe decidir si los términos de transferencia de masa que aparecen en la Ecuación (4.1) se tratarán sobre la base del **equilibrio local**. En el supuesto de equilibrio local se asume que la transferencia de componentes entre fases ocurre *instantáneamente* y es relativa a las tasas de flujo de la fase en su conjunto. Esto implica que las fracciones de masa en equilibrio de los componentes se distribuyen uniformemente dentro de todas las fases en todo momento. Las relaciones de equilibrio comúnmente adoptadas incluyen la Ley de Henry para la partición de componentes entre el agua y el aire, las isotermas de sorción lineal para la partición de componentes entre el agua y las fases sólidas, y la Ley de Raoult para la partición de una fase DNAPL de múltiples componentes a otra fase.

En muchos casos, se sabe que la suposición de equilibrio local no es válida, en cuyo caso se debe adoptar un enfoque **cinético** (es decir, de velocidad limitada). Estas situaciones ocurren a menudo cuando se describe un proceso particular a escala de campo; los ejemplos incluyen la difusión de componentes fuera de las zonas de baja permeabilidad, lo cual produce una cola en los sistemas de extracción al vacío del suelo y una solubilización que depende de la tasa de flujo en la inyección de surfactantes solubilizantes.

Una vez que se establece la formulación matemática en torno a un problema de interés, se debe utilizar una técnica de solución para resolver las ecuaciones que lo rigen. Dado que las funciones que rigen el flujo y el transporte de múltiples fases/componentes no suelen ser lineales, y considerando que las propiedades de

los materiales varían espacialmente, las soluciones analíticas exactas solo están disponibles para casos simplificados. La mayoría de las situaciones requieren que se adopte una técnica de **solución numérica**: diferencias finitas, elementos o volúmenes finitos. Las técnicas numéricas requieren que el dominio del problema se discretice en una cuadrícula, con las ecuaciones que rigen aplicadas en las celdas o nodos de la cuadrícula por medio de ecuaciones algebraicas que unan las celdas o nodos entre sí. Las incógnitas de interés, como la saturación del DNAPL o la concentración de los contaminantes, se resuelven en estas ubicaciones de nodos o centroides de celda. Los métodos de solución típicos se describen en libros de texto como Huyakorn y Pinder (1983).

En muchas situaciones de interés, una solución implícita e iterativa será necesaria a fin de tratar la naturaleza no lineal de las ecuaciones aplicables. La común falta de linealidad incluye la dependencia de la permeabilidad relativa y la presión capilar de la saturación del fluido, así como la dependencia de las tasas de transferencia de masa de la concentración química. En algunos sistemas, la no linealidad de las ecuaciones que rigen puede ser débil, lo que permite adoptar un esquema iterativo simple o un esquema de retardo de tiempo. En otros casos, como en el desplazamiento de un DNAPL, las ecuaciones que rigen pueden ser altamente no lineales, en cuyo caso, generalmente se adopta un enfoque Newton-Raphson. Ante un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales, $F(\mathbf{X})=0$, el enfoque de Newton-Raphson conduce a una ecuación matricial hecha lineal del tipo

$$\frac{\partial F(\mathbf{X})^n}{\partial \mathbf{X}} \partial \mathbf{X} = -F(\mathbf{X})^n \quad (4.11)$$

donde $\frac{\partial F(\mathbf{X})^n}{\partial \mathbf{X}}$ es una matriz cuadrada cuyos elementos son derivadas jacobianas, $F(\mathbf{X})^n$ es un vector de valores residuales, n el nivel de iteración, y $\partial \mathbf{X}$ es un vector de incógnitas incrementales dado por:

$$\partial \mathbf{X} = \mathbf{X}^{n+1} - \mathbf{X}^n \quad (4.12)$$

donde $\mathbf{X}$ es un vector de incógnitas discretas. El algoritmo de la Ecuación (4.11) se repite hasta que el vector residual ha convergido dentro de una tolerancia prescrita.

El conjunto de ecuaciones algebraicas que surgen mediante la aplicación de una técnica numérica debe resolverse para cada iteración y/o paso de tiempo. Las técnicas de resolución de matrices más simples implican el uso de la eliminación Gaussiana. Para grandes conjuntos de ecuaciones, los solucionadores directos que utilizan la eliminación Gaussiana serán prohibitivamente lentos y propensos a errores de redondeo de la máquina. El almacenamiento en el ordenador también puede ser un problema. Se ha demostrado que los solucionadores iterativos son más eficientes para resolver grandes conjuntos de ecuaciones y ofrecen la ventaja

adicional de permitir que solo las franjas de elementos distintos de cero de la matriz de coeficientes deban almacenarse en la memoria. Letniowski (1989) ofrece una excelente revisión de los métodos iterativos pre estipulados a la fecha para resolver ecuaciones de matrices cuya mayoría de elementos son igual a cero.

Una vez que se ha aplicado una técnica de solución numérica para discretizar las ecuaciones diferenciales parciales que rigen, se crea un **algoritmo computacional** al transponer los números dentro de un código informático usando el lenguaje computacional preferido. El código informático resultante, a menudo se denomina "el modelo", pero partiendo de la discusión anterior debe comprenderse que esta es simplemente una etapa del proceso de modelización general.

Para aplicar un código informático a una situación específica, el usuario debe decidir sobre una escala apropiada de discretización de nodos. Por ejemplo, si las rutas individuales de desplazamiento del DNAPL a través de arenas heterogéneas son de interés, esto puede requerir discretización en la escala de centímetros (por ejemplo, Kueper y Frind, 1991b). En un modelo tridimensional, esto puede conducir al uso de cientos de miles de puntos nodales, lo que lleva a un esfuerzo extremadamente intensivo en CPU y memoria.

Desde mediados de la década de 1980 se ha prestado mucha atención al desarrollo de parámetros a gran escala efectivos del flujo y transporte de múltiples fases/componentes (por ejemplo, Mantoglou y Gelhar, 1987; Kueper y McWhorter, 1992). Estos parámetros permitirían emplear configuraciones computacionales mucho más gruesas, pero las simulaciones resultantes proporcionarían solo el comportamiento promedio del sistema. Sin embargo, es importante entender que para mediados de la década de 1990 existían parámetros efectivos a gran escala solo para ciertas situaciones simplificadas. La implicación desafortunada es que la simulación numérica confiable a escala de campo de ciertos procesos de los DNAPL, a la fecha solo podía llevarse a cabo usando discretización nodal a pequeña escala.

La Figura 4.1 presenta una simulación numérica de un desplazamiento de tricloroetileno (TCE) a través de un acuífero de arena heterogénea donde se ha tenido en cuenta la variabilidad a pequeña escala de la conductividad hidráulica (Gerhard, 1993). Se ha incorporado un total de 32.000 puntos nodales en el dominio de la solución, con espacios de nodos horizontales y verticales de 25 cm y 12,5 cm respectivamente. Se generó un campo hidráulico de conductividad aleatorio con correlación espacial utilizando como entrada una distribución log-normal ($\ln(K)$ medio = -4,6; $\ln(K)$ varianza = 2,0). Se introdujo una función de autocorrelación exponencial con medidas de correlación horizontal y vertical de 5,0 m y 0,5 m respectivamente. Se puede observar que el TCE se extiende lateralmente a través de varios horizontes de permeabilidad más bajos, con un grado significativo de expansión lateral en las elevaciones superiores. Según se ha demostrado en

simulaciones presentadas por Kueper *et al.* (1990), el uso de un dominio homogéneo incorporando una conductividad hidráulica a gran escala, como la que podría obtenerse de un ensayo de bombeo, no produce las tasas de infiltración y el grado de dispersión lateral adecuados para las liberaciones puntuales de esta naturaleza.

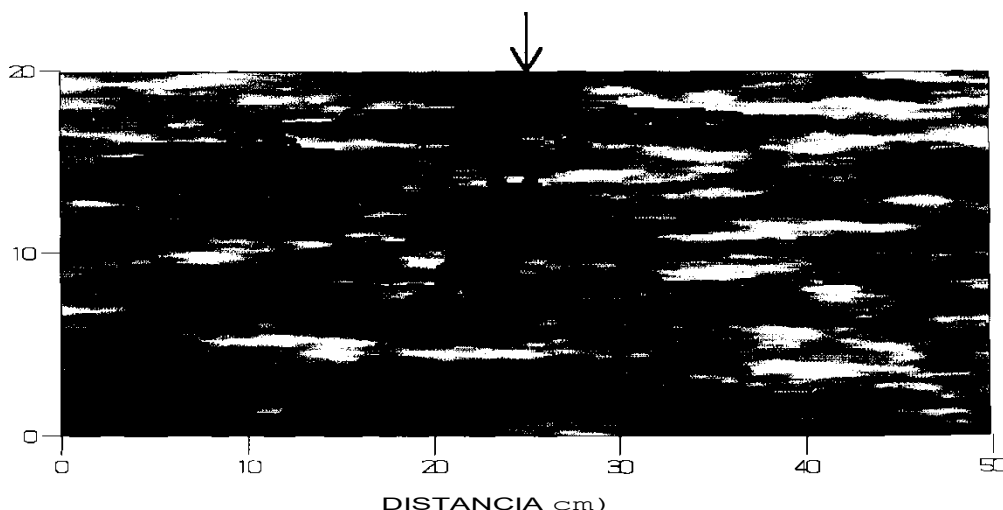


Figura 4.1 Desplazamiento de tricloroetileno (TCE) a través de un acuífero de arena heterogéneo desde un punto de liberación (reproducido con autorización de Gerhard (1993)).

Una vez que se ha creado un código informático, se tiene que **verificar** para confirmar que las ecuaciones que rigen han sido resueltas correctamente y que el código está libre de errores. La verificación se lleva a cabo ejecutando problemas de prueba y comparando los resultados con los obtenidos de forma independiente con un método exacto, como una solución analítica. Dado que las soluciones analíticas solo están disponibles para situaciones ideales con condiciones de contorno simples, en general es extremadamente difícil verificar completamente un modelo de flujo y transporte de múltiples fases/componentes. Un método de verificación menos estricto consiste en comparar los resultados de un modelo con los de otro modelo numérico creado de forma independiente. Si bien aún existe la posibilidad de que ambos modelos estén cometiendo los mismos errores, el ejercicio debe llevarse a cabo. En ninguna circunstancia se debe utilizar un modelo numérico si no se ha verificado, al menos parcialmente, con una solución analítica, o comparado con los resultados de un modelo realizado previamente.

Incluso si se ha verificado un código informático para garantizar que el método numérico elegido se haya implementado correctamente, queda por ver si las ecuaciones que rigen en las que se basa el modelo se han formulado correctamente o no. Para asegurar esto, el código informático debe **validarse** mediante la comparación con un experimento controlado de laboratorio o de campo. La validación se lleva a cabo midiendo de forma independiente todos los parámetros de entrada del modelo y comparando la salida del modelo con la del

experimento controlado. Esto proporciona una revisión completa, no solo en torno a si se han empleado las ecuaciones apropiadas que rigen, sino también en lo que respecta a si se han incorporado las relaciones constitutivas adecuadas y si las propiedades de los materiales se han definido correctamente. Sin embargo, desde un punto de vista estrictamente científico, la concordancia de los resultados del modelo con los de un experimento dado, simplemente implica que el modelo es capaz de simular ese experimento en particular. De acuerdo con Konikow y Bredehoeft (1992), no se puede demostrar que un modelo computacional sea válido, solo se puede demostrar que no es válido. Esta es una distinción particularmente importante cuando se trata de procesos complejos como los asociados con el comportamiento de un DNAPL en el subsuelo. Recomendamos el uso del término "prueba de modelo" para evitar la noción engañosa de validez incondicional e incluso de infalibilidad.

La **calibración** implica ajustar la salida del modelo a un conjunto de datos observados mientras se ajusta la entrada. Una vez que los parámetros de entrada se han ajustado para producir un ajuste satisfactorio, estos se consideran los parámetros de entrada adecuados para que el modelo se pueda utilizar con fines predictivos. Por ejemplo, un ensayo de bombeo puede ser una oportunidad para calibrar un modelo de flujo de agua subterránea, para que pueda ser usado en la predicción futura del rendimiento de un sistema de bombeo y tratamiento a gran escala. Para situaciones complejas en las que no todos los parámetros de entrada de control pueden obtenerse mediante mediciones independientes, la calibración del modelo puede ser la única forma práctica de obtener ciertos parámetros, como la dispersividad o un coeficiente de transferencia de masa a gran escala. En teoría, solo se debe ajustar un parámetro a un conjunto de datos concretos para obtener una solución única. En la práctica, si una serie de parámetros afectan la solución de formas muy diferentes, se puede ajustar más de un parámetro. Sin embargo, la posibilidad de no unicidad, donde más de una combinación de parámetros proporciona un ajuste igualmente bueno, aumenta con el número de parámetros ajustados. Durante la etapa de calibración del modelo, es posible determinar la necesidad de recoger datos de campo adicionales para restringir ciertos parámetros de entrada, a fin de reducir la incertidumbre asociada con los resultados obtenida del modelo.

4.3 Uso del Modelo

Para el usuario general del modelo, el autor de este habrá completado la solución matemática, la solución numérica, el algoritmo computacional y los pasos de verificación necesarios. Por lo tanto, la tarea se simplifica a la formulación del modelo conceptual, la elección de la escala y dimensionalidad apropiadas, y la tarea

obvia de seleccionar un código informático apropiado. Seguirá siendo necesaria la **comprobación del modelo** para demostrar que se ha seleccionado un modelo adecuado y, en la mayoría de los casos, será necesaria la calibración del modelo para determinar parámetros inciertos. Cabe señalar que la tarea de seleccionar un código informático apropiado solo puede llevarse a cabo con éxito si el usuario del modelo comprende completamente la formulación matemática en la que se basa el modelo. Existen numerosos supuestos y simplificaciones que se pueden implementar en la etapa de formulación matemática, por lo que se debe analizar cuidadosamente el conjunto final de ecuaciones diferenciales parciales que se resuelven para determinar exactamente qué física representa el modelo.

Una vez que se ha seleccionado, probado y calibrado un modelo en cuestión, y este resulta apropiado, el usuario está en posición de realizar una variedad de tareas. Ante sistemas complejos, la mejor manera de comprender la interacción y la relevancia de varios procesos es realizar un **análisis de sensibilidad**. Esto implica variar de uno en uno los parámetros claves de entrada dentro de un rango físicamente realista y observar la respuesta del modelo. Los rangos de parámetros generalmente son conocidos por el hidrogeólogo experimentado y, en muchos casos, pueden estar definidos de manera limitada. Un análisis de sensibilidad es un medio excelente para facilitar conocimiento a quienes se encuentran implicados en un emplazamiento o en una clase de contaminantes en particular y, a menudo, es el único método "experimental" disponible para obtener información sobre procesos específicos.

Una vez que se ha completado la calibración de un modelo numérico, en muchos casos el modelo se puede utilizar con fines de **diseño**. Los ejemplos pueden incluir seleccionar el número y la ubicación de pozos de bombeo en un escenario de remediación de bombeo y tratamiento, determinar la tasa de extracción de masa por hora en un sistema de extracción por vacío del suelo para que se pueda diseñar un sistema de tratamiento en la superficie, o seleccionar el espaciado y número de pozos para usar en una inyección de surfactante o de alcohol diseñada para eliminar un DNAPL. Sin embargo, siempre que se utilice con fines de diseño, debe tenerse en cuenta que todos los resultados del modelo están sujetos a incertidumbre. Un ejercicio de diseño apropiado involucrará producir un rango probable de comportamientos del sistema, con la finalidad de que el diseño final tenga suficiente flexibilidad como para acomodar el rango de comportamientos del sistema en toda su extensión posible.

En determinadas circunstancias, se puede ejecutar un modelo numérico para analizar una variedad de **escenarios hipotéticos** ("what-if"). Un ejemplo puede ser la pérdida de captación en un sistema de bombeo y tratamiento tras la falla de un pozo, o la velocidad a la que un penacho de vapor reanudará su propagación tras el

apagado accidental de un sistema de extracción de vacío del suelo. Un modelo también se puede utilizar para estudiar la incertidumbre asociada con un proceso en particular. Esto se hace a menudo con un análisis de **Monte Carlo**, que es simplemente un análisis de sensibilidad en el que los valores de los parámetros se seleccionan al azar en sus respectivos rangos. El conjunto de resultados del modelo se puede analizar y describir en términos estadísticos para generar el comportamiento más probable del sistema, junto con la incertidumbre asociada a ese comportamiento.

Siempre que se utilice un modelo con fines de predicción específica del emplazamiento, se debe tener en cuenta que los modelos de flujo y transporte de múltiples fases/componentes son altamente sensibles a factores específicos del emplazamiento en cuestión, como las heterogeneidades, la escala de discretización y los parámetros de transferencia de masa. Además, debe tenerse en cuenta que algunos procesos de control todavía no se conocen bien. Por lo tanto, las posibilidades de validación completa en escenarios reales son limitadas. El enfoque prudente para la modelización numérica en emplazamientos con presencia de DNAPL es utilizar un modelo numérico con fines educativos y producir un **rango de posibles comportamientos del sistema**, en lugar de una predicción individual que pretenda ser una representación perfecta de las condiciones del emplazamiento.

4.4 Ejemplo

Para demostrar el uso de un modelo de desplazamiento de un DNAPL, se utilizó el modelo de flujo de dos fases desarrollado por Kueper y Frind (1991a,b) para analizar las posibles tasas de infiltración de DNAPL de una balsa de residuos ubicada en Ville Mercier, Quebec. Estas balsas estuvieron operativas desde 1968 hasta 1972 y recibieron una variedad de aceites, lodos y otros residuos (Poulin, 1977). Debido a que no se mantuvieron registros exactos, a la fecha se desconocía exactamente cuánto DNAPL podría haberse infiltrado desde la base de las balsas y a qué velocidad. La Figura 4.2 presenta una sección transversal vertical del emplazamiento que ilustra las condiciones del subsuelo. Como puede verse, la balsa sin revestimiento estaba situada en un terreno de arena y grava ($K = 5 \times 10^{-3}$ cm/s) sobre un depósito glacial discontinuo de arena limosa ($K = 1 \times 10^{-3}$ cm/s). A su vez, el depósito está sobre un depósito basal discontinuo ($K = 1 \times 10^{-4}$ cm/s) situado sobre rocas fracturadas. A efectos de la modelización, a la balsa se le atribuyó una superficie total de 8.400 m². El análisis de fotografías aéreas tomadas durante el período de funcionamiento de la balsa sugiere que esta área es mínima.

El objetivo específico de la modelización fue de determinar qué posibles tasas de infiltración del DNAPL podría haber habido a través de la base de la balsa durante los primeros dos años de operación. El modelo conceptual asumió que el

DNAPL actuaba como un líquido no humectante en presencia de agua y que la disolución del DNAPL no influía significativamente en las tasas de infiltración durante el período de operación de cuatro años. También se observó que la base de la balsa estuvo por debajo del nivel freático durante todo el período de operación. Por lo tanto, el proceso de desplazamiento de interés fue el desplazamiento del agua por el DNAPL en ausencia de transferencia de masa por disolución. Sobre la base de la historia del emplazamiento, se conceptualizó además que el nivel de DNAPL en la balsa se mantuvo relativamente constante durante el período de cuatro años, si bien se acumuló una capa de lodo con el tiempo. También se resolvió que la variabilidad espacial de las propiedades geológicas dentro de cada una de las principales unidades litológicas no influiría en el control de la tasa general de infiltración, ya que el tamaño de la balsa era grande en relación con la escala de heterogeneidades.

El modelo matemático requerido para simular el desplazamiento del agua por el DNAPL en ausencia de transferencia de masa se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales parciales, que pueden crearse sumando la Ecuación 4.1 sobre todos los componentes que comprenden una fase dada:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k_{i,j} k_{r,\alpha}}{\mu_\alpha} \left[\frac{\partial P_\alpha}{\partial x_j} - \rho_\alpha g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right] \right) = \phi \frac{\partial S_\alpha}{\partial t}, \quad \alpha = w, n \quad (4.13)$$

donde los subíndices w y n denotan agua y DNAPL, respectivamente. El par de ecuaciones representadas por la Ecuación 4.13 está acoplado a través de la relación de presión capilar en la Ecuación 4.10 y está sujeto a la restricción de que las dos saturaciones de fase suman la unidad.

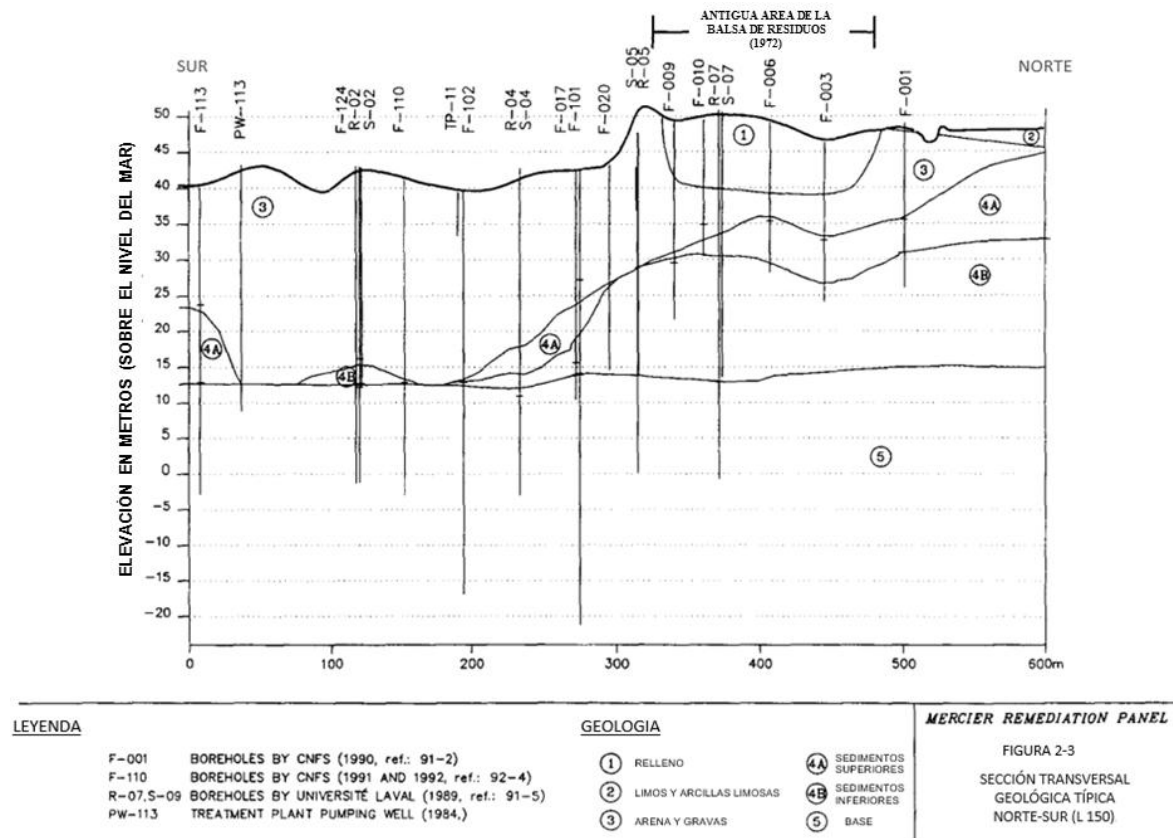


Figura 4.2 Sección transversal vertical que ilustra las unidades geológicas principales debajo de las balsas de residuos en Ville Mercier, Quebec (reproducido con autorización de Mercier (1993)).

El modelo de diferencias finitas desarrollado por Kueper y Frind (1991a) resuelve la Ecuación 4.13 usando la iteración completa de Newton-Raphson. Un solucionador de matrices dispersas basado en la técnica ORTHOMIN (Vinsome, 1976) se empleó para minimizar el tiempo de CPU y los requerimientos de almacenamiento del ordenador. El algoritmo computacional se creó usando el lenguaje FORTRAN, con todas las simulaciones realizadas en una estación de trabajo basada en IBM 6000 Risc. Como se describe en Kueper y Frind (1991a), el modelo fue verificado por McWhorter y Sunada (1989) en una dimensión contrastada con una solución analítica exacta, y fue probado por comparación con un experimento de laboratorio controlado (Kueper *et al.*, 1989) que implica el desplazamiento de tetracloroetileno a través de una arena heterogénea.

Para la tarea de modelización que se considera aquí, todos los parámetros de entrada del modelo se estimaron a partir de varios estudios locales realizados previamente. Estos estudios, así como otros detalles del modelo numérico, se encuentran en Mercier (1993). Aunque se dispone de una gran cantidad de datos para muchos parámetros hidrológicos, ciertos parámetros de entrada del modelo, como la densidad del DNAPL, la tensión interfacial y la viscosidad, no estaban fácilmente disponibles. Para integrar esta incertidumbre, estas propiedades se variaron dentro de los rangos esperados. Además, las propiedades de la capa de lodo en el fondo de la balsa no se definieron con precisión, pero se varió dentro de un rango esperado.

Se decidió adoptar una cuadrícula bidimensional vertical de sección transversal con espacios de nodos verticales y horizontales de 1,0 m y 2,0 m, respectivamente. Esto dio como resultado una resolución apropiada para las características geológicas de la Figura 4.2 y resultó en un total de 8.000 nodos en un dominio de solución de 40 m de alto por 400 m de ancho. Para tener en cuenta la incertidumbre en varios parámetros de entrada, se realizaron un total de 12 simulaciones. La Figura 4.3 presenta tanto las tasas máximas como mínimas de infiltración de este conjunto de simulaciones. La curva inferior de esta figura representa un DNAPL con una densidad de 1.100 kg/m^3 , una viscosidad de $0,050 \text{ Pa/s}$, una tensión interfacial de $0,045 \text{ N/m}$, y una altura de acumulación del DNAPL de $0,50 \text{ m}$. La curva superior representa un DNAPL que tiene una densidad de 1.300 kg/m^3 , una viscosidad de $0,002 \text{ Pa/s}$, una tensión interfacial de $0,015 \text{ N/m}$ y una altura de acumulación del DNAPL de $0,50 \text{ m}$.

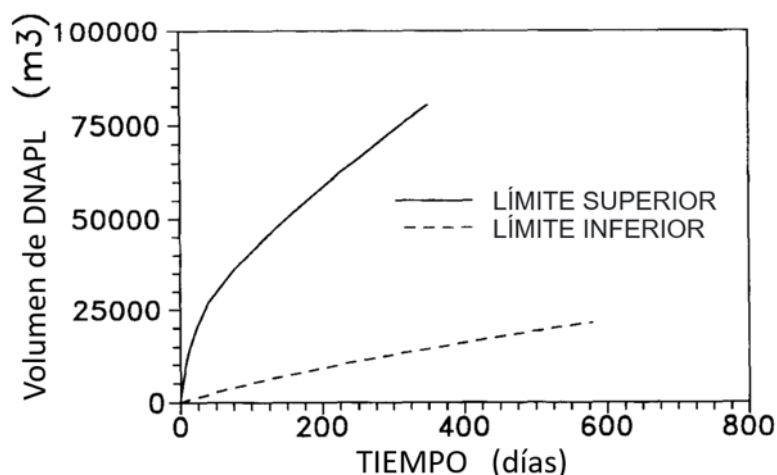


Figura 4.3 Tasas máximas y mínimas de infiltración de DNAPL a través de la base de la balsa estimadas mediante simulación numérica (reproducido con autorización de Mercier (1993)).

Las conclusiones generales de este ejercicio de modelización señalan que, teniendo en cuenta las condiciones geológicas por debajo de las balsas en Mercier, **probablemente se ha producido una infiltración significativa de volúmenes de DNAPL** a la balsa durante su periodo de operación. Sin embargo, algunas simulaciones adicionales (no mostrado) han demostrado que la sedimentación del fondo de la balsa podría haber detenido completamente la infiltración del DNAPL después de un período inicial. Incluso con tal sedimentación, se observó que las tasas iniciales de infiltración eran significativas. Existen más detalles de la modelización en Mercier (1993).

4.5 Conclusiones

La modelización numérica ofrece un medio **eficiente y económicamente conveniente** de obtener información sobre los diversos procesos que rigen el flujo y el transporte de múltiples fases/componentes en una variedad de entornos geológicos. Utilizado correctamente, el código informático puede ser un componente útil en el proceso de diseño y de toma de decisiones en la mayoría de los escenarios. En jurisdicciones regulatorias en donde está legalmente prohibido introducir contaminantes en el subsuelo con fines de investigación, la modelización numérica puede ser la única técnica experimental disponible para estudiar y evaluar el comportamiento y la limpieza de los DNAPL a escala de campo.

El proceso de modelización comienza estableciendo claramente los objetivos de la modelización. Después de esto, se debe formar un modelo conceptual apropiado del problema en cuestión. El modelo conceptual incluirá la identificación de los procesos físicos y químicos relevantes, el posible desacoplamiento de las escalas de tiempo, una definición clara de las escalas espaciales y la dimensionalidad requerida, y la definición de las propiedades

relevantes de los materiales y fluidos. Luego, el modelo conceptual conduce a la formulación de un modelo matemático, que incluye las ecuaciones diferenciales parciales que rigen, las condiciones de contorno y las relaciones constitutivas necesarias. Mediante el uso de una técnica de solución numérica, véase diferencias o elementos finitos, se resuelven las ecuaciones que rigen y se crea un algoritmo computacional. Este código informático debe, a su vez, verificarse para garantizar que la técnica de solución numérica se haya implementado y probado correctamente para a su vez garantizar que las ecuaciones diferenciales parciales que rigen se hayan seleccionado correctamente.

Una vez que se ha elegido un modelo numérico, el usuario del modelo probablemente calibrará el modelo a partir de un conjunto de datos conocidos de un emplazamiento para que de ese modo se puedan restringir ciertos parámetros de entrada. Luego, el modelo se puede utilizar para realizar un análisis de sensibilidad y de incertidumbre, para ayudar en el proceso de diseño y para analizar una variedad de escenarios hipotéticos. Si bien se puede sacar gran partido del uso adecuado de un modelo numérico, debe mencionarse que, si no se presta la debida atención a problemas críticos como la escala de discretización o la elección adecuada de los parámetros de entrada, dicho uso puede resultar en una interpretación completamente engañosa de las condiciones del emplazamiento. Esto es particularmente cierto para la modelización del flujo y del transporte de múltiples fases/componentes, donde los procesos físicos y químicos involucrados son un orden de magnitud más complejos que los asociados con la modelización del flujo de agua subterránea y del transporte de solutos más tradicionales.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

5 Estudios Experimentales del Movimiento de Compuestos Solventes Organoclorados y Otros DNAPL en las Zonas Vadosa, Capilar y del Agua Subterránea

Resumen

El comportamiento de los líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL) en medios porosos naturalmente heterogéneos es extremadamente complejo y difícil de predecir. Por lo tanto, los experimentos con modelos físicos han jugado y continúan jugando un papel importante en la comprensión de esa complejidad. Éstos proporcionan un medio para incorporar toda la física y la química que son importantes del comportamiento del DNAPL al mismo tiempo que proporcionan un buen control experimental. Quizás lo más importante es que se pueden realizar experimentos con modelos físicos y se pueden obtener conocimientos sin una comprensión *a priori* de todos los procesos relevantes. Por lo tanto, los experimentos con modelos físicos son excelentes para desarrollar modelos conceptuales de cómo se comportan los DNAPL en el subsuelo.

Los experimentos con modelos físicos se pueden utilizar para analizar todos los aspectos del comportamiento del DNAPL en el subsuelo, incluido el flujo, la disolución, la vaporización y la remedación del DNAPL. Al igual que con los modelos numéricos, una fortaleza importante de los modelos físicos es que se pueden reproducir las condiciones experimentales. Por ejemplo, los efectos de diferentes condiciones de liberación pueden estudiarse en el mismo entorno físico. De la misma manera, diferentes estrategias de remedación pueden compararse directamente utilizando una serie de liberaciones similares. Los experimentos se pueden realizar utilizando una variedad de medios y de DNAPL, y se pueden realizar en condiciones saturadas y no saturadas.

Quizás el beneficio a largo plazo más importante de los experimentos con modelos físicos es la validación de modelos numéricos. Los datos experimentales que reportan son útiles para evaluar el comportamiento de los modelos que brindan la base para las decisiones relacionadas con el diseño y la implementación de sistemas de remedación.

5.1 Introducción

Los **experimentos pioneros de laboratorio** de Schwille (1984a, 1984b, 1988a,b) y otros sobre el movimiento de solventes organoclorados densos en medios porosos han dado como resultado las conceptualizaciones del

comportamiento de los solventes organoclorados densos presentados en el Capítulo 2. Como se discutió en el Capítulo 4, **la modelización numérica** ofrece un medio alternativo para predecir el comportamiento de los solventes organoclorados y otros líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL) en sistemas complejos. Sin embargo, aunque se han logrado algunos éxitos en la modelización, dichos esfuerzos están aún limitados por las dificultades para caracterizar los sistemas de interés con suficiente detalle como para que se puedan obtener predicciones significativas. La realización **de experimentos de campo** con DNAPL en el subsuelo puede ser un medio de investigación preferible en algunos casos, pero los inconvenientes asociados generalmente incluyen altos costos, dificultades para reproducir experimentos y restricciones regulatorias. Por lo tanto, los experimentos con modelos físicos siguen siendo importantes para el desarrollo de una mejor comprensión del comportamiento de los solventes organoclorados tanto en medios porosos como fracturados.

En los Capítulos 2, 3 y 11 se analizan los fundamentos del flujo y del transporte de múltiples fases, así como los factores que controlan el movimiento del solvente organoclorado en el subsuelo. En este capítulo, se analiza el comportamiento microscópico y macroscópico de los solventes organoclorados a partir de los resultados de varios experimentos de laboratorio y de campo. Hasta la fecha, la mayor parte del trabajo experimental se había centrado en el flujo a través de medios porosos homogéneos. Dado que la mayoría de los vertidos de solventes organoclorados ocurren en medios donde la **heterogeneidad** controla las vías de infiltración, la tendencia era hacia experimentos sobre el comportamiento de DNAPL en formas más complejas, en medios heterogéneos.

Para el propósito de esta discusión, es conveniente dividir el subsuelo en tres dominios generales: 1) la **zona vadosa o no saturada**; 2) la **zona capilar**; y 3) la **zona saturada o del agua subterránea**. La zona vadosa se define aquí como la porción del suelo que está cerca o en la saturación de agua residual. El desplazamiento del DNAPL en la zona vadosa se refiere principalmente al desplazamiento de aire por acción del DNAPL. La zona capilar abarca la región sobre la cual el contenido de agua se eleva desde el valor residual hasta la saturación completa con agua del espacio poroso. Es en esta región donde puede tener lugar el flujo de tres fases, con el DNAPL actuando tanto como un fluido humectante que desplaza el aire, y como un fluido no humectante que desplaza el agua. La zona del agua subterránea está, por supuesto, por debajo del nivel freático libre, y la mayoría de los DNAPL actúan allí generalmente como fluidos no humectantes con respecto al agua, aunque en la práctica ocurren excepciones a esta generalización.

Como indica la discusión anterior, el cambio principal que ocurre en un medio poroso, cuando se mueve hacia abajo desde la superficie del suelo, es un aumento en el contenido de agua. Pasar de la zona vadosa a la zona saturada representa un cambio de un sistema en el que dos fluidos inmiscibles (aire y agua) comparten inicialmente el espacio poroso, a un sistema donde el agua ocupa todo el espacio poroso. Cuando se introduce un solvente organoclorado líquido, las relaciones entre los fluidos y el medio poroso se vuelven considerablemente más complejas. Así, en un emplazamiento con un vertido, una parte de la zona no saturada puede contener hasta tres fluidos; debajo del nivel freático, dos fluidos pueden estar presentes.

5.2 Movimiento del DNAPL en la Zona Vadosa

Los experimentos de laboratorio realizados por Schwille (1988a) en arena homogénea bajo condiciones de un foco puntual demostraron que, dentro de la zona vadosa, los DNAPL de solventes organoclorados se **comportan bien**. Se observó que el tetracloroetileno (PCE) se movía hacia abajo como un frente uniforme y drenaba en una distribución residual aparentemente homogénea. En estos experimentos, se encontró que los solventes líquidos penetraban relativamente rápido debido a su baja viscosidad y alta densidad; había poca tendencia de que el cuerpo del solvente se extendiese lateralmente a medida que se hundía. La Figura 5.1 muestra el comportamiento observado en un pequeño vertido típico de PCE en una columna de arena de sílice de grano fino ($K = 1,2 \times 10^{-4}$ m/s). A destacar que el cuerpo en infiltración permanecía muy delgado a medida que penetraba a través de la parte no saturada de la columna (la zona por encima del triángulo invertido abierto está en saturación de agua residual y, por lo tanto, representa la zona vadosa).

Schwille (1988a) y otros autores han observado que, dentro de la zona vadosa, los solventes organoclorados se comportan de manera similar a los líquidos orgánicos derivados del petróleo. El comportamiento de este último grupo ha sido estudiado con considerable detalle (por ejemplo, ver: Van Dam, 1967; Dracos, 1978; Van der Waarden *et al.*, 1971 y 1977; Dietz, 1967; y Eckberg y Sunada, 1984). Los experimentos de Eckberg y Sunada (1984), en los que se vertió petróleo en una columna de perlas de vidrio inicialmente en condiciones de drenaje, demuestran el tipo de interacciones de tres fases que se puede esperar entre el aire, el agua y el solvente. La Figura 5.2 muestra la distribución de las fases fluidas antes y después de la adición del petróleo. Tanto el aire como el agua fueron desplazados por el líquido infiltrante. El aire fue desplazado por el NAPL más viscoso y humectante. El agua se movilizó en parte porque la **presión capilar** en la interfaz agua/petróleo es menor que en la interfaz aire/agua original (el petróleo es humectante con respecto al aire en la

superficie del agua y, por lo tanto, se sitúa preferentemente entre las fases de agua y aire). Parte del agua también se moviliza debido a la presión hacia abajo ejercida por el cuerpo de petróleo sobre la fase de agua.

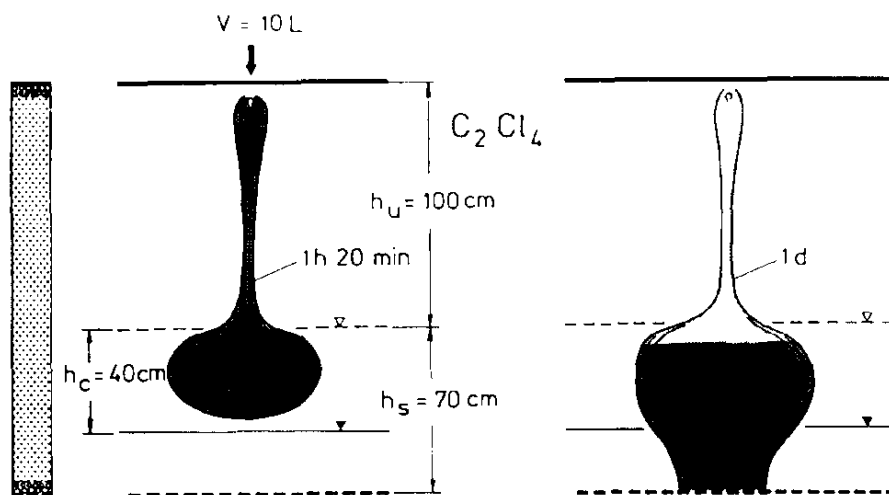


Figura 5.1 Infiltración de 10 L de tetracloroetileno (PCE) en una arena de grano fino con $K = 1$ a 2×10^{-4} m/s (reimpreso con permiso de Schwillie (1988a)).

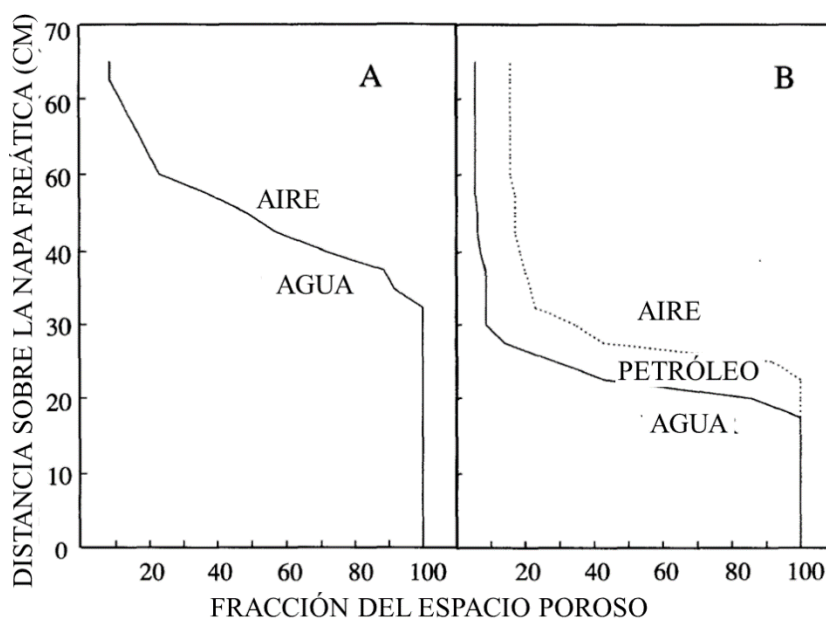


Figura 5.2 Distribución de agua y petróleo antes y después de que el petróleo se vertiera en una columna de perlas de vidrio bajo condiciones de drenaje (adaptado con permiso de Eckberg y Sunada (1984)).

En medios homogéneos, la infiltración a través de la zona no saturada puede ocurrir en forma de "dedos" ("fingers", en inglés) que provocan una inestabilidad inherente en el frente de avance. Como se discutió en Kueper y Frind (1989), esta

inestabilidad puede surgir de una relación de densidad y/o de viscosidad desfavorable entre los fluidos que desplazan y los desplazados. Los experimentos de Schuille (1988a) con vertidos de solvente "en forma de lámina" muestran una penetración preferencial a lo largo de tales dedos (Figura 5.3). Es importante tener en cuenta que, en general, un frente en forma de dedos no surgirá de un foco puntual de liberación de solvente cuando el tamaño del punto de liberación sea menor que las **longitudes de onda críticas** requeridas para iniciar la formación de dedos. Además de las relaciones de densidad y viscosidad, la velocidad de desplazamiento y la permeabilidad del medio influyen en la separación de los dedos formados. Se han obtenido resultados similares para la infiltración de agua en arena homogénea no saturada. Por ejemplo, Glass *et al.* (1989) mostró que el grado de inestabilidad del frente humectante podía predecirse en función de las propiedades del medio y del fluido. En general, a medida que disminuye la permeabilidad del medio, la importancia del flujo preferencial o "en forma de dedos" a través de la zona no saturada aumentará.

Los experimentos de zona no saturada han demostrado que cuando el medio es heterogéneo, el flujo de DNAPL está controlado por esas heterogeneidades. Johnson (1990) realizó un experimento en una gran columna cilíndrica que contenía una sola capa de arena de menor permeabilidad ($K = 1,7 \times 10^{-4}$ m/s) dentro de una arena de grano medio ($K = 3,8 \times 10^{-4}$ m/s, Figura 5.4). El lente de grano fino se caracterizó por un contenido de agua superior al de la arena que lo albergaba. Una liberación en la superficie de 100 ml de PCE teñido se desplazó hacia abajo a través de la arena media como un frente relativamente uniforme. Cuando alcanzó la capa de grano más fino, se **acumuló** y se extendió por casi toda la sección transversal de la columna. Luego, el solvente penetró en la capa de grano más fino en varios puntos; estos dedos terminaron dentro de los primeros centímetros debido al volumen limitado del vertido. Aunque las permeabilidades de las dos arenas diferían sólo por un factor de dos, esa diferencia controlaba la distribución inicial del agua. El solvente se esparció lateralmente a lo largo de la capa de grano fino porque esa capa no contenía suficiente aire para permitir que el solvente continuara absorbiendo y desplazando el aire. Dado que era más fácil para el solvente embeberse lateralmente y desplazar el aire en lugar de desplazar el agua verticalmente como un fluido no humectante, se produjo un flujo lateral. Si la capa de grano fino se hubiera saturado principalmente con aire, habría tenido lugar la imbibición espontánea del solvente en la capa. Dado que los contrastes de permeabilidad entre capas de un orden de magnitud o más son comunes en los emplazamientos, es probable que el flujo de solvente en la zona no saturada se vea fuertemente afectado por tales heterogeneidades.

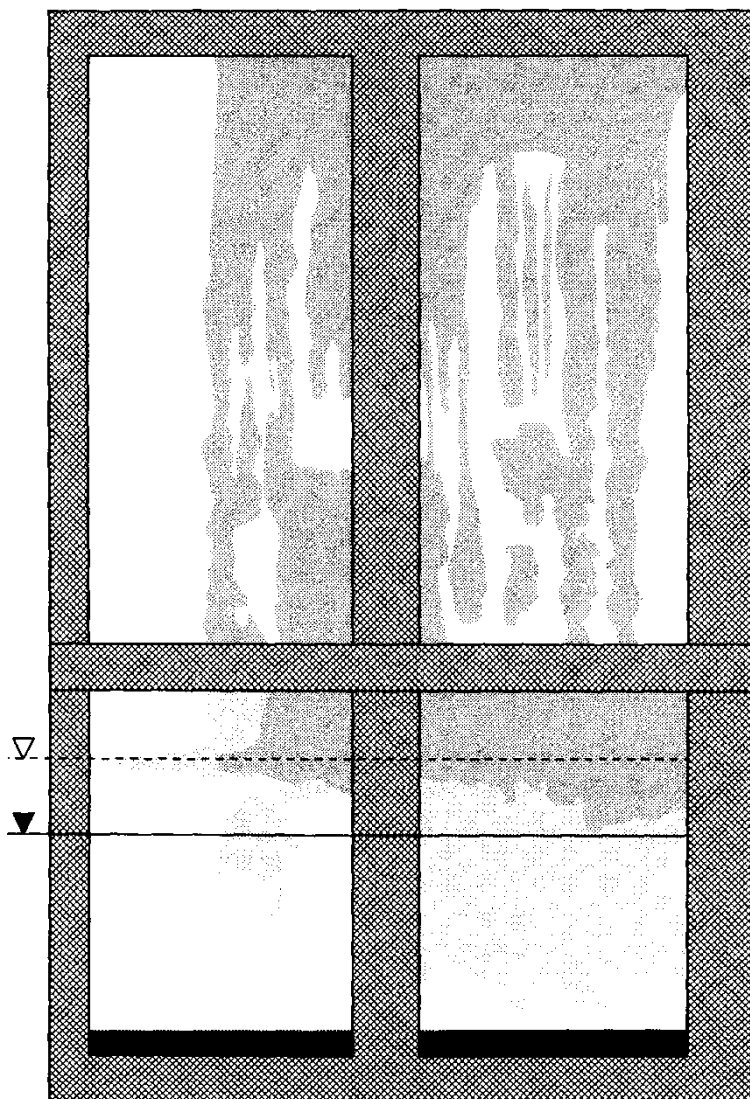


Figura 5.3 Formación de dedos durante una infiltración "en forma de lámina" de tetracloroetileno (PCE) en arena no saturada (reimpreso con permiso de Schwillé (1988a)).

5.3 Movimiento del DNAPL en la Zona Capilar

El comportamiento del solvente organoclorado dentro de la zona capilar es muy complicado por el hecho de que **fases de hasta tres fluidos** pueden estar fluyendo activamente al mismo tiempo. Además, como se discutió anteriormente, la permeabilidad relativa a los solventes organoclorados líquidos es menor en las regiones de mayor contenido de agua. Observamos entonces que incluso dentro de medios relativamente homogéneos, las variaciones espaciales en el contenido de agua en la zona capilar pueden ser grandes. Por lo tanto, en muchos casos, los **contrastes de permeabilidad** inducidos por el contenido de agua en la zona capilar son suficientes para controlar las vías de infiltración de un solvente líquido.

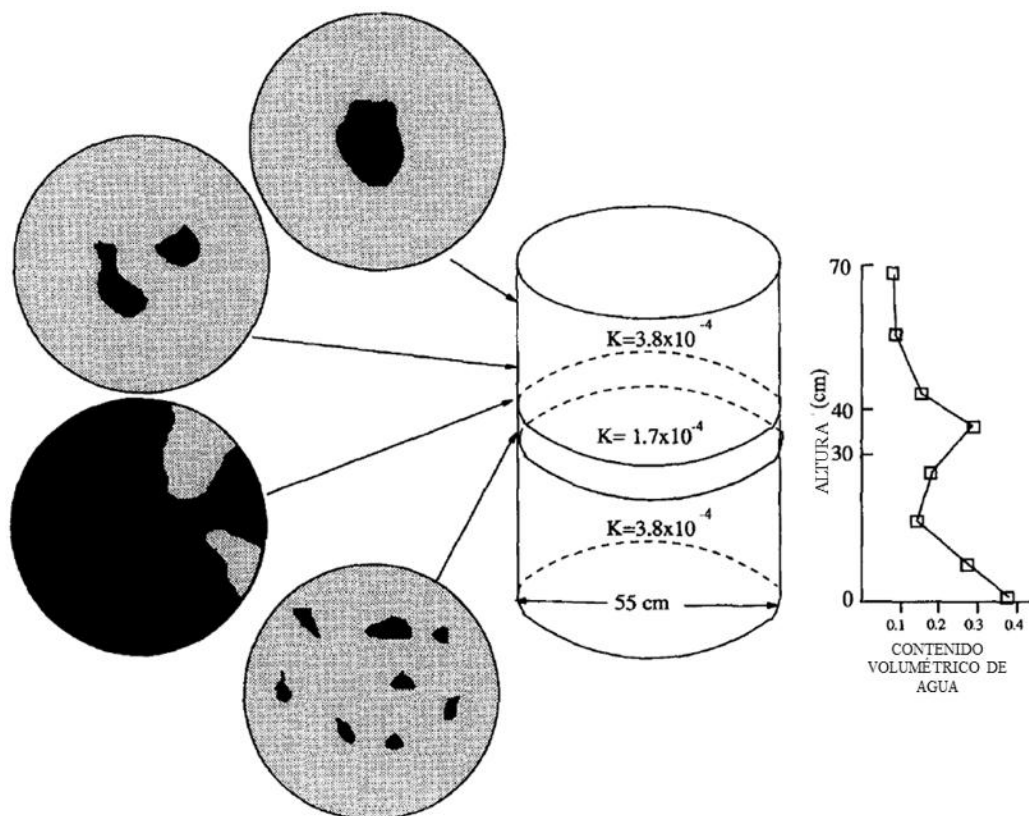


Figura 5.4 Cortes horizontales de un modelo físico cilíndrico que muestra la infiltración de tricloroetileno (TCE) en una arena de grano medio ($K = 3,8 \times 10^{-4}$ m/s) que contiene una sola capa de permeabilidad inferior ($K = 1,7 \times 10^{-4}$ m/s).

Anderson (1988) realizó experimentos con modelos en 3 dimensiones para analizar el movimiento del solvente a través de la zona capilar en arena fina. Las dimensiones del modelo eran 50 cm de largo por 25 cm de ancho por 30 cm de alto. En condiciones de drenaje, los vertidos de 75 ml de PCE provocaron el desplazamiento de 100 a 500 ml de agua fuera del tanque. Esto fue en parte el resultado de un **colapso de la franja capilar** provocado por las presiones capilares más bajas que existían a través de las interfaces solvente/agua en comparación con las interfaces aire/agua originales (Eckberg y Sunada (1984) observó un efecto idéntico). La liberación del agua también se vio afectada por el hecho de que, en regiones con un alto contenido de agua, el PCE debe desplazar el agua para experimentar un desplazamiento inducido por la gravedad. La excavación del tanque después del vertido reveló que cuando el DNAPL alcanzó la zona capilar, el frente de infiltración se volvió inestable y se formaron los dedos (Figura 5.5). Los dedos tenían muchas geometrías, algunos muy delgados verticalmente y extensos lateralmente. Otros penetraron hacia abajo en la zona saturada y en algunos lugares tenían solo milímetros de diámetro. Este comportamiento irregular se dio a pesar de que el tanque había sido cuidadosamente rellenado con arena muy homogénea.

En otra serie de experimentos, Anderson (1988) liberó PCE en un tanque de 60 cm de alto por 30 cm de ancho por 2 cm de espesor (Figura 5.6). El tanque había

sido nuevamente llenado con una arena fina ($K = 2 \times 10^{-4}$ m/s) y se hallaba bajo condiciones de drenaje previo al vertido. El vertido se realizó en todo el espesor para poder monitorizar el movimiento del DNAPL a través de las paredes transparentes del tanque. A medida que el solvente se movía hacia la zona capilar, nuevamente pareció causar un colapso de la zona capilar en la región por delante del cuerpo principal del DNAPL. Esto dio como resultado un efecto de "**canalización**" ("*funneling*") que se concentraba en el cuerpo del DNAPL a medida que se acercaba al nivel freático. Esto produjo la formación de la carga del DNAPL de tal manera que, en este caso, se pudo superar la **presión de entrada** de las arenas subyacentes saturadas de agua.

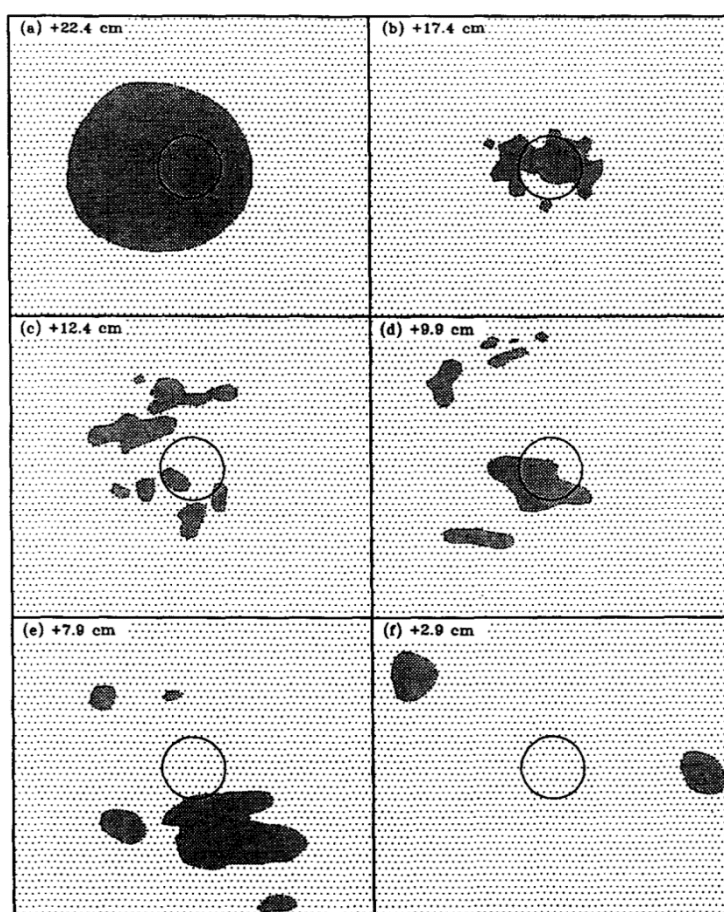


Figura 5.5 Distribución de PCE a varias elevaciones por encima del nivel freático durante la excavación de una liberación de 75 ml dentro de un tanque de arena tridimensional (reimpreso con permiso de Anderson (1988)).

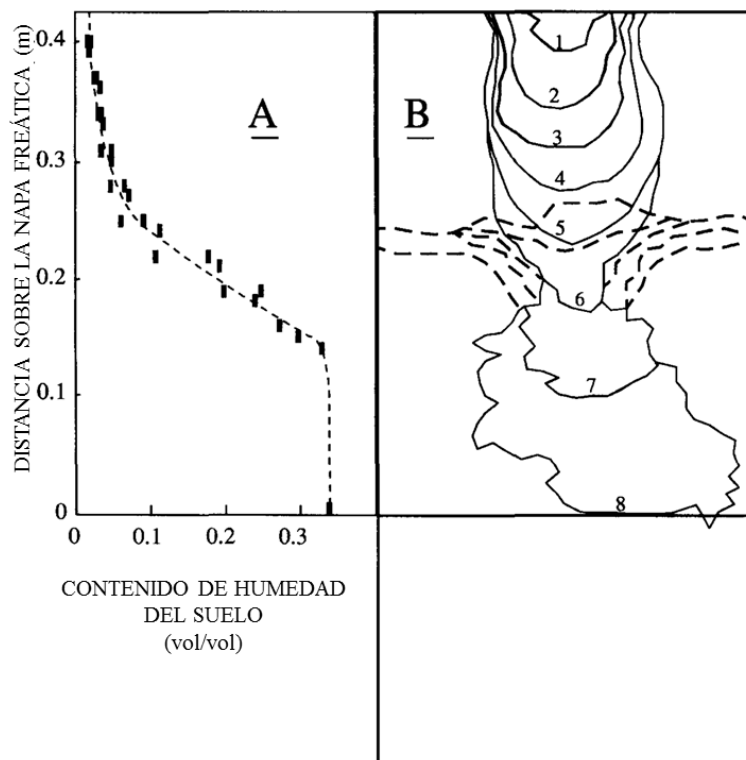


Figura 5.6 a. Perfil de humedad del suelo antes de una liberación de tetracloroetileno (PCE); b. Infiltración de PCE en una arena fina que muestra la depresión de la zona capilar causada por el solvente (reimpreso con permiso de Anderson (1988)).

A medida que un DNAPL se mueve hacia la porción saturada de tensión de la zona capilar, debe desplazar el agua si se va a producir un desplazamiento descendente continuo. Dado que generalmente es un fluido no humectante con respecto al agua, debe haber una acumulación suficiente de presión capilar para permitir que el solvente supere la presión de entrada del medio casi saturado de agua. En el caso de condiciones de imbibición para las cuales hay un fuerte aumento en el contenido de agua en la parte superior de la zona capilar, algo de dispersión lateral simultánea del DNAPL puede tener lugar debido a la imbibición de los poros llenos de aire. Si suficiente solvente alcanza la parte superior de la zona capilar, la zona puede romperse y el solvente puede continuar hacia abajo en la zona saturada. Dentro de la zona capilar, así como en la zona saturada subyacente, la infiltración del DNAPL va acompañada del desplazamiento de agua. Este proceso es **inestable** debido al hecho de que el desplazamiento es por un fluido menos viscoso, más denso. Si el ancho del frente del solvente excede la **longitud de onda crítica** para la iniciación de la formación de dedos, la infiltración continua del solvente procederá en forma de dedos. (En los casos en que la viscosidad del solvente sea mayor que la del agua, existirá un umbral de velocidad más allá del cual el desplazamiento es inestable.)

Los dedos se forman en medios porosos homogéneos dentro de zonas de escala de poro de mayor permeabilidad. Una vez que se han establecido los dedos, la permeabilidad del DNAPL dentro de los dedos aumenta considerablemente de modo que los dedos actúan como **conductos** para el posterior movimiento del DNAPL. En medios porosos heterogéneos, el desplazamiento del solvente a través de la zona capilar continuará a través de las regiones de mayor permeabilidad, dando nuevamente la apariencia de dedos. En este caso, sin embargo, estos "canales" de solvente se deben simplemente al hecho de que existen rutas de desplazamiento de mayor permeabilidad, y son independientes del hecho de que pueda estar ocurriendo un proceso de desplazamiento inestable (Kueper y Frind, 1988).

5.4 Movimiento del DNAPL en la Zona del Agua Subterránea

5.4.1 Generalidades

El interés en el comportamiento de los solventes en el subsuelo generalmente surge de la preocupación por el impacto potencial de los solventes en la calidad del agua subterránea. En ese contexto, el comportamiento de los solventes dentro de la zona saturada suele ser de gran interés. Hay muchas historias de casos en las que los vertidos de solventes organoclorados y otros DNAPL han penetrado en las tres zonas subterráneas y han resultado en una contaminación generalizada (por ejemplo, consulte Kueper *et al.* 1992). En muchos casos, sin embargo, la evidencia de la contaminación se limita a la detección de compuestos disueltos. La observación directa de solventes como "**producto libre**" en el subsuelo es la excepción más que la regla.

El comportamiento de los solventes organoclorados a medida que penetran en la zona saturada ha sido observado visualmente en los experimentos con tanques grandes de Schwille (1988a), y también en experimentos con tanques más pequeños en el Oregon Graduate Institute y en la Universidad de Waterloo. Se han extraído dos conclusiones importantes de estas observaciones de la zona saturada: 1) como en otras zonas, los contrastes sutiles de permeabilidad pueden tener una influencia dominante en el movimiento de un DNAPL; y 2) los flujos característicos de agua subterránea no tienen mucho efecto sobre el comportamiento del flujo de un DNAPL. El último punto se demuestra claramente en los experimentos con tanques grandes de Schwille (1988a) (ver Figura 5.7) donde bajo condiciones de una velocidad del agua subterránea relativamente alta ($v > 1$ m/día), esencialmente no hubo distorsión del cuerpo del solvente penetrante.

Una vez que ha atravesado el nivel freático, el desplazamiento descendente de un solvente organoclorado puede continuar hasta alcanzar el **fondo** del acuífero. En general, una barrera para el flujo de agua subterránea también será una barrera para el desplazamiento del solvente. El solvente en forma de DNAPL que llega a

un acuitardo tenderá a formar una acumulación plana y/o se acumulará en depresiones locales en la parte superior del acuitardo. En el caso de un solvente organoclorado que tenga incluso una tensión interfacial moderada con el agua, el flujo lateral y la acumulación también ocurrirán por encima de las regiones (por ejemplo, lentes) de permeabilidad solo ligeramente menor (Kueper y Frind, 1991a,b).

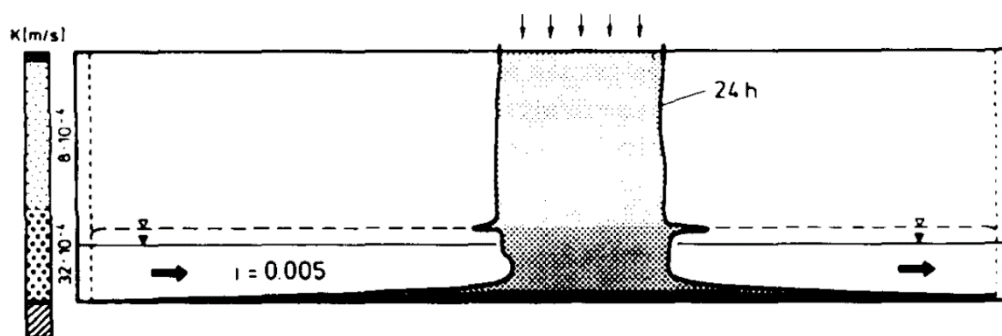


Figura 5.7 Patrón de infiltración de un vertido difuso de tetracloroetileno (PCE) en una arena de grano medio (reimpreso con permiso de Schuille (1988a)).

5.4.2 Papel de la Heterogeneidad del Acuífero en el Movimiento del DNAPL

Como se discutió anteriormente y también en el Capítulo 3, un DNAPL que se está desplazando por debajo del nivel freático se expandirá **lateralmente** siempre que se encuentre un horizonte de menor permeabilidad. Se acumulará un DNAPL en la parte superior de ese horizonte hasta que se exceda la presión de entrada del material de menor permeabilidad. Como demostraron Kueper y Frind (1991b), la difusión lateral puede continuar incluso después de que se haya penetrado un lente de menor permeabilidad. Esto se debe al hecho de que existe una mayor permeabilidad relativa al DNAPL por encima del lente en comparación con el interior. Esto se deriva del hecho de que existe una **discontinuidad de saturación** cada vez que existe un contraste de permeabilidad, lo que lleva a mayores saturaciones del DNAPL en el material más permeable. El resultado neto es que los solventes también se esparcirán lateralmente si se desplazan verticalmente a través de medios porosos estratificados horizontalmente. Las simulaciones numéricas presentadas en el Capítulo 4 sugieren que un solvente en forma de DNAPL puede esparcirse lateralmente varios metros por debajo de un foco puntual incluso antes de haberse desplazado uno o dos metros verticalmente.

Kueper *et al.* (1989) estudió la influencia de la heterogeneidad de los medios porosos en el desplazamiento del DNAPL en una celda llena de arena inicialmente saturada de agua. El dispositivo experimental y el arreglo de los cuatro tipos de arena usados para rellenar la celda se ilustran en la Figura 5.8. El área foco para la inyección de PCE se ubicaba a lo largo del límite superior; la salida lateral del agua

se producía en los bordes laterales. El empaque de arena tenía una profundidad en la tercera dimensión de 0,6 cm, que es significativamente menor que las longitudes de onda para la formación de dedos que se esperaría para este sistema. Las curvas de presión capilar de PCE-agua del drenaje medidas para cada una de las cuatro arenas se presentan en la Figura 5.9. Como era de esperar, las curvas para las arenas de menor permeabilidad se desplazan verticalmente hacia arriba. Se ajustó una función de presión capilar de Brooks-Corey (Brooks y Corey, 1966) a cada una de las cuatro curvas medidas. Los parámetros de Brooks-Corey que mejor se ajustan y los resultados del ensayo de permeabilidad de carga variable se presentan en la Tabla 5.1.

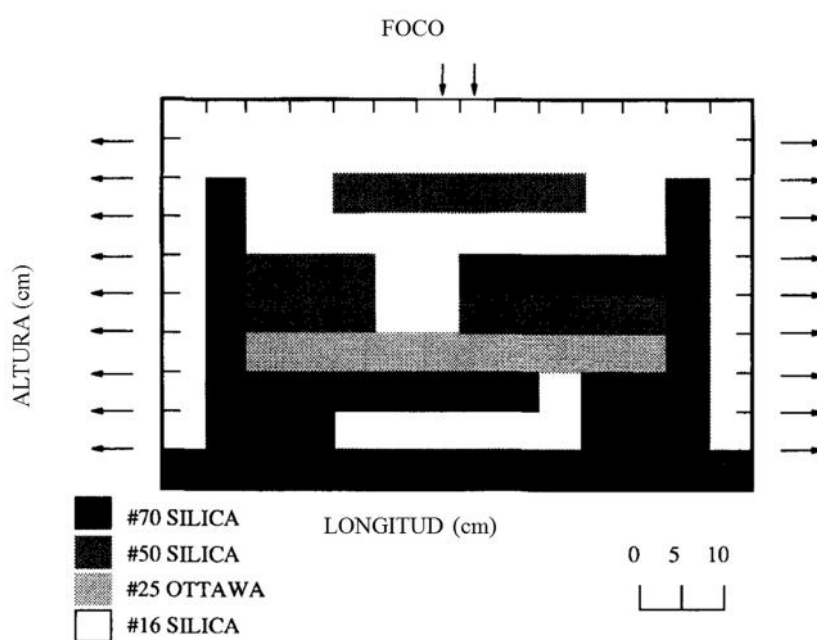


Figura 5.8 Trazado esquemático del modelo físico utilizado por Kueper *et al.* (1989) de vertidos de tetracloroetileno (PCE) en medios porosos heterogéneos saturados (adaptado con permiso de Kueper *et al.* (1989).)

A lo largo de la duración del estudio de Kueper *et al.* (1989), el área foco fue sometida a una carga constante de 4 cm de PCE. La Figura 5.10.a ilustra la distribución del fluido en la celda 126 segundos después de la penetración inicial del PCE. Se ve que el PCE se acumula y cae en cascada de la arena más fina (sílice #50) justo debajo del área foco. La incapacidad de penetrar este lente se debe al hecho de que la presión capilar inmediatamente por encima del lente es menor que la **presión de desplazamiento** de 13,5 cm de la arena en el lente. La Figura 5.10.b ilustra la distribución del fluido en la celda después de 220 segundos. El PCE continúa cayendo en cascada desde las arenas más finas (sílice #50 y #70) que ha encontrado, y se ve que acaba de alcanzar el lente de arena #25 de Ottawa. La Figura 5.10.c corresponde al momento en el que el PCE penetró por primera vez en el lente

de arena #25. Sin embargo, debido a que la presión de desplazamiento de la arena #25 es mayor que la de la arena #16, se produjo un flujo lateral por encima del lente de arena #25 antes de la penetración. Este flujo lateral y la acumulación asociada permitieron que la presión capilar sobre el lente se acumulara y excediera la presión de desplazamiento del lente. La acumulación de la presión capilar está acompañada de una saturación creciente del DNAPL.

La Figura 5.10.d muestra el estado del experimento de Kueper *et al.* (1989) después de 313 segundos. El PCE ahora ha penetrado completamente en el lente de arena #25 de Ottawa, pero también continúa formándose por encima de este lente. Este es un ejemplo de cómo un fluido no humectante continuará acumulándose y fluyendo lateralmente sobre un lente de grano más fino incluso después de penetrar ese lente. Está claro que: 1) en un acuífero natural, las variaciones de permeabilidad causarán grados significativos de flujo lateral; y 2) el desplazamiento vertical del DNAPL en materiales heterogéneos no ocurrirá sin algún grado asociado de esparcimiento.

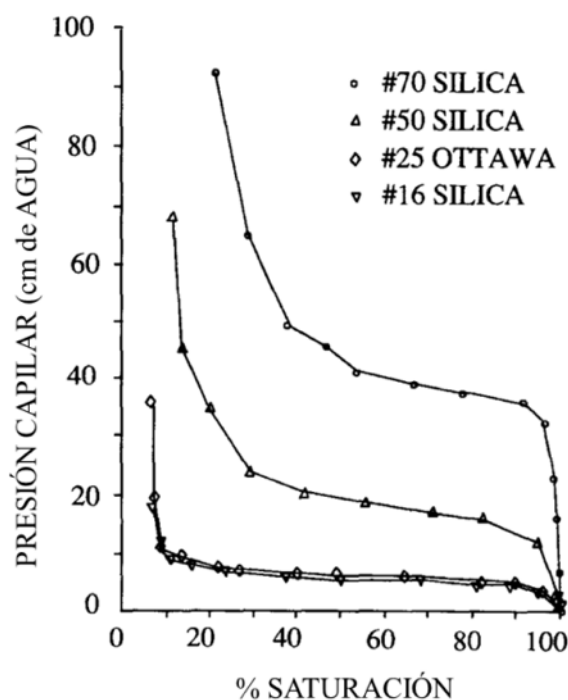


Figura 5.9 Curvas de presión capilar medidas del sistema tetracloroetileno-agua de las cuatro arenas utilizadas por Kueper *et al.* (1989) (adaptado con permiso de Kueper *et al.* (1989)).

Tabla 5.1 Parámetros de Brooks-Corey con mejor ajuste y resultados del ensayo de permeabilidad para las cuatro arenas utilizadas en el modelo físico de Kueper *et al.* (1989).

Arena	Permeabilidad		Pd	
	(m ²)	(cm H ₂ O)	l	Sr
#16 Sílice	5,0 x 10 ⁻¹⁰	3,77	3,86	0,078
#25 Ottawa	2,0 x 10 ⁻¹⁰	4,43	3,51	0,069
#50 Sílice	5,3 x 10 ⁻¹¹	13,5	2,49	0,098
#70 Sílice	8,2 x 10 ⁻¹²	33,1	3,30	0,189

La observación de que los NAPL a menudo no pueden atravesar las zonas capilares ha sido aprovechada por la industria de oleoductos. Cuando una tubería subterránea se ubica en un medio de grano fino, la tubería a menudo se instala dentro de un lecho de materiales de grano muy grueso. Como resultado del contraste de capilaridad entre esos materiales y los medios circundantes, el petróleo que se escapa de la tubería a menudo será recogido y contenido exclusivamente dentro de los medios de grano más grueso.

Dentro de la zona saturada, el movimiento del DNAPL puede verse afectado por heterogeneidades que no son observables incluso con una inspección cuidadosa. Un ejemplo muy llamativo de esto es la investigación microscópica del flujo a través de un lecho de perlas de vidrio realizado por Schwille (1988a). En acuíferos del mundo real, dónde únicamente es posible caracterizar propiedades del acuífero de gran escala, las heterogeneidades a pequeña escala que pueden controlar el comportamiento del DNAPL serán difíciles, si no imposibles, de detectar. Los experimentos de Schwille (1988a) mostraron que una disminución de la permeabilidad de solo un factor de cuatro puede ser suficiente para detener por completo la entrada del solvente. Dentro de muchos medios porosos naturales, se esperan contrastes de permeabilidad locales mucho mayores. Los parámetros que rigen la infiltración serán en este caso la extensión lateral, el ángulo de estratificación y la continuidad de las capas de baja permeabilidad.

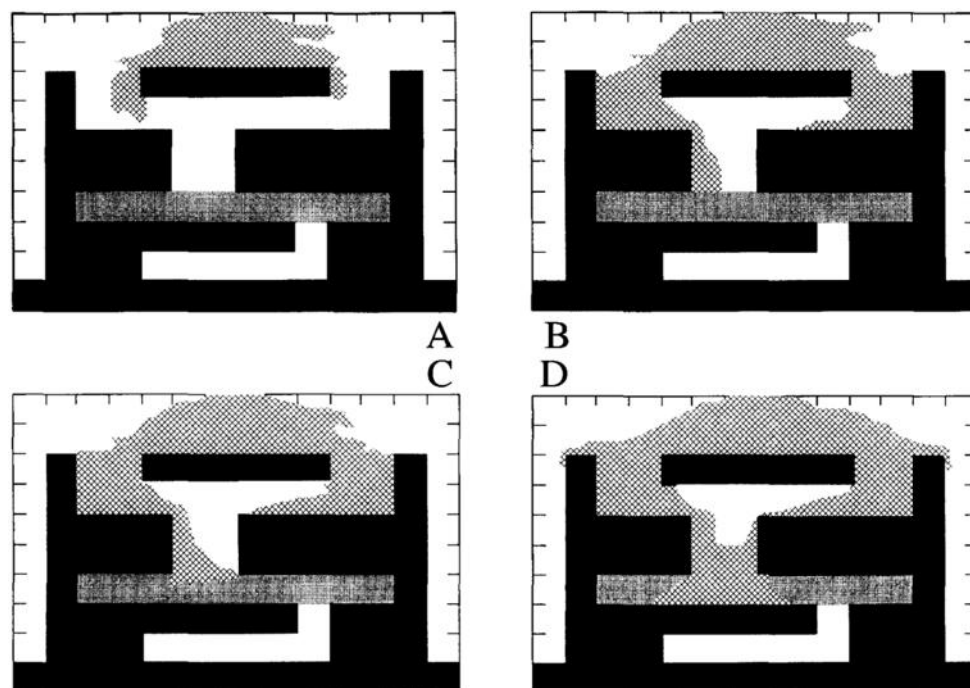


Figura 5.10 Distribución de tetracloroetileno (PCE) en los experimentos de Kueper *et al.* (1989). a. 126 segundos después del inicio de la liberación; b. 220 segundos después del inicio de la liberación; c. 245 segundos después del inicio de la liberación, en el momento en el que el PCE penetra por primera vez en el lente de la arena #25 de Ottawa; y d. 313 segundos después del inicio de la liberación (adaptado con permiso de Kueper *et al.* (1989)).

5.5 Capacidad de Retención del DNAPL de los Medios Porosos

La habilidad de un medio poroso para exhibir una **capacidad de retención** para un vertido infiltrante es importante para determinar la distribución espacial del solvente dentro del medio. La capacidad de retención de un medio para un solvente (R_s) se define aquí como el volumen promedio de solvente que se retiene por unidad de volumen del acuífero, independientemente de si algunos lentes dentro de la región general son accesibles al DNAPL o no. R_s difiere de la **saturación residual** de un solvente en que ésta última se refiere a la fracción del espacio poroso que está ocupado por el solvente. Además, el término saturación residual generalmente se reserva para regiones de medios porosos a través de los cuales ha tenido lugar el desplazamiento real del solvente. El concepto R_s se usa con frecuencia junto con el volumen del vertido y el área de la sección transversal para predecir la profundidad de penetración de un vertido. Dado que las heterogeneidades en los sistemas reales pueden conducir a patrones de flujo desiguales, los modelos simples que utilizan valores de R_s derivados de pruebas de laboratorio a pequeña escala siempre deben usarse con mucha precaución. En medios heterogéneos, el flujo puede ocurrir preferentemente en unos pocos canales y dar como resultado profundidades de penetración que son mucho mayores de lo que se esperaría según los valores de R_s estimados en laboratorio.

Mercer y Cohen (1990) han revisado los valores de R_s documentados en la literatura, y reportan un rango de 3 a 30 L/m³ para materiales porosos arenosos no saturados y de 5 a 50 L/m³ para materiales arenosos por debajo del nivel freático. Kueper *et al.* (1993) reportan un valor de 8,6 L/m³ para PCE por debajo del nivel freático en depósitos arenosos, mientras que Brewster (1993) reporta un valor de 3,2 L/m³ para PCE en el mismo acuífero. Poulsen y Kueper (1992) reportan valores de R_s que oscilan entre 4,9 L/m³ y 12,6 L/m³ para liberaciones puntuales de PCE en depósitos arenosos no saturados. El estudio de Poulsen y Kueper (1992) demostró que se puede esperar que tanto R_s como la profundidad final de desplazamiento sean funciones de la tasa de liberación en la superficie del suelo. Wilson y Conrad (1984) brindan un extenso resumen de los mecanismos que conducen a la formación de residuales, así como de los medios porosos y los factores del fluido que rigen los valores residuales en arenas y gravas típicas.

5.6 Desplazamiento de Solventes en Medios Fracturados

Al igual que con el flujo de medios porosos, el movimiento de solventes dentro de **los medios fracturados** está controlado por la densidad y la viscosidad del solvente, así como también por las presiones capilares en el sistema de interés (ver también los Capítulos 4, 11 y 12). Una vez más, los experimentos de Schwillie (1988a,b) representan un trabajo pionero en esta área. Ellos incluyeron el vertido de pequeños volúmenes de solventes organoclorados entre placas de vidrio muy juntas (separación de 0,1 o 0,3 mm). Las caras opuestas de las placas eran o lisas o rugosas a través de arenado. Las descargas se realizaron en fracturas saturadas y parcialmente saturadas. En las fracturas no saturadas hidráulicamente rugosas, una cantidad sustancial de solvente fue retenida en forma de **gotas y películas** dentro de las zonas no saturadas y saturadas (Figura 5.11). Esta retención de solvente aumentó y se dispersó más ampliamente cuando el ancho de la fractura se redujo de 0,3 mm a 0,1 mm. Schwillie (1988b) también realizó una serie de experimentos utilizando una red de fracturas verticales montadas en una red casi horizontal. La mayoría de los datos publicados en estos experimentos se obtuvieron tanto con solventes en forma de DNAPL como con fluidos miscibles. Estos experimentos con fracturas ideales demostraron que pueden retenerse cantidades sustanciales de un fluido DNAPL no humectante dentro de las fracturas. Esta conclusión tiene importantes ramificaciones para la limpieza de fracturas contaminadas con solventes organoclorados (ver también el Capítulo 12).

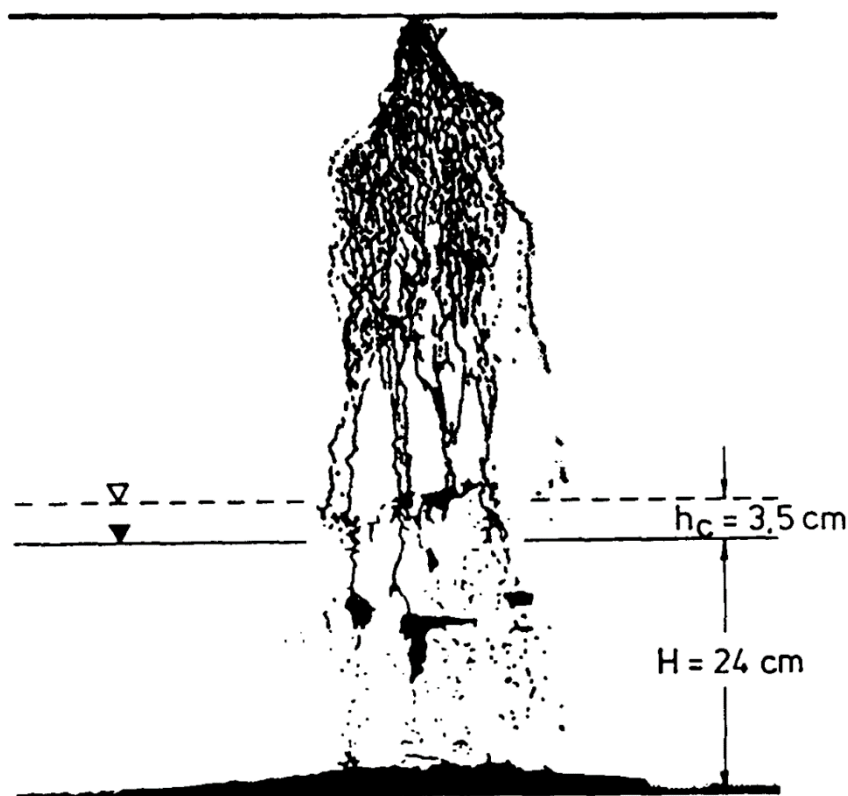


Figura 5.11 Liberación de tetracloroetileno (PCE) en una "fractura" rugosa no saturada con una abertura de 0,2 mm (reimpreso con permiso de Schuille (1988a)).

En los sistemas de fracturas naturales, las **variaciones en la abertura de la fractura** tendrán una influencia significativa en el movimiento del DNAPL. Tsang y Tsang (1987) encontraron una variación espacial significativa en la dimensión de la abertura en secciones de fracturas individuales. Llegaron a la conclusión de que el flujo de agua en muchas fracturas ocurrirá en canales en lugar de ocurrir uniformemente a través de las fracturas. Se puede anticipar que el flujo del solvente será aún más heterogéneo que el flujo del agua, debido a la fuerte influencia de los efectos capilares. Por lo general, no será posible caracterizar un sistema de fracturas real con suficiente detalle para permitir predicciones deterministas del comportamiento del solvente dentro de un medio fracturado. Kueper y McWhorter (1991) describen las condiciones necesarias para que un DNAPL entre en una fractura saturada de agua y demuestran la influencia de una abertura espacialmente variable.

5.7 Estudios con Modelos Microscópicos de Medios Porosos

Schuille (1988a) realizó una serie de **experimentos microscópicos** para analizar el comportamiento de los solventes organoclorados en medios porosos. Los medios en estos experimentos fueron perlas de vidrio de dos rangos de tamaño diferente. Se colocó una o más capas de perlas entre dos láminas de vidrio y el

modelo se colocó en un canal exterior que se utilizó para controlar el nivel y contenido de agua. Los experimentos se realizaron en condiciones saturadas y no saturadas. La Figura 5.12 muestra los resultados obtenidos cuando la infiltración de PCE se realizó en condiciones de saturación. El PCE es el fluido no humectante con respecto al agua; el resultado es una infiltración en el medio en forma de dedos pequeños.

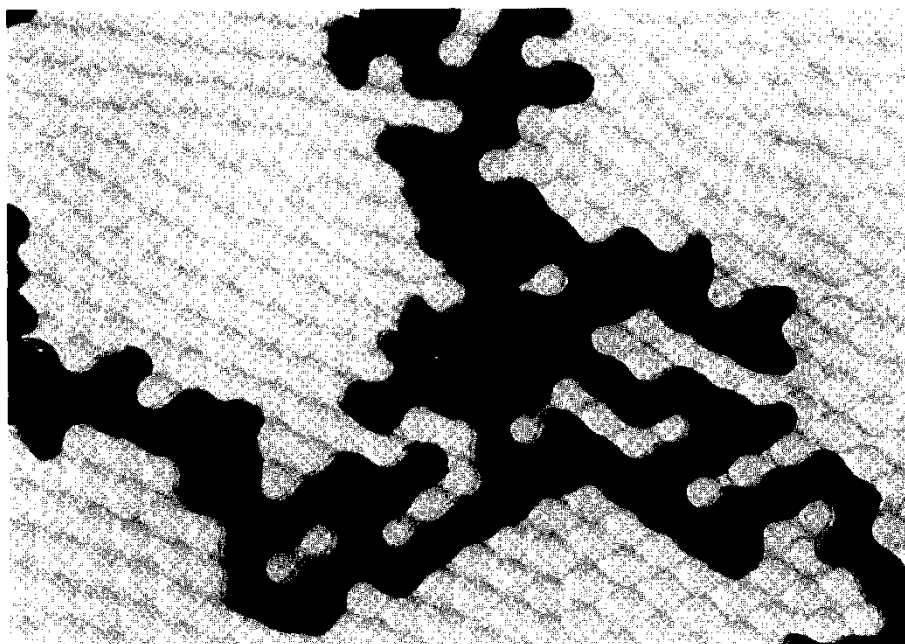


Figura 5.12 Distribución de PCE después de la infiltración en un micromodelo de perlas de vidrio saturadas (diámetro de las perlas ~ 1 mm) (reimpreso con permiso de Schuille (1988)).

La Figura 5.13 muestra el comportamiento microscópico del PCE observado por Schuille (1988a) cuando el PCE encontró una zona de menor permeabilidad (es decir, granos más pequeños). La penetración de esa zona no ocurrió inicialmente porque la presión de entrada para el PCE no humectante es mayor en esas zonas. Como se ha señalado anteriormente en contextos relacionados, una vez que el espesor de la acumulación suprayacente sea lo suficientemente grande, entonces el PCE podría comenzar a penetrar en la zona inferior. Al hacerlo, vuelve a moverse dentro de **vías preferenciales** o canales. Como se ve en la figura, estas vías suelen tener dimensiones similares al tamaño del grano. En algunos casos, los canales están muy separados. Como se ha observado en los modelos de arena, una vez que se forma una vía preferencial, la permeabilidad relativa de esa zona para el solvente organoclorado es sustancialmente mayor que para la mayor parte del medio. En consecuencia, el flujo continuo de solvente puede limitarse en gran medida a esos canales, lo que lleva a un aumento sustancial en la profundidad de penetración en la zona del agua subterránea.

Wilson *et al.* (1990) llevaron a cabo un extenso análisis del movimiento de NAPL utilizando modelos microscópicos. Sus modelos físicos consistían en placas de vidrio grabadas que se fusionaban. Debido a la técnica de construcción, la "estructura de poros" dentro de estos modelos (Figura 5.14) fue más variable que en los modelos de Schwille (1988a). La Figura 5.15 muestra el movimiento de un NAPL (Soltrol) a través de un medio inicialmente saturado de agua. Al igual que con los experimentos de Schwille (1988a), la infiltración se realizó por la formación de muchos canales de solvente. Como consecuencia, solo una fracción del espacio poroso en el medio contenía NAPL. Durante la infiltración subsiguiente de NAPL adicional, el patrón que se muestra en la figura permaneció constante, dando como resultado un estado de saturación residual del agua (la fase humectante). Cuando se detuvo el flujo de NAPL y se indujo el flujo de agua en la dirección opuesta, el agua desplazó una fracción sustancial del NAPL (Figura 5.16). El resultado fue un estado estable de saturación residual para el NAPL (la fase no humectante).

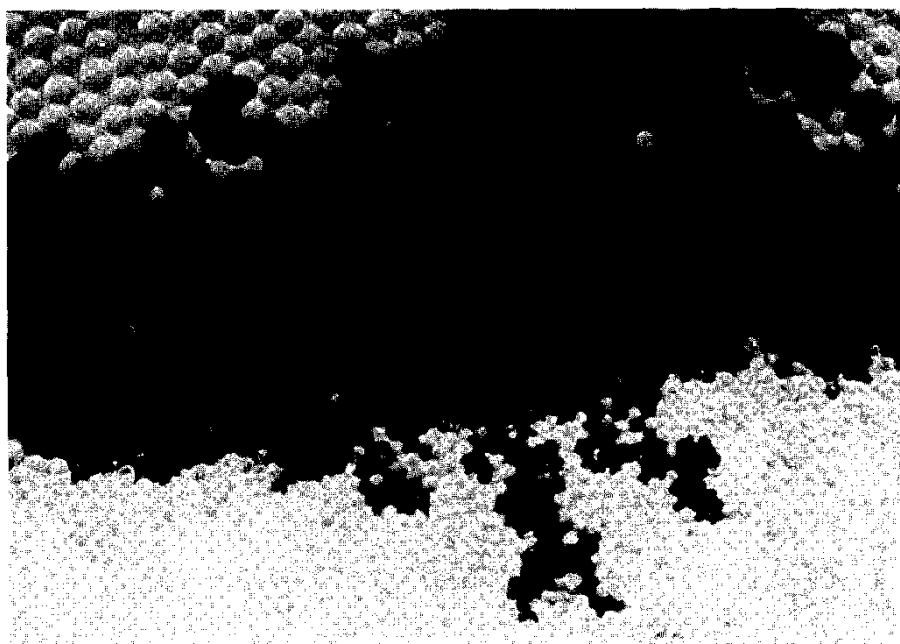


Figura 5.13 Retención de tetracloroetileno (PCE) en la interfaz entre dos capas de perlas de vidrio en un micromodelo de perlas de vidrio saturado (reimpreso con permiso de Schwille (1988a)).

Además del trabajo discutido anteriormente, Wilson *et al.* (1990) realizaron experimentos con micromodelos que contenían zonas de poros de mayor diámetro. Durante la filtración del NAPL, debido a sus presiones de entrada más bajas, observaron que los NAPL se propagaban más rápidamente en las zonas de grano más grueso. En experimentos en los que las zonas de grano más grueso se extendían a lo largo del modelo, Wilson *et al.* (1990) reportan que la mayor parte del flujo de NAPL ocurrió en esas zonas, y que la mayoría de las zonas circundantes de grano más fino fueron desviadas. Después de que se había detenido la infiltración

del NAPL, se inició el flujo de agua en la dirección opuesta a una velocidad del agua de ~ 14 cm/día. Se eliminó una pequeña parte del NAPL en las zonas de grano más grueso, mientras que se eliminó una fracción significativa del NAPL en las zonas de grano más fino.

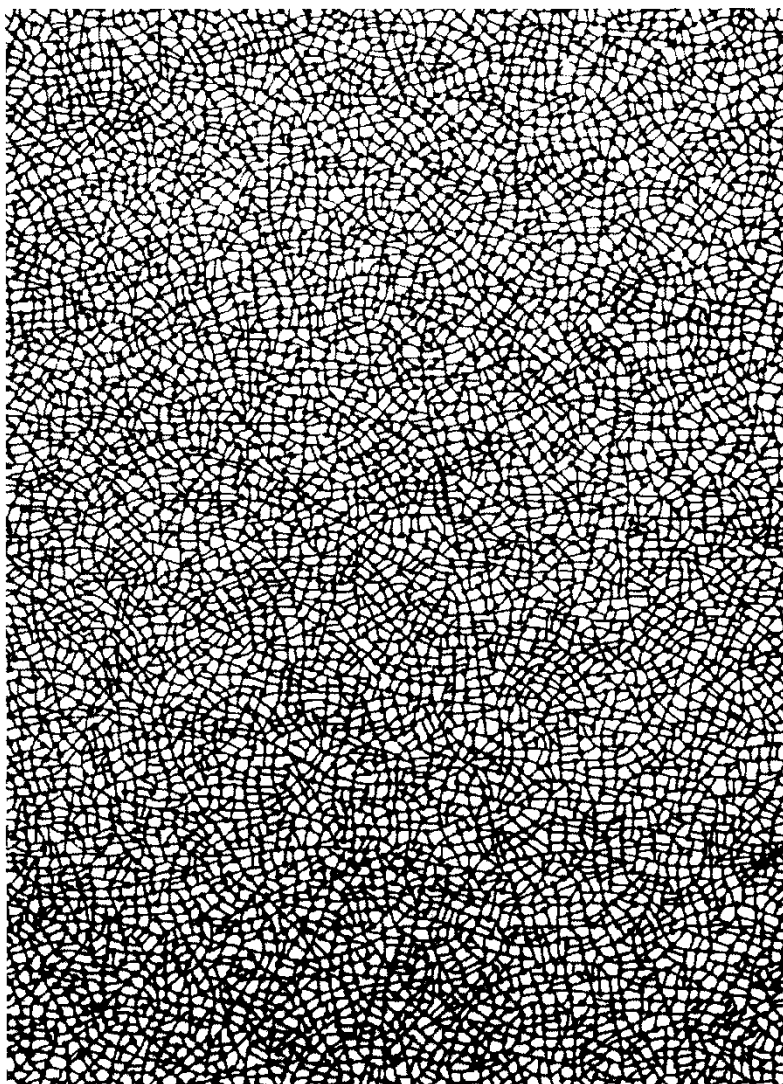


Figura 5.14 Estructura de poros de uno de los micromodelos utilizados por Wilson *et al.* (1990) (reimpreso con permiso de Wilson *et al.* (1990)).

Esto se debe al hecho de que, a esta velocidad, las **fuerzas capilares** predominaron sobre las **fuerzas viscosas** y el agua fue llevada preferentemente hacia los poros más finos. A una velocidad de ~ 140 cm/día, las fuerzas viscosas desempeñaron un papel mucho más importante y una fracción sustancial del NAPL se desplazó desde las zonas de grano más grueso.

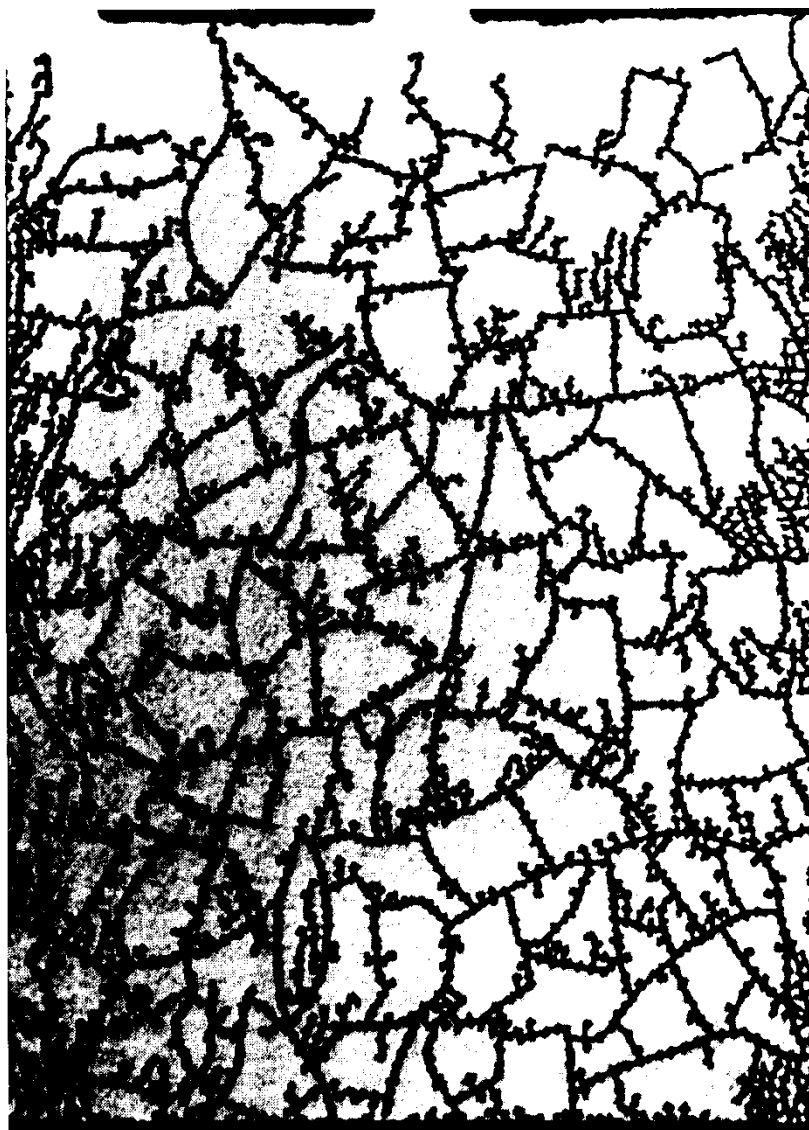


Figura 5.15 Movimiento de NAPL a través de un medio inicialmente saturado de agua en un modelo a microescala (reimpreso con permiso de Wilson *et al.* (1990)).



Figura 5.16 Saturación residual no humectante (NAPL) que resulta del desplazamiento del NAPL por el agua en la Figura 5.15 (reimpreso con permiso de Wilson *et al.* (1990)).

5.8 Liberaciones Experimentales de Solventes Organoclorados en Campo

5.8.1 Generalidades

Como se discutió anteriormente, es muy difícil caracterizar el movimiento de los solventes organoclorados en los emplazamientos con vertidos reales. Al mismo tiempo, es muy difícil reproducir heterogeneidades a escala micro y macro que ocurren naturalmente en modelos de laboratorio. Por lo tanto, los experimentos de campo bien controlados pueden ser un medio invaluable para confirmar cómo se comportan los solventes organoclorados en el "mundo real". Hasta la fecha, los experimentos de campo mejor caracterizados se han realizado en el emplazamiento de la Base Borden de las Fuerzas Canadienses en Ontario,

Canadá (Poulsen y Kueper, 1992; Greenhouse *et al.*, 1993; Kueper *et al.*, 1993). Estos experimentos incluyen liberaciones de solventes organoclorados líquidos en las zonas vadosa y del agua subterránea.

El emplazamiento de Borden ha sido descrito en varias publicaciones anteriores (MacFarlane *et al.*, 1983; Mackay *et al.*, 1986; Sudicky, 1986; y Brewster, 1993). Brevemente, el emplazamiento de Borden constituye un acuífero no confinado que consta de arenas de playa de grano fino a medio. El nivel freático en la zona de los experimentos de campo descritos aquí varía en área desde la superficie del suelo hasta una profundidad de 3 a 4 m, dependiendo de la topografía local. El acuífero es relativamente homogéneo, con variaciones de permeabilidad de pequeña y mediana escala (milímetros a metros) de hasta tres órdenes de magnitud. El plano de estratificación en la arena varía desde casi horizontal hasta una inclinación pronunciada. La velocidad del flujo del agua subterránea en el lugar es del orden de 10 cm/día y el contenido de carbono orgánico de la arena es bastante bajo. Los estudios de laboratorio muestran que, en la arena de Borden, los solventes organoclorados son fluidos no humectantes con respecto al agua.

5.8.2 Liberaciones en la Zona Vadosa

Poulsen y Kueper (1992) describieron dos liberaciones de pequeños volúmenes de PCE (6 litros) en la zona vadosa del acuífero de Borden. Estas descargas tuvieron lugar en una ubicación donde el acuífero exhibe un espesor total de, aproximadamente, 9 m, con el nivel freático ~3,5 m por debajo de la superficie del suelo. La primera liberación, denominada "**liberación embalsada**", implicó la liberación rápida de 6 L de PCE durante un período de 90 segundos. En esta liberación, el solvente se embalsó antes de poder infiltrarse completamente. La segunda liberación, conocida como "**liberación por goteo**", se llevó a cabo en un lugar a 4,5 m de distancia de la liberación embalsada e implicó la liberación lenta de 6 L de PCE durante un período de 100 minutos.

Después de permitir la redistribución, la excavación de cada descarga se llevó a cabo en pequeños levantamientos de tierra. Se notó para ambas liberaciones que el PCE se había desplazado a través de capas de arena individuales cuyo espesor oscilaba entre unos pocos milímetros y unos pocos centímetros. Se encontró que el PCE estaba claramente presente en ciertas capas y no en otras. Se observó que en el emplazamiento existía un estrato en ángulo y que el PCE se había desplazado en paralelo al estrato en todo momento. Esto proporcionó evidencia de que el proceso de desplazamiento estuvo regido en gran medida por fuerzas capilares. La liberación embalsada migró a una profundidad total de 2,1 m, y la liberación por goteo a una profundidad de 3,2 m.

Las Figuras 5.17 y 5.18 ilustran los volúmenes generales dentro de los cuales se produjeron las vías de desplazamiento del PCE. La mayor profundidad alcanzada en la descarga por goteo se atribuye al hecho de que, en relación con la descarga embalsada, se mantuvieron presiones capilares más altas en promedio a lo largo de la liberación. Los valores promedio generales de la capacidad de retención del solvente (R_s) para las liberaciones embalsadas y por goteo fueron de 12,6 y 4,9 L/m³, respectivamente. Estos valores son menores que la mayoría de los estimados derivados de experimentos de laboratorio. Los valores bajos se deben a la influencia de la heterogeneidad y al hecho de que solo ciertos lentes y capas por debajo de los puntos de liberación fueron invadidos por el PCE. Las mediciones detalladas de permeabilidad revelaron que las conductividades hidráulicas de esos lentes y capas invadidos eran generalmente menos de un factor de 1,7 diferentes a las de los lentes y capas adyacentes libres de PCE.

La Figura 5.19 presenta un gráfico de la profundidad de desplazamiento del PCE frente al volumen liberado en función de los valores de R_s medidos para las liberaciones embalsada y por goteo. El gráfico indica que una liberación lenta de 200 L de PCE en arena tipo Borden podría alcanzar una profundidad de 100 m. Estos resultados tienen serias implicaciones para las muchas liberaciones lentas de solventes organoclorados que habían ocurrido durante los últimos 50 años en emplazamientos industriales. Debe concluirse a partir de estos experimentos que incluso pequeñas liberaciones de solventes organoclorados tienen el potencial de llegar incluso a niveles freáticos profundos.

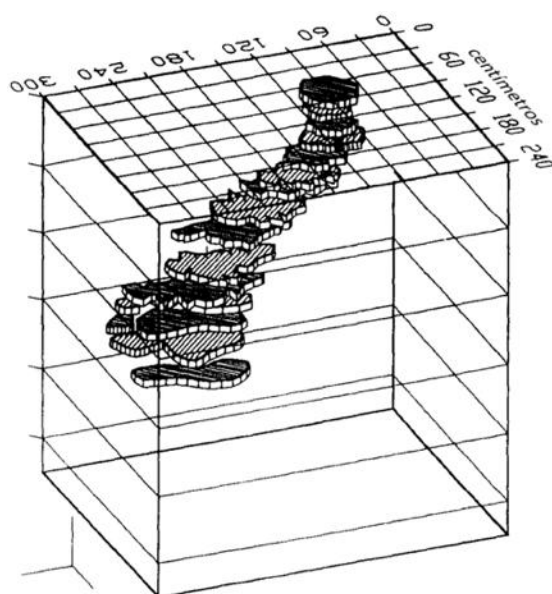


Figura 5.17 Infiltración rápida ("embalsada") de PCE en arena de Borden no saturada (reimpreso con permiso de Poulsen y Kueper (1992)).

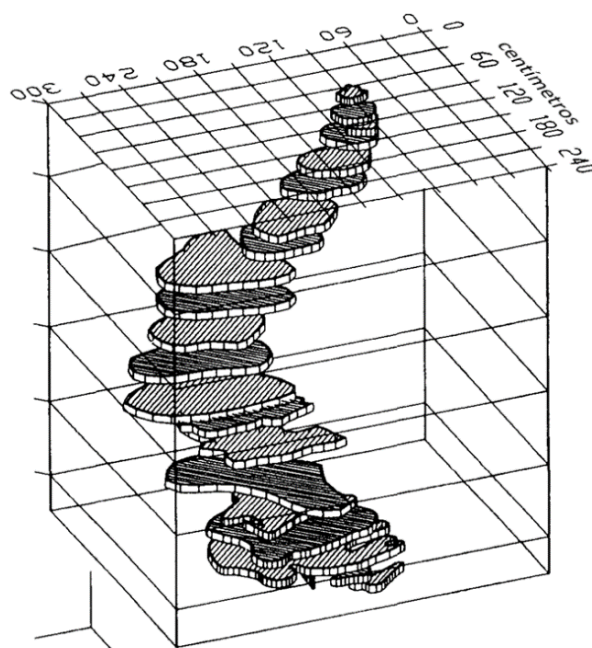


Figura 5.18 Infiltración "tipo goteo" de tetracloroetileno (PCE) en arena de Borden (reimpreso con permiso de Poulsen y Kueper (1992)).

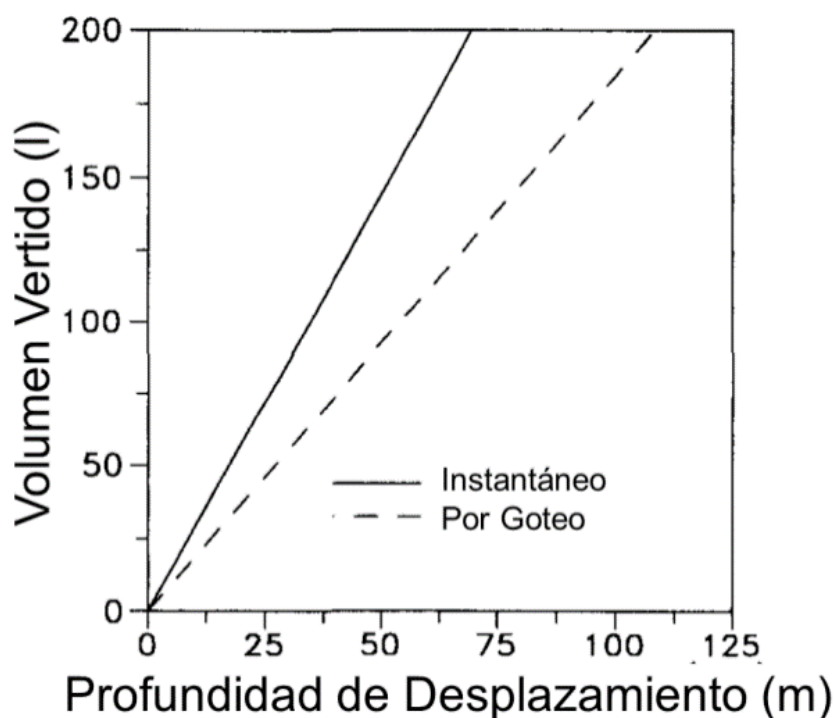


Figura 5.19 Profundidad de desplazamiento frente al volumen vertido en la superficie del suelo utilizando el área transversal de desplazamiento y los contenidos residuales totales (reimpreso con permiso de Poulsen y Kueper (1992)).

5.8.3 Liberaciones en la Zona del Agua Subterránea

A la época, se habían realizado dos liberaciones a gran escala de PCE en la zona del agua subterránea en el emplazamiento de Borden. La primera de ellas fue la liberación de 231 L de PCE en el nivel freático dentro de una celda de tablestacas de 3 m x 3 m y 3,4 m de profundidad (Kueper *et al.*, 1993). Al igual que en las liberaciones de la zona vadosa, el PCE se tiñó de rojo con SUDAN IV para ayudar en la ubicación visual del PCE durante la excavación y extracción de las muestras.

Durante y después de la liberación de los 231 L, se siguió el movimiento del PCE mediante reflectometría en el dominio del tiempo (*TDR*, por sus siglas en inglés). Después del cese del movimiento del DNAPL, se excavaron los primeros 0,9 m de la celda en levantamientos de tierra poco profundos y se extrajeron tres testigos continuos de suelo a través del espesor restante de la celda. Tanto durante el proceso de excavación como de extracción, se tomaron pequeñas muestras y se analizaron para determinar el contenido de PCE. En la Figura 5.20 se presenta un histograma de la saturación de PCE para todas las muestras. Para tener en cuenta que la distribución de la saturación es muy variable, con una elevada frecuencia de valores bajos. Las mediciones de laboratorio presentadas en Kueper *et al.* (1993) sugieren que todos los valores de saturación por encima del 15 % representan PCE acumulado, y que los valores inferiores representan DNAPL residual. Durante la excavación se observó que el PCE estaba presente en ciertas capas y claramente ausente en otras, con lo que parecían ser las sutiles variaciones en la textura las que controlaban las vías de desplazamiento. El PCE migró preferentemente a través de las capas de grano relativamente más grueso, en consonancia con el hecho de que el PCE no es humectante con respecto al agua en la arena de Borden. La difusión lateral del PCE permitió que el PCE líquido alcanzara las paredes de la celda en numerosos puntos.

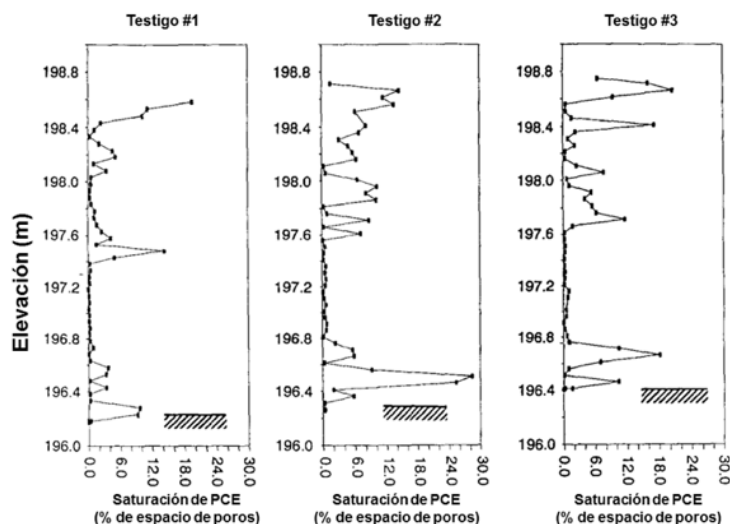


Figura 5.20 Perfiles de saturación de tetracloroetileno (PCE) obtenidos de la recolección de submuestras de tres testigos verticales (reimpreso con permiso de Kueper *et al.* (1992)).

En la segunda liberación de PCE a gran escala en Borden, se vertieron 770 L de PCE dentro de una celda de tablestacas de 9 m x 9 m x 3,3 m de profundidad cerca del lugar de la primera liberación. La liberación tuvo lugar desde un foco puntual en el nivel freático durante un período de 70 horas. El objetivo principal de esta liberación fue evaluar hasta qué punto una variedad de métodos geofísicos podrían caracterizar el movimiento y la distribución final del PCE en el acuífero. Los métodos incluían radar de penetración terrestre, sonda de neutrones, TDR, registro gamma-gamma y registro de resistencia eléctrica. Todas estas técnicas, con la posible excepción del registro gamma-gamma, pudieron rastrear el progreso del PCE en la zona del agua subterránea. Pudieron confirmar que el frente de PCE se desplazó relativamente rápido (es decir, en cuestión de horas) a través del medio. También indicaron que hubo un movimiento lateral significativo del PCE debido a la presencia de sutiles estructuras dentro del acuífero, y que el PCE encontró las paredes laterales de la celda a una profundidad de aproximadamente 1 m. Una porción significativa del PCE se inmovilizó y acumuló sobre las zonas de menor permeabilidad y en lentes de grano ligeramente más grueso dentro del medio. Al igual que en la liberación de los 231 L, la extracción de muestras de suelo confirmó que las rutas de desplazamiento del PCE estaban regidas por variaciones en la conductividad hidráulica a escala centimétrica.

El éxito de la monitorización geofísica del PCE en la liberación de los 770 L se debió en gran parte a la disponibilidad de datos del emplazamiento previo al vertido. Así, se puede concluir que el uso *a posteriori* de mediciones de superficie y de piezómetros para detectar dónde se encuentran los solventes en emplazamientos reales será probablemente difícil debido a las inherentes variaciones en la geología en la mayoría de los emplazamientos. Por otro lado, el

potencial para usar la monitorización geofísica para seguir el progreso de la remediación de la contaminación por solventes organoclorados del subsuelo es bastante bueno: los datos iniciales "previo a la remediación" de un emplazamiento pueden compararse con los cambios observados a medida que la remediación progresa.

5.9 Transporte de Vapores de Solventes Organoclorados en la Zona Vadosa

Los solventes residuales que quedan en la zona vadosa y del agua subterránea pueden actuar como **focos a largo plazo** de contaminación en el subsuelo. En la zona vadosa, los solventes pueden disolverse en el agua infiltrada o pueden volatilizarse en el aire de los poros. Las volatilidades de la mayoría de los solventes organoclorados comunes son lo suficientemente altas como para que el **transporte de vapores** en la zona vadosa sea importante. El transporte de vapores puede ocurrir tanto por difusión molecular como por advección. Ambos procesos han sido analizados utilizando modelos físicos a gran escala. La advección puede surgir debido a efectos de densidad causados por la presencia de vapores orgánicos en el aire y debido a gradientes de presión externos. Aquí solo se discutirá el flujo advectivo **controlado por la densidad** como podría ocurrir cerca de las zonas foco. La modelización numérica del transporte de vapores se analiza en el Capítulo 6.

El transporte difusivo de contaminantes se ha investigado en varios experimentos a gran escala. Hughes *et al.* (1992) observaron la difusión del tricloroetileno (TCE) de un foco residual en la zona vadosa en el emplazamiento del terreno de Borden. En sus experimentos, el foco consistía en una zona cilíndrica (~ 1 m de diámetro y 1 m de altura, y ubicada cerca de la superficie del suelo) en la que se colocó arena que contenía 4% de TCE por volumen. La profundidad del nivel freático era de 3 a 4 m. El contenido de humedad de la mayor parte del suelo perfil estaba cerca de la capacidad de campo (~ 10% del volumen total del suelo). Observaron que los vapores de TCE se desplazaron más de 5 m en ~20 días. La modelización numérica de los experimentos indicó que esto era consistente con las tasas esperadas debido a la difusión molecular.

MacPherson (1991) también realizó experimentos de difusión a gran escala en una arena de grano medio. En su trabajo, se dejó que una mezcla líquida de contaminantes orgánicos se evaporara y se difundiera en la zona vadosa desde una acumulación simulada de líquido orgánico cerca del nivel freático. Las condiciones del subsuelo fueron bastante similares a las descritas por Hughes *et al.* (1992). Los datos de MacPherson (1991) muestran grandes diferencias en las tasas de difusión de los diversos compuestos (Figura 5.21); las diferencias se pueden explicar en base

a las diferencias en la partición de los compuestos orgánicos en el suelo y en el agua intersticial. Los resultados obtenidos con los modelos numéricos que se centraron en el papel de la difusión molecular se correlacionaron bien con los datos experimentales.

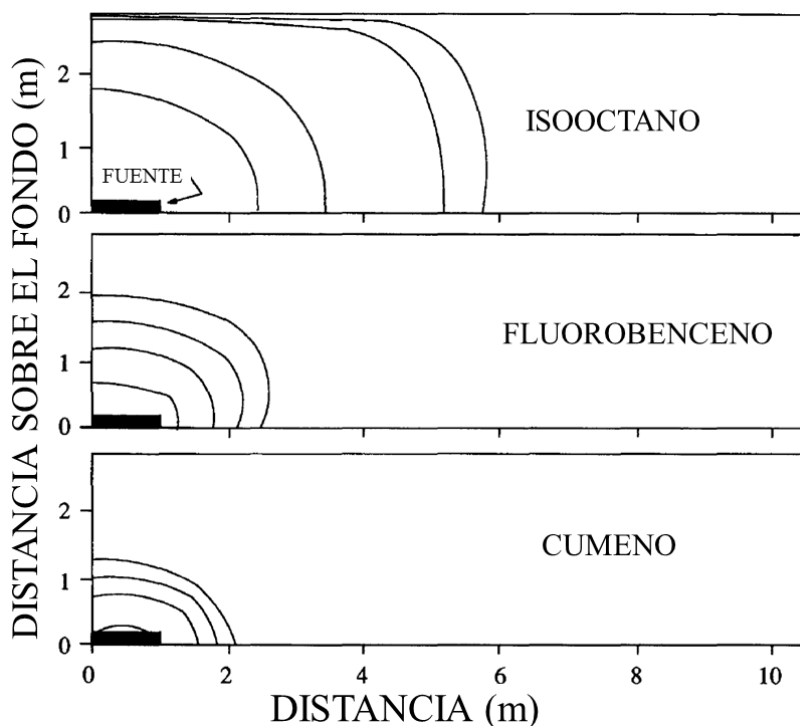


Figura 5.21 Difusión de isooctano, fluorobenceno y cumeno en un modelo de arena grande (adaptado con permiso de MacPherson (1991)).

Muchos solventes organoclorados poseen suficiente volatilidad y peso molecular como para que el flujo advectivo **controlado por la densidad** pueda ser importante en medios de grano grueso. Esto ha sido analizado por Schwille y Weber (1991) y Johnson *et al.* (1992). Johnson *et al.* (1992) realizaron experimentos con TCE y con diclorofluorometano (Freón 22) tanto en arena de grano medio como en gravilla. Para el TCE, se encontró que el flujo impulsado por la densidad era muy importante en la gravilla, pero solo jugaba un papel menor en la arena (Figura 5.22). Para el Freón 22, que posee una densidad de vapor tres veces mayor que la del aire, se encontró que el flujo controlado por la densidad es significativo incluso en la arena. Johnson *et al.* (1992) encontraron que el modelo numérico desarrollado por Mendoza y Frind (1990a,b) respaldaba sus conclusiones con respecto al comportamiento tanto del TCE como del Freón 22.

El transporte difusivo y advectivo puede transportar vapores de solventes organoclorados hacia la **zona capilar** (y por lo tanto del agua subterránea) en regiones de gran extensión. Una vez en la zona capilar, los vapores pueden transportarse a través del nivel freático por infiltración, fluctuaciones del nivel

freático y/o difusión/dispersión. McCarthy y Johnson (1993) analizaron el movimiento del TCE a través del nivel freático utilizando métodos físicos y numéricos. Ellos analizaron su movimiento en condiciones de flujo constante del agua subterránea con un nivel freático tanto estacionario como fluctuante. En una arena con una conductividad hidráulica de $\sim 0,1$ cm/s y a una velocidad del agua subterránea de $0,1$ m/d, concluyeron que la transferencia de masa estaba controlada por la **dispersión vertical** en la zona del agua subterránea, y que la dispersión era muy pequeña (del mismo orden que la difusión en el agua). No obstante, dada la extensión de área potencialmente grande de muchos penachos de vapor, y los límites para el agua potable muy bajos de muchos solventes organoclorados, el movimiento de vapores hacia la zona del agua subterránea puede ser un mecanismo importante para la contaminación de aguas subterráneas poco profundas.

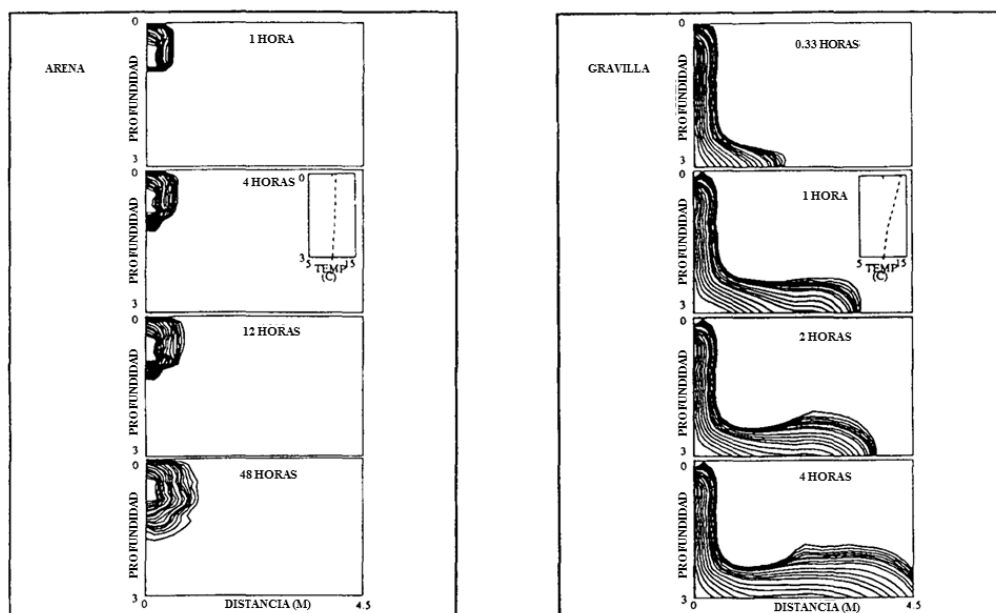


Figura 5.22 Transporte de vapores de tricloroetileno (TCE) controlados por la difusión y la densidad en arena y grava (adaptado con permiso de Johnson et al. (1992)).

5.10 Disolución de los Solventes Organoclorados en la Zona del Agua Subterránea

En la zona de agua subterránea, los solventes organoclorados son inmovilizados como gotitas residuales o ganglios, y como acumulaciones sobre las zonas de menor permeabilidad. Los efectos del flujo de agua subterránea y los límites de solubilidad hacen que el solvente residual y acumulado se disuelva a velocidades significativamente diferentes. La disolución, tanto de los residuales como de las acumulaciones, se ha analizado experimentalmente. Van der Waarden *et al.* (1971), Fried *et al.* (1979) y Miller *et al.* (1990) analizaron la disolución del

solvente residual en medios porosos. Estos experimentos se llevaron a cabo en columnas 1-D donde el medio se mezcló primero con niveles residuales de solvente y luego se armó en una columna. Dos características poco realistas de estos experimentos fueron que: 1) el residual se distribuyó muy uniformemente dentro del medio; 2) la geometría 1-D de la columna obligó al agua a fluir a través de la zona de residuales.

Para evitar las limitaciones de un modelo de columna en 1-D como se discutió anteriormente, Anderson *et al.* (1992a) realizaron experimentos en un modelo físico tridimensional. El solvente se colocó vertiendo PCE dentro de una columna cilíndrica que contenía arena situada dentro de un tanque de arena más grande. Se dejó que comenzara la disolución de esta zona cuando se extrajo el cilindro y se dejó que el agua comenzara a fluir alrededor ya través de la zona de residuales. El flujo de agua a través de la zona de residuales se redujo algo (en un 20%) debido a la presencia del solvente residual. El agua que fluyó por la zona de residuales alcanzó rápidamente **concentraciones de saturación**. En emplazamientos reales, las zonas con residuales pueden ser relativamente pequeñas y muy separadas entre sí. Como consecuencia, al aumentar la distancia desde el foco, las concentraciones inicialmente saturadas de las zonas con residuales pueden **diluirse** significativamente. Ésta puede ser una de las razones por las que las concentraciones de solventes organoclorados en el agua subterránea contaminada a menudo están **muy por debajo de la saturación**, incluso en emplazamiento en donde se sabe que un solvente puro de "producto libre" está presente en la zona del agua subterránea (Anderson *et al.*, 1992b).

Como se discutió anteriormente, los datos experimentales sugieren que, en muchos emplazamientos, una porción significativa de la masa de los solventes organoclorados en la zona del agua subterránea está presente en forma de acumulaciones. A diferencia del solvente que está suspendido en un estado de saturación residual, el solvente en acumulaciones largas y planas tendrá un contacto limitado con el agua subterránea que fluye. En consecuencia, la velocidad de disolución estará limitada por la dispersión vertical del solvente disuelto en el agua subterránea en movimiento. Schwillie (1988a) estudió este proceso experimentalmente. Johnson y Pankow (1992) analizaron los datos de Schwillie (1988a) y concluyeron que debido a que el proceso de mezcla vertical es bastante débil, los tiempos de **vida útil de las acumulaciones** de solventes organoclorados generalmente se medirán en **décadas o siglos** (Figura 5.23). También concluyeron que aumentar la tasa de flujo del agua subterránea sobre las acumulaciones (por ejemplo, mediante bombeo) podría tener un éxito marginal en la reducción de la vida útil de las acumulaciones.

Rivet *et al.* (1991) realizaron un experimento de disolución a gran escala en el emplazamiento de Borden. La zona foco del experimento consistió en una mezcla de tres componentes de solventes que se colocó debajo del nivel freático en un volumen rectangular. Los productos químicos del foco se mezclaron con arena en un valor por debajo de la saturación residual justo antes de la base. Las concentraciones de los solventes químicos disueltos en el agua subterránea se monitorizaron en una matriz tridimensional de muestreadores puntuales. La dispersión en las direcciones transversales fue débil y, como resultado, se desarrolló un largo y delgado penacho en el agua subterránea. Una vez que se tomó en consideración la naturaleza de **múltiples componentes** del líquido del foco, se encontró que las concentraciones observadas en el corazón del penacho estaban cerca de los valores esperados de saturación para con ese foco.

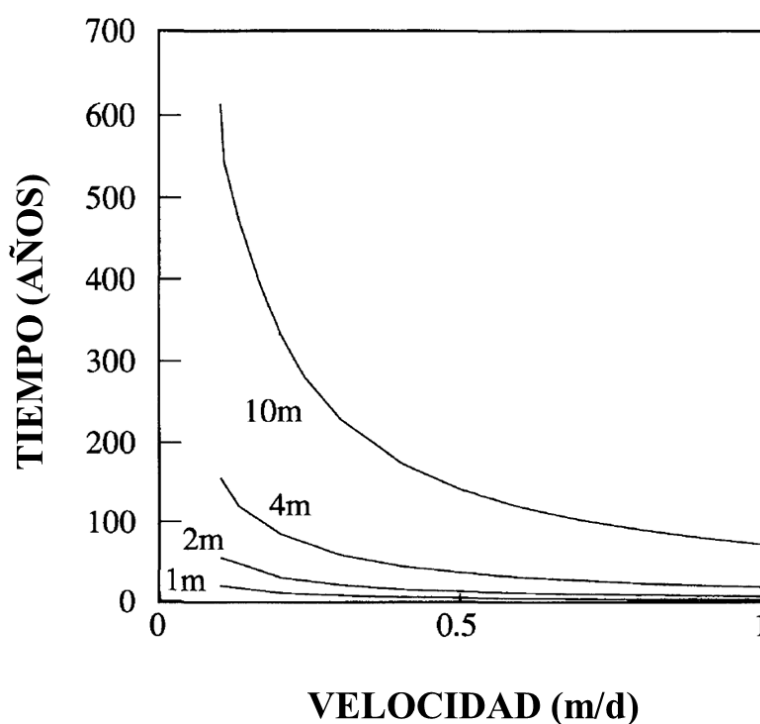


Figura 5.23 Tiempo de disolución de TCE frente a la velocidad del agua subterránea para distintas longitudes de acumulación (reimpreso con permiso de Johnson y Pankow (1992)).

5.11 Conclusiones

Los estudios de modelos físicos discutidos en este capítulo demuestran la complejidad del movimiento de los solventes organoclorados en medios porosos y fracturados. Los resultados muestran que cambios muy sutiles en la permeabilidad pueden afectar en gran medida la distribución subsuperficial de los solventes organoclorados, con diferencias en la permeabilidad de un factor de dos o menos capaz de redirigir completamente el movimiento del solvente. Por lo tanto, el

movimiento pasado de solventes en emplazamientos industriales probablemente no pueda calcularse de manera determinista. Puede haber una acumulación significativa en la parte superior de los lentes de menor permeabilidad en la zona saturada. Este tipo de distribución puede limitar sustancialmente la velocidad a la que se producirá la disolución, lo que provocará una vida útil muy larga de los solventes organoclorados en el subsuelo (véase también el Capítulo 7).

La naturaleza compleja del desplazamiento de los solventes organoclorados en el subsuelo hace que sea muy difícil predecir la profundidad a la que los solventes penetrarán en el subsuelo en un emplazamiento determinado. Factores tales como el ángulo de estratificación, las escalas longitudinales de las capas, la tasa de liberación, los contrastes de permeabilidad y el contenido de agua afectan la capacidad de retención. Dado que todos estos parámetros generalmente no se conocerán para un emplazamiento de interés en particular, está claro que las estimaciones de la profundidad de penetración poseerán un grado significativo de incertidumbre asociado con ellas.

Los estudios de modelos físicos obviamente comprenden una componente importante de la investigación de DNAPL. Sin embargo, hasta la fecha, la mayoría de los experimentos controlados se habían realizado utilizando arenas y gravas bien seleccionadas. Este es el caso debido a la relativa facilidad de trabajar con estos medios. El resultado, sin embargo, es una imagen relativamente incompleta del comportamiento del solvente. Los estudios de modelos en medios de granos finos y/o heterogéneos, así como en roca fracturada, debían considerarse importantes actividades de investigación de la posterior década.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación de Solventes en Aguas Subterráneas del Consorcio Universitario. Los patrocinadores del programa entre 1988 y 1994 incluyeron: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo de Investigación de Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo de Incentivo para la Investigación en Universidades de Ontario.

6 Desplazamiento de Vapores en la Zona Vadosa

Resumen

Cuando un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL) es liberado en la zona no saturada, éste se desplazará hacia abajo y las fuerzas capilares inmovilizarán parte del líquido como residuos en los espacios porosos. Las acumulaciones de DNAPL también pueden acumularse en unidades de menor permeabilidad y en la parte superior de la franja capilar. Entonces, este DNAPL comenzará a vaporizarse en la fase gaseosa y a desplazarse por difusión, alejándose del foco. La advección gaseosa debida a los gradientes de presión o la densidad también puede contribuir en el proceso global de transporte. A medida que los vapores se desplazan, particionarán en las fases acuosa y sólida. Estos procesos de partición tenderán a retrasar la tasa de desplazamiento de los vapores. La partición en el agua del suelo también hará que los contaminantes estén fácilmente disponibles para el transporte en la fase acuosa. Finalmente, los contaminantes alcanzarán la franja capilar y los DNAPL disueltos serán transportados al agua subterránea por difusión a través del nivel freático, por infiltraciones de agua y como resultado de las fluctuaciones del nivel freático. En la superficie del suelo, los vapores pueden alcanzar la atmósfera si no existe una capa impermeable; por el contrario, dicha capa retendrá los vapores, lo que puede conllevar un aumento del desplazamiento lateral. Dado que el transporte de vapores por difusión suele ser un proceso rápido que actúa en todas las direcciones alejándose de un foco residual, la contaminación del agua subterránea puede producirse en un área más amplia, y mucho más rápidamente, que en los casos donde los contaminantes relacionados con los DNAPL son transportados a la zona saturada únicamente mediante infiltración de agua o de producto libre. La contaminación del agua subterránea puede incluso producirse hidráulicamente en sentido ascendente o transversal desde un foco residual. El hecho de no reconocer la importancia del transporte de vapores puede llevar a graves malinterpretaciones de la contaminación del agua subterránea en un determinado emplazamiento.

6.1 Introducción

Como grupo, los solventes organoclorados densos son bastante **volátiles**, por lo que pueden particionar en la fase gaseosa y desplazarse grandes distancias como vapores dentro de la zona no saturada. Debido a que estos vapores también pueden particionar en cualquier humedad del suelo que esté presente, los procesos de transporte de vapores tienen el potencial de **contaminar** los recursos de agua subterránea subyacentes. De esta manera, incluso si el foco residual está completamente contenido dentro de la zona vadosa, el transporte de vapor puede causar una rápida y amplia contaminación del agua subterránea. En la Figura 6.1 se

presenta un modelo conceptual que ilustra algunos de los procesos responsables del transporte de vapores y la subsiguiente contaminación del agua subterránea.

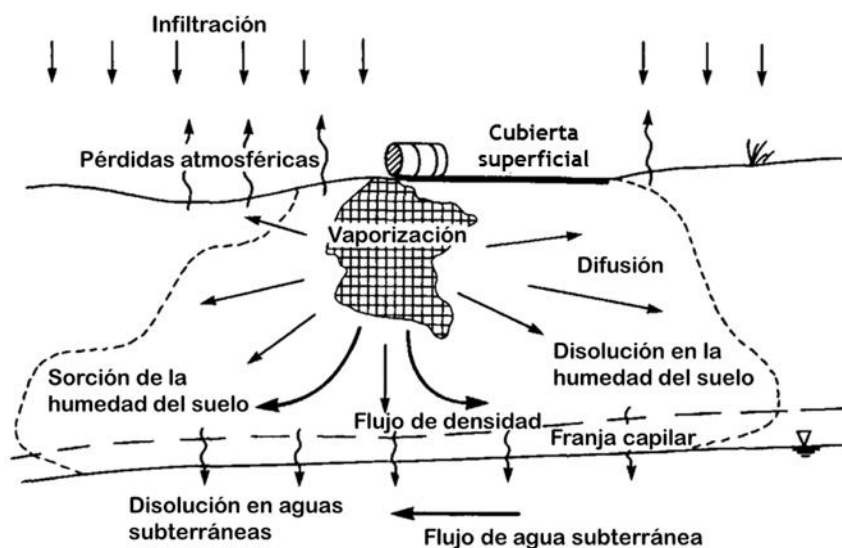


Figura 6.1 Modelo conceptual de los procesos de transporte de vapores desde un foco de DNAPL residual en la zona no saturada (reproducido con permiso de Mendoza y Frind, 1990a.)

Como se ha comentado en capítulos anteriores, los solventes organoclorados densos son líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL). A medida que un DNAPL se desplaza hacia abajo en la zona no saturada, parte del líquido quedará inmovilizado en los espacios porosos como residuo por las fuerzas capilares. También pueden formarse acumulaciones o “piscinas” de DNAPL en la parte superior de unidades de menor permeabilidad. En la zona vadosa, un solvente en forma de DNAPL se vaporizará en la fase gaseosa y se desplazará por **difusión gaseosa** en todas las direcciones, alejándose del foco. La **advección gaseosa** debida a los gradientes de presión o densidad también puede contribuir en el proceso de transporte. A medida que los vapores se desplazan, la partición en las fases acuosa y sólida tenderá a retrasar la tasa de desplazamiento de los vapores. Finalmente, los contaminantes alcanzarán la parte superior de la franja capilar. Entonces, los contaminantes en la fase disuelta pueden ser transportados al agua subterránea por difusión a través del nivel freático, por infiltraciones de agua y como resultado de las fluctuaciones del nivel freático. En la superficie del suelo, los vapores pueden alcanzar la atmósfera si no hay una capa impermeable. Por otro lado, si existe dicha capa, ésta retendrá los vapores y puede conllevar un aumento del desplazamiento lateral.

Dado que el transporte de vapores por difusión suele ser un proceso **rápido** que actúa en todas las direcciones alejándose de un foco residual, la contaminación del agua subterránea puede producirse en un área más amplia, y mucho más rápidamente, que si la infiltración de agua y/o el propio solvente organoclorado fueran los únicos

mecanismos de transporte de contaminantes provenientes de una liberación en la zona no saturada. La contaminación del agua subterránea puede incluso producirse en un gradiente hidráulico ascendente o transversal desde el foco residual. Así, en muchos emplazamientos, no reconocer la importancia del transporte de vapores podría llevar a graves malinterpretaciones de la potencial contaminación del agua subterránea. En este capítulo se discuten todos los aspectos mencionados anteriormente sobre el transporte pasivo de vapores en la zona vadosa. Aunque esta discusión está orientada al comportamiento de los vapores derivados de solventes organoclorados densos, muchos de los mismos principios se aplican a los vapores de otros compuestos orgánicos volátiles y mezclas (por ejemplo, la gasolina).

Cuando se trabaja con los conceptos de flujo y transporte en varias fases, como es el caso, la notación puede resultar engorrosa. Para simplificar la misma, la mayoría de los parámetros que se aplican a la fase gaseosa (aire) no llevan el subíndice *a*. Todos los demás parámetros tienen subíndices *w*, *l*, o *s* para indicar que pertenecen a las fases acuosa, líquida (DNAPL) o sólida, respectivamente. Adicionalmente, implícitamente se asume que se está trabajando con mezclas de compuestos por lo que, generalmente, no se utilizan subíndices para distinguir entre los constituyentes.

6.2 Partición entre Fases

6.2.1 Generalidades

La **partición** (distribución o fraccionamiento) de los contaminantes entre las diferentes fases en la zona no saturada juega un papel importante en el transporte de vapores. De hecho, es el proceso de partición entre la fase líquida orgánica y la fase gaseosa el que proporciona el foco necesario para el desplazamiento del vapor. Los modelos de cribado unidimensionales, como el desarrollado por Jury *et al.* (1990), utilizan conceptos de partición de fases para indicar el probable comportamiento de los contaminantes en la zona no saturada. Para determinadas condiciones del emplazamiento, estos modelos indican si es más probable que un determinado componente orgánico 1) sea transportado al agua subterránea en la fase gaseosa o en la fase acuosa; 2) alcance o se pierda en la atmósfera, o 3) permanezca, más o menos, en el lugar.

6.2.2 Vaporización

El grado de vaporización de un compuesto viene determinado tanto por su **presión de vapor** como por la composición del líquido del que proceden los vapores. En el caso de un líquido que contiene un solo constituyente, la concentración de vapor en equilibrio viene dada simplemente por la presión de vapor del compuesto puro, expresada en las unidades adecuadas. Sin embargo, si el líquido residual es una **mezcla** de diferentes constituyentes, la concentración de vapor en equilibrio de cada constituyente puede aproximarse mediante la **Ley de Raoult**, que establece que

$$c = X_i \frac{P^o}{RT} \quad (6.1)$$

donde P^o es la presión de vapor del compuesto puro de un constituyente particular a la temperatura T (Kelvin) de interés, X_i es la fracción molar del compuesto en el foco líquido y R es la constante de gas. La concentración de vapor c se expresa en unidades de mol por unidad de volumen.

Dado que la concentración de vapor de un determinado compuesto en el foco depende de la fracción molar de ese compuesto en la fase líquida, la concentración de vapor del foco cambiará con el tiempo a medida que el compuesto **se agote** o **se enriquezca** en relación con los otros compuestos en el foco líquido. Si los diferentes compuestos del foco original en fase líquida están en proporciones iguales, los componentes más volátiles se vaporizarán preferentemente y se agotarán en relación con los compuestos menos volátiles. En general, entonces, la composición del vapor del foco a lo largo del tiempo será una función, no sólo de los valores de P^o para los diversos constituyentes, sino también de los valores de X_i para esos constituyentes.

Bloes *et al.* (1992) describieron un experimento de columna de laboratorio en el que una arena de grano medio se llevó a la saturación residual con un líquido orgánico consistente en fracciones de masa aproximadamente iguales de benceno, tricloroetileno (TCE) y tolueno. A continuación, se hizo pasar un flujo constante de aire a través de la columna. La Figura 6.2 muestra las concentraciones de vapor en el efluente medidas experimentalmente y simuladas por el modelo. Los parámetros experimentales y las propiedades químicas aplicables se indican en la Tabla 6.1. Las concentraciones de vapor de los tres compuestos que se observaron inicialmente son 1) inferiores a sus concentraciones de equilibrio en fase pura, y 2) consistentes con la Ley de Raoult. A medida que el compuesto más volátil (benceno) se agotaba, la concentración del siguiente compuesto más volátil (TCE) aumentó hasta un máximo, reflejando su enriquecimiento en la mezcla líquida restante. Se observó un comportamiento similar para el tolueno a medida que el TCE se agotaba en el foco líquido. La comparación de los datos experimentales con las líneas continuas de la Figura 6.2 indica una buena concordancia entre los resultados observados y las predicciones de un modelo matemático basado en la Ley de Raoult. Es de esperar un comportamiento análogo en

la zona vadosa, ya que los vapores se desplazan pasivamente desde un foco residual de múltiples componentes.

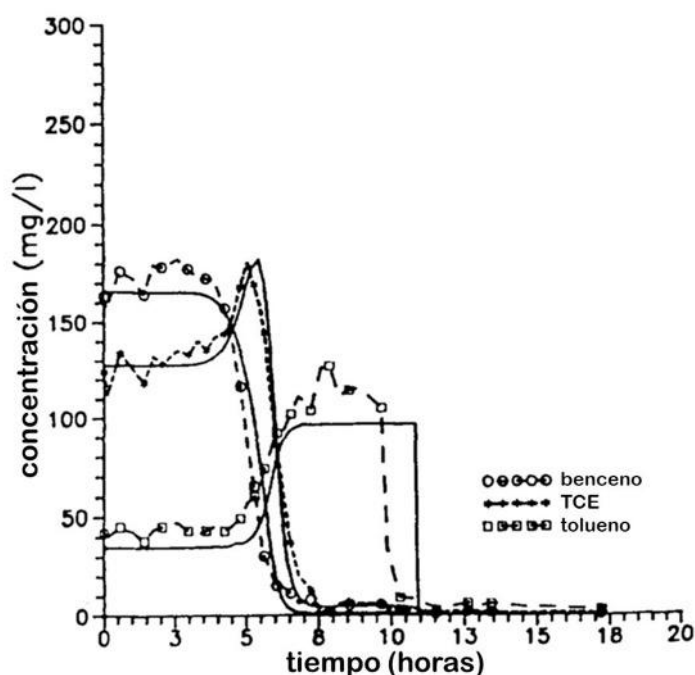


Figura 6.2 Curvas de avance de la extracción de vapores de una mezcla residual de líquidos orgánicos en una columna de laboratorio unidimensional. Los puntos corresponden a valores medidos; las líneas sólidas son valores predictivos basados en la Ley de Raoult (reproducido con permiso de Bloes *et al.*, 1992).

Tabla 6.1 Parámetros experimentales del estudio de columna de Bloes *et al.* (1992).

Compuesto	Fracciones residuales iniciales medidas		Concentraciones de vapor (mg/L)		
			Compuesto puro	Valor inicial en la columna	
	Masa	Mol		Calculado según Ecuación (6.1)	Medido
benceno	0.351	0.432	379	164	158
TCE	0.349	0.255	497	127	114
tolueno	0.300	0.313	117	37	43

Los **efectos cinéticos de transferencia de masa** no parecen contribuir de forma significativa en la vaporización de los productos químicos orgánicos residuales durante el desplazamiento pasivo. Esta afirmación está respaldada por las observaciones realizadas en experimentos de extracción de vapores en los que el aire se obligó a fluir a través de medios porosos que contenían líquidos orgánicos residuales (por ejemplo, Johnson *et al.*, 1987; McClellan y Gillham, 1990; y Bloes *et al.*, 1992). Debido a que

cualquier limitación cinética de partición debería acentuarse bajo advección forzada y a que, durante estos estudios, se observaron vapores saturados en presencia de producto libre, concluimos que no es probable que las limitaciones cinéticas sean importantes bajo circunstancias de desplazamiento pasivo.

En cada uno de los estudios mencionados anteriormente, es probable que el foco líquido estuviera en **contacto directo** con la fase gaseosa. El contacto directo se producirá en cualquier sistema líquido orgánico/suelo, y en cualquier sistema líquido orgánico/agua/suelo en el que el líquido orgánico no sea humectante (de la fase suelo) en relación con el agua. Sin embargo, en un sistema del último tipo en el que el líquido orgánico es la fase humectante (en relación con el agua), dicho líquido estaría restringido a los poros más pequeños y podría tener una película de agua entre él y la fase gaseosa. En tal caso, es concebible que se observe un estado de no equilibrio (es decir, de efectos cinéticos) relacionado con una difusión limitante de la velocidad a través de la fase acuosa. Hasta donde sabemos, no se había investigado un sistema de este tipo.

Las presiones de vapor de los solventes organoclorados aumentan significativamente con el incremento de la **temperatura**. La Figura 6.3 ilustra esta dependencia de la temperatura para el TCE. La dependencia de la temperatura de la presión de vapor de un compuesto dado se calcula comúnmente a partir de la ecuación de Antoine, cuyos coeficientes de regresión aparecen tabulados en textos de referencia estandarizados de química (por ejemplo, Stephenson y Malanowski, 1987; Dean, 1985; y Weast, 1987).

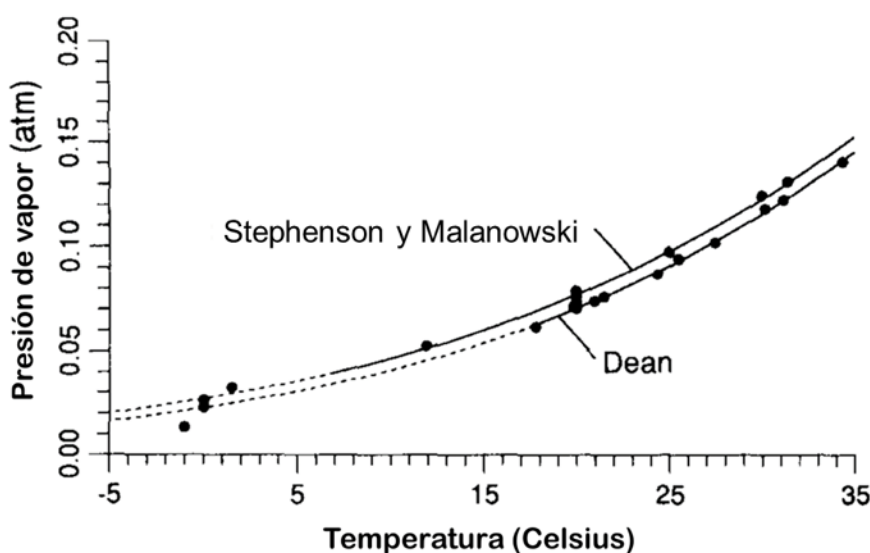


Figura 6.3 Relaciones dependientes de la temperatura y valores de datos de la literatura para la presión de vapor del tricloroetileno (TCE) (adaptado con permiso de Mendoza *et al.*, 1990).

La fuerte dependencia de la presión de vapor con la temperatura tiene varias consecuencias para el transporte de vapores. En primer lugar, la temperatura controlará las concentraciones de vapor en el área del foco y, por tanto, las concentraciones de vapor en la zona no saturada. En segundo lugar, si el grano del medio poroso es lo suficientemente grueso como para que la advección inducida por la densidad sea importante, el aumento de la temperatura incrementará la propensión a la advección en fase gaseosa al aumentar las concentraciones del foco y, por tanto, los gradientes de densidad en la zona foco (véase el Apartado 6.3.3).

La recolección de muestras de vapor en campo suele indicar que las concentraciones observadas en las zonas donde se sospecha que hay un foco de solventes organoclorados no son tan altas como cabría esperar basándose en la partición en equilibrio. Las posibles razones de esto pueden incluir una o más de las siguientes:

- Heterogeneidad tanto de las propiedades del medio poroso como de la distribución del líquido residual (véase el Capítulo 5).
- Incertidumbre en referencia a la ubicación real del foco residual.
- No consideración de mezclas de compuestos.
- Instalación del muestreador o empleo de técnicas de toma de muestra deficientes.
- Advección reciente de la fase gaseosa causada por los sistemas de extracción de vapores.
- No corrección de las concentraciones por las variaciones de temperatura.

6.2.3 Partición Gaseosa-Acuosa

En ausencia de advección forzada, la suposición de la **partición en equilibrio** entre la fase gaseosa y la acuosa parece ser válida para los compuestos solventes organoclorados en la zona no saturada (Johnson *et al.*, 1987). Este proceso de partición en equilibrio está representado por la **Ley de Henry** como

$$H = \frac{c}{c_w} \quad (6.2)$$

donde c y c_w son las concentraciones en las fases gaseosa y acuosa, respectivamente, en unidades de mol por unidad de volumen. El parámetro H es, entonces, la constante adimensional de la Ley de Henry expresada en base molar (es decir, mol/volumen por mol/volumen). En el caso de los compuestos poco solubles en agua, la forma común para estimar la constante de la Ley de Henry es (Mackay *et al.*, 1979)

$$H = \frac{P^o/S}{RT} \quad (6.3)$$

donde S es la solubilidad del compuesto en agua en unidades de mol por volumen.

Como se indica en la Ecuación (6.3), la constante de la Ley de Henry para un compuesto dado depende tanto de la presión de vapor del compuesto como de su solubilidad. Debido a que las presiones de vapor generalmente aumentan fuertemente con la temperatura (ver Figura 6.3), y las solubilidades aumentan moderadamente con la temperatura, las constantes de la Ley de Henry aumentan moderadamente con la temperatura. El lector debe saber que existen varios conjuntos alternativos de unidades utilizadas para los valores de H . Cuando el nivel en la fase gaseosa se expresa en unidades de presión, H se reporta en unidades de atm-m³/mol, o en unidades de kPa-m³/mol. Como alternativa, algunos textos definen H como la relación adimensional entre la concentración de gas y la concentración de agua. Por lo tanto, hay que tener cuidado con el uso de los valores de H que aparecen en la literatura.

6.2.4 Partición Acuosa-Sólidos

La partición acuosa-sólida en equilibrio en la zona no saturada se describe comúnmente utilizando un enfoque de coeficiente de distribución K_d que asume una **partición lineal, instantánea y reversible** entre las fases de agua y suelo. Esta descripción es idéntica a la que se utiliza a menudo en el transporte de agua subterránea saturada. Como se discute en detalle en el Capítulo 8, para los contaminantes orgánicos, el K_d se predice a menudo utilizando

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (6.4)$$

donde K_{oc} es el coeficiente de partición agua/carbono orgánico y f_{oc} es la fracción de carbono orgánico en los suelos. El nivel de incertidumbre asociado al uso de la Ecuación (6.4) para predecir los valores de K_d se discute en el Capítulo 8.

6.2.5 Partición Gaseosa-Sólidos

Si la zona no saturada está muy seca, como puede ocurrir en los suelos inmediatamente adyacentes a la superficie del suelo, puede ser posible que los contaminantes particionen de la fase gaseosa en la fase sólida de una manera diferente a cuando hay agua líquida. Aunque los mecanismos no se conocían bien para entonces, la evidencia disponible sugiere que este modo de partición puede ser **fuerte y altamente no lineal** (Chiou y Shoup, 1985). Este tipo de partición gaseosa-sólida puede ser importante sólo cuando la humedad relativa en la zona no saturada es inferior al 90%, aproximadamente. A humedades del 90% y superiores, los granos del suelo se cubren, por completo, de una película muy delgada de agua y las propiedades de sorción del suelo tienden hacia lo esperado cuando existen cantidades macroscópicas de agua (Chiou y Shoup, 1985). Debido a que los suelos completamente secos rara vez existen a una profundidad significativa en la zona no saturada, este tipo de sorción reforzada generalmente no es importante para el desplazamiento pasivo de vapores.

6.2.6 Factor de Retardo

Los conceptos de partición en equilibrio discutidos anteriormente conducen a un **factor de retardo** que puede definirse como (Baehr, 1987)

$$R = 1 + \frac{\theta_w}{\theta_a} \frac{1}{H} + \frac{\rho_b K_d}{\theta_a H} \quad (6.5)$$

donde θ_a y θ_w son los contenidos volumétricos de gas y humedad del suelo, respectivamente, y ρ_b es la densidad aparente del medio poroso. Hay que tener en cuenta que R es una función fuerte de θ_w , ya que los contenidos de gas y humedad del suelo están relacionados a través de la expresión $\theta = \theta_w + \theta_a$, donde θ es la porosidad.

Los términos que componen R describen las masas relativas de contaminante que ocupan cada una de las tres fases en un punto concreto del espacio. El factor de retardo también describe la velocidad de deslaminamiento del penacho de vapor con relación a un penacho de vapor que no particiona en las fases acuosa o sólida. Este factor de retardo es análogo al utilizado en la modelización del transporte de aguas subterráneas, salvo que el agua de poro y los sólidos actúan como fases inmóviles. El término medio del lado derecho de la Ecuación (6.5) representa la partición entre las fases gaseosa y acuosa, mientras que el último término representa la partición entre las fases acuosa y sólida. Se asume que una fina película de humedad del suelo está presente en todos los granos del suelo, por lo que el tipo de sorción añadida por parte de la fase sólida y discutida en el Apartado 6.2.5 no se considera importante.

6.3 Transporte Gaseoso

6.3.1 Generalidades

Aunque la difusión debida a los gradientes de concentración química suele ser el principal mecanismo de transporte en la zona no saturada, los vapores también pueden ser transportados por advección en esa zona. Así, el transporte pasivo de vapores puede describirse mediante la **ecuación de advección-dispersión**

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta_a D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] - \theta_a v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} = \theta_a R \frac{\partial c}{\partial t} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (6.6)$$

donde i y j representan las tres direcciones de coordenadas, y t es el tiempo. La velocidad lineal media de la fase gaseosa (v_i) se determina a partir de la ecuación de Darcy.

Los términos de la Ecuación (6.6) son similares a los del transporte del contaminante por el agua subterránea en la zona saturada. El primer término de la izquierda representa el transporte por dispersión (incluida la difusión), mientras que el segundo representa el transporte por advección en fase gaseosa. El cambio en la concentración con el tiempo se describe mediante el término de la derecha. Para simplificar, no se han incluido términos para focos o sumideros externos.

El **coeficiente de dispersión** es un tensor de segundo rango que tiene componentes que describen tanto la dispersión mecánica como la difusión química, de modo que

$$D_{ij} = \alpha_T |v| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|v|} + D_e \delta_{ij} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (6.7)$$

donde α_L y α_T son las dispersividades longitudinal y transversal, respectivamente; D_e es el **coeficiente de difusión gaseosa efectiva**², y δ_{ij} es la delta de Kronecker (Bear, 1972).

Las concentraciones se expresan en unidades de mol por unidad de volumen. Sin embargo, a menudo las concentraciones gaseosas se reportan en una amplia variedad de unidades que incluyen unidades de fracción de volumen (por ejemplo, partes por millón por volumen (ppmV) y porcentaje (%)), unidades de presión (por ejemplo, atm y Pa), o unidades de concentración de masa (por ejemplo, mg/L y $\mu\text{g/L}$). Utilizando la Ley de los Gases Ideales, la temperatura y el peso molecular del contaminante de interés se pueden hacer conversiones entre estas diversas unidades.

La Ecuación (6.6) se ha escrito en coordenadas cartesianas tridimensionales. A menudo, sin embargo, las liberaciones de compuestos orgánicos volátiles al subsuelo pueden quedar confinadas en un área lateral relativamente pequeña. En estos casos, especialmente si la difusión es el principal mecanismo de transporte, puede ser válida una representación axisimétrica bidimensional de la ecuación de transporte, ya que los vapores se desplazarán en todas las direcciones desde un foco residual centralizado. La formulación axisimétrica de la Ecuación (6.6) puede escribirse como

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[r \theta_a D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] - \theta_a v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} = \theta_a R \frac{\partial c}{\partial t} \quad , \quad i, j = 1, 2 \quad (6.8)$$

donde los ejes de coordenadas están orientados en las direcciones radial y vertical y tienen su origen en el centro del foco residual. El radio desde el centro del vertido también se denota por r .

6.3.2 Difusión

El transporte por **difusión** ocurre en respuesta a un gradiente de actividad química. Como está escrito en la Ecuación (6.6), se asume que el gradiente de actividad puede ser representado por el gradiente de concentración y que la difusión puede ser descrita por las Leyes de Fick. Idealmente, las Leyes de Fick se aplican sólo a los escenarios que implican el transporte isotérmico en sistemas binarios diluidos donde los componentes tienen pesos moleculares similares. Sin embargo, en la práctica, las Leyes de Fick parecen ser aproximaciones razonables bajo una amplia gama de condiciones.

² El coeficiente de difusión efectivo a veces también se denomina D^* .

En materiales de grano muy fino y a bajas presiones absolutas, la interferencia con las paredes de los poros puede limitar la aplicabilidad de las Leyes de Fick, y la difusión de Knudsen puede proporcionar una descripción más apropiada (Thorstenson y Pollock, 1989). Sin embargo, el modelo de difusión de Knudsen no se utiliza generalmente.

El coeficiente efectivo de difusión en fase gaseosa de la Ecuación (6.7) puede describirse mediante

$$D_e = \tau D \quad (6.9)$$

donde τ es la **tortuosidad** del medio poroso y D es el **coeficiente de difusión en aire libre**. La tortuosidad, que se sitúa entre 0,0 y 1,0, da cuenta del aumento de la distancia que deben recorrer las moléculas contaminantes en un medio poroso con relación a la distancia en línea recta que es posible en una fase de gas libre.

Los coeficientes de difusión en aire libre suelen ser varios órdenes de magnitud mayores que los coeficientes de difusión acuosa. Por ejemplo, el coeficiente de difusión en aire libre para el TCE y otros solventes organoclorados similares es ligeramente inferior a 10^{-5} m²/s a 20°C, mientras que el coeficiente de difusión en fase acuosa para el TCE es del orden de 10^{-9} m²/s a 20°C. Esta gran diferencia suele llevar a que la difusión en fase gaseosa domine sobre la difusión en fase acuosa como mecanismo de transporte en la zona no saturada.

Los coeficientes de difusión en aire libre se han medido para una amplia gama de compuestos diferentes y están tabulados en textos de referencia de química (por ejemplo, Weast, 1987). Alternativamente, pueden estimarse usando relaciones empíricas (por ejemplo, Lyman *et al.*, 1984). Estas ecuaciones de estimación también son útiles para determinar la dependencia de D sobre la temperatura. Sin embargo, en general, los valores de D sólo aumentan ligeramente con el incremento de la temperatura. Entre 10°C y 20°C, los valores de D para los solventes organoclorados comunes aumentan, en promedio, menos del 5% (Mendoza y Frind, 1990b).

Se han desarrollado varias estimaciones empíricas para la tortuosidad de los medios porosos. La aproximación más utilizada es la que suele atribuirse a Millington y Quirk (1961)

$$\tau = \theta_a^{7/3} / \theta^2 \quad (6.10)$$

donde θ es la porosidad (efectiva) del medio. Relaciones similares han sido desarrolladas por Currie (1970) y Grable y Siemer (1968), entre otros. Estos modelos son aplicables a materiales arenosos cuya saturación de humedad del suelo (θ_w/θ) es inferior al 70%, aproximadamente (Weeks *et al.*, 1982). A mayores saturaciones de agua, una fase de aire continua puede dejar de existir y la difusión acuosa comienza a jugar un papel relativamente más importante en el control del proceso de difusión. Además,

estas relaciones de tortuosidad tienden a romperse en materiales limosos y arcillosos debido a la ausencia de una fase de aire continua.

La Ecuación (6.10) ilustra la fuerte dependencia del coeficiente de difusión efectivo en el contenido de humedad del suelo: a medida que el contenido de humedad aumenta, D_e disminuye dramáticamente. Sin embargo, incluso con contenidos de humedad relativamente altos, D_e puede ser varios órdenes de magnitud mayor que los coeficientes efectivos de difusión acuosa.

Los coeficientes de difusión efectiva pueden medirse en el laboratorio o en el campo. En el laboratorio, se miden controlando el desplazamiento de los gases que se difunden a través de una columna llena de suelo con diferentes contenidos de humedad. El análisis de los datos puede ser transitorio o en estado estacionario. En el campo, se deja que los compuestos se difundan a través del medio de interés en su estado natural (por ejemplo, Kreamer *et al.*, 1988). Posteriormente, se utilizan modelos numéricos o analíticos para calcular los coeficientes de difusión. Normalmente, los métodos transitorios producen coeficientes efectivos de difusión reactiva que incluyen implícitamente factores de retardo, siendo D_e/R la cantidad que se mide directamente. Una medición separada de R permite entonces el cálculo de D_e .

6.3.3 Advección

Como la difusión en la fase gaseosa puede ser un proceso de transporte de tal importancia, esta suele dominar sobre la **advección**. Sin embargo, la advección puede ser importante en algunas circunstancias porque la baja viscosidad de los gases hace que sean muy móviles, incluso cuando los gradientes de presión o de densidad son muy bajos.

Para materiales de grano grueso, el flujo advectivo en la fase gaseosa puede describirse mediante la ecuación de continuidad de la fase gaseosa y la ecuación de Darcy. Si se sabe que los efectos de la densidad son insignificantes, puede ser adecuada una formulación basada en la presión:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[k_r \frac{k_{ij}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x_j} \right] = \theta_a \beta \frac{\partial P}{\partial t} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (6.11)$$

Sin embargo, en algunos casos, los gradientes de densidad pueden contribuir significativamente al transporte de vapores. Una forma de la ecuación de flujo que incluye la densidad es la formulación de la carga de aire fresco equivalente (Mendoza y Frind, 1990a):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[k_r k_{ij} \frac{\rho_0 g}{\mu} \left(\frac{\partial h^*}{\partial x_j} + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \right] = \theta_a \rho_0 g \beta \frac{\partial h^*}{\partial t} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (6.12)$$

En las ecuaciones anteriores, P es la presión, μ es la viscosidad del gas, β es la compresibilidad en fase gaseosa, k_{ij} es la permeabilidad intrínseca del medio y k_r es la permeabilidad relativa del gas. La permeabilidad relativa, que depende del suelo y de

su contenido de humedad, puede describirse mediante las relaciones de Brooks y Corey (1964), o puede medirse en el laboratorio. En la formulación de la carga equivalente, ρ es la densidad real de la fase gaseosa, ρ_0 es la densidad del aire puro y g es la constante gravitacional. La carga equivalente de aire fresco se define mediante la ecuación

$$h^* = \frac{P}{\rho_0 g} + z \quad (6.13)$$

donde z es la elevación sobre algún punto de referencia. Dado que la contribución más significativa a las variaciones en la densidad suele ser causada por los cambios en la concentración, la Ecuación (6.12) y la ecuación de transporte de vapor (Ecuación (6.6) forman un par acoplado de ecuaciones diferenciales parciales no lineales. Al igual que con la ecuación de advección-dispersión, también se pueden escribir formulaciones axisimétricas para estas ecuaciones.

En materiales de grano fino, especialmente bajo la influencia de un fuerte gradiente de presión aplicado, la ecuación de Darcy puede no ser aplicable, estrictamente. Esto se debe al efecto Klinkenberg, donde el supuesto de ausencia de deslizamiento a lo largo de las paredes de los poros ya no es válido y el flujo de gases superará el previsto por la ecuación de Darcy. Sin embargo, para el desplazamiento pasivo de gases en medios no saturados de grano fino, este efecto rara vez es relevante porque las fuerzas motrices que suelen surgir no son suficientes para causar una advección significativa.

Tal como están escritas, las ecuaciones (6.11) y (6.12) requieren que la fase gaseosa sea, esencialmente, **incompresible**. Estrictamente hablando, los gases no satisfacen este requisito ya que sus compresibilidades son del orden de 10^{-5} Pa^{-1} , comparado con $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ para el agua. Sin embargo, Massmann (1989) ha demostrado que la suposición de incompresibilidad es aplicable para diferenciales de presión de hasta unos 20.000 Pa (0,2 atm). No se esperan diferencias de presión de esta magnitud para el desplazamiento pasivo de vapores, por lo que la suposición de una fase gaseosa esencialmente incompresible es apropiada para tales situaciones.

Los gradientes de presión y densidad que son lo suficientemente grandes como para provocar transporte advectivo en la zona no saturada pueden surgir por varias causas, entre ellas los gradientes de densidad debidos a la naturaleza pesada de los vapores de solventes organoclorados, y los gradientes de presión debidos a: 1) las variaciones de la presión barométrica; 2) la vaporización del producto líquido; 3) la generación de gas en un vertedero, y 4) el movimiento del agua en la zona no saturada.

Una característica común de muchos solventes organoclorados es que sus vapores saturados son mucho **más densos** que el aire. Esto se debe a que tienen pesos moleculares elevados (comúnmente de tres a cuatro veces mayores que el peso molecular medio del aire), y son muy volátiles (concentraciones de vapor saturado de

hasta varias decenas de porcentaje de 1 atmósfera). Como resultado, pueden existir grandes gradientes de densidad cerca de un foco residual, si el foco de vapor se acerca a la saturación. Estos gradientes de densidad pueden provocar una advección descendente con velocidades del orden de metros por día (Mendoza y Frind, 1990b; Johnson *et al.*, 1992).

Los efectos del transporte inducido por la densidad han sido investigados en estudios de modelización numérica por varios investigadores, incluyendo Sleep y Sykes (1989), Falta *et al.* (1989), Mendoza y Frind (1990a,b) y Mendoza y McAlary (1990). Estos estudios muestran que, en entornos de alta permeabilidad, la advección inducida por la densidad puede ser un mecanismo de transporte significativo que iguala o supera el efecto de la difusión. El umbral de permeabilidad por encima del cual la advección inducida por la densidad se vuelve importante para los solventes organoclorados parece ser del orden de 10^{-11} m² (equivalente a una conductividad hidráulica de 10^{-2} cm/s). El foco de vapor debe mantenerse a una alta concentración para mantener altos gradientes de densidad. Además, cuanto mayor sea el espesor de la zona no saturada, mayores serán los efectos advectivos asociados a los gradientes de densidad. La temperatura puede tener un fuerte efecto en la densidad de la fase gaseosa a través de su influencia en la presión de vapor.

La **presión atmosférica** fluctúa según los patrones meteorológicos globales y regionales. Esto significa que la presión a lo largo del límite superior de la zona no saturada (es decir, la superficie del suelo) cambia constantemente. Aunque estas variaciones de presión suelen ser relativamente pequeñas, pueden superar los 5 kPa (0,05 atm). Si la superficie del suelo está abierta a la atmósfera, estas variaciones de presión se aplican de manera uniforme en todo el límite y, por tanto, actúan de la misma manera en todo el dominio, ya sea reteniendo los vapores (zona de alta presión) o potenciando la eliminación de los mismos (zona de baja presión). Sin embargo, este efecto sólo será significativo si la profundidad del agua subterránea es muy grande. Si la superficie del suelo está restringida por una cubierta, los vapores serán bombeados hacia afuera o confinados dentro del área bajo la cubierta, ya que los cambios de presión barométrica actúan a lo largo de los bordes de la cubierta. Massmann y Farrier (1992) demostraron que el efecto neto del bombeo barométrico es aumentar la dispersión aparente de los vapores en la zona no saturada y que los efectos advectivos del bombeo barométrico bajo una cubierta pueden ser significativos. Thibodeaux *et al.* (1982), Nilson y Lie (1990), y Nilson *et al.* (1991) consideraron los efectos del bombeo barométrico sobre los contaminantes situados bajo una cubierta impermeable fracturada. Estos análisis demostraron que el transporte de vapores a través de las grietas podía aumentar significativamente por las fluctuaciones de la presión barométrica.

La mezcla de residuos depositados en los vertederos suele provocar una **acción microbiana** que produce grandes cantidades de dióxido de carbono y gas metano. Al generar estos gases, se pueden establecer gradientes de presión hacia el exterior del vertedero. Aunque estos gradientes suelen ser bajos (del orden de unos pocos Pa/m), pueden ser lo suficientemente grandes como para causar un movimiento significativo de los gases desde el vertedero. Si también hay residuos orgánicos volátiles en el vertedero, sus vapores se desplazarán junto con este flujo de gases (Metcalf y Farquhar, 1987).

Incluso en ausencia de gases producidos biológicamente, la **vaporización** de un foco residual puede dar lugar al desplazamiento de gases por advección fuera del foco (Bird, 1956). En el caso de los solventes organoclorados, este aspecto del transporte de vapores fue considerado por Mendoza y Frind (1990b), quienes demostraron que, aunque puede tener una importancia secundaria en algunos casos, el transporte de solventes volatilizados está generalmente dominado por la difusión y otros efectos advectivos.

El **movimiento regional del nivel freático** también puede dar lugar a la advección en la fase gaseosa. Si el nivel freático desciende, el aire es atraído hacia la zona no saturada para llenar el espacio poroso recién desaturado. Del mismo modo, si el nivel freático sube, el gas es expulsado a la atmósfera. Este movimiento de la fase gaseosa transportará los contaminantes que se encuentren en la fase de vapor. En Weeks *et al.* (1982) se documenta un caso de estudio regional en el que los descensos a largo plazo del nivel freático han atraído a los contaminantes hacia la zona no saturada más de lo que se habría esperado basándose únicamente en la difusión.

6.4 Transporte Acuoso

Los contaminantes pueden ser transportados en la fase acuosa en la zona no saturada al igual que pueden ser transportados en la fase gaseosa. De hecho, alguna forma de transporte en la fase acuosa es necesaria para la creación de la contaminación del agua subterránea a partir de penachos de vapor, ya que los vapores por sí mismos no pueden entrar en la zona saturada. El transporte en la fase acuosa puede deberse a la advección o a la difusión. Si consideramos el equilibrio entre las fases gaseosa y acuosa, la Ecuación (6.6) puede modificarse para incluir el transporte acuoso escribiendo

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\theta_a D_{ij} + \frac{\theta_w}{H} D_{wij} \right) \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] - \left(\theta_a v_i + \frac{\theta_w}{H} v_{wi} \right) \frac{\partial c}{\partial x_i} = \theta_a R \frac{\partial c}{\partial t} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (6.14)$$

Aquí, v_w es la velocidad del agua debida a la infiltración. El tensor de dispersión acuosa (D_{wij}) puede escribirse de forma análoga a la Ecuación (6.7).

Asumiendo el **equilibrio** entre las fases gaseosa y acuosa, las concentraciones acuosas pueden definirse en términos de concentraciones gaseosas usando la Ley de

Henry. Por lo tanto, las concentraciones acuosas no aparecen en la Ecuación (6.14). Si no se asume el equilibrio entre las fases gaseosa y acuosa, es necesario escribir dos ecuaciones, una para la concentración en cada una de las dos fases. Debido a que la física del flujo y transporte acuoso en la zona no saturada es el tema de muchos textos (por ejemplo, Hillel, 1980), no se discute en detalle aquí.

6.5 Interacciones con la Atmósfera

La naturaleza de la superficie del suelo puede tener una gran influencia sobre la distribución y el destino de los vapores de solventes organoclorados en la zona no saturada. Si la superficie del suelo está **abierta** a la atmósfera, los vapores serán transportados por difusión desde la zona no saturada a la atmósfera: al tener concentraciones esencialmente nulas de estos compuestos, la atmósfera actúa como un sumidero. Kimball y Lemon (1971) descubrieron que el paso del viento a través de la superficie de un medio poroso grueso provocaba mayores pérdidas de vapores de heptano desde poca profundidad que en ausencia del viento. Si la superficie del suelo está cubierta con una **capa de grano más fino** o con **vegetación**, las pérdidas atmosféricas se verán restringidas debido a la resistencia al flujo y a la difusión causada por dichas cubiertas. La superficie del suelo puede estar cubierta por un pavimento o por los cimientos de un edificio que es impermeable tanto al flujo de gas como a la difusión de vapor. Sin embargo, las grietas o las pequeñas secciones abiertas en dicha cubierta pueden permitir la pérdida de una cantidad significativa de masa de vapor a la atmósfera (Thibodeaux *et al.*, 1982; Nilson *et al.*, 1991).

Las características de la superficie del suelo también afectan al alcance del **desplazamiento lateral** en la zona no saturada. Si el transporte difusivo es el principal mecanismo de transporte de vapores, una superficie de suelo abierta da lugar a un menor transporte lateral que bajo una superficie de suelo cubierta. Esto se debe a las pérdidas de masa a través de la superficie abierta del suelo. Sin embargo, si el transporte inducido por la densidad es un mecanismo de transporte importante, puede observarse el efecto contrario debido a las mayores velocidades de la fase gaseosa en ausencia de una cubierta (Mendoza y Frind, 1990b).

Obviamente, la naturaleza del límite de la superficie del suelo también afecta a la **infiltración** del agua. Una cubierta impermeable en la superficie del suelo impedirá la infiltración, mientras que una superficie del suelo abierta permitirá la infiltración. En este último caso, el agua puede atravesar las zonas contaminadas, incluida la zona foco residual, permitiendo en última instancia que el agua contaminada recargue la zona del agua subterránea.

6.6 Interacciones con el Agua Subterránea

Como interfaz entre las zonas no saturadas y la del agua subterránea, la **franja capilar** es el límite a través del cual los contaminantes deben moverse si la contaminación en la zona vadosa va a causar la contaminación del agua subterránea. A la inversa, los contaminantes pueden desplazarse desde un penacho establecido en la zona del agua subterránea hacia la zona no saturada; este modo de transporte es necesario para la exitosa caracterización de penachos en el agua subterránea a través de la recolección de muestras de vapor.

Dado que la franja capilar no contiene una fase gaseosa conectada, el transporte de contaminantes a través de esta zona debe producirse en la fase acuosa. Los tres mecanismos principales para que los contaminantes migren a través de la franja capilar son la difusión y dispersión, la advección y las fluctuaciones en la elevación del nivel freático. Se espera que el penacho de contaminación del agua subterránea causado por estos procesos se limite a las regiones del régimen de flujo saturado que se encuentran cerca del nivel freático.

En la zona no saturada, los contaminantes pueden alcanzar rápidamente la parte superior de la franja capilar mediante procesos de transporte de vapor. En la parte superior de la franja capilar, los contaminantes particionarán en la fase acuosa y se establecerá un gradiente de concentración de la fase acuosa en la zona saturada. Este gradiente dará lugar a un transporte a través de la franja capilar por difusión o dispersión molecular. Sin embargo, McCarthy y Johnson (1992) han demostrado que la dispersión vertical dentro de la franja capilar es un proceso débil. Además, la difusión en fase acuosa es generalmente débil debido a la pequeña magnitud de los coeficientes de difusión en fase acuosa. Por lo tanto, es probable que el transporte advectivo debido al agua infiltrada sea un mecanismo más significativo para el transporte de contaminantes hacia abajo a través de la franja capilar.

Otro mecanismo importante que puede contribuir a la contaminación del agua subterránea implica los movimientos ascendentes y descendentes del **nivel freático** en respuesta a los cambios en la infiltración regional. Como se ha señalado anteriormente, si el nivel freático desciende, la zona no saturada se ampliará y los vapores contaminantes se adentrarán en el dominio. Los vapores podrán, entonces, particionar en la humedad del suelo en el apartado recién expuesto de la zona no saturada. Si el nivel freático se eleva posteriormente, esta humedad del suelo contaminada se incorporará al sistema de flujo del agua subterránea y se creará un penacho en el agua subterránea.

6.7 Estudios de Gases del Suelo

6.7.1 Generalidades

Los estudios de gases del suelo proporcionan un método rápido y económico para **detectar y caracterizar** las concentraciones de vapores en la zona no saturada. Estos estudios pueden ser útiles como estudios preliminares para planificar operaciones más costosas como la perforación de sondeos o la instalación de piezómetros. Los posibles focos de los vapores a delinear incluyen el producto libre líquido en la zona no saturada, los penachos de vapor y los penachos acuosos en la zona saturada subyacente al emplazamiento de interés.

6.7.2 Toma de Muestras

En general, los métodos de recolección de muestras de vapor pueden clasificarse como **activos** o **pasivos**. El método activo implica el análisis de muestras de vapor extraídas de un tubo de acceso temporal o permanente; el método pasivo implica el análisis de los vapores recogidos por un detector sorbente enterrado en el subsuelo durante un período de tiempo determinado. El método activo parece ser el método preferido para realizar estudios de gases del suelo. Esto se debe a que los valores de las concentraciones de vapor pueden obtenerse de forma directa y rápida. En consecuencia, un estudio de gases del suelo puede modificarse fácilmente antes de completarse. Una desventaja del método activo puede ser que la distribución del vapor en la zona no saturada puede verse alterada por la toma de la muestra. El método activo de gases del suelo es discutido en detalle por Kerfoot (1988), Tillman *et al.* (1989), y Hughes *et al.* (1990), entre otros.

Las principales ventajas del método pasivo son que es menos costoso que el método activo y que se obtienen resultados promediados en el tiempo. Las desventajas incluyen el hecho de que se requieren periodos de tiempo más largos (normalmente unas semanas) para obtener resultados, que el estudio no puede modificarse en curso y sólo se obtienen concentraciones relativas. En cuanto al último punto, las concentraciones medidas no son concentraciones absolutas del gas en el suelo, sino que dan una indicación de las cantidades relativas de diferentes sustancias químicas en un lugar concreto y entre ubicaciones del mismo estudio. Las técnicas pasivas han sido discutidas por Voorhees *et al.* (1984), Malley *et al.* (1985), y Kerfoot y Mayer (1986).

6.7.3 Detección de Contaminantes

En principio, con un estudio de gases del suelo correctamente realizado, es sencillo delinear un **penacho de vapor** en la zona no saturada. Sin embargo, no siempre es tan sencillo determinar si también hay presente producto libre. Los problemas de interpretación surgen generalmente porque rara vez se observan concentraciones de vapor saturado, aunque haya producto libre. Las principales razones para ello se

describen en el Apartado 6.2.2. En estos casos, hay que utilizar el buen juicio, la experiencia e indicadores alternativos para interpretar los datos.

La idea de la detección de un **penacho en el agua subterránea** mediante la recolección de muestras de vapor en la zona no saturada (véase la Figura 6.4) se había hecho popular en a finales de la década de 1980, y se habían reportado varios casos de éxito (por ejemplo, Marrin y Thompson, 1987; Kerfoot, 1987; Marrin y Kerfoot, 1988; Bishop *et al.*, 1990). Sin embargo, debido a que varios factores interrelacionados controlan la transferencia de masa a través de la franja capilar, parece probable que, como mucho, los estudios de gases del suelo sólo puedan proporcionar información cualitativa sobre la contaminación del agua subterránea. En particular, debido a que la dispersión transversal al flujo es un proceso débil, *sólo los penachos que están inmediatamente adyacentes al nivel freático* serán detectados por un estudio de gases en el suelo. Además, la presencia de cualquier foco de vapores (por ejemplo, pequeñas acumulaciones no detectadas o residuales dentro de la zona no saturada) complicará, en gran medida, la delineación de los penachos en el agua subterránea. La infiltración activa debida a las precipitaciones puede hacer imposible dicha delimitación.

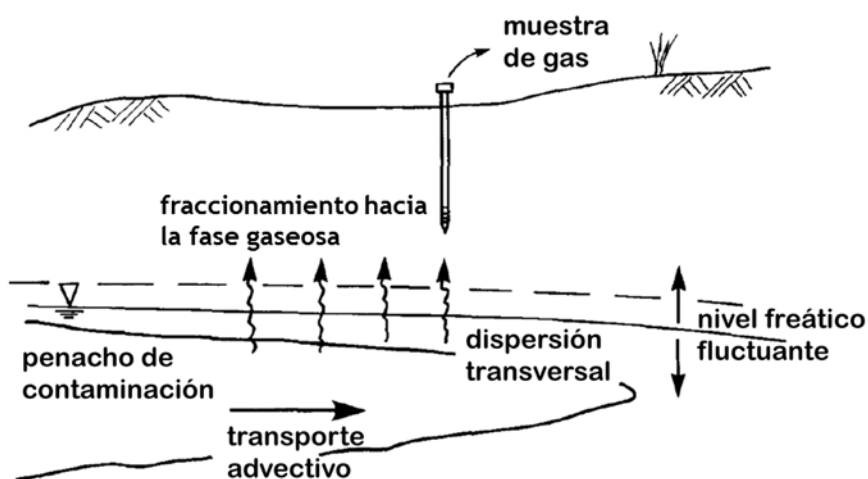


Figura 6.4 Modelo conceptual de los procesos implicados en la detección de penachos en el agua subterránea mediante técnicas de recolección de gases en el suelo.

6.8 Par de Experimentos de Campo

Hughes (1991) y Hughes *et al.* (1992) reportaron un par de experimentos de campo detallados sobre el transporte de vapores de TCE en el emplazamiento de Borden. La zona no saturada en el emplazamiento consiste en una arena de grano medio con contenidos de humedad a capacidad de campo y contenidos de carbono orgánico generalmente bajos ($\sim 0,02\%$). La sección superior del dominio no saturado es heterogénea, con mayores contenidos de carbono orgánico (véase la Figura 6.5). El primer experimento se llevó a cabo en invierno y tenía la superficie del suelo cubierta para limitar las pérdidas de vapor a la atmósfera. El segundo experimento se realizó en

verano y contaba con una superficie de suelo abierta, excepto inmediatamente por encima del foco residual. Las variaciones de temperatura afectaron en gran medida a los resultados experimentales; los perfiles de temperatura se muestran en la Figura 6.5.

Se preparó un foco residual de TCE mezclando TCE líquido con arena excavada del mismo emplazamiento, a una saturación casi residual, y colocándola en el suelo. Las distribuciones de vapor se obtuvieron utilizando técnicas de recolección activa a lo largo de un conjunto de sondas de recolección que se extendían radialmente hacia fuera del foco. Entre los dos experimentos, se utilizó la extracción de vapores para reducir las concentraciones de vapor de TCE a menos de 20 ppmV.

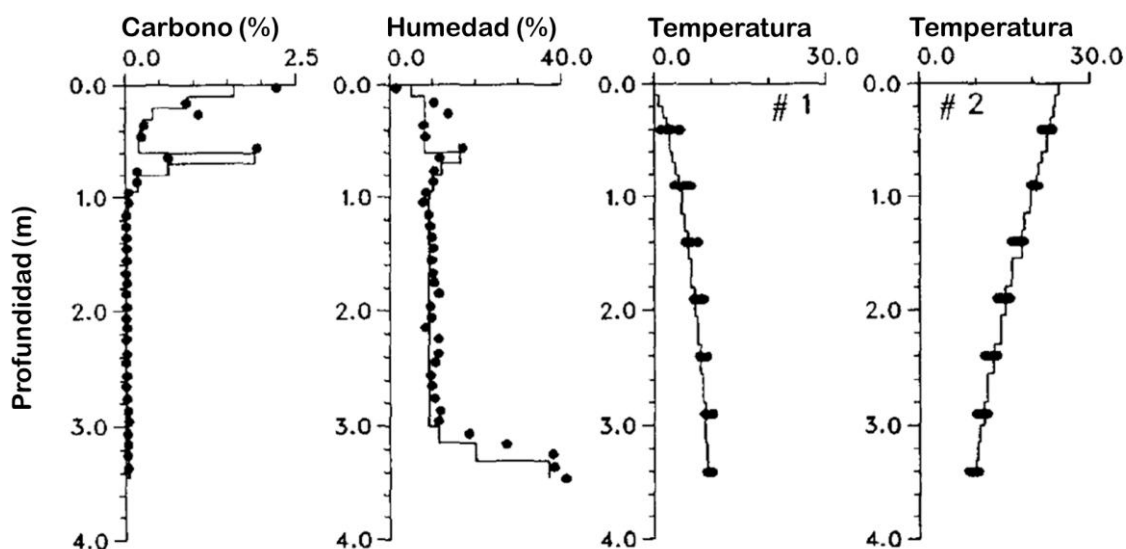


Figura 6.5 Parámetros físicos medidos en el emplazamiento con transporte de vapores de Borden: a) contenido de carbono orgánico en el suelo; b) contenido de humedad en el suelo; c) distribución de la temperatura para el primer experimento, y d) distribución de la temperatura para el segundo experimento (reproducido con permiso de Mendoza *et al.*, 1990).

En la Figura 6.6 se muestran las observaciones de campo de los penachos de vapor de cada experimento después de 18 días. En ambos casos, los penachos se desplazaron una distancia considerable en un corto período de tiempo. Sin embargo, en el segundo experimento, las concentraciones globales fueron mayores y el frente del penacho se extendió más lejos de la zona foco.

Se realizaron análisis de sensibilidad utilizando un modelo numérico (Mendoza *et al.*, 1990, 1992). Las diferencias globales en la concentración entre los dos experimentos son atribuibles, principalmente, a los diferentes regímenes de temperatura en los dos experimentos: el primer experimento tuvo concentraciones de vapor más bajas (por un tercio) debido a las temperaturas más bajas en el área del foco. Además, las temperaturas más bajas cerca de la superficie del suelo dieron lugar a un mayor grado de partición en la fase acuosa, por lo que se produjo un mayor retardo.

Los mayores contenidos de carbono orgánico cerca de la superficie del suelo, en particular una capa continua a unos 0,8 m de profundidad, mostraron factores de retardo elevados que condujeron a un transporte más lento en esta región en ambos experimentos, y tendieron a limitar las pérdidas de vapor a la atmósfera en el segundo experimento. Esto llevó a que las formas de los penachos fueran similares a pesar de las diferentes condiciones de contorno de la superficie del suelo.

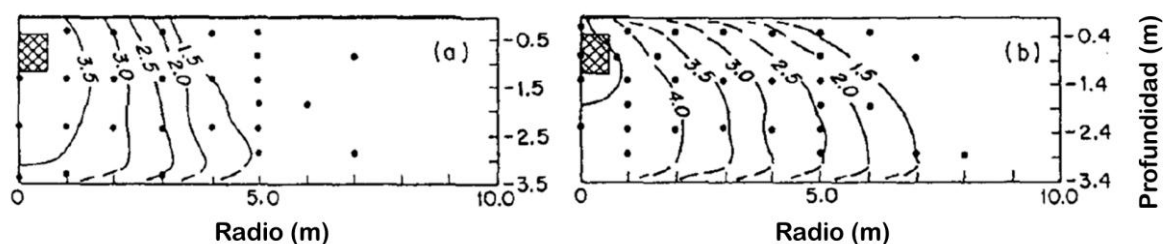


Figura 6.6 Concentraciones de vapor medidas después de 18 días en los experimentos de transporte de vapores de Borden: a) experimento cubierto; b) experimento descubierto. Los contornos son logaritmos de la concentración expresados en partes por millón por volumen (ppmV) (reproducido con permiso de Mendoza *et al.*, 1992).

Los análisis de sensibilidad también indicaron que la advección inducida por la densidad desempeñó un rol pequeño en los experimentos, siendo este efecto mayor en el segundo experimento, en el que las concentraciones del foco eran mayores. La permeabilidad media ($1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$) de las arenas está en el rango en el que la advección inducida por la densidad puede empezar a convertirse en un proceso de transporte significativo, siempre que la densidad del vapor sea lo suficientemente alta (Mendoza y Frind, 1990b).

Un delgado, pero lateralmente extenso penacho, se desarrolló en el agua subterránea bajo la parte de la zona vadosa utilizada en los dos experimentos (Rivett y Cherry, 1991). Aunque el TCE se utilizó para otros experimentos en el emplazamiento, se considera que esta contaminación es principalmente el resultado de los experimentos de desplazamiento de vapor. Las fluctuaciones anuales del nivel freático del orden de 1 m y las precipitaciones parecen ser responsables del desarrollo de este penacho.

6.9 Conclusiones

El transporte de vapores de los solventes organoclorados residuales o en forma de acumulaciones en la zona vadosa puede tener un impacto significativo en la calidad del agua subterránea. Las principales razones para ello son que el transporte de vapores suele ser muy rápido en relación con el transporte acuoso, y que los vapores tienden a desplazarse en todas las direcciones desde el foco. Así, la contaminación de un vertido de solventes organoclorados puede llegar rápidamente al nivel freático de una zona amplia y de una manera que no está controlada por los gradientes hidráulicos en la zona saturada.

El transporte de vapores puede describirse mediante ecuaciones que son similares, en forma, a las ecuaciones de transporte del agua subterránea. Son conceptualmente fáciles de entender y los modelos de transporte del agua subterránea existentes pueden modificarse para simular el transporte de vapores. La mayor diferencia entre el comportamiento de los contaminantes en las dos zonas es que la difusión tiende a ser el proceso de transporte dominante en la zona no saturada, mientras que la advección suele ser el principal mecanismo de transporte en la zona saturada.

En los medios porosos de alta permeabilidad, el flujo advectivo controlado por la densidad puede desempeñar un papel importante en el transporte, si las concentraciones de vapor son altas. Las velocidades iniciales del orden de metros por día son posibles, y pueden resultar en elevadas concentraciones gaseosas y acuosas en las proximidades del nivel freático. El transporte advectivo debido a los gradientes de presión derivados de las fluctuaciones de la presión barométrica también puede aumentar la dispersión y dar lugar a una mayor distribución de los contaminantes.

La tasa de transporte de vapores depende, en gran medida, del contenido de humedad del suelo en la zona no saturada, ya que tanto el coeficiente de difusión efectivo como el factor de retardo son funciones del contenido de humedad del suelo. Las variaciones de temperatura en el subsuelo pueden afectar a las concentraciones de vapor y a las tasas de desplazamiento a través de su influencia en las presiones de vapor y en las constantes de la Ley de Henry (Kerfoot, 1991).

Las características de la superficie del suelo suelen controlar el grado de pérdidas de vapores a la atmósfera y el grado de infiltración en la zona no saturada. Las pérdidas a la atmósfera eliminan los contaminantes que, de otro modo, podrían llegar al nivel freático, mientras que la infiltración puede transportar contaminantes hasta la capa freática.

Mientras que los mecanismos de transporte de vapores son responsables de la distribución de los vapores contaminantes en la zona no saturada, los mecanismos de transporte en la fase acuosa causan la contaminación del agua subterránea en la zona saturada. Los principales procesos de transporte de la fase acuosa implicados son la advección debida al movimiento del agua infiltrada, la difusión a través de la franja capilar y las fluctuaciones regionales en la elevación del nivel freático. Estos procesos de transporte suelen dar lugar a finos penachos de contaminación en el agua subterránea inmediatamente adyacente al nivel freático.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The

Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

7 Disolución de Líquidos Densos en Fase no Acuosa (DNAPL) en el Subsuelo

Resumen

La magnitud de las concentraciones de los contaminantes disueltos en el agua subterránea y el tiempo en el que las zonas foco de DNAPL asociadas causarán la contaminación del agua subterránea vienen determinados por la velocidad de disolución de los DNAPL. En medios porosos, en condiciones normales de flujo subsuperficial, los estudios de laboratorio y de modelización numérica indican que el agua subterránea que sale de las zonas residuales de DNAPL lo hace en estado de saturación con el DNAPL. Esto se debe al íntimo contacto que existe entre el DNAPL residual y el agua subterránea. Por el contrario, los estudios demuestran que las concentraciones disueltas derivadas de las acumulaciones de DNAPL suelen ser considerablemente inferiores a la saturación cuando la concentración se promedia en una distancia vertical de 0,5 o más por encima de la acumulación. En los emplazamientos de campo donde hay DNAPL, no se observan con frecuencia concentraciones disueltas saturadas en el agua subterránea. Esto es el resultado de la variabilidad en la distribución espacial de las zonas residuales y de las acumulaciones de DNAPL, de la dilución en piezómetros con largos intervalos ranurados y de los procesos de dispersión en el acuífero. En el caso de un DNAPL de múltiples componentes, la solubilidad efectiva de un compuesto dado vendrá dada por el producto de la solubilidad en fase pura de ese compuesto con la fracción molar del compuesto en la mezcla. Durante la disolución de dicha mezcla, el o los compuestos que tengan la mayor solubilidad efectiva se eliminarán preferentemente, y tanto la composición del DNAPL como las concentraciones disueltas cambiarán con el tiempo. En un emplazamiento contaminado con un DNAPL de múltiples componentes, un análisis de los cambios en las concentraciones disueltas con el tiempo puede proporcionar un método para determinar el grado de agotamiento por disolución de la masa de DNAPL en el foco.

7.1 Introducción

La velocidad de disolución de un **líquido denso en fase no acuosa (DNAPL)** de la zona foco en un emplazamiento contaminado influirá en la magnitud de las concentraciones químicas disueltas en el agua subterránea, así como en la duración de la zona con DNAPL. Por lo tanto, es necesario comprender las **tasas de disolución** del DNAPL cuando se evalúan los focos existentes de penachos químicos disueltos con respecto al futuro desplazamiento de penachos, así como la eficacia del bombeo para eliminar los penachos disueltos. Este capítulo describe modelos conceptuales para la

disolución del DNAPL en el subsuelo. Los modelos consideran: 1) la solubilidad de los compuestos orgánicos en el agua; 2) la teoría de la transferencia de masa desde las fases DNAPL al agua; y 3) el comportamiento dinámico de disolución de los DNAPL observados en experimentos de laboratorio. La comprensión de las implicaciones de estos modelos conceptuales permitirá evaluar lo que los datos de concentraciones de contaminantes disueltos en un emplazamiento podrían indicar con respecto a: 1) la posible presencia de una fase DNAPL en el subsuelo del emplazamiento; 2) el grado de agotamiento de la masa de dicho foco de DNAPL por disolución; y 3) la naturaleza del transporte en el agua subterránea de las sustancias químicas lejos de dicho foco de DNAPL.

7.2 Solubilidad de DNAPL Puros y de Mezclas de DNAPL

La tasa de disolución de la masa de un DNAPL en el subsuelo es una función de la(s) **solubilidad(es)** de los compuestos en el DNAPL, la **velocidad del agua subterránea**, la **masa y distribución del DNAPL** en el subsuelo, la **distribución de los poros** del medio, el(los) **coeficiente(s) de difusión** en fase acuosa del(los) compuesto(s) en cuestión y los efectos de otros componentes químicos en el sistema. Un DNAPL puede estar formado por un **solo compuesto** o puede ser una **mezcla**. En sus formas puras, los solventes organoclorados son líquidos que presentan una amplia gama de solubilidades en el agua. Estas solubilidades en el agua no dependen mucho de la temperatura en el rango de temperatura ambiente del agua subterránea.

Los datos de solubilidad disponibles para los compuestos de solventes organoclorados se han obtenido en estudios realizados con diversos fines, a lo largo de varias décadas, utilizando reactivos de distinta pureza y empleando diversas técnicas analíticas. El resultado es que hay desacuerdo en los datos de solubilidad publicados para estos compuestos. Por ejemplo, los valores de solubilidad del tricloroetileno (TCE) que aparecen en Horvath (1982) para 20-25 °C varían de 700 a 1.470 mg/L. En el caso de algunos otros compuestos, el rango de valores reportados es incluso mayor. Esta situación ha dificultado a los hidrogeólogos en ejercicio la tarea de determinar cuál es el mejor valor a la hora de evaluar los procesos de disolución de un determinado compuesto solvente organoclorado. En general, se puede suponer que los valores más fiables son los que se han medido más recientemente utilizando buenos métodos analíticos (véase la Tabla 7.1 y el Apéndice I).

Tabla 7.1 Solubilidades medidas (mg/L) de cuatro compuestos de solventes organoclorados a 23 - 25 °C.

	Broholm y Feenstra (1995)	Horvath (1982) (25 °C)	Mackay y Shiu (1981) (25 °C)
Compuesto	(23-24 °C)	(25 °C)	(25 °C)
Cloroformo	8.700	7.920	7.925
Tetracloruro de Carbono	780	793	1.000
1, 1, 1-Tricloroetano	1.250	1.495	720
Tricloroetileno	1.400	1.100	1.050

Para una mezcla de NAPL orgánico, la concentración en fase acuosa de cada componente que está en equilibrio con la mezcla puede aproximarse utilizando un **análogo de solubilidad de la Ley de Raoult** para la presión de vapor. Este análogo es

$$C_{sat,m} = X_m C_{sat}^o \quad (7.1)$$

donde $C_{sat,m}$ es la solubilidad en agua del componente m de la mezcla (también denominada a veces "**solubilidad efectiva**" de la mezcla), X_m es la fracción molar del componente m de interés en la mezcla de NAPL, y C_{sat}^o es la solubilidad del compuesto puro.

Los estudios experimentales de laboratorio (por ejemplo, Banerjee, 1984, y Broholm y Feenstra, 1995) sugieren que la Ecuación (7.1) es una aproximación razonable para las mezclas de líquidos orgánicos hidrofóbicos estructuralmente similares, como las mezclas de solventes organoclorados. Broholm y Feenstra (1995) realizaron experimentos con mezclas de cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano (1, 1,1-TCA), tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (PCE). Llegaron a la conclusión de que la Ecuación (7.1) funciona bien para predecir las solubilidades en agua efectivas de las mezclas binarias de estos compuestos. En la Figura 7.1 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en ese estudio. Los estudios de laboratorio (por ejemplo, Leinonen y Mackay, 1973) han demostrado que el uso de la Ecuación (7.1) puede causar algún error con mezclas complejas de ciertos compuestos estructuralmente disímiles (por ejemplo, alcanos disueltos en aromáticos). Sin embargo, el error suele ser menor a un factor de 2. Tales desviaciones del comportamiento ideal son lo suficientemente pequeñas como para poder ignorarlas con seguridad en los estudios medioambientales, en los que suele haber incertidumbres mucho mayores[†].

[†] Algunos ejemplos de excepciones a esta regla son: 1) un alcohol disuelto en una mezcla mayoritariamente alcano (no polar) (como ocurre con los aditivos de alcohol en la gasolina); 2) un alcano (no polar) disuelto en uno o más alcoholes; y 3) un solvente organoclorado disuelto en un alcohol.

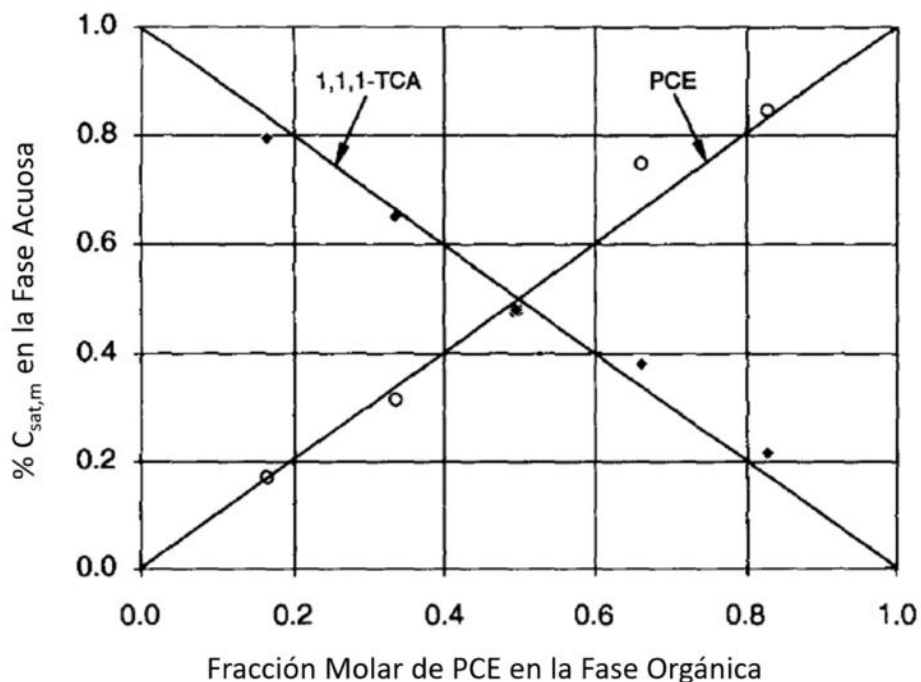


Figura 7.1 Solubilidad en función de la fracción molar de mezclas de 1,1,1-TCA y PCE.

Los DNAPL que se encuentran en los vertederos suelen ser mezclas de productos químicos que son líquidos en estado puro a temperatura ambiente. Sin embargo, los DNAPL en los vertederos también contienen a veces compuestos disueltos que son **sólidos en sus formas puras** a temperatura ambiente, por ejemplo, algunos bencenos clorados, bifenilos policlorados (PCB) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (véase el Tabla 7.2). Para este tipo de compuestos, su **solubilidad líquida "subenfriada"** (también denominada solubilidad líquida "superenfriada") debe usarse como C_{sat}^o en la Ecuación (7.1). Para moléculas relativamente rígidas del tipo que nos interesa aquí, la solubilidad líquida subenfriada ($C_{sat,liq}$) a una temperatura determinada (T , K) de interés puede estimarse basándose en la solubilidad en fase sólida ($C_{sat,sol}$) y el punto de fusión (T_m , K) del compuesto de interés según (Shiu *et al.*, 1988)

$$C_{sat,liq} = C_{sat,sol} \exp[6.8(T_m/T - 1)] \quad (7.2)$$

Las solubilidades líquidas subenfriadas pueden ser considerablemente mayores que las correspondientes solubilidades en fase sólida, y la diferencia aumenta a medida que aumenta T_m (véase la Tabla 7.2).

Se puede realizar una comparación de las concentraciones observadas en el agua subterránea con los valores de solubilidad efectiva calculados, basándose en los datos de un emplazamiento del programa *Superfund* en Pensilvania, en donde se ha encontrado DNAPL en numerosos piezómetros de un acuífero de arenisca fracturada (ERM, 1987). Se analizaron dos muestras de DNAPL recuperadas de piezómetros y se

comprobó que contenían los mismos compuestos, aunque en diferentes concentraciones (véase la Tabla 7.3). Es probable que este tipo de variabilidad sea común en muchos emplazamientos con DNAPL de múltiples componentes. Dado que la composición del DNAPL varía en el emplazamiento de Pensilvania, es de esperar que las concentraciones disueltas en el agua subterránea varíen en un grado similar. Para cada muestra de DNAPL, se calcularon las solubilidades efectivas de los cuatro componentes principales y se dan en la Tabla 7.3 junto con los datos del agua subterránea. Para el agua subterránea recolectada cerca del foco de DNAPL, las concentraciones disueltas son similares a las solubilidades efectivas calculadas, y siguen la tendencia de concentración esperada de 1,2,3-tricloropropano > xilenos > tolueno > etilbenceno.

Como se da a entender en el título de la Tabla 7.3, una fracción significativa de la fase DNAPL orgánica en el emplazamiento de Pensilvania no pudo identificarse ni cuantificarse. Este tipo de situación se ha dado en otros emplazamientos. Sin embargo, al estimar las fracciones molares de los compuestos de interés en una determinada muestra de DNAPL, se requiere una estimación del porcentaje en peso de la fracción no identificada, así como una estimación del peso molecular (*PM*) promedio de los compuestos que forman la fracción no identificada. El tipo de incertidumbre que surge al hacer tales suposiciones se indica en la Tabla 7.4 para una de las dos muestras de DNAPL consideradas en la Tabla 7.3. El aumento de la estimación del peso promedio de la fracción no identificada hace que aumenten las solubilidades efectivas estimadas para los contaminantes conocidos: para un determinado porcentaje de peso de la fracción no identificada, un mayor peso promedio da lugar a una menor fracción molar calculada para la fracción no identificada, y a fracciones molares correspondientemente mayores para los contaminantes identificados.

Tabla 7.2 Puntos de fusión, solubilidades en fase sólida a 25 °C y solubilidades líquidas subenfriadas estimadas de compuestos seleccionados en agua a 25 °C.

	Punto de fusión	Punto de fusión	Solubilidad en la fase sólida	Solubilidad estimada del líquido subenfriado
Compuestos HAP	(°C)	(T_m , K)	($\mu\text{g/L}$, 25 °C)	($\mu\text{g/L}$, 25 °C)
<i>p</i> -Diclorobenceno	53	326	79.000	150.000
Naftalina	80	353	31.000	110.000
Fluoreno	117	390	1.900	16.000
Antraceno	217	510	730	92.000
Benzo[a]pireno	179	452	3,8	130
Bifenilo	71	344	7.000	20.000
2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo	87	360	103	423
Decaclorobifenilo	306	579	0,0012	0,73

Tabla 7.3 Propiedades de los compuestos puros, valores de composición porcentual en peso de dos muestras de DNAPL de un emplazamiento del *Superfund* en Pensilvania, valores de solubilidad efectiva calculados para esas composiciones y concentraciones disueltas en el agua subterránea observadas en el emplazamiento (se asumió el peso molecular (*PM*) medio de las porciones no identificadas de las dos muestras de DNAPL de 150 g/mol).

Propiedad	1,2,3-Tricloropropano	Tolueno	Xilenos	Etilbenceno
Solubilidad del compuesto puro (mg/L)	1.900	580	200	190
Peso molecular (g/mol)	146	92	106	106
Peso %, Muestra DNAPL 1	23	4,2	17	3,8
Solubilidad Efectiva (mg/L)	400	35	43	9,1
Peso %, Muestra DNAPL 2	73	0,9	5,8	0,9
Solubilidad Efectiva (mg/L)	1.400	8,1	16	2,3
Concentración observada en el agua subterránea				
Valor inferior (mg/L)	220	2,1	7,3	1,1
Valor superior (mg/L)	1,2	53	74	12

Tabla 7.4 Solubilidades efectivas calculadas a 25 °C de los componentes de la muestra 1 de DNAPL del emplazamiento del *Superfund* en Pensilvania para diferentes valores de peso molecular (*PM*) asumidos para la fracción no identificada.

				Solubilidad Efectiva (mg/L)		
				<i>PM</i> asumido de fracción no identificada		
Compuesto	Peso %	<i>PM</i> (g/mol)	<i>C</i> ^o _{sat} (mg/L)	<i>PM</i> = 100	<i>PM</i> = 200	<i>PM</i> = 300
1,2,3-Tricloropropano	23	146	1900	325	450	520
Tolueno	4,2	92	580	29	40	46
Xilenos	17	106	200	33	46	53
Etilbenceno	3,8	106	190	7,4	10	12

7.3 Procesos de Disolución

7.3.1 Teoría y Modelos Conceptuales

Generalidades

En el subsuelo, el DNAPL estará presente en **zonas residuales**, en **capas** por encima de un acuitardo subyacente y en **acumulaciones** por encima de un acuitardo subyacente. En las zonas residuales, el DNAPL está presente en forma de manchas y ganglios inmóviles que pueden ocupar el 10% o menos del espacio poroso.

El flujo de agua subterránea se produce a través del espacio poroso restante, aunque la presencia de DNAPL reduce la permeabilidad relativa del medio con respecto al agua. La disolución del DNAPL se produce a medida que el agua subterránea fluye a través de la zona residual. Dentro de las capas o de las acumulaciones de DNAPL en fase libre, el DNAPL puede ocupar hasta el 50-70% del espacio poroso y puede reducir sustancialmente el flujo de agua subterránea a través de estas zonas. La disolución del DNAPL se produce entonces predominantemente a lo largo de los márgenes laterales de las capas y las acumulaciones. El flujo también puede producirse por debajo de las capas de DNAPL.

La velocidad de disolución del DNAPL en el subsuelo dependerá de las solubilidades y difusividades efectivas de los componentes del DNAPL, de la distribución física del DNAPL en el medio poroso o fracturado (por ejemplo, el área de contacto entre el DNAPL y el agua subterránea) y de la velocidad de flujo del agua subterráneas a través y alrededor del DNAPL. Estas relaciones fundamentales se ilustran a escala de subporo y de poro en la Figura 7.2. En la interfaz entre el DNAPL y el agua subterránea, la concentración en el agua subterránea se aproxima a la solubilidad o solubilidad efectiva de cada uno de los componentes. Las sustancias químicas disueltas se transfieren al agua subterránea por difusión molecular.

Es necesario expresar la tasa de disolución matemáticamente para cuantificar el proceso de disolución. La tasa de transferencia de masa de un DNAPL a la fase acuosa se expresa generalmente en función de un **coeficiente de transferencia de masa**, una

fuerza impulsora y el área de contacto interfacial entre las dos fases de interés, de modo que

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Tasa de} & & \text{Coeficiente de} & & \text{Diferencia de} & & \text{Área de} \\ \text{Transferencia} & & \text{Transferencia} & & \text{Concentraciones} & & \text{Contacto} \\ \text{de Masa} & & \text{de Masa} & & & & \\ (M/T) & = & (L/T) & \times & (M/L^3) & \times & (L^2) \end{array} \quad (7.3)$$

La fuerza impulsora de la transferencia de masa es la diferencia de concentraciones a través de la capa frontera de transferencia de masa, y suele definirse como la diferencia entre la solubilidad efectiva del componente y la concentración disuelta en el agua que pasa por el DNAPL.

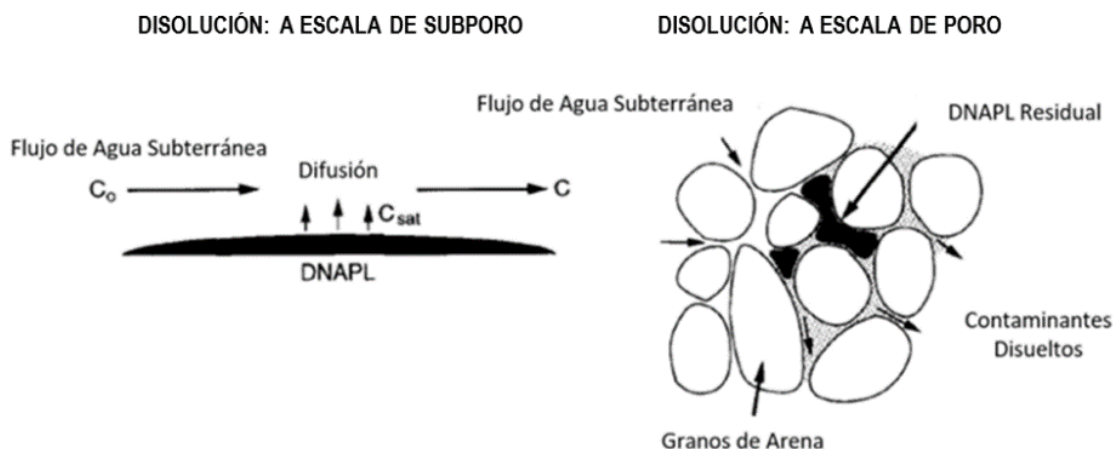


Figura 7.2 Representación esquemática de los procesos de disolución a escala de subporo y de poro.

El índice de transferencia de masa determinará las concentraciones en fase disuelta que se producirán en el agua subterránea, así como la persistencia de la zona con DNAPL en el subsuelo. El coeficiente de transferencia de masa es un parámetro determinado en gran medida por las condiciones de flujo del agua. Para la fecha, se habían utilizado varios modelos en el campo de la ingeniería química para describir los coeficientes de transferencia de masa para la disolución de una fase inmiscible. Los tres modelos más comunes eran el modelo de película estancada, el modelo de penetración de la película y el modelo de renovación superficial aleatoria (Cussler, 1984).

Modelo de película estancada

En el modelo de película estancada, se supone que toda la resistencia a la transferencia de masa reside en una capa estancada de espesor δ adyacente a la interfaz, como se muestra en la Figura 7.3. La concentración en la interfaz se considera igual a C_{sat} ; se supone que la tasa de equilibrio a través de la interfaz fluido-fluido es rápida, y que la tasa más lenta de difusión molecular en la fase acuosa, junto con el flujo advectivo, determina la tasa global de transferencia de masa (Levich, 1962; Turitto, 1975). La concentración en fase acuosa de la misma especie en el agua total se representa como C_w . Burris y MacIntyre (1986) midieron la disolución de una capa de hidrocarburo

líquido de cuatro componentes sobre una fase acuosa agitada. Sus resultados sugieren que el equilibrio químico probablemente existía en la interfaz en ese sistema.

Para la difusión 1-D, el flujo (*flux*) de masa de una especie viene dado por la Primera Ley de Fick como

$$N = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7.4)$$

donde: N = flujo de masa de la especie (unidades de M/L^2T); D = coeficiente de difusión de la especie A (unidades de L^2/T); y $\partial c/\partial x$ = gradiente de concentración de la especie en el agua cerca de la interfaz (unidades de ML^{-3}/L). En el modelo de película estancada, se supone que el **gradiente de concentración es lineal** a lo largo del espesor de la capa límite δ , como muestra la línea discontinua de la figura 7.3, de modo que

$$\frac{\partial}{\partial x} \simeq \frac{C_w - C_{sat}}{\delta} \quad (7.5)$$

y la forma particular de la Ecuación (7.4) se convierte en

$$N = K_c(C_w - C_{sat}) \quad (7.6)$$

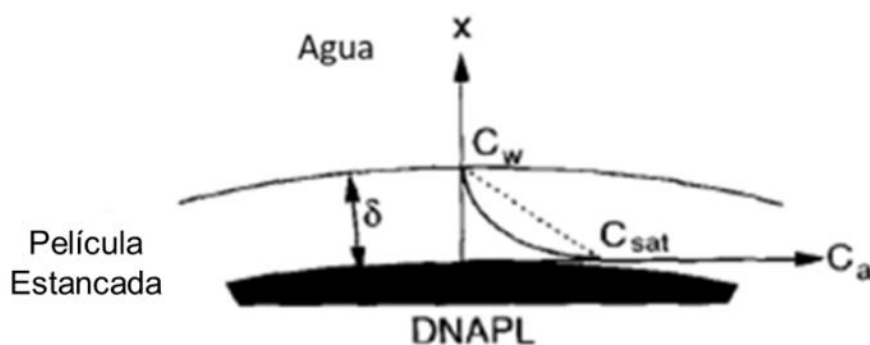


Figura 7.3 Modelo de película estancada de transferencia de masa por disolución.

donde $K_c = D/\delta$ es el coeficiente de transferencia de masa. Aunque el modelo de película estancada supone que la concentración disminuye linealmente a lo largo de la distancia δ , la dependencia de la concentración puede ser, de hecho, más parecida a la dada por la línea continua de la Figura 7.3.

El modelo de película estancada predice que el coeficiente de transferencia de masa es directamente proporcional al coeficiente de difusión. Por lo tanto, si se duplica el coeficiente de difusión, se duplicará la tasa de transferencia de masa. Este coeficiente de transferencia de masa también depende de variables como la viscosidad del fluido y la velocidad local del agua (ambas dependen en gran medida de la heterogeneidad del medio poroso): los efectos de estas variables se agrupan en el espesor de la película δ .

En los medios porosos, es útil definir una tasa de transferencia de masa por volumen de medio poroso N^* multiplicando el flujo de masa por el cociente entre el

área de contacto superficial del DNAPL A_n y la unidad de volumen del medio poroso V , de modo que

$$N^* = N \frac{A_n}{V} = K_c \frac{A_n}{V} (C_w - C_{sat}) = \lambda (C_w - C_{sat}) \quad (7.7)$$

donde λ tiene las dimensiones de $1/T$ y se define como el coeficiente de transferencia de masa global tal que $\lambda = K_c A_n / V$. El uso de este coeficiente de transferencia de masa global en medios porosos es una práctica común (Miller *et al.*, 1990; Sleep y Sykes, 1989; Zilliox *et al.*, 1978).

Si hay un DNAPL de múltiples componentes, la tasa de transferencia de masa para cada componente individual dentro de la mezcla de DNAPL puede calcularse según

$$N_m^* = \lambda_m (C_{w,m} - C_{sat,m}) \quad (7.8)$$

donde λ_m es el coeficiente de transferencia de masa global del componente m y $C_{w,m}$ es la concentración del componente m en la fase acuosa total. $C_{sat,m}$ es la solubilidad efectiva del componente m , que puede calcularse mediante la Ecuación (7.1).

Modelo de penetración

Este modelo, propuesto por Higbie (1935), fue el primer intento de encontrar una alternativa al modelo de película estancada. Higbie (1935) consideraba que no era razonable suponer que una película líquida pudiera permanecer estática y no mezclarse en absoluto con todo el líquido adyacente y turbulento. Higbie (1935) imaginó que un pequeño **elemento de fluido** se desplazaba desde toda la fase (en este caso la fase acuosa) hasta la interfaz, donde permanecía durante un periodo de tiempo t , tras el cual volvía a la fase. Durante el tiempo t , se supone que tiene lugar una **difusión transitoria** entre la interfaz y el elemento, de modo que

$$K_c = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (7.9)$$

Aunque se ha sugerido que una relación de raíz cuadrada entre K_c y D puede ser más razonable que la proporcionalidad directa sugerida por el modelo de película estancada, el tiempo de penetración característico t no se conoce para situaciones de interés práctico.

Modelo de renovación superficial aleatoria

El modelo de renovación superficial aleatoria fue propuesto por Danckwerts (1951), quien básicamente adoptó el enfoque de Higbie (1935), pero en lugar de suponer que todos los elementos tienen el mismo tiempo de contacto t , asignó una **distribución aleatoria** a t . El coeficiente de transferencia de masa se convierte entonces:

$$K_c = \sqrt{sD} \quad (7.10)$$

donde s es la tasa de renovación de la superficie.

Los tres modelos de transferencia de masa que se han analizado anteriormente relacionan el K_c de un compuesto con su coeficiente de difusión en el agua y con un parámetro empírico (es decir, el espesor de la capa de estancamiento, el tiempo de contacto o la tasa de renovación de la superficie) que en cada caso es una función de las condiciones de flujo y de las propiedades del fluido. Por lo tanto, el coeficiente de transferencia de masa suele tratarse como un parámetro de ajuste en los modelos utilizados para analizar los resultados de los experimentos de laboratorio o de campo. Esto es especialmente cierto en los sistemas de agua subterránea, en los que también hay que tener en cuenta otros factores que complican la situación, como la distribución del DNAPL residual en los poros, el área de contacto efectiva y el grado de heterogeneidad del acuífero. Así pues, aunque estos modelos proporcionan la base para la descripción de los coeficientes de transferencia de masa, para entonces no existían pruebas de que un modelo concreto funcionara mejor que otro a la hora de predecir la disolución del DNAPL en el agua subterránea. Dado que el modelo de película estancada era el más sencillo de los modelos de transferencia de masa disponibles, había sido el modelo utilizado en la mayoría de las aplicaciones prácticas.

Números adimensionales

En la literatura de ingeniería química, los datos experimentales de transferencia de masa rara vez se reportan directamente. Más bien, los resultados se expresan como **ecuaciones de correlación** entre diferentes números adimensionales. Estos números son útiles porque permiten la predicción de los coeficientes de transferencia de masa bajo un rango más amplio de condiciones de lo que sería posible de otra manera. Los números adimensionales comúnmente utilizados en las correlaciones de transferencia de masa se indican en la Tabla 7.5 (Cussler, 1984; Wakao y Kagui, 1982; Sherwood *et al.*, 1975). Los números de Sherwood y Stanton incluyen el coeficiente de transferencia de masa. Los números de Schmidt y Lewis incluyen diferentes tipos de difusión. Los números de Reynolds, Grashof y Peclet tienen que ver con el flujo. El número de Damkohler tiene que ver con la difusión y la reacción química.

Un punto clave sobre cada uno de los números de la Tabla 7.5 es que su definición exacta implica un sistema físico específico. Por ejemplo, la longitud característica l en el número de Sherwood (Sh) podría ser el grosor de la capa estancada para una transferencia de líquido a líquido, o el tamaño medio del grano de un medio poroso (Powers *et al.*, 1992; Miller *et al.*, 1990). En la Tabla 7.6 se indican algunas correlaciones que incluyen al coeficiente de transferencia de masa (expresado en términos de Sh) que se han utilizado en trabajos anteriores relacionados con la disolución de NAPL (Powers *et al.*, 1991; Miller *et al.*, 1990; Powers *et al.*, 1992; Geller y Hunt, 1993). En esa tabla, $Sh = K_d l / D$ en todas partes excepto en el estudio de Miller *et*

al. (1990) para el que $Sh = \lambda d_p^2/D$, donde λ es el coeficiente de transferencia de masa total y d_p es el diámetro medio de los granos de arena.

Tabla 7.5 Números adimensionales asociados a la disolución del DNAPL en el subsuelo.

Grupo	Significado físico	Utilizado en
Número de Sherwood $Sh = \frac{K_c l}{D}$	$\frac{\text{tasa de transferencia de masa}}{\text{tasa de difusión}}$	Variable dependiente frecuente
Número de Stanton $St = \frac{K_c}{v}$	$\frac{\text{tasa de transferencia de masa}}{\text{flujo}}$	Variable dependiente general
Número de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D}$	$\frac{\text{difusividad del momentum}}{\text{difusividad de la masa}}$	Correlaciones de datos de gases y líquidos
Número de Lewis $Le = \frac{\alpha}{D}$	$\frac{\text{difusividad de la energía}}{\text{difusividad de la masa}}$	Transferencia simultánea de calor y masa
Número de Reynolds $Re = \frac{l v}{\nu}$	$\frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas viscosas}}$ o $\frac{\text{velocidad del flujo}}{\text{velocidad del momentum}}$	Convección forzada
Número de Grashöf $Gr = \frac{l^3 g \Delta \rho / \rho}{\nu^2}$	$\frac{\text{fuerzas de flotabilidad}}{\text{fuerzas viscosas}}$	Convección libre
Número de Péclet $Pe = \frac{v l}{D}$	$\frac{\text{velocidad del flujo}}{\text{tasa de difusión}}$	Correlaciones de datos de gases y líquidos
Número de Damköhler $w = \frac{k l^2}{D}$	$\frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de difusión}}$	Correlación que implique reacciones

D = coeficiente de difusión [L^2/T]

g = aceleración debido a la gravedad [L/T^2]

K_c = coeficiente de transferencia de masa [L/T]

l = longitud característica [L]

v = velocidad del fluido [L/T]

α = difusividad térmica [L^2/T]

k = constante de velocidad de reacción de primer orden [$1/T$]

ν = viscosidad cinemática [L^2/T]

$\Delta \rho / \rho$ = cambio de densidad fraccional

Las correlaciones publicadas confirman que el coeficiente de transferencia de masa es una función de las condiciones de flujo y del coeficiente de difusión. Normalmente, una vez que se ajusta una ecuación de correlación a los datos de laboratorio, las predicciones del coeficiente de transferencia de masa son muy fiables (Cussler, 1984). Por ejemplo, Miller *et al.* (1990) y Powers *et al.* (1992) pudieron simular sus resultados experimentales utilizando las correlaciones que figuran en la Tabla 7.6. Sin embargo, este tipo de éxito sólo puede esperarse dentro del rango de condiciones experimentales (flujo, tipo de compuesto, etc.) utilizadas en los experimentos que

subyacen a las correlaciones. Hasta la fecha, no hay pruebas de que estas correlaciones puedan hacerse aún más generales.

Tabla 7.6 Selección de correlaciones de transferencia de masa utilizadas anteriormente en estudios de disolución de NAPL.

Disolución de:	Ecuación básica	Longitud característica	Referencia
Petróleo en medios porosos	$Sh = 0,55 + 0,25Pe^{1,5}$	diámetro del grano de arena	Pfannkuch (1984)
Esferas sólidas en lecho fluidizado	$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{0,33}$	diámetro medio de la esfera	Wakao y Kagui (1982)
Esferas sólidas en lechos empaquetados	$Sh = 1,09(qSw)^{-1}Pe^{0,33}$	diámetro medio de la esfera	Wilson y Geankoplis (1966)
Flujo alrededor de esferas individuales	$Sh = 0,978Pe^{0,33}(qSw)^{-0,33}$ ($Pe > 10$) o $Sh = 2$ ($Pe < 1$)	diámetro de la esfera	Bowman et al. (1961)
TCE en una columna de arena	$Sh = 37,2Re^{0,656}$	diámetro medio del grano de arena	Powers et al. (1992)
Tolueno en una columna de arena	$Sh = 12Re^{0,75}Sn^{0,6}Sc^{0,5}$	diámetro medio del grano de arena	Miller et al. (1990)

θ = porosidad; S_w = saturación de agua; S_n = saturación de NAPL.

7.3.2 Estudios de Laboratorio

En la mayoría de las circunstancias, la dificultad para predecir los coeficientes de transferencia de masa puede no ser un gran problema a la hora de evaluar las tasas de disolución de DNAPL en el agua subterránea. De hecho, los estudios teóricos y la revisión de los experimentos de disolución en laboratorio de Pfannkuch (1984) sugieren que los coeficientes de transferencia de masa aplicables pueden ser a menudo lo suficientemente grandes como para dar lugar a **concentraciones acuosas saturadas** en las zonas con DNAPL con contenidos residuales característicos y velocidades típicas del agua subterránea. (En lugares con altas velocidades del agua subterránea, varios estudios de laboratorio han descubierto que los coeficientes de transferencia de masa pueden llegar a depender de la velocidad del agua subterránea, lo que resulta en una reducción de las concentraciones disueltas).

Los experimentos de laboratorio por lotes indican que, en el caso del agua en contacto con un NAPL, las concentraciones disueltas suelen acercarse a los valores de solubilidad efectiva en cuestión de minutos u horas, dependiendo de la relación volumen de NAPL/agua (Shiu *et al.*, 1988; Poulsen *et al.*, 1992). Los experimentos de laboratorio en columnas y tanques (Schwille 1988; Anderson *et al.*, 1992; Imhoff *et al.*, 1994) sugieren que para el flujo de agua subterránea de hasta 1 m/día (velocidad lineal) a través de zonas con DNAPL con contenidos residuales característicos, las concentraciones saturadas se alcanzarán después de tiempos de contacto de ~ 30 minutos. En estas condiciones, la disolución del DNAPL no está limitada por la

velocidad de transferencia de masa entre fases. (Los estudios teóricos y de laboratorio han demostrado, sin embargo, que la disolución puede verse limitada por la tasa de transferencia de masa a altas velocidades del agua subterránea (> 1 m/día) como puede encontrarse en las inmediaciones de los pozos de bombeo (Pfannkuch, 1984; Geller y Hunt, 1993)).

En situaciones en las que el DNAPL está presente en capas y acumulaciones, los experimentos teóricos y de laboratorio sugieren que a menudo se observan **concentraciones disueltas inferiores a la saturación** (Schwille, 1988; Geller y Hunt, 1993). Dentro de una capa o acumulación de DNAPL, el DNAPL puede ocupar una gran proporción del espacio poroso y reducir sustancialmente el flujo de agua subterránea a través de dicha zona. Además, las capas o acumulaciones horizontales presentan un **área transversal muy pequeña** de la zona DNAPL al flujo horizontal del agua subterránea. Así, la disolución del DNAPL de una capa sobre un lente de baja permeabilidad o de una acumulación se produce predominantemente a lo largo de los márgenes del lente o de la acumulación. En consecuencia, la velocidad de disolución puede ser mucho menor que la de una zona residual.

Schwille (1988) realizó un experimento de laboratorio para ilustrar la disolución de una acumulación de TCE de 1,5 m de longitud y 0,5 m de ancho (Figura 7.4). La acumulación se formó en un tanque que contenía arena de grano medio. El flujo de agua a través del tanque pasó sobre la acumulación de TCE a diferentes velocidades y se midieron las concentraciones de TCE disuelto en el efluente del tanque. Los resultados del experimento se indican en la Tabla 7.7. Se comprobó que las concentraciones disueltas estaban muy por debajo de los niveles de saturación, incluso cuando las concentraciones disueltas son promediadas en una corta distancia vertical por encima de la acumulación.

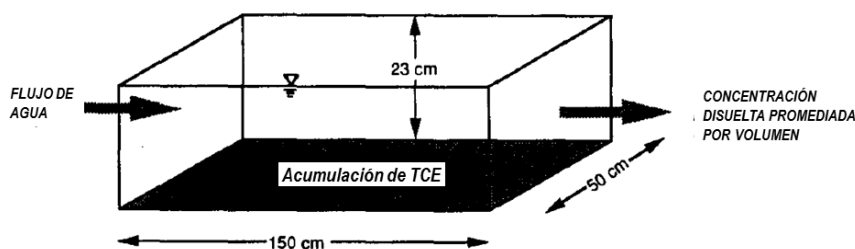


Figura 7.4 Experimento de acumulación de TCE de Schwille (1988).

Tabla 7.7 Resultados del experimento de disolución de la acumulación de TCE de Schville (1988).

Velocidad linear	Concentración	
(m/día)	(mg/L)	Porcentaje de saturación
2,3	67	6,1%
1,1	90	8,2%
2,3	87	7,9%
4,5	73	6,6%
6,8	77	7,0%

7.3.3 Estudios de Modelización

En las últimas tres décadas se han desarrollado muchos modelos que describen algún aspecto del transporte de múltiples fases (véase Abriola, 1989; Kueper y Frind, 1991; y Guiguer, 1993). Varios de estos modelos abordan la disolución de NAPL en la zona saturada. Tanto si incorpora el movimiento de los NAPL como si no, un modelo de este tipo suele conocerse como un **modelo composicional**, ya que en algún momento el modelo utiliza ecuaciones de balance de masas de alguna forma para cada especie m en cada fase (suelo, gas, agua o DNAPL). Una especie puede definirse como un componente químico específico que está presente en una o más fases, o puede considerarse como un grupo de tales componentes si se pueden definir las características medias. En el caso de la disolución de los DNAPL por el agua en percolación, la ecuación de balance de masas para la fase acuosa puede escribirse como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_w, C_{w,m}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(S_w v_i, C_{w,m}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(S_w D_{ij} \frac{\partial C_{w,m}}{\partial x_j} \right) - N_m = 0 \quad (7.11)$$

cambio en la
masa de la fase
disuelta
transporte
advectivo
transporte
dispersivo
disolución

donde: v_i = velocidad media del agua en los poros; S_w = fracción media del volumen de poro ocupado por el agua; $C_{w,m}$ = concentración del componente m en el agua; D_{ij} = coeficiente de dispersión; N_m = transferencia de masa del componente m del DNAPL al agua. En un modelo de múltiples componentes, el número de ecuaciones necesarias depende del número de componentes químicos de interés. La solución no sólo permite cuantificar la saturación residual restante y su composición, sino también delimitar el penacho contaminante de cada componente en cualquier punto del espacio y del tiempo.

El término de transferencia de masa N_m se trata generalmente de una de las dos maneras siguientes: 1) se asume la equidad local entre las fases, es decir, la concentración del componente es siempre igual a su solubilidad efectiva; o 2) como una reacción de primer orden dada por

$$N_m = S_w \lambda_m (C_{sat,m} - C_{w,m}) \quad (7.12)$$

Abriola y Pinder (1985a, 1985b), Baehr y Corapcioglu (1987), y Kaluarachchi y Parker (1990) presentan modelos bidimensionales que resuelven el desplazamiento del NAPL como una fase inmiscible, mientras que el proceso de disolución se tiene en cuenta utilizando la hipótesis de equilibrio local. Guiguer (1993) presenta un modelo 3-D para la migración del NAPL donde el proceso de disolución se considera como una reacción de primer orden. Guiguer (1993) utilizó ese modelo para analizar los efectos de las heterogeneidades en la evolución de los penachos de contaminantes que nacen de las zonas residuales. Powers *et al.* (1992) y Miller *et al.* (1990) desarrollaron modelos 1-D para un DNAPL de un solo componente atrapado como residuo inmóvil. Ambos estudios asumieron una transferencia de masa de primer orden; los coeficientes de transferencia de masa utilizados se obtuvieron en función de números adimensionales determinados en experimentos de columnas en laboratorio. Brusseau (1992) desarrolló una solución 1-D para un NAPL de un solo componente. Ese modelo utilizó un concepto de dos dominios en el que se asumió que la transferencia de masa era prácticamente instantánea para una parte de la zona de NAPL y limitada por la tasa de transferencia de masa de primer orden para el resto.

El coeficiente de transferencia de masa λ_m expresa el proceso de transferencia de masa difusiva desde las superficies de las manchas residuales al agua subterránea que fluye libremente. Este parámetro depende de las características del componente de interés (a través de su coeficiente de difusión en fase acuosa), y de la naturaleza del medio poroso. Sin embargo, a medida que la disolución progresa, λ_m puede cambiar debido a una geometría cambiante de la zona residual, por ejemplo, un alargamiento de las vías de difusión de los residuos atrapados en los poros sin salida. Guiguer y Frind (1994) incorporaron este comportamiento variable en el tiempo expresando λ_m de forma general como una función no lineal de la saturación de DNAPL de manera que $\lambda_m = \lambda_m^* S_n^\beta$ donde el exponente β es un parámetro global que da cuenta de la distribución residual y de las características del suelo (por ejemplo, la abundancia relativa de zonas con poros muertos). Una propiedad del medio poroso que se espera que afecte a β es la distribución del tamaño de los poros del medio. En la práctica, β debe considerarse un parámetro de ajuste o de calibración.

Las soluciones analíticas para la **disolución del DNAPL residual** en una columna 1-D fueron desarrolladas por Hunt *et al.* (1988). Ellos idealizaron la distribución del DNAPL residual como gotas esféricas de tamaño uniforme y demostraron que el DNAPL residual pueden persistir durante largos períodos liberando bajas concentraciones porque la tasa de transferencia de masa puede disminuir con el tiempo. Hunt *et al.* (1988) también desarrollaron una solución analítica para la **disolución de acumulaciones de DNAPL**, considerando que la disolución ocurría sólo a lo largo de los bordes de la acumulación y que la ubicación de la interfaz no cambiaba con el tiempo. El perfil vertical de las concentraciones disueltas por

encima del borde descendente de una acumulación puede expresarse entonces como (Johnson y Pankow, 1992)

$$C(z) = C_{sat} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2 \left(\frac{D_v L}{v} \right)^{0.5}} \right) \quad (7.13)$$

donde z es la distancia vertical por encima de la acumulación, $D_v = \alpha_v v + D_e$ es el coeficiente de dispersión en la dirección vertical, α_v es la dispersividad vertical, v es la velocidad lineal del agua subterránea y D_e es el coeficiente de difusión molecular efectiva en el medio poroso. En la Figura 7.5 se muestra un ejemplo del perfil de concentración vertical sobre una acumulación de 25 m de longitud en un acuífero arenoso. Las concentraciones disueltas se expresan como porcentaje de la concentración saturada. Las concentraciones saturadas se encuentran sólo muy cerca de la parte superior de la acumulación.

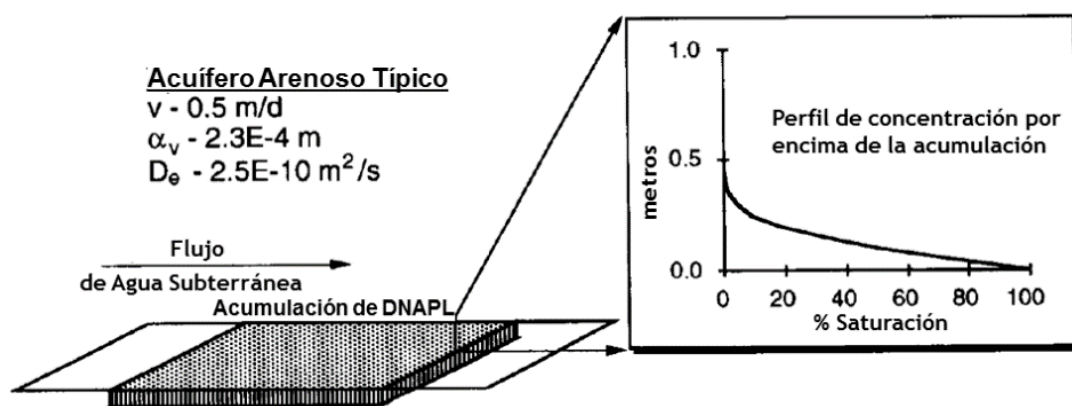


Figura 7.5 Ejemplo de perfil de concentración disuelta por encima de una acumulación de DNAPL.

La distancia a la que las concentraciones disueltas se extienden hacia arriba desde una acumulación será mayor para longitudes de acumulaciones más largas, velocidades del agua subterránea más bajas y coeficientes de dispersión vertical más grandes. En la Figura 7.6 se muestran los perfiles de concentración por encima de una acumulación en un acuífero arenoso típico para varias longitudes de acumulación. En este caso, la velocidad lineal del agua subterránea se tomó como 0,5 m/d y la α_v se tomó como 0,00023 m. Para estas condiciones, en el borde descendente de la acumulación, los perfiles de concentración se extienden menos de 1 m hacia arriba desde la acumulación, incluso para longitudes de acumulación tan grandes como de 100 m. Este resultado ilustra que el perfil de concentración vertical por encima de una acumulación en el borde descendente de la acumulación no depende fuertemente de la longitud de la acumulación.

En la Figura 7.7 se muestran los perfiles de concentración por encima de una acumulación (en el borde descendente) en un acuífero arenoso para un rango de velocidades del agua subterránea. La longitud de la acumulación se tomó como de 25

m, y se supuso que la α_v era igual a 0,00023 m. A una velocidad del agua subterránea de 0,001 m/d, el perfil de concentración se extiende más de 2 m hacia arriba desde la acumulación. Sin embargo, a velocidades del agua subterránea de 0,1 y 1 m/d, el perfil de concentración se extiende menos de 0,5 m hacia arriba desde la acumulación; el agua es arrastrada antes de que el contaminante pueda difundirse muy lejos en dirección ascendente. Estos cálculos sugieren que el perfil de concentración vertical por encima de una acumulación será muy delgado para velocidades del agua subterránea en el rango de 0,1 a 1 m/d, es decir, para el rango que es característico de los acuíferos arenosos.

En la Figura 7.8 se muestran los perfiles de concentración calculados por encima de una acumulación (en el borde descendente) en un acuífero arenoso para valores de α_v en el rango de 0,00023 a 0,1 m para una longitud de acumulación de 25 m y una velocidad lineal del agua subterránea de 0,5 m/d. Las mediciones de α_v para arenas derivados de experimentos de laboratorio a pequeña escala sugieren un valor de ~0,00023 m (Johnson y Pankow, 1992).

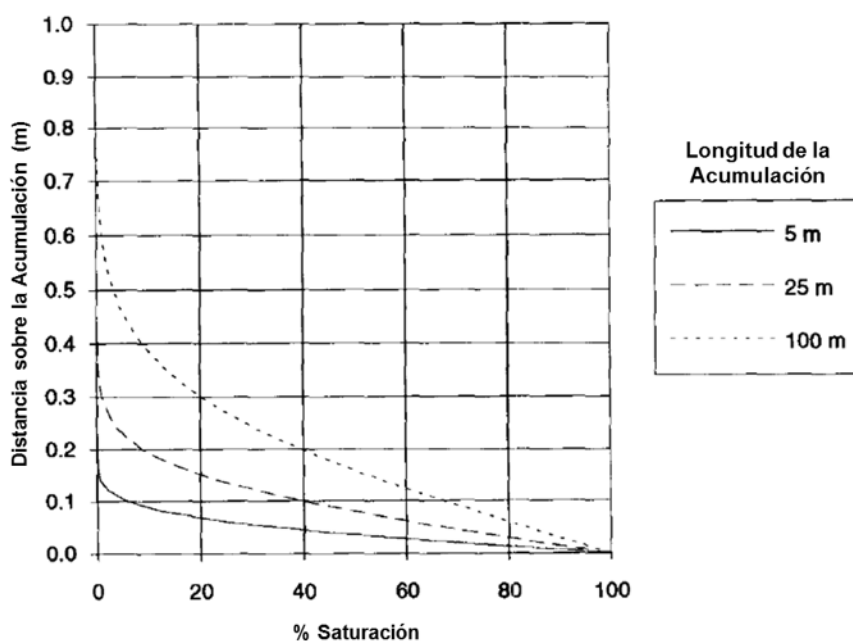


Figura 7.6 Perfiles de concentración disuelta en el extremo aguas abajo de acumulaciones de DNAPL de longitud variable cuando la velocidad lineal del agua subterránea = 0,5 m/día y $\alpha_v = 0,00023$ m.

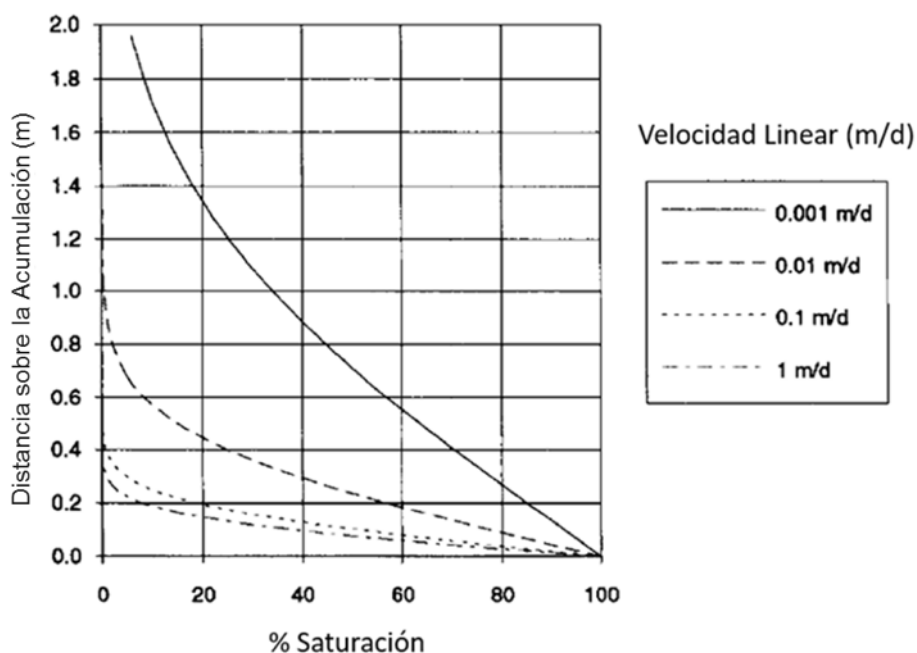


Figura 7.7 Perfiles de concentración disuelta en el extremo aguas abajo de una acumulación de DNAPL de 25 m de longitud para distintas velocidades de agua subterránea cuando $\alpha_v = 0,00023$.

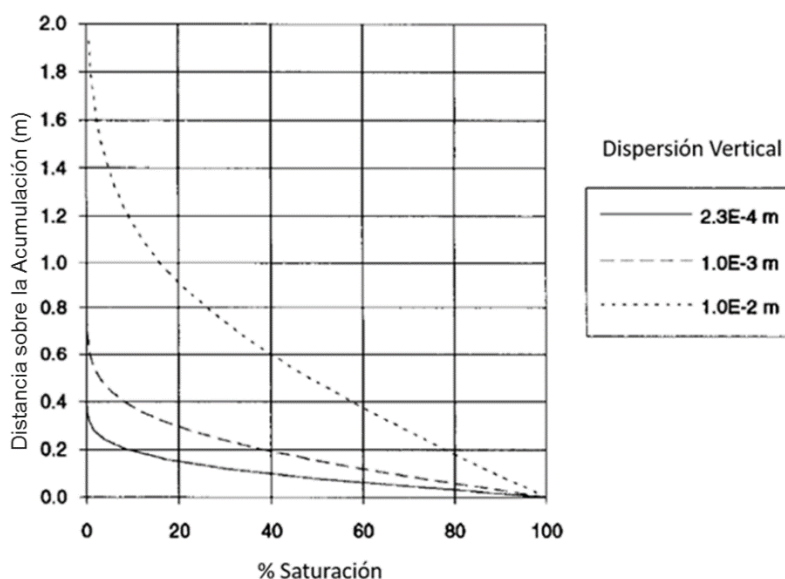


Figura 7.8 Perfiles de concentración disuelta en el extremo aguas abajo de una acumulación de DNAPL de 25 m de longitud para distintos valores de α_v cuando la velocidad del agua subterránea es de 0,5 m/día.

Los experimentos de campo a gran escala, como los realizados en el emplazamiento experimental de Borden (Rivett *et al.*, 1994), el emplazamiento de Twin Lakes (Moltyaner y Wills, 1991) y en Cape Cod (Garabedian *et al.*, 1991) sugieren valores de α_v en el rango de 0,001 a 0,01 m. Por lo tanto, en cualquier situación dada, habrá una incertidumbre considerable en el valor de α_v . Parte de la dispersión vertical

observada en las pruebas a gran escala se debe probablemente a los efectos de las heterogeneidades a macroescala y a las fluctuaciones temporales en la dirección del flujo del agua subterránea que pueden no ser relevantes para el proceso local de disolución de una acumulación. Para las condiciones de la Figura 7.8, cuando $\alpha_v = 0,01$ m, el perfil de concentración en el borde descendente se extiende más de 2 m hacia arriba desde la acumulación; cuando $\alpha_v = 0,00023$ y 0,001 m, el perfil de concentración se extiende unos 0,5 m hacia arriba desde la acumulación.

La distancia a la que las concentraciones disueltas significativas se extienden hacia arriba desde una acumulación en un acuífero tendrá una influencia muy grande en la magnitud de las concentraciones disueltas que se observan en los piezómetros de un acuífero. Los piezómetros con un intervalo de entrada corto (por ejemplo, ~1,5 m) que están situados a la misma altura que una acumulación pueden mostrar concentraciones disueltas 10% o más que la concentración saturada. Sin embargo, los piezómetros con un intervalo de entrada más largo que llegan a la misma elevación que la acumulación pueden mostrar concentraciones disueltas inferiores al 1% de la saturación. Los piezómetros con un intervalo de entrada que no llega cerca a la elevación de una acumulación pueden no producir concentraciones disueltas medibles en absoluto. Las implicaciones de estas consideraciones para el diagnóstico de la presencia de acumulaciones de DNAPL en el subsuelo se discuten en el Capítulo 13.

7.3.4 Persistencia de Zonas con DNAPL

Basándose en los resultados de los estudios de laboratorio y de modelización de la disolución, es posible hacer estimaciones de la posible **longevidad de los focos de DNAPL** en forma residual y de acumulaciones en el subsuelo. Para un foco residual, considere una zona con DNAPL residual que ocupa 1 m³ de un acuífero arenoso y que contiene 30 L/m³ de diclorometano, TCE o PCE. Se supone que el agua subterránea fluye a través de esta zona a una velocidad lineal de 0,14 m/día, lo que refleja un acuífero arenoso típico con una conductividad hidráulica de 10⁻² cm/s, un gradiente hidráulico de 0,005 y una porosidad de 0,3. Si se supone que la concentración disuelta en la zona residual está en saturación y que este nivel se mantiene hasta que el foco se disuelve completamente, entonces el tiempo de vida mínimo estimado de los focos son: diclorometano, 46 días; TCE, 2 años; y PCE, 13 años.

Las estimaciones anteriores son mínimos absolutos, y serán considerablemente mayores por varias razones: 1) el DNAPL dentro de la zona residual puede estar distribuido de forma heterogénea, de manera que no se produzcan concentraciones disueltas saturadas en toda la zona residual de 1 m³; 2) la presencia de DNAPL residual reducirá la permeabilidad de la zona residual al flujo de agua subterránea, y esto reducirá el flujo de masa fuera de la zona residual; y 3) las concentraciones saturadas no se mantendrán a medida que se vaya agotando la masa residual. Los estudios de laboratorio de Lamarche (1991) ilustran claramente (véase la Figura 7.9) que las

concentraciones disueltas disminuirán a medida que se agote la masa de DNAPL residual. También ilustran que las concentraciones disueltas, bajas pero significativas, pueden persistir durante mucho tiempo. Los cálculos de vida útil también pueden realizarse para las acumulaciones. Para la acumulación de TCE en el experimento de laboratorio de Schwille (1988), la acumulación tenía 1,5 m de largo, 0,5 m de ancho y 0,2 m de espesor. Para la tasa de transferencia de masa que puede extrapolarse a partir de los datos de Schwille (1988) cuando la velocidad del agua subterránea es de 0,75 m/día (véase Johnson y Pankow, 1992), la vida útil estimada de una acumulación de este tipo es de 50 a 100 años. Estos cálculos sugieren que las zonas con DNAPL residual y especialmente el DNAPL de la acumulación pueden persistir en el subsuelo y contribuir a la contaminación del agua subterránea durante **décadas o siglos**.

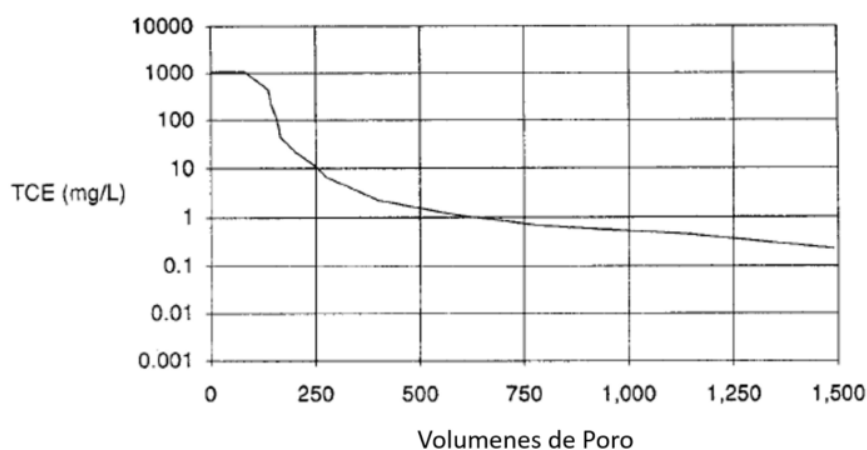


Figura 7.9 Concentración de TCE frente a tiempo para un experimento de columna llevado a cabo por Lamarche (1991).

Estas estimaciones son coherentes con la observación de los continuos problemas de contaminación del agua subterránea en las instalaciones de eliminación de residuos y en los lugares de vertido de productos químicos que han existido desde las décadas de 1940, 1950 y 1960. Como se ha señalado anteriormente, a medida que los DNAPL residuales se disuelven en el agua subterránea, el volumen de DNAPL por volumen de medio poroso disminuye, y el área interfacial de DNAPL por volumen de medio poroso también disminuye. Esto disminuye el valor de λ . Powers *et al.* (1991) y Geller y Hunt (1993) utilizaron correlaciones entre el volumen de DNAPL que queda en los poros y el área superficial para calibrar sus experimentos de columna de laboratorio. Hubo que asumir formas geométricas muy simplistas de las manchas de DNAPL, como esferas y cilindros. En la Figura 7.10 se ilustra una idealización más realista del comportamiento dinámico del coeficiente de transferencia de masa dentro de un volumen elemental representativo (VER).

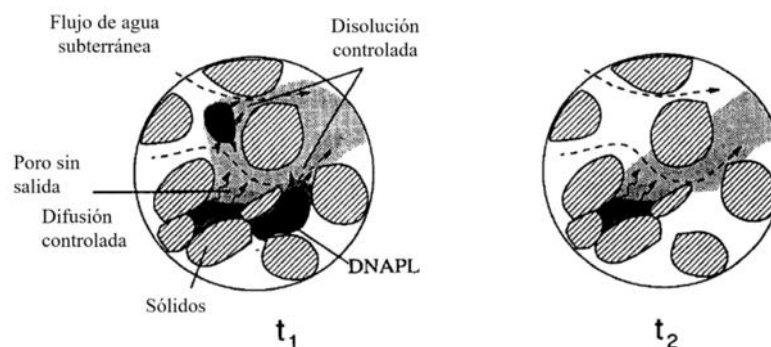


Figura 7.10 Procesos de disolución a escala de poro.

En cualquier caso, el DNAPL residual se encontrará en poros con diferentes geometrías. Cuando comienza el proceso de disolución, algunas gotas estarán en contacto directo con el agua que fluye, otras estarán en contacto parcial con el agua que fluye y otras estarán atrapadas en poros sin salida con una capa de agua estancada que las separa del agua que fluye. La transferencia de masa desde las gotas en contacto directo con el agua que fluye será controlada por la disolución (es decir, ocurrirá en la saturación) y procederá más rápidamente. La transferencia de masa entre las gotas en los poros del extremo muerto y el agua que fluye será controlada por difusión y dependerá del espesor de la capa de agua estancada. A medida que la disolución general avanza, las gotas en contacto con el agua que fluye se disolverán completamente, y las únicas gotas que quedarán serán las atrapadas en los poros del extremo muerto. A medida que el tamaño de estas gotas disminuye, el grosor de la capa de agua estancada aumentará, y la tasa de disolución de las gotas restantes disminuirá aún más. Las concentraciones de DNAPL disueltas en el agua subterránea que provienen de la zona con DNAPL pueden entonces llegar a ser sustancialmente inferiores a la saturación, pero permanecen en un nivel distinto de cero durante largos períodos de tiempo. En general, cabe esperar que mientras haya residuos de DNAPL, parte de la transferencia de masa estará controlada por la disolución y parte por la difusión. Mientras haya un componente de difusión, el proceso global será naturalmente asintótico. Al mismo tiempo, observamos que la disminución del volumen de DNAPL atrapado abrirá algunas nuevas vías de flujo, de modo que el agua subterránea que fluye podrá acceder a algunas manchas.

Por último, observamos que la presencia de **heterogeneidad** en un medio poroso puede ralentizar la velocidad de disolución de un DNAPL en ese medio. La Figura 7.11 ilustra un posible escenario. Cuando el DNAPL se mueve hacia abajo a través de la zona saturada, primero tenderá a invadir los poros más grandes. Dependiendo de las fuerzas implicadas y de las interconexiones de los poros, también puede penetrar en las capas de menor permeabilidad. Dado que fluye más agua a través de las zonas de mayor permeabilidad, el DNAPL residual de estas zonas se disolverá

primero. Como el DNAPL ocupa menos espacio de poros en estas zonas, la permeabilidad será aún mayor y se desviará más agua de las zonas de menor permeabilidad. Al pasar menos flujo por las zonas de baja permeabilidad, la tasa de transferencia de masa allí disminuirá, y el DNAPL residual allí persistirá más tiempo. Si se tiene en cuenta la dilución por el agua limpia que pasa por el sistema y llega a los piezómetros, el resultado global puede ser que las concentraciones en el acuífero sean sustancialmente inferiores al límite de solubilidad.

7.3.5 Observaciones de Campo de la Disolución del DNAPL

Las concentraciones disueltas saturadas rara vez se observan en el agua subterránea, excepto en las inmediaciones de grandes focos de DNAPL. En el pasado, las concentraciones por debajo de la saturación se han interpretado comúnmente como la ausencia de DNAPL. Sin embargo, consideraciones como las presentadas en los apartados anteriores indican que tales interpretaciones pueden ser incorrectas. De hecho, las concentraciones por debajo de la saturación pueden ser el resultado de:

1. **solubilidades efectivas reducidas** debido a que el DNAPL es de naturaleza de múltiples componentes; 2) la **distribución heterogénea del DNAPL** en forma de residuos, capas o acumulaciones; 3) **dispersión** en el acuífero; y 4) **dilución** en los piezómetros con largas longitudes ranuradas. Como "regla general", el hallazgo de concentraciones disueltas que **superen el 1% de la solubilidad efectiva** debería ser motivo para considerar seriamente la presencia de una fase DNAPL en el subsuelo. Este hallazgo debería estimular la recopilación y evaluación de otras líneas de evidencia para ayudar a confirmar o rechazar la presencia de DNAPL en el subsuelo en el emplazamiento de interés.

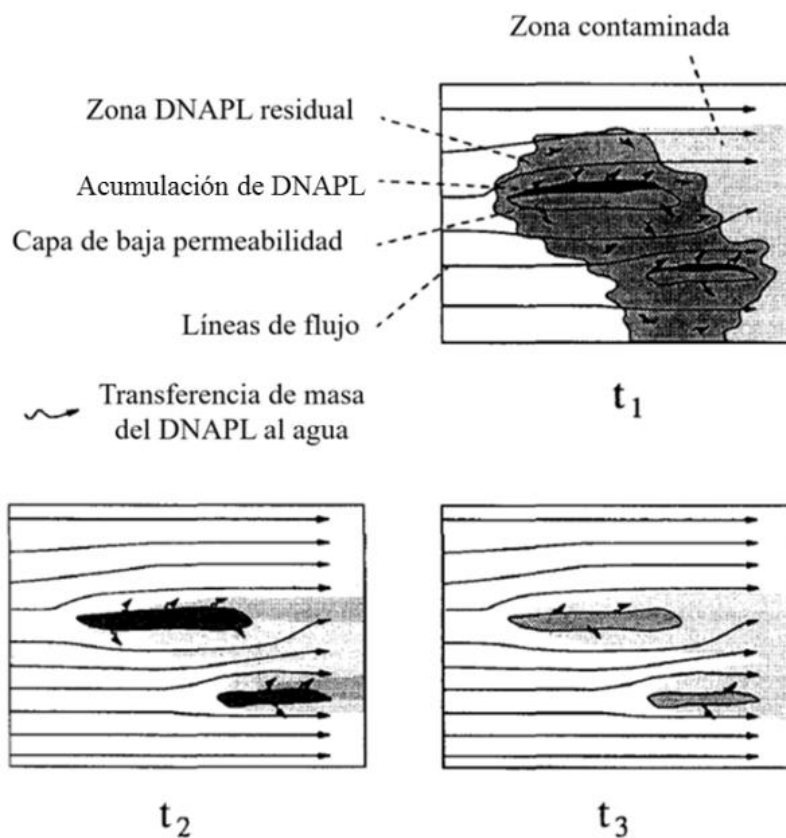


Figura 7.11 Efectos de las zonas de menor permeabilidad en la disolución.

7.4 DNAPL de Múltiples Componentes

7.4.1 Teoría y Estudios de Laboratorio

La eliminación preferente de los componentes más solubles de las mezclas sintéticas de hidrocarburos aromáticos, mezclas de clorobencenos, gasóleo y petróleo crudo ha sido analizada en estudios de laboratorio por Mackay *et al.* (1991). Los resultados indicaron que, para un DNAPL de múltiples componentes, los compuestos que tienen las solubilidades efectivas más altas se eliminarán más rápidamente. La **eliminación preferente** de los compuestos más solubles cambiará la composición del DNAPL, modificando así las solubilidades efectivas de los compuestos restantes.

Los cambios en las concentraciones disueltas de los compuestos constituyentes pueden predecirse basándose en las solubilidades efectivas de los compuestos mediante la simulación del agotamiento progresivo de la fase DNAPL de interés (Shiu *et al.*, 1988; Mackay *et al.*, 1991). Este concepto se denomina aquí **Modelo de Solubilidades Efectivas (MSE)**. Los experimentos de laboratorio sobre la disolución de mezclas orgánicas (Shiu *et al.*, 1988) permitieron descubrir que los cambios en las concentraciones disueltas predichos mediante el MSE se comparaban favorablemente con los cambios en las concentraciones observadas (véase la Figura 7.12). Estos experimentos se realizaron con caudales de agua lo suficientemente bajos como para producir concentraciones disueltas saturadas.

Los resultados de un experimento de laboratorio realizado por Geller y Hunt (1993) pueden utilizarse para mostrar que el MSE también puede simular los **cambios relativos** en las concentraciones disueltas en situaciones en las que las velocidades del agua son altas y la disolución está limitada por la tasa de transferencia de masa. En ese experimento, se utilizó una mezcla 50/50 de benceno y tolueno (aunque esta mezcla no era un DNAPL, los procesos de disolución de dicha mezcla serían muy similares a los esperados para un DNAPL). Se inyectó un volumen conocido de la mezcla en el centro de una columna rellena con una malla de 40-45 perlas de vidrio. El agua fluyó a través de la columna a una velocidad de Darcy de 10 m/día (velocidad lineal = 25 m/día). Con esta alta velocidad de flujo, las concentraciones iniciales disueltas en el efluente de la columna eran de aproximadamente 55 mg/L para el benceno y de 14 mg/L para el tolueno (véase la Figura 7.13). Estos valores están muy por debajo de los valores de saturación de solubilidad efectiva de 900 y 250 mg/L, respectivamente. Las bajas concentraciones se debieron a las limitaciones en la transferencia de masa resultantes de los altos caudales de agua y de la limitada extensión de la zona residual.

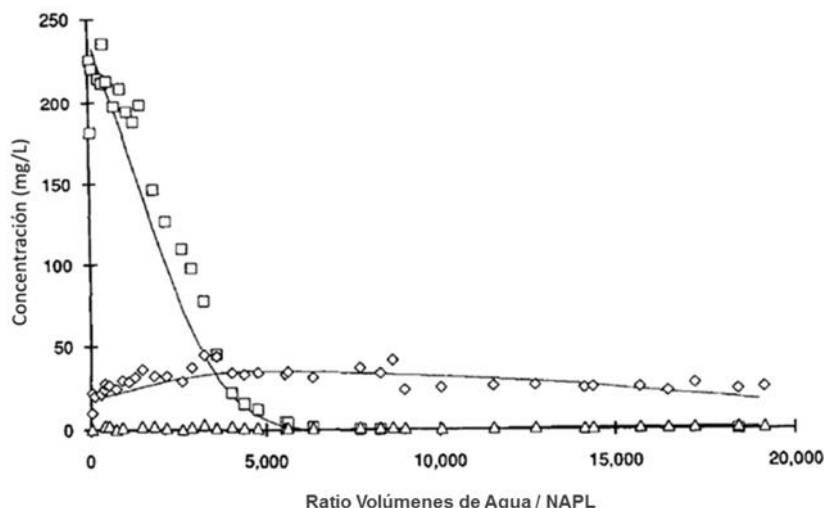


Figura 7.12 Resultados del experimento de disolución usando una mezcla de clorobencenos. Marcadores: clorobenceno, cuadrados abiertos; 1,2,4-triclorobenceno, diamantes abiertos; 1,2,3,5-tetraclorobenceno, triángulos abiertos. Los datos se ajustan según las predicciones del Modelo de Solubilidad Efectiva (MSE). Datos de Mackay *et al.* (1991).

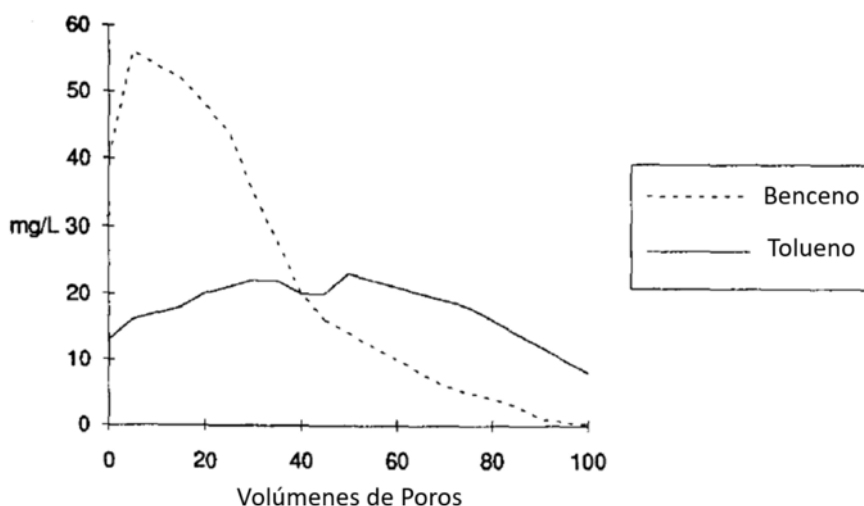


Figura 7.13 Cambios en las concentraciones de benceno y de tolueno a medida que el benceno es eliminado preferentemente de una mezcla de benceno/tolueno. Datos de Geller y Hunt (1989).

A medida que se disolvía la mezcla de benceno/tolueno, las concentraciones disueltas cambiaban a medida que se eliminaba preferentemente el benceno más soluble. Los resultados del experimento se muestran en la Figura 7.14 como un gráfico de la relación tolueno/benceno en el agua con la fracción del foco que permanece en la columna. Los cambios observados se comparan bien con los cambios predichos mediante el MSE. Este es un resultado esperado, incluso para altas velocidades del agua subterránea. De hecho, todos los modelos utilizados para predecir los coeficientes de transferencia de masa sugieren que, para un conjunto dado de condiciones de flujo del agua, los coeficientes de transferencia de masa para los diferentes componentes

químicos deberían depender principalmente de las difusividades acuosas de los compuestos de interés. Dado que las difusividades acuosas de la mayoría de las sustancias químicas orgánicas de interés abarcan un rango relativamente pequeño (véase la Tabla 7.8), los coeficientes de transferencia de masa de los componentes de un DNAPL de múltiples componentes seguirán siendo similares entre sí. Por consiguiente, para un régimen de flujo del agua subterránea y una zona residual de DNAPL dados, los índices relativos de transferencia de masa de los componentes de un DNAPL de múltiples componentes y, por tanto, los coeficientes de concentración deberían depender principalmente de las solubilidades efectivas de los componentes. Por tanto, las concentraciones relativas de los componentes disueltos pueden ser útiles para evaluar el historial de disolución de los focos de DNAPL de múltiples componentes en el subsuelo.

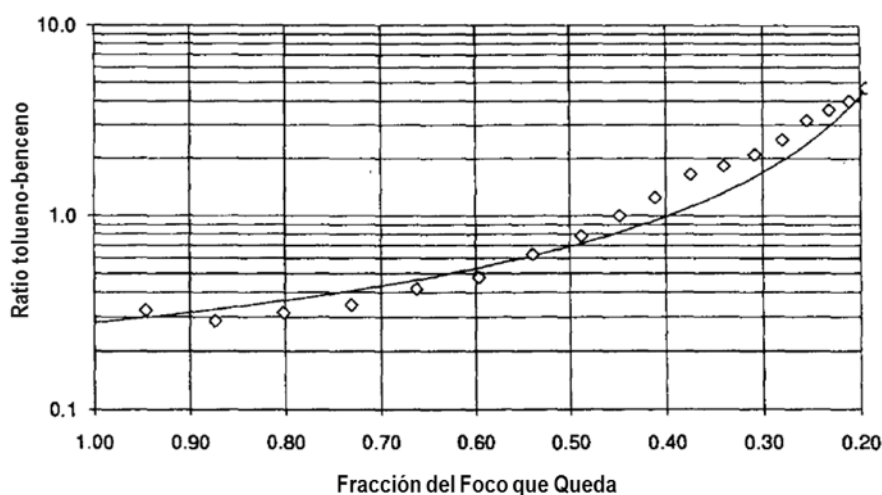


Figura 7.14 Cambio en la ratio tolueno/benceno en el agua durante la disolución. Los diamantes abiertos indican los resultados experimentales. Los datos se ajustan según las predicciones del Modelo de Solubilidad Efectiva (MSE). Datos de Geller y Hunt (1989).

Tabla 7.8 Valores de difusividad acuosa de compuestos orgánicos seleccionados (los datos de benceno provienen de Bonolli y Witherspoon (1968); los datos de correlación de otros compuestos provienen de Wilke y Chang (1955) como se describe en *Perry's Chemical Engineers Handbook* (1984)).

		10 °C	20 °C
		Coefficiente de difusión	Coefficiente de difusión
Compuesto	PM (g/mol)	cm ² /s	cm ² /s
Tolueno	92,1	6,7 x 10 ⁻⁶	9,0 x 10 ⁻⁶
Xilenos	106,2	6,2 x 10 ⁻⁶	8,4 x 10 ⁻⁶
Benceno	78,1	7,4 x 10 ⁻⁶	1,0 x 10 ⁻⁵
Etilbenceno	106,2	6,1 x 10 ⁻⁶	8,3 x 10 ⁻⁶
Clorobenceno	112,6	6,3 x 10 ⁻⁶	8,5 x 10 ⁻⁶
Tricloroetileno	131,4	7,4 x 10 ⁻⁶	1,0 x 10 ⁻⁵
Percloroetileno	165,8	6,8 x 10 ⁻⁶	9,3 x 10 ⁻⁶
Diclorometano	84,9	9,1 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻⁵
Cloroformo	119,4	7,9 x 10 ⁻⁶	1,1 x 10 ⁻⁵
Tetracloruro de Carbono	153,8	7,1 x 10 ⁻⁶	9,5 x 10 ⁻⁶
1, 1, 1-Tricloroetano	133,4	7,0 x 10 ⁻⁶	9,4 x 10 ⁻⁶

7.4.2 Estimaciones del Agotamiento del Foco de DNAPL

Durante la década de 1980, se llevaron a cabo operaciones de purga del agua subterránea en muchos vertederos de residuos y vertidos químicos. Cuando se iniciaron estas operaciones de purga, el objetivo de la mayoría era la restauración del acuífero. La experiencia ha demostrado que la limpieza de la contaminación del agua subterránea por sustancias químicas orgánicas a menudo no es posible cuando el objetivo son las condiciones de fondo, o incluso el cumplimiento de los criterios de agua potable. En muchos lugares, las elevadas concentraciones químicas disueltas continúan en el agua subterránea incluso después de años de purga. Este es el caso más frecuente cerca de potenciales focos. Ahora entendemos que estos fracasos de limpieza se han debido a menudo a la presencia de focos de DNAPL, ya sea en zonas residuales o en acumulaciones.

Las operaciones de purga del agua subterránea realizadas dentro o cerca de un foco de DNAPL acelerarán, por supuesto, el agotamiento del foco. Sin embargo, el grado real de agotamiento no suele poder determinarse porque no se conoce la masa de DNAPL en la zona foco. No obstante, en el caso de un foco de múltiples componentes, la consideración de las **concentraciones relativas** de los contaminantes disueltos puede proporcionar un método para evaluar el grado de agotamiento. La aplicación de este método puede ilustrarse con los resultados del seguimiento realizado durante una operación de purga del agua subterránea en el emplazamiento de una planta industrial en el este de Estados Unidos (Feenstra, 1992).

El lugar de interés está situado en la llanura costera atlántica y es subyacente a un acuífero de arena y grava de aproximadamente 15 m de espesor. En 1977, se identificó un penacho disuelto de 1,1,1-TCA y PCE en el acuífero poco profundo. Se

cree que el foco principal de los contaminantes fue la zona de transferencia/almacenamiento de productos químicos de la planta. En 1978, se implantó un sistema de purga del agua subterránea que funcionó hasta finales de 1984. Durante ese tiempo, se operaron hasta 14 pozos de purga en toda la zona del penacho, así como cerca del supuesto foco. Con la excepción de los pozos inmediatamente adyacentes al foco, las concentraciones de 1,1,1-TCA y PCE disueltos en el agua subterránea se redujeron desde varios miles de $\mu\text{g/L}$ hasta situarse por debajo de los criterios de limpieza de $50 \mu\text{g/L}$; en algunos pozos, los niveles se redujeron por debajo de los límites de detección. En los pozos de purga cercanos al foco, aunque las concentraciones disueltas se redujeron significativamente durante la purga, siguieron siendo relativamente altas (véase la Figura 7.15). Aproximadamente el 60% de la masa de sustancia química total eliminada por la purga se eliminó de dos pozos cercanos al foco.

Las concentraciones disueltas en los pozos de purga cercanos al foco eran mucho más bajas que la saturación, pero seguían siendo relativamente altas, lo que sugiere que el DNAPL permanece en el subsuelo en el foco. La dilución relativa a la saturación se produjo probablemente debido a la distribución heterogénea del DNAPL y al hecho de que los pozos de purga se ranuraron en todo el espesor del acuífero. Durante el período de purga del agua subterránea, la relación PCE/1,1,1-TCA aumentó en los pozos de purga cercanos al presunto foco. Esta tendencia no se observó en los pozos de purga alejados del foco. El cambio en la relación PCE/1,1,1-TCA se muestra en la Figura 7.16. Dado que el 1,1,1-TCA es más soluble que el PCE (véase la Tabla 7.1), este aumento es coherente con la disolución preferente del foco de DNAPL.

Basándose en la relación inicial PCE/1,1,1-TCA de $\sim 0,5$ en el agua subterránea, se estima que la composición inicial del DNAPL era de un 88% de PCE y un 12% de 1,1,1-TCA. Basándose en este valor, el MSE puede utilizarse para predecir los cambios posteriores en la relación PCE/1,1,1-TCA a medida que se agota la masa de DNAPL (véase la Figura 7.17). Aunque la relación PCE/1,1,1-TCA en el agua subterránea muestra fluctuaciones (véase la Figura 7.16), está claro que la relación aumentó durante el bombeo desde $\sim 0,5$ hasta ~ 5 . Para tal aumento, el MSE sugiere que se eliminó $\sim 30\%$ de la fase DNAPL durante el bombeo.

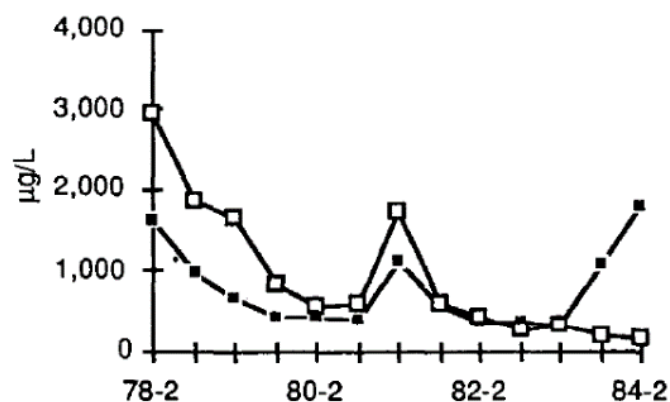


Figura 7.15 Concentraciones disueltas en el pozo de purga GW-32 cerca de la presunta zona foco durante el bombeo. Marcadores: 1,1,1-TCA, cuadrados abiertos; PCE, cuadrados sólidos.

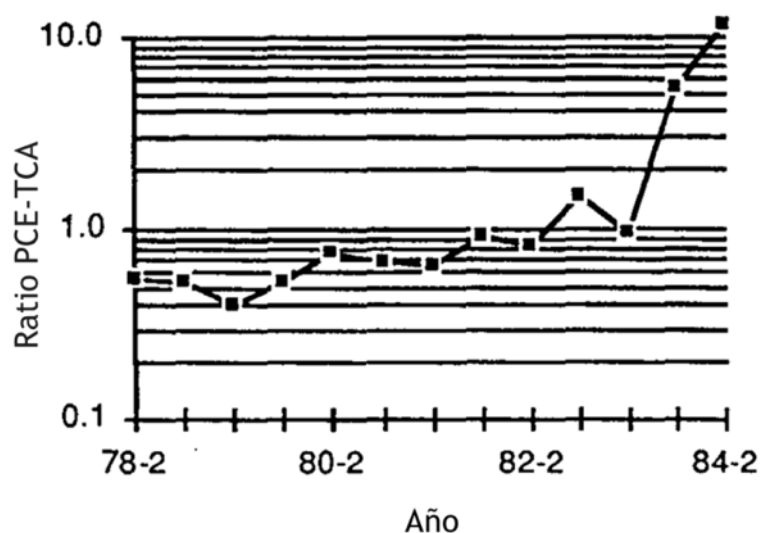


Figura 7.16 Cambio en la ratio PCE/1,1,1-TCA en el agua del pozo de purga GW-32 cerca de la presunta zona foco durante el bombeo.

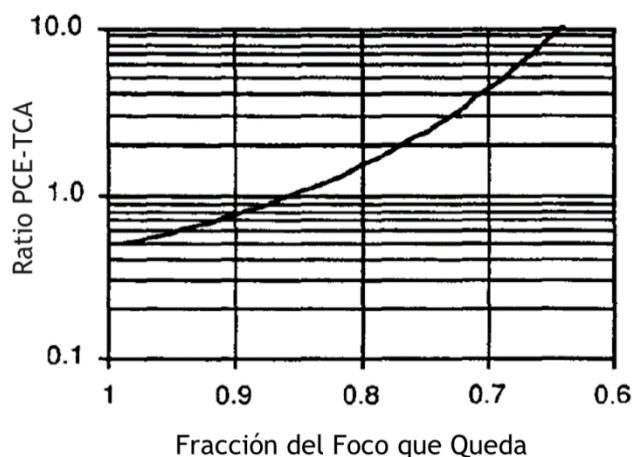


Figura 7.17 Cambio predictivo en la ratio PCE/1,1,1-TCA utilizando el Modelo de Solubilidad Efectiva (MSE) para la disolución de un DNAPL con una composición inicial de 88% de PCE y 12% de 1,1,1-TCA.

7.5 Conclusiones

La velocidad de disolución del DNAPL en el agua subterránea suele expresarse en función de un coeficiente de transferencia de masa y del área de contacto entre el DNAPL y el agua subterránea. No se ha establecido una relación universal entre el coeficiente de transferencia de masa y la velocidad del agua subterránea. Asimismo, no se han establecido las dependencias características de la tasa de disolución en el área de contacto y el contenido residual de DNAPL. Sin embargo, estas incertidumbres pueden dejarse de lado en gran medida si se tienen en cuenta las observaciones empíricas de la disolución del DNAPL realizadas en estudios experimentales de laboratorio. Estas observaciones sugieren que el agua subterránea que atraviesa zonas residuales de DNAPL adquieren concentraciones disueltas saturadas cuando las zonas residuales tienen al menos varios centímetros de longitud y las velocidades del agua subterránea son las típicas de las condiciones naturales (< 1 m/día). En el caso del agua subterránea que fluye por encima de acumulaciones de DNAPL, los estudios (por ejemplo, Johnson y Pankow, 1992) indican que se desarrollarán concentraciones considerablemente inferiores a la saturación para longitudes de acumulación e intervalos de muestreo típicos de donde se extraen las muestras de agua subterránea para el análisis. Para la mayoría de los solventes organoclorados, la velocidad de disolución de las acumulaciones será lo suficientemente lenta como para que las zonas con DNAPL causen una contaminación significativa del agua subterránea durante siglos o más (Johnson y Pankow, 1992).

Las concentraciones disueltas saturadas no se observan con frecuencia en el agua subterránea, salvo en las inmediaciones de grandes focos de DNAPL. En el pasado, las concentraciones por debajo de la saturación se han interpretado comúnmente como la ausencia de DNAPL en un lugar determinado. En muchos casos,

pruebas de otro tipo indicaban para entonces que tales interpretaciones habían sido a menudo incorrectas. Las concentraciones por debajo de la saturación pueden ser el resultado de: 1) un DNAPL de múltiples componentes en lugar de un único componente; 2) la distribución heterogénea del DNAPL en forma de residuos y de capas o acumulaciones; 3) la dilución en los piezómetros con largas longitudes ranuradas; y 4) la dispersión en el acuífero. La importancia de estos diversos factores será específica del lugar. En la mayoría de las situaciones hidrogeológicas, el hallazgo de concentraciones disueltas que superen el 1 % de la solubilidad efectiva debería ser motivo para considerar seriamente la presencia de DNAPL.

En el caso de los DNAPL de múltiples componentes, los estudios de laboratorio y los ejemplos de campo sugieren que la solubilidad efectiva de un compuesto determinado puede estimarse como el producto de la fracción molar de ese compuesto en el DNAPL por su solubilidad en fase pura. Los productos químicos que tienen las solubilidades efectivas más altas se disolverán preferentemente desde el DNAPL. Esto dará lugar a cambios en la composición del DNAPL, lo que a su vez modificará las solubilidades efectivas. Para una composición dada de DNAPL, puede ser posible relacionar los cambios en las proporciones de las concentraciones disueltas derivadas del DNAPL con el grado de agotamiento de la masa en el foco de DNAPL.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

8 Sorción de los Solventes Organoclorados Disueltos a los Materiales del Acuífero

Resumen

La sorción de los compuestos disueltos de solventes organoclorados a los materiales del acuífero reduce la velocidad de transporte de los contaminantes, aumenta el bombeo necesario para eliminar los compuestos de un acuífero en relación con los compuestos no sorbentes y puede afectar las tasas de transformación. El grado de sorción en una circunstancia determinada depende de las propiedades químicas del compuesto en cuestión y también de la naturaleza de los sólidos del acuífero. La sorción aumenta a medida que aumenta la hidrofobicidad, como puede predecirse basándose en la solubilidad en agua del compuesto y su coeficiente de partición octanol/agua. El papel de los sólidos del acuífero puede predecirse utilizando la fracción de carbono orgánico (f_{oc}) de los sólidos. Estas predicciones no tienen en cuenta 1) la sorción en los minerales (que puede ser importante en los acuíferos de baja f_{oc}); 2) las variaciones en la sortividad del carbono orgánico en los sólidos del acuífero; o 3) el comportamiento desequilibrado o no lineal. Las variaciones en la geoquímica natural de las aguas subterráneas suelen tener un efecto mínimo en la sorción. Sin embargo, la sorción puede disminuir cuando hay surfactantes, cosolventes y/o grandes concentraciones de carbono orgánico en el agua subterránea.

8.1 Introducción

Sorción es el término general utilizado para describir la captación por parte del suelo de especies disueltas o gaseosas sin referencia a un mecanismo específico (Chiou, 1989). El movimiento de los contaminantes orgánicos disueltos en el subsuelo se ve **retardado** por las interacciones de sorción. La movilidad reducida causada por la sorción tiene la ventaja obvia de que la velocidad de desplazamiento de los contaminantes disueltos desde un lugar de vertido es menor que la velocidad del agua subterránea. Por lo tanto, el volumen del medio poroso con el que entra en contacto un penacho en un periodo de tiempo determinado es menor para los compuestos más sorbentes que para las especies menos sorbentes. De esta manera, la sorción proporciona un mecanismo natural que reduce el tamaño de un penacho contaminante. Al mismo tiempo, sin embargo, el comportamiento retardado de los compuestos sorbentes puede dificultar su eliminación del subsuelo. En particular, cuando los contaminantes sorbentes están presentes, será necesario un mayor esfuerzo para remediar un emplazamiento utilizando métodos de "bombeo y

tratamiento" que el que se requeriría para un emplazamiento contaminado con especies no sorbentes (Mackay y Cherry, 1989).

Además de afectar las tasas de desplazamiento, la sorción puede reducir las tasas de **biodegradación** de los contaminantes orgánicos. Los estudios de laboratorio han demostrado que, en algunos casos, la parte del compuesto que se sorbe en la fase sólida no se encuentra disponible para la biodegradación (Mihelcic y Luthy, 1991; Ogram *et al.*, 1985, Steen *et al.*, 1980). Por lo tanto, la sorción puede disminuir la tasa de biotransformación de un compuesto orgánico en el suelo al hacer que una parte del compuesto no esté disponible, al menos temporalmente. Experimentos de laboratorio han demostrado que la biodegradación puede mejorarse añadiendo una baja concentración de un surfactante que promueva la desorción (Aronstein *et al.*, 1991).

El grado de sorción en el subsuelo depende de las **propiedades físicas y químicas** del contaminante disuelto, de los sólidos y de la solución acuosa. La sorción de diferentes compuestos puede diferir en órdenes de magnitud en el mismo material geológico. La sorción también puede variar significativamente entre emplazamientos para un mismo compuesto. En los acuíferos de arena y grava, el grado de sorción suele ser bajo en comparación con la sorción en sedimentos limosos, arcillosos o ricos en materia orgánica. También observamos que el grado de sorción entre diferentes acuíferos de arena y grava varía menos que cuando se comparan acuíferos de arena y grava con sedimentos limosos, arcillosos o ricos en materia orgánica.

Aunque las propiedades del compuesto y de los sólidos son las que más influyen en el grado de retardo, las propiedades específicas del sistema (es decir, el pH, la temperatura, la concentración de materia orgánica disuelta natural (MOD), la concentración de cosolventes, la concentración de surfactantes y el contenido de agua del suelo) también pueden afectar al grado de sorción. En algunos casos, la MOD natural puede reducir significativamente la sorción; las altas concentraciones de los propios contaminantes también pueden reducir la sorción. El hecho de que los surfactantes y los cosolventes en el agua subterránea puedan disminuir significativamente la sorción ha estimulado muchas investigaciones más recientes. En algunas circunstancias que implican mezclas complejas de contaminantes disueltos, el grado de sorción de un compuesto concreto puede verse disminuido por la presencia de otros compuestos contaminantes, aunque en los casos que implican niveles relativamente diluidos de contaminantes orgánicos, el efecto suele ser pequeño.

En general, las interacciones sólido – fase acuosa no se comprenden del todo, y constituyen un área de investigación activa. Sin embargo, existe un conjunto de observaciones de campo y de laboratorio de las que se pueden obtener

tendencias discernibles. Con el grado de precaución adecuado, pueden hacerse predicciones de sorción y de retardo para los solventes orgánicos disueltos a partir de correlaciones derivadas de estos hallazgos empíricos, y de métodos de laboratorio y de campo desarrollados para medir directamente la sorción o el retardo. El objetivo de este capítulo es describir los mecanismos subyacentes de sorción de los solventes organoclorados tal y como los entendemos, y discutir los efectos de varias propiedades del sistema en la sorción.

8.2 Efectos de la Sorción en el Transporte

La **prueba de trazador de campo de gradiente natural de Stanford-Waterloo** (Mackay *et al.*, 1986a) proporciona información cuantitativa que demuestra el efecto de la sorción en el transporte de varios compuestos organoclorados y organobromados disueltos en condiciones naturales. En este experimento, las masas medidas de varios contaminantes, incluyendo el tetracloroetileno de carbono (TETC), el tetracloroetileno (PCE), el 1,2-diclorobenceno (DCB), el hexacloroetano (HCE) y bromoformo (BROM) se disolvieron junto con dos trazadores no reactivos (cloruro y bromuro) en un volumen conocido de agua que luego se inyectó en un acuífero arenoso de baja **fracción de carbono orgánico** (f_{oc}) cerca del "Vertedero de Borden" en la Base de las Fuerzas Canadienses en Borden. Los movimientos de estos compuestos y de los trazadores no reactivos se monitorizaron en función del tiempo.

La Figura 8.1 muestra una vista en planta de la concentración de cloruro promediada verticalmente en cuatro momentos de recolección de muestras diferentes (1, 85, 462 y 647 días) durante el experimento. El cloruro se comportó de forma conservadora, mostrando el transporte del penacho de agua inyectada. La Figura 8.2 muestra una vista en planta de las distribuciones de cloruro, TETC y PCE aproximadamente 21 meses (633 a 645 días) después de la inyección. El TETC y el PCE van por detrás del cloruro en cuanto al movimiento del penacho. A lo largo del experimento, se observó que la velocidad del centro de masa del PCE era un factor de 2,7 a 5,9 más lento que la velocidad no retardada del cloruro. El grado de disminución de la movilidad del PCE, caracterizado por este factor de 2,7 a 5,9 en este ejemplo particular, se denomina comúnmente **factor de retardo**. El retraso del TETC y del PCE se debió a la sorción en los materiales del acuífero (Roberts *et al.*, 1986). Para los distintos compuestos inyectados, los factores de retardo fueron en general proporcionales al grado de **hidrofobicidad**, dado por el **coeficiente de partición octano-agua** (K_{ow}).

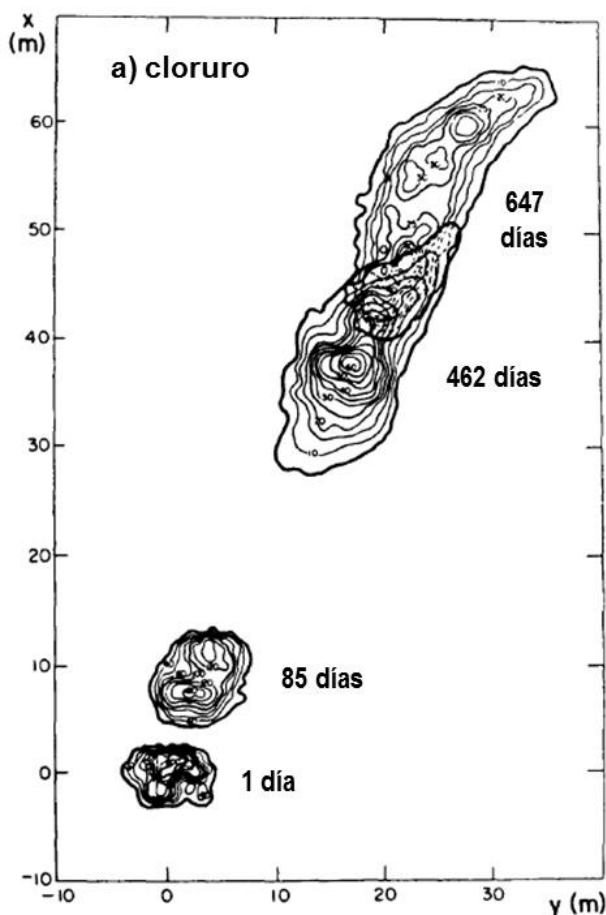


Figura 8.1 Concentración de iones cloruro (promediada verticalmente) en el experimento de inyección de Stanford-Waterloo, 1, 85, 462 y 647 días después de la inyección. El intervalo de contorno es de 5 mg/L (reimpreso con permiso de Mackay *et al.*, 1986).

Las **curvas de avance** de la concentración en un piezómetro a lo largo del experimento también muestran el efecto de la sorción en la movilidad (Figura 8.3). El cloruro y el bromuro fueron los primeros en llegar a un punto determinado del gradiente. Les siguieron los compuestos menos hidrofóbicos (menos sorbentes), que a su vez fueron seguidos por los compuestos más hidrofóbicos (más sorbentes).

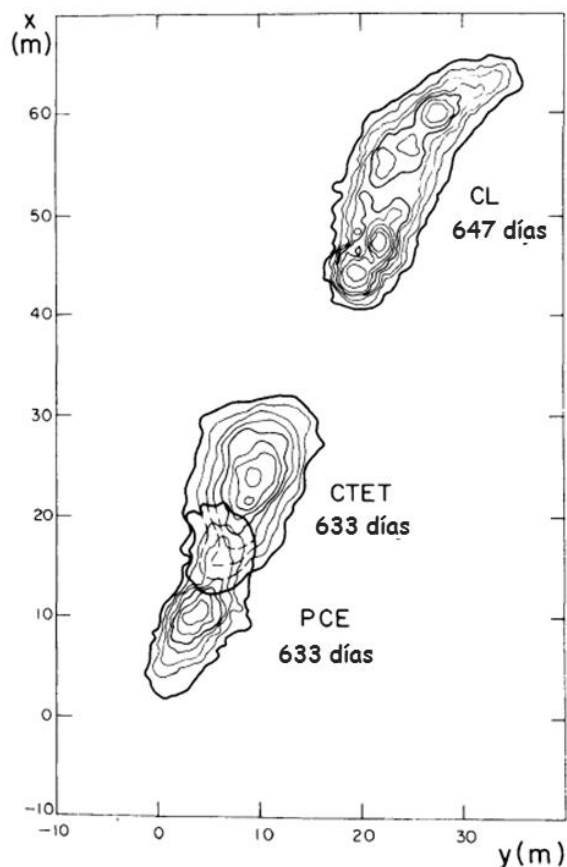


Figura 8.2 Separación de los penachos de cloruro, tetracloruro de carbono (TETC) y tetracloroetileno (PCE) en el experimento de inyección de Stanford-Waterloo 21 meses (633 o 647 días) después de la inyección. El intervalo de contorno del cloruro es de 5 mg/L y del TETC y el PCE es de 0,1 $\mu\text{g/L}$ (reproducido con permiso de Roberts *et al.*, 1986).

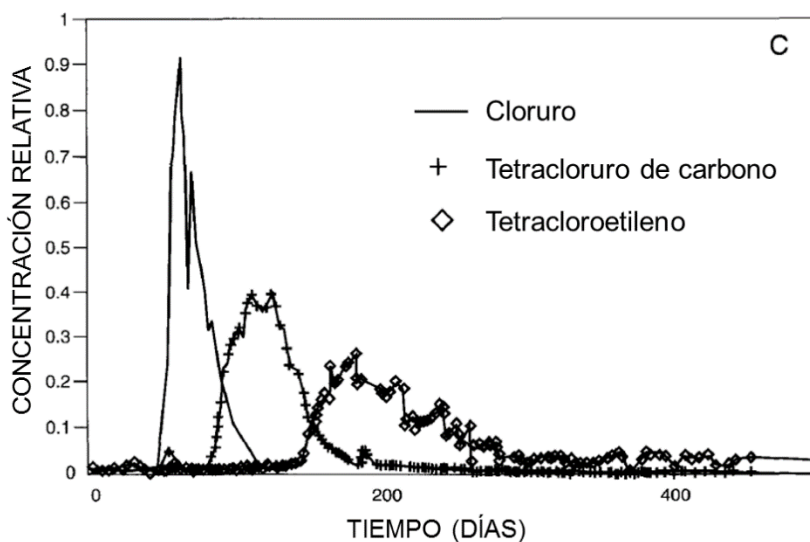


Figura 8.3 Curvas de avance del cloruro, el tetracloruro de carbono (CTET) y el tetracloroetileno (PCE) en el experimento de inyección de Stanford-Waterloo en un piezómetro situado a 5 m del punto de inyección (reproducido con permiso de Roberts *et al.*, 1986).

En el experimento de Stanford-Waterloo, los factores de retardo de los compuestos analizados oscilaron entre 1,7 y 9,0 aproximadamente. Aunque son significativos, estos factores de retardo son relativamente bajos; se han observado factores de retardo que son órdenes de magnitud superiores para algunos compuestos. Anderson y Pankow (1986) predijeron que los factores de retardo para varios isómeros de bifenilos policlorados (PCB) muy hidrofóbicos en un determinado acuitardo limoso son extremadamente altos, oscilando entre 270.000 y 1.400.000; los compuestos con factores de retardo tan altos serán esencialmente inmóviles si no hay materia orgánica o partículas transportadoras que se muevan con el agua subterránea. En el mismo emplazamiento, los factores de retardo del 1,2,4-triclorobenceno y el 1,2,4,5-tetraclorobenceno, más pequeños y menos hidrofóbicos, se estimaron en 120 y 600, respectivamente. En el caso del compuesto PCE, aún menos hidrofóbico, el factor de retardo en el mismo material sería aproximadamente un orden de magnitud inferior al de los bencenos clorados. Así pues, dependiendo del compuesto, los distintos grados de hidrofobicidad pueden causar muchos órdenes de magnitud de diferencia en la movilidad.

Como se ha señalado anteriormente, la sorción de un determinado compuesto puede variar entre emplazamientos. En el emplazamiento arenoso del experimento de Stanford-Waterloo, el factor de retardo del PCE fue, en promedio, de alrededor de 4,5 (Roberts *et al.*, 1986). El factor de retardo del PCE en arenas y gravas cerca del Río Aare es de aproximadamente 5 (Schwarzenbach *et al.*, 1983). En el acuífero de arena y grava de la Base Aérea de Otis, en Cape Cod, Massachusetts, Barber *et al.* (1988) han encontrado que el PCE exhibe un factor de retardo de ~1 (sin retardo). Al igual que con el PCE, los valores de la literatura del factor de retardo del TCE en emplazamientos arenosos son generalmente inferiores a 10, a menudo entre 1 y 2,5 (Mackay, 1990; Mehran *et al.*, 1987; Wilson *et al.*, 1981).

El experimento de inyección de Stanford-Waterloo demostró algunas de las complejidades de la interpretación de los efectos de la sorción sobre el transporte en el campo. Según un modelo simplista de sorción en un sistema homogéneo, las curvas de avance "**ideales**" son simétricas. Sin embargo, las curvas de avance observadas en el experimento de Stanford-Waterloo no eran todas simétricas (Roberts *et al.*, 1986). Las curvas de avance "**con cola**", como las de la Figura 8.3, indican un comportamiento "**no ideal**". Las curvas de avance asimétricas con colas largas se observan comúnmente en emplazamientos de campo y también en experimentos de laboratorio. Observamos que el comportamiento ideal en un material homogéneo se caracteriza por un factor de retardo constante para un compuesto determinado. Sin embargo, se observó que el factor de retardo para cada uno de los compuestos en el experimento de Stanford-Waterloo *aumentó* durante el curso del experimento (Figura 8.4). Las razones sugeridas del comportamiento

no ideal observado incluyen procesos limitados por la tasa a escala de poro y a escala de campo. Para entender este comportamiento no ideal, es importante comprender los conceptos y las suposiciones implícitas en la suposición del comportamiento ideal.

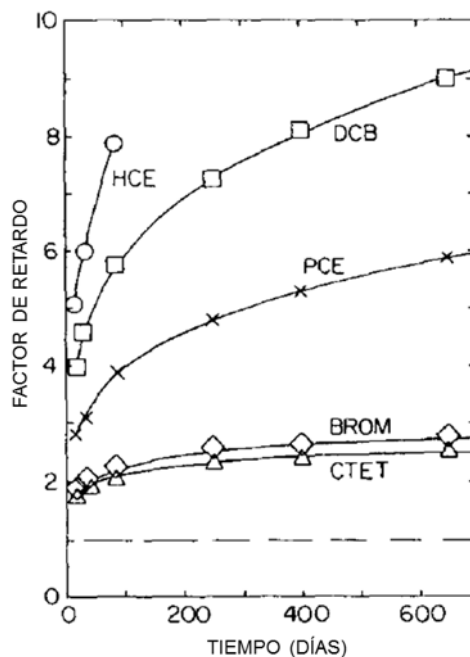


Figura 8.4 Factores de retardo del penacho a lo largo del tiempo estimados a partir de los resultados de la recolección sinóptica de muestras de campo en el experimento de inyección de Stanford-Waterloo. HCE = hexacloroetano; DCB = diclorobenceno; PCE = tetracloroetileno; BROM = bromoformo; TETC = tetracloruro de carbono (reproducido con permiso de Roberts *et al.*, 1986).

8.3 Mecanismos de Sorción: Efectos del Sorbato y del Sorbente en la Partición Suelo/Agua

8.3.1 Definiciones

Un gráfico de la concentración sorbida frente a la concentración de la solución a una temperatura determinada es una **isoterma de sorción**. Se han obtenido isotermas para varios compuestos orgánicos en varias muestras del subsuelo natural (por ejemplo, Weber *et al.*, 1992; Ball y Roberts, 1991a).

En el caso de las soluciones diluidas de solventes organoclorados que se sorben en los suelos, las isotermas de sorción suelen ser lineales con una

intersección cero (por ejemplo, en la Figura 8.5). En el caso de la **sorción lineal**, el coeficiente de partición, también conocido como coeficiente de distribución, K_d , expresa la relación entre las concentraciones en equilibrio de la fase sorbida y de la fase en solución, y es igual a la pendiente de la isoterma, es decir,

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (8.1)$$

donde C_s y C_w son las concentraciones del compuesto de interés en la fase sólida (masa de sorbato / masa de sólido) y en la fase acuosa (masa de soluto/volumen de agua), respectivamente. Para el caso lineal, las dimensiones de K_d son el volumen de agua por masa de sólido, normalmente mL/g.

Para una sorción lineal en un sistema saturado, y cuando el equilibrio entre las fases sólida y en solución se produce rápidamente (y de forma reversible) con respecto a la velocidad de flujo, el factor de retardo R viene dado por

$$R = \frac{v}{v_c} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta_w} K_d \quad (8.2)$$

(Freeze y Cherry, 1979) donde v y v_c son las velocidades lineales medias del agua y del contaminante respectivamente, ρ_b es la densidad aparente de los sólidos y θ_w es la porosidad llena de agua. R es independiente de C_w cuando la isoterma es lineal.

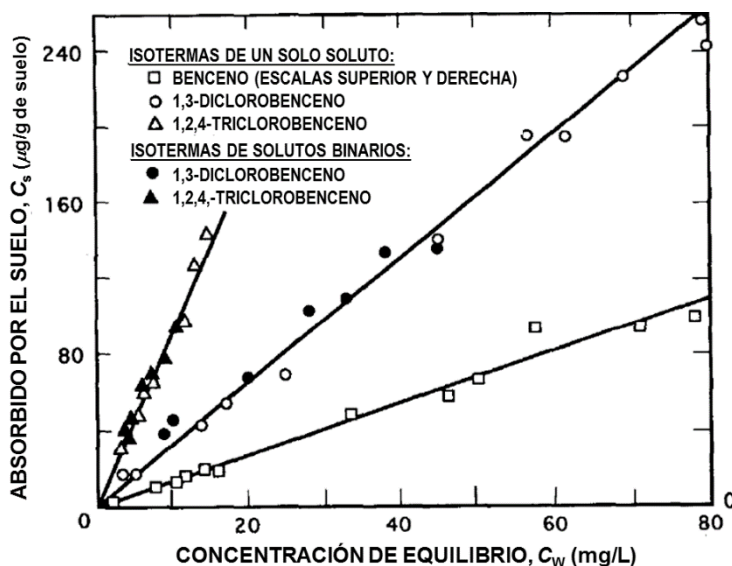


Figura 8.5 Ejemplos de isothermas de equilibrio lineal de tres compuestos hidrofóbicos y un suelo de moderada a alta f_{oc} (reproducido con permiso de Chiou *et al.*, 1983).

Una relación de **Freundlich**, de la forma

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \quad (8.3)$$

se utiliza a menudo para ajustar isothermas no lineales, como se muestra en la Figura 8.6 para una muestra de arena del acuífero de Borden. La cantidad $1/n$ describe el grado de desviación de la linealidad y K_f indica la magnitud de la sorción. Los valores de K_f y de $1/n$ suelen obtenerse ajustando los datos de sorción. Se considera que las isothermas no lineales son más importantes a altas concentraciones cuando se aproxima la capacidad de sorción de los sólidos (por ejemplo, Murphy *et al.*, 1990; Grathwol, 1990). Las isothermas no lineales a menudo pueden aproximarse como lineales a bajas concentraciones (Ball y Roberts, 1991a). Sin embargo, la extrapolación de concentraciones bajas a altas asumiendo un comportamiento lineal puede producir errores significativos (Figura 8.6).

El factor de retardo correspondiente a una isoterma de sorción de Freundlich viene dado por

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{1}{n} K_f C_w^{[1/n-1]} \quad (8.4)$$

y depende de la concentración de la solución. Como se ve en la Figura 8.7, este tipo de comportamiento se ha encontrado para la sorción de PCE en la arena de Borden. Las isothermas no lineales sugieren que la competencia entre los compuestos orgánicos debería afectar a la sorción. Cuando $1/n < 1$ para cada uno de los compuestos competidores, la sorción de un soluto particular generalmente disminuirá cuando otros estén presentes en concentraciones significativas (McGinley *et al.*, 1993). Aunque Brusseau y Rao (1989) sugieren que, en la mayoría de los casos, las concentraciones de contaminantes orgánicos en el agua subterránea son lo suficientemente bajas como para estar dentro del rango de la porción lineal de la isoterma, puede haber concentraciones lo suficientemente altas cerca de los focos de solventes organoclorados como para que la no linealidad de la isoterma sea importante.

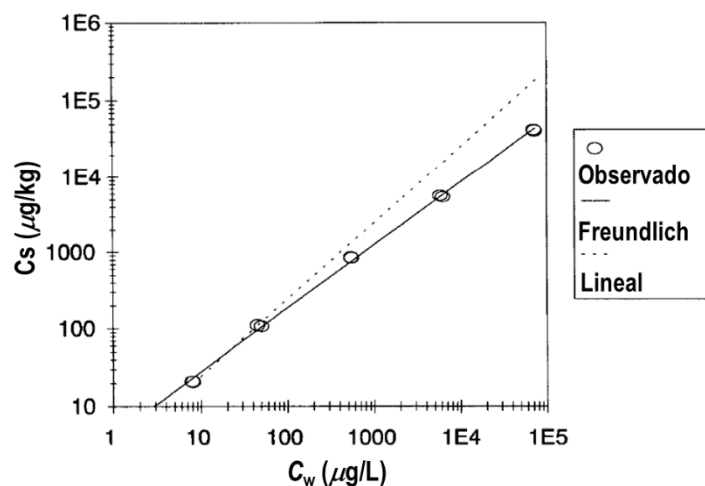


Figura 8.6 Ejemplo de isoterma de equilibrio no lineal del tetracloroetileno (PCE) en la arena de Borden con baja f_{oc} del emplazamiento experimental de inyección de Stanford-Waterloo. Se muestra la proyección de K_d para un rango de concentraciones aproximadamente lineal y bajo. La proyección enfatiza la importancia de la no linealidad a altas concentraciones.

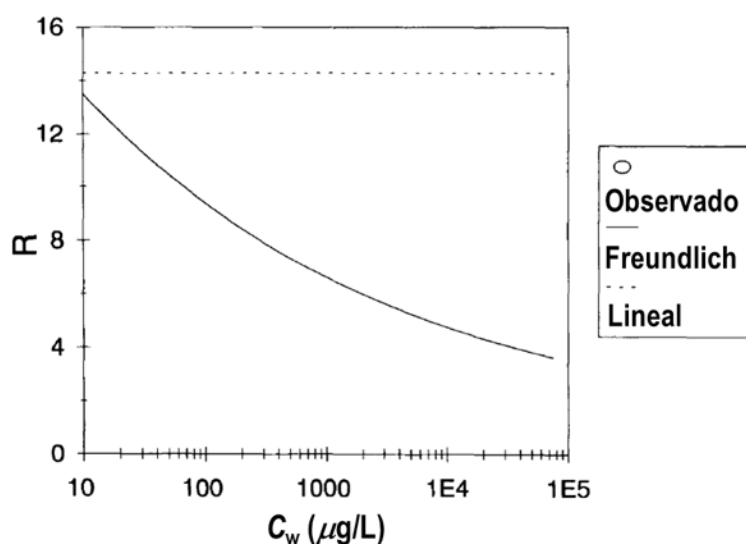


Figura 8.7 Factor de retardo (R) frente a la concentración de tetracloroetileno (PCE) en la arena Borden correspondiente a la isoterma mostrada en la Figura 8.6. El valor de R depende de la concentración de la isoterma no lineal. El factor de retardo lineal proyectado obtenido a partir de datos de baja concentración está dado por una línea segmentada.

Es necesario comprender los mecanismos que subyacen a la sorción de los solventes organoclorados en los materiales del acuífero para poder predecir de forma fiable la sorción en diversos entornos del subsuelo. Desgraciadamente, el mecanismo o los mecanismos de sorción de los compuestos orgánicos no iónicos no estaban aun completamente definidos ni consensuados en la literatura. En este capítulo, la "**adsorción**" se referirá a una interacción que ocurre en la *superficie* de un sólido; la "**absorción**" se referirá a la captación del sorbato *dentro* del volumen (o

de una fracción del volumen) de la fase sorbente. Basándose en diversas observaciones empíricas y argumentos teóricos, varios investigadores creen que la sorción de compuestos orgánicos no iónicos en los suelos está dominada por un mecanismo de absorción (Chiou *et al.*, 1983, 1988, 1990; Chiou y Shoup, 1985; Gschwend y Wu, 1985). Otros (por ejemplo, Murphy *et al.*, 1990; MacIntyre y Smith, 1984; Minglegrin y Gerstl, 1983) son partidarios de los mecanismos de adsorción. En realidad, parecen haber pruebas para concluir que existe un espectro de casos en los que contribuyen uno o ambos mecanismos (véase Karickhoff, 1984; Hassett y Banwart, 1989).

8.3.2 Sorción al Carbono Orgánico del Suelo

En el "**modelo de sorción hidrofóbica**", es la partición absorbente entre la fase disuelta y la fracción orgánica del suelo lo que se cree que es el mecanismo de sorción (Chiou *et al.*, 1983) (este modelo es análogo a la partición de "lo similar se disuelve" de un compuesto que puede ocurrir cuando un compuesto orgánico hidrofóbico se particiona en una fase no polar como el octanol o el petróleo). En este modelo, los compuestos orgánicos no iónicos son vistos como siendo "disueltos" en la porción orgánica de los sólidos del suelo. La Figura 8.8 muestra que para la sorción por suelos con $f_{oc} > 0,001$, el valor de K_d de un compuesto aromático organoclorado dado aumenta con el incremento de f_{oc} . También, a una f_{oc} constante, para un grupo de compuestos diferentes se demuestra una tendencia de aumento de K_d con la disminución de la solubilidad (aumento de la hidrofobicidad). Estas dos observaciones se han hecho comúnmente para la sorción de contaminantes orgánicos no iónicos de soluciones acuosas en bajas concentraciones, generalmente menos de la mitad de la solubilidad en agua (Karickhoff, 1981; Karickhoff *et al.*, 1979; Chiou *et al.*, 1979, 1983; Schwarzenbach y Westall, 1981).

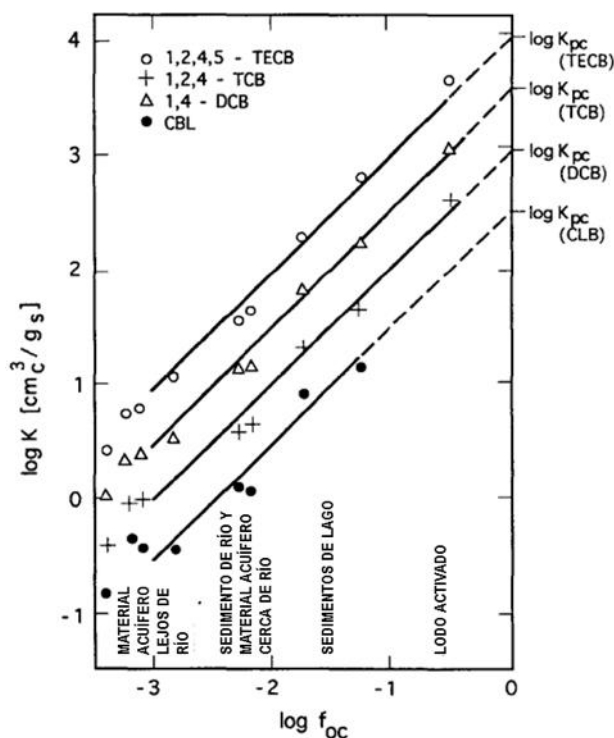


Figura 8.8 Valores de K_d para algunos compuestos orgánicos no iónicos en función de la f_{oc} de la fase sólida (reproducido con permiso de Schwarzenbach y Westall, 1981.)

Como se discutió anteriormente, cuando hay suficiente carbono orgánico sólido, K_d es generalmente proporcional a f_{oc} (Schwarzenbach y Westall, 1981). En tales casos, es común calcular el coeficiente de sorción normalizado al contenido de carbono orgánico como $K_{oc} = K_d/f_{oc}$. Para un compuesto dado, se ha encontrado que los valores de K_{oc} son aproximadamente constantes (dentro de un rango de un orden de magnitud) para la sorción en una amplia variedad de sedimentos y de suelos (Karickhoff, 1981; Schwarzenbach y Westall, 1981). Estos y otros estudios relacionados sugieren que la sorción desde soluciones diluidas es principalmente una función de la solubilidad o hidrofobicidad del soluto, siendo la naturaleza sorbente del carbono orgánico (gramo por gramo) en los materiales sólidos notablemente constante de un lugar a otro (Chiou *et al.*, 1983). En los estudios mencionados anteriormente y en otros (por ejemplo, Gerstl, 1990), los valores de K_{oc} se han correlacionado con propiedades específicas de los compuestos, como la **solubilidad** S (mg/L) y K_{ow} , que pueden encontrarse en la literatura (por ejemplo, véase Montgomery y Welkom, 1990; Hansch y Leo, 1979). Las ecuaciones de correlación resultantes pueden ser usadas para estimar K_{oc} de compuestos a partir de S o K_{ow} , siendo entonces posible la estimación de K_d dada la f_{oc} de los sólidos.

La forma de las ecuaciones de correlación disponibles para estimar K_{oc} a partir de K_{ow} es

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad ; \quad (8.5)$$

la ecuación de correlación a partir de la solubilidad es

$$\log K_{oc} = c \log S + d \quad , \quad (8.6)$$

donde a , y b , así como c y d son parámetros empíricos, dependientes de la clase de compuestos, que se derivan de la regresión de los datos disponibles. Algunos de los coeficientes de regresión más utilizados en la literatura fueron obtenidos por Karickhoff (1981, 1984), Schwarzenbach y Westall (1981), y Chiou *et al.* (1983). Los coeficientes discutidos en esos estudios se derivaron usando datos para una variedad de compuestos y muestras de sedimento/suelo.

Los valores de K_{ow} y S varían en varios órdenes de magnitud para los compuestos orgánicos de interés general. Esta variación produce un rango de variación similar en los correspondientes valores de K_d para un material de suelo de interés. Los valores de K_{ow} para productos químicos muy hidrofóbicos, como algunos PCB, suelen ser mayores de 10^4 . Los compuestos moderadamente hidrofóbicos, como los diclorobencenos y triclorobencenos, tienen valores de K_{ow} en el rango de 10^3 - 10^4 . Los valores de K_{ow} del TCE, el CTET (tetracloruro de carbono) y otros compuestos de solventes organoclorados están en el rango de 10 - 10^3 .

Las ecuaciones de correlación como las Ecuaciones (8.5) y (8.6) proporcionan un método rápido y económico para predecir cualitativamente la sorción. Sin embargo, hay que recordar que siempre existen limitaciones en el uso de ecuaciones empíricas para describir sistemas ambientales naturalmente variables, y que estas ecuaciones se aplican mejor para la sorción en suelos y sedimentos cuando f_{oc} es mayor que $\sim 0,001$ (Schwarzenbach y Westall, 1981). También notamos que cuando se usa la Ecuación (8.5) o la Ecuación (8.6), es mejor seleccionar una forma de la ecuación de regresión que esté basada en datos de compuestos tan similares como sea posible al o los compuestos de interés (por ejemplo, de la misma clase de compuesto); algunos investigadores han sugerido que, dentro de una serie homóloga de compuestos, una estimación de K_{oc} estará dentro de un factor de 2 del valor medido (Schwarzenbach y Westall, 1981; Karickhoff, 1981).

Los valores recomendados para a y b de la Ecuación (8.5) se dan en la Tabla 8.1 para los compuestos no aromáticos halogenados (que incluyen casi todos los solventes organoclorados) y también para los compuestos aromáticos halogenados (por ejemplo, p-diclorobenceno); los valores recomendados para c y d para la Ecuación (8.6) se dan en la Tabla 8.2. Como resultado de los numerosos estudios de sorción que se han llevado a cabo con contaminantes comunes del agua subterránea, los valores de K_{oc} deseados pueden encontrarse a menudo directamente en la literatura (Montgomery y Welkom, 1990), aunque observamos

de nuevo que los valores de K_{oc} medidos para un compuesto determinado en diferentes suelos pueden variar hasta en un orden de magnitud.

Además de utilizar las Ecuaciones (8.5) y (8.6), los valores de K_{oc} también pueden estimarse basándose en el valor del "índice de conectividad molecular", un parámetro que se calcula a partir de la estructura molecular de un compuesto. Se encontró que una ecuación que incorpora este índice predice adecuadamente los valores de K_{oc} para un grupo de prueba de diversos compuestos (Sabljić, 1987). Sin embargo, Sabljić (1987) había demostrado que este índice por sí solo no era mejor para predecir los valores de K_{oc} de un grupo mayor de compuestos de prueba que lo eran las Ecuaciones (8.5) o (8.6). Se habían desarrollado otras ecuaciones de correlación que incluían correcciones para la estructura molecular. Una vez más, sin embargo, éstas no eran necesariamente más precisas que las basadas en los valores medidos de K_{ow} o de S (Gerstl, 1990).

Tabla 8.1 Coeficientes de correlación Log K_{oc} - Log K_{ow} .

Clase de compuesto	a	b	r^2	Referencia
compuestos halogenados no aromáticos	0,827	-0,039	0,698	Gerstl (1990)
compuestos halogenados aromáticos	0,722	0,417	0,855	Gerstl (1990)
TCE, PCE, DCB, y benceno en sólidos de baja f_{oc}	0,69	0,22	0,99	Piwoni y Banerjee (1989)

Tabla 8.2 Coeficientes de correlación Log K_{oc} - Log S .

Clase de compuesto	c	d	r^2	Referencia
compuestos halogenados no aromáticos	-0,346	1,28	0,452	Gerstl (1990)
compuestos halogenados aromáticos	-0,475	1,318	0,839	Gerstl (1990)

El experimento de trazador de campo de gradiente natural de Stanford-Waterloo (Mackay *et al.*, 1986a) proporcionó mediciones de campo cuantitativas y de referencia de R para varios compuestos halogenados en un acuífero arenoso de bajo contenido en carbono. Estos valores pueden ser comparados con los valores predichos basados en f_{oc} como se midió para el acuífero de Borden, aunque el valor de f_{oc} del acuífero (0,0002) es mucho más bajo que el valor umbral generalmente aceptado para el dominio de sorción por el carbono orgánico. En la Tabla 8.3 se enumeran los valores de R medidos en campo junto con los valores predichos utilizando tres ecuaciones de regresión de la literatura. Los grados relativos de

retardo de los compuestos en el acuífero coinciden con la secuencia predicha. Sin embargo, los valores de R predichos suelen ser inferiores a los valores de campo (Ball y Roberts, 1991a; Ptacek y Gillham, 1992; Roberts *et al.*, 1986; Curtis *et al.*, 1986). Generalmente, los valores K_d predichos son un factor de dos a cinco veces inferior al que se necesitaría para obtener una concordancia entre los valores de R medidos y los predichos. Este ejemplo subraya la precisión del "orden de magnitud" de las estimaciones de K_d basadas en la correlación.

Ball y Roberts (1991b) descubrieron que el equilibrio total de sorción se alcanzaba sólo después de tiempos de contacto muy largos, mucho más largos que los tiempos de contacto utilizados para las mediciones estándares de K_d . Por lo tanto, existe la posibilidad de que algunos de los valores de K_d en la literatura no reflejen las condiciones de equilibrio (Ball y Roberts, 1991c). Como resultado, las ecuaciones de correlación existentes pueden tener un sesgo incorporado para **subestimar la sorción**. Otra limitación puede estar relacionada con el tipo y la cantidad de carbono orgánico en el suelo. Notamos que la mayoría de las ecuaciones de correlación disponibles fueron derivadas de observaciones de sorción en suelos, sedimentos y lodos superficiales, con valores de f_{oc} mayores a 0,001. Los acuíferos de arena y grava en general, como los ejemplos de la Tabla 8.4, tienen valores de f_{oc} muy bajos. Los valores bajos de f_{oc} plantean dos problemas para el uso de los métodos de estimación de la correlación. En primer lugar, los valores bajos de f_{oc} son difíciles de medir con precisión (Ball y Roberts, 1991c). En segundo lugar, la sorción puede no estar dominada por la materia orgánica en sistemas de muy baja f_{oc} . La literatura sobre sorción en materiales de baja f_{oc} no es tan completa como la de los suelos con alta f_{oc} . Murphy *et al.* (1990) encontraron que las ecuaciones de correlación típicas no predicen con precisión los valores de K_d cuando la f_{oc} es baja. Cuando K_{oc} se recalcula como K_d/f_{oc} , MacIntyre *et al.* (1991) y Mackay *et al.* (1986b) han encontrado una pobre correlación entre los valores de K_{oc} y de K_{ow} en materiales arenosos de baja f_{oc} , sugiriendo que la sorción puede no estar dominada por el carbono orgánico en estos medios. Por lo tanto, aunque se ha demostrado que las superficies minerales no son importantes en la sorción de compuestos orgánicos no iónicos en suelos de alta f_{oc} , se ha sugerido que la sorción en los minerales puede desempeñar un papel importante en los sistemas de baja f_{oc} .

Tabla 8.3 Coeficientes de retardo medidos (en campo) y calculados para tres hidrocarburos organoclorados en la arena de Borden.

Compuesto (a)	Log K_{ow}	R				
		Medido	Calculado (b)			
			(c)	(d)	(e)	(f)
CTET	2,73-2,83 (g)	1,8-2,5	1,31-1,37	1,01	1,18-1,22	1,24-1,48
PCE	2,53-3,78 (h)	2,7-5,9	1,22-2,79	1,01-1,02	1,12-2,34	1,23-1,40
DCB	3,38-3,55 (g)	3,9-9,0	1,92-2,21	1,02	1,12-1,15	1,20-2,86

CTET = tetracloruro de carbono, PCE = tetracloroetileno, DCB= 1,2-diclorobenceno;
Retardo lineal (Ecuación (8.2)) con $\rho_b = 1,81 \text{ g/cm}^3$, $\theta_w = 0,33$, $f_{oc} = 0,0002$, y K_{oc} es de las correlaciones o de las fuente citadas;
ecuación de Schwarzenbach y Westall (1981);
ecuación de Chiou *et al.* (1983) y asumiendo que $f_{oc} = 0,5 \times OM$ (OM = materia orgánica);
utilizando la ecuación de Gerstl (1990) para hidrocarburos halogenados;
calculado a partir de los valores de K_{oc} citados en Montgomery y Welkom (1990);
Montgomery y Welkom (1990); y
citado por Ball y Roberts (1992).

Tabla 8.4 Contenido de carbono orgánico (f_{oc}) de acuíferos arenosos característicos (según Mackay, 1990).

Ubicación del emplazamiento	Contenido de carbono orgánico	Material
Gloucester, Ontario	0,001-0,006	limos interestratificados, arenas, gravas
Borden, Ontario	0,0002	arena media a fina
Estación Aérea Naval de Moffett, California	0,0011	grava gruesa
Base de la Fuerza Aérea de Otis, Massachusetts	0,0001-0,0075	arena y grava

8.3.3 Sorción Directa a las Superficies de los Minerales

Se ha demostrado que los compuestos orgánicos pueden ser **sorbidos directamente a las superficies minerales** (Perlinger y Eisenreich, 1991; Perlinger *et al.*, 1993). En el caso de los compuestos no iónicos, dicha sorción es quizás más pronunciada en materiales con un importante **contenido de arcillas expandibles** y en materiales con **valor de f_{oc} bajo** (Karickhoff, 1984). La literatura sobre la sorción de compuestos solventes organoclorados en suelos y sedimentos naturales ricos en arcilla a mediados de la década de 1990 era aún limitada. En una revisión de la literatura relevante, Karickhoff (1984) sugirió que en las proporciones de fracción de arcilla expandible a la fracción de materia orgánica de más de aproximadamente 25 a 60, la adsorción a las superficies de los minerales dominaría la sorción. En varios estudios, se encontró que los valores de K_d medidos para hidrocarburos organoclorados en un material rico en arcilla con f_{oc} baja eran aproximadamente un orden de magnitud mayores de lo que se habría predicho basándose sólo en el valor

de f_{oc} (Barone *et al.*, 1992; Myrand *et al.*, 1992; Allen-King *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1989); la sorción a las superficies de los minerales de arcilla se identificó como una posible explicación para la mayor sorción. Cuando Allen-King *et al.* (1995) redujeron el valor de f_{oc} de su arcilla mediante la cocción, los valores de K_d medidos se redujeron de forma correspondiente. Investigaciones más recientes habían sugerido que, en algunos casos, los revestimientos orgánicos de la superficie de la arcilla (en lugar de la adsorción directa a la superficie del mineral) podrían ser responsables de aumentar la sorción más allá de lo que se esperaría basándose únicamente en el valor de f_{oc} (Murphy *et al.*, 1990; Smith *et al.*, 1990b).

En materiales de baja densidad, como los materiales de acuíferos enumerados en la Tabla 8.4, hay evidencia que sugiere que otros minerales, además de las arcillas, pueden afectar la sorción (Piwoni y Banerjee, 1989; Stauffer y MacIntyre, 1986). En la arena del acuífero de Borden (Ball y Roberts, 1991a; Mackay *et al.*, 1986b; Curtis *et al.*, 1986) y en la arena del acuífero de arena y grava de la Base de la Fuerza Aérea de Otis en Cape Cod en Massachusetts (Barber *et al.*, 1992), se había encontrado que la sorción medida era mayor que la esperada basándose sólo en el valor medido de f_{oc} . También notamos que Ball y Roberts (1991a) encontraron que, para tiempos de contacto muy largos, los coeficientes de sorción del PCE y del 1,2,4,5-tetraclorobenceno eran alrededor de un orden de magnitud mayores de lo que uno esperaría de los cálculos de $K_{oc} f_{oc}$, y que las isothermas de sorción eran no lineales sobre un amplio rango de concentraciones. La hipótesis que plantearon fue que la lenta difusión entre partículas era la responsable del largo periodo de equilibrio. Descubrieron que la presencia de superficies recién rotas en una muestra pulverizada no cambiaba significativamente los valores de K_d en equilibrio en comparación con una muestra natural, un resultado que interpretaron como que los revestimientos superficiales (no necesariamente orgánicos) eran probablemente importantes en este material de baja f_{oc} .

8.4 Métodos Para Medir la Sorción

8.4.1 Generalidades

La sorción de compuestos orgánicos a los materiales del subsuelo se ha medido con métodos a pequeña y gran escala. En el laboratorio, los métodos a pequeña escala más utilizados son los **experimentos por lotes** y los **experimentos en columnas**. También se había desarrollado a inicio de los 90 un **método de columna de campo** (Gillham *et al.*, 1990). Los métodos a gran escala incluyen pruebas de campo de **gradiente natural** y de **gradiente forzado**.

En los estudios en los que intervienen compuestos volátiles, como los solventes halogenados, hay que tener cuidado durante todos los pasos del proceso de medición para evitar pérdidas. Deben elegirse materiales como el vidrio y el

acero inoxidable para minimizar las pérdidas por sorción en el equipo de medición (Lion *et al.*, 1990). Deben realizarse experimentos de control para evaluar la importancia de las pérdidas por volatilización y sorción. Hay que tener en cuenta que el teflón puede sorber algunos compuestos lo suficiente como para afectar a los resultados (Ball, 1989).

8.4.2 Métodos a Pequeña Escala

Métodos por lotes

Los métodos por lotes pueden utilizarse para medir un valor de K_d para una muestra discreta en condiciones que maximicen el contacto entre los sólidos y la solución. Los métodos generales por lotes a corto plazo son descritos por Ptacek y Gillham (1992), Lion *et al.* (1990) y Curtis *et al.* (1986). En estos métodos, una submuestra de los sólidos se coloca en un vial, el vial se llena con una solución acuosa que contiene el o los compuestos de interés, y el vial se mezcla durante un período de tiempo determinado. El equilibrio debe tener lugar a una temperatura similar a la del subsuelo (los valores de K_d dependen de la temperatura). Después del equilibrio, se utiliza la centrifugación para separar las fases. La fase acuosa y/o la fase sólida se recolectan y se analizan. Para la recolección y análisis de la fase acuosa solamente, se utiliza el balance de masas para determinar la concentración en los sólidos. Los viales se suelen repetir y preparar en un rango de concentraciones iniciales para permitir la generación de una isoterma. Si la temperatura de equilibrio difiere de la temperatura del subsuelo de interés, se pueden hacer correcciones de temperatura sobre el coeficiente de partición medido (Curtis *et al.*, 1986).

Los métodos por lotes de corta duración suelen requerir un tiempo de contacto de 24 a 48 horas (por ejemplo, en Brusseau y Rao, 1989). Se ha observado que la tasa de absorción de la solución es muy rápida inicialmente, pero disminuye significativamente después de las primeras horas de contacto. Se supone que el equilibrio se produce tras el período de contacto. Sin embargo, como se ha señalado en el apartado anterior, los resultados recogidos con la arena Borden ponían en duda la suposición de que el equilibrio se alcanza siempre durante un tiempo de contacto de 24 a 48 horas. Por ejemplo, los valores de K_d en lotes de baja concentración encontrados por Ball y Roberts (1991a) para períodos de contacto muy largos (de varios meses) fueron más de medio orden de magnitud mayores que los valores de Ptacek y Gillham (1992) en lotes de 24 horas. Por otro lado, los estudios de sorción a largo plazo realizados con diferentes compuestos y arena de otro emplazamiento sugerían que el equilibrio se alcanzó en 24 horas (MacIntyre *et al.*, 1991). Parece que la suposición de equilibrio después de ~24 horas puede no ser

generalmente apropiada. Los métodos para realizar experimentos por lotes pueden mejorar para la medición de los coeficientes de sorción en equilibrio.

En los métodos por lotes, se había demostrado que la formación de micropartículas en suspensión afectaba la determinación del coeficiente de sorción. La interferencia de las micropartículas puede evitarse en el caso de los compuestos volátiles midiendo las concentraciones en el espacio de cabeza en lugar de en la fase acuosa (Garbarini y Lion, 1985), o variando la relación sólidos/agua cuando se sospeche de algún efecto significativo (Gschwend y Wu, 1985).

Métodos de columna

En los métodos de columna, el contacto entre las fases acuosa y sólida es más parecido a las condiciones naturales de campo que en los experimentos por lotes. Los métodos de columna de laboratorio han sido descritos por Ptacek y Gillham (1992), MacIntyre *et al.* (1991) y Brusseau *et al.* (1991a, 1991b), entre otros. Los métodos generalmente incluyen el empaquetamiento del material del acuífero en una columna, estableciendo un flujo constante de agua a través de la columna, inyectando un pequeño volumen de una solución acuosa que contiene los compuestos de interés, así como un trazador no reactivo, y luego recogiendo muestras de agua efluente a lo largo del tiempo.

Gillham *et al.* (1990) desarrollaron un método de columna de campo *in situ* y Ptacek y Gillham (1992) lo utilizaron para medir el retardo de los solventes organoclorados en el acuífero arenoso de Borden. En este método, una columna natural de material del acuífero fue aislada del material circundante mediante un muestreador de testigos de tubo partido, que luego sirve de contenedor para la columna. Antes de la instalación, el muestreador de testigos está provisto de dos zonas ranuradas para inyectar y retirar soluciones. Con este método se conservan la geoquímica y la estratigrafía naturales del sistema.

Para todos los métodos de columna, el análisis de los datos se realiza ajustando un modelo de transporte a las curvas de avance. El factor de retardo y el coeficiente de distribución se obtienen del ejercicio de ajuste de la curva. Sin embargo, estos valores pueden no ser tan precisos como los obtenidos por los métodos por lotes, ya que los efectos de desequilibrio (no equilibrio) y de transporte suelen complicar la interpretación de los resultados de las columnas.

8.4.3 Métodos a Gran Escala

Se han llevado a cabo pocas pruebas de gradiente natural a gran escala, como el experimento de inyección de Stanford-Waterloo, debido al esfuerzo y costos asociados a dichas tareas. No obstante, estas pruebas son los casos mejor documentados de cómo el transporte en un sistema natural se ve afectado por la sorción. Como tal, este tipo de experimento de campo proporciona un punto de

referencia con el que se pueden comparar otros métodos para medir la partición. Las pruebas de gradiente forzado pueden llevarse a cabo durante periodos de tiempo más cortos que las pruebas de gradiente natural y, por lo tanto, pueden resultar muy útiles para medir los efectos a gran escala de la sorción en el transporte en situaciones en las que es esencial disponer de información precisa de campo.

En una prueba de gradiente forzado, se inyecta una solución que contiene un trazador en un pozo mientras se bombea en otro. Debido al gradiente inducido por el bombeo, el tiempo de viaje entre los dos pozos es menor de lo que sería en condiciones naturales. Se recogen muestras del agua efluente del pozo de bombeo y de los piezómetros situados a lo largo del recorrido del flujo. La prueba de gradiente forzado realizada por Mackay *et al.* (1994) consistió en inyectar solventes organoclorados disueltos junto con trazadores conservadores en un emplazamiento directamente adyacente al del experimento de campo de Stanford-Waterloo. Alternativamente, en un emplazamiento contaminado, se puede inyectar agua limpia, desorbiendo así los contaminantes del sistema (Whiffin y Bahr, 1985; Bahr, 1989; Mackay y Thorbjarnson, 1990; Mackay *et al.*, 1994). Para cualquiera de los dos métodos, los resultados se analizan ajustando las curvas de avance con un modelo de transporte numérico. Si los datos son lo suficientemente detallados, se puede obtener información sobre la variabilidad espacial de la conductividad hidráulica, así como sobre la capacidad de sorción y la cinética de los contaminantes.

8.5 Comportamiento de Sorción no Ideal en un Sistema Saturado

8.5.1 Curvas de Avance no Ideales

Las curvas de avance generadas a partir de los experimentos de columna y de campo se definen como ideales si se ajustan a la ecuación de advección-dispersión con un término de retardo que asume una sorción lineal, reversible e instantánea (es decir, en equilibrio). Se encontró que un trazador no sorbente y uno sorbente (tritio y calcio, respectivamente) demostraron un comportamiento ideal en el experimento de columna de laboratorio representado en la Figura 8.9.a. Cuando se normaliza por el factor de retardo, las curvas de avance para los dos trazadores son coincidentes (Figura 8.9.b). En el mismo experimento, se descubrió que el diurón, un compuesto pesticida orgánico no iónico, mostraba un comportamiento no ideal. La curva de avance del diurón muestra tanto un avance temprano como una cola en comparación con los trazadores ideales de la Figura 8.9.b. Bahr (1989) observó curvas de avance no ideales similares a escala de campo con el compuesto tetrahidrofurano para muestras tomadas en un piezómetro a lo largo del recorrido del flujo entre los pozos de inyección y de purga de una prueba de campo de gradiente forzado. También observamos que se produjo una asimetría

y una cola en las curvas de avance del PCE y del CTET en el experimento de Stanford-Waterloo (véase también el Apartado 8.2 y la Figura 8.3). Se han observado con frecuencia curvas de avance no ideales, como las mostradas en las Figuras 8.3 y 8.9, para compuestos orgánicos no iónicos en experimentos de columna (Ptacek y Gillham, 1992; Lee *et al.*, 1988, 1991; Brusseau *et al.*, 1989b, 1991a; Nkedi-Kizza *et al.*, 1989; Bouchard *et al.*, 1988) y en campo (Mackay *et al.*, 1994; Mackay y Thorbjarnson, 1990; Bahr, 1989; Roberts *et al.*, 1986).

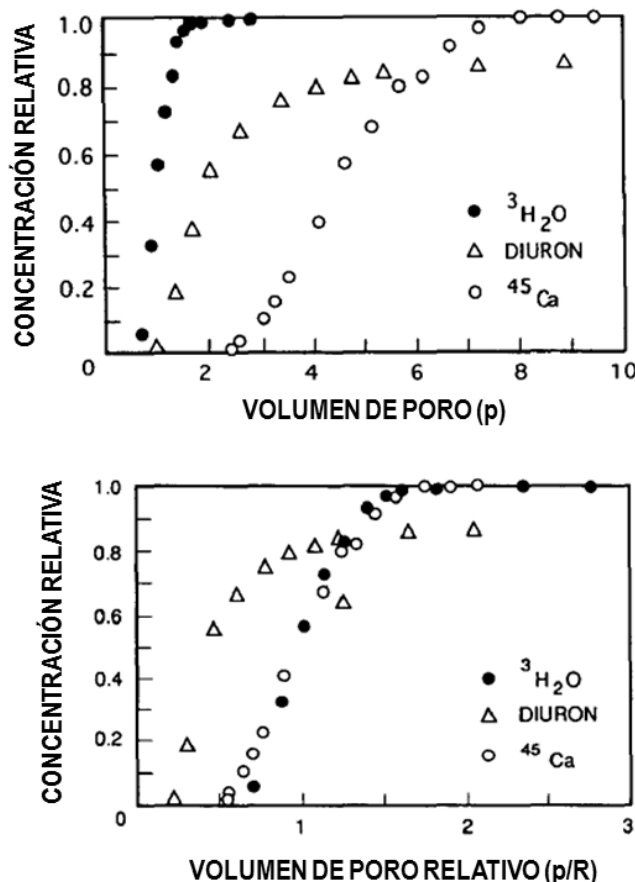


Figura 8.9.a Curvas de avance de un experimento de columna saturada. El ^{45}Ca y el $^3\text{H}_2\text{O}$ muestran comportamientos ideales de trazadores retardados y conservadores, respectivamente.

Figura 8.9.b El diurón no se comporta de manera "ideal" (reproducido con permiso de Nkedi-Kizza *et al.*, 1989).

Como se ha señalado anteriormente, el comportamiento no ideal produce un **avance temprano** y una **cola** en relación con el comportamiento ideal. El tiempo de desplazamiento de los contaminantes desde un foco hasta un lugar designado, como un pozo de agua potable, sería sobreestimado por los modelos que asumen un comportamiento ideal. Así, el pozo se contaminaría más rápidamente de lo esperado. En las aplicaciones de recuperación, las largas colas (sección extendida

de baja concentración en tiempos largos) de las curvas de avance en relación con el caso ideal significan que la cantidad de bombeo requerida para descontaminar un emplazamiento usando el método de bombeo y tratamiento será significativamente mayor que la predicha basada en el comportamiento ideal (Mackay y Cherry, 1989).

El comportamiento no ideal se ha atribuido tanto a los **efectos a escala de poro** como a los **efectos a escala de campo**. Se remite al lector a Brusseau y Rao (1989) para una discusión en profundidad de las contribuciones a escala de poro a la sorción no ideal. Las referencias que se citan a continuación son principalmente las que han aparecido con posterioridad a la revisión de Brusseau y Rao (1989), o que son de especial relevancia. Investigaciones posteriores han sugerido que la **heterogeneidad a escala de campo** puede ser más importante que los efectos a escala de poro para producir un comportamiento no ideal en campo.

8.5.2 Mecanismos a Escala de Poro que Causan un Comportamiento No Ideal

El comportamiento no ideal debido a los efectos de escala de poro puede deberse a la **no linealidad de la isoterma**, a la **no singularidad** (es decir, a la histéresis), y/o a la **sorción en desequilibrio**. En general, se considera que este último es el más importante. La no linealidad de la isoterma resultará en un avance temprano o en una cola, dependiendo del valor de n en la isoterma de Freundlich (Ecuación (8.3)). Sin embargo, la ocurrencia simultánea del avance temprano y de la cola, como se observa comúnmente, no puede ser explicada por la no linealidad de la isoterma. Del mismo modo, la histéresis en una isoterma de adsorción/desorción puede causar colas, pero no el avance temprano. Por lo tanto, el comportamiento no ideal comúnmente observado no se atribuye generalmente ni a la no linealidad de la isoterma ni a la histéresis.

En estudios de campo posteriores, la persistencia a largo plazo, aparentemente anómala, de los hidrocarburos organoclorados volátiles se ha atribuido a la desorción cinéticamente lenta (Pignatello *et al.*, 1990, 1993; Pavlostathis y Jaglal, 1991). La sorción sin equilibrio es causada por los efectos combinados de las características del flujo, la naturaleza del sorbato y la naturaleza del sorbente (Valocchi, 1985). Se ha observado que la naturaleza del sorbente tiene un efecto dominante en el grado de desequilibrio observado. Para las pequeñas moléculas cloradas del solvente, las propiedades del sorbato ejercerán sólo un efecto secundario (Brusseau y Rao, 1991).

La sorción sin equilibrio se ha atribuido a mecanismos físicos y/o químicos. El desequilibrio físico se conceptualiza como una **sorción a tasa moderada** debido a una resistencia a la transferencia de masa entre dos regiones en el medio poroso. Por ejemplo, la resistencia a la transferencia de masa puede conceptualizarse como

una transferencia de masa por difusión desde el "**agua móvil**" en los poros interconectados hacia regiones de "**agua inmóvil**", como los poros sin salida. El desequilibrio químico se ha caracterizado por dos tipos de sitios en donde ocurre la reacción, "**sitios rápidos**" y "**sitios lentos**". Normalmente, se considera que los sitios rápidos se equilibran de forma instantánea; se supone que los sitios lentos lo hacen a ritmo moderado, y a menudo se caracterizan utilizando una tasa de transferencia de masa de primer orden. Nkedi-Kizza *et al.* (1984) han demostrado que, en determinadas condiciones, los modelos conceptuales de desequilibrio físico y químico son matemáticamente equivalentes.

Los modelos de transporte que incorporan efectos de desequilibrio requieren más parámetros que los modelos que suponen una sorción ideal. Los parámetros adicionales tienen en cuenta: 1) la velocidad de la etapa a ritmo moderado; 2) la ratio entre los volúmenes entre las zonas inmóvil y móvil; y/o 3) la distribución de la capacidad de sorción entre los diferentes tipos de sitios de sorción. La determinación de los parámetros de desequilibrio se consigue generalmente ajustando los modelos a las curvas de avance determinadas experimentalmente (Brusseu *et al.*, 1989b). Sin embargo, debido al número de parámetros de ajuste, existe el peligro de que se obtengan soluciones no únicas con este método. Los parámetros no son fáciles de medir de forma independiente, aunque se han desarrollado métodos para acercarse a este objetivo (Karickhoff, 1980; Brusseau *et al.*, 1990; Ball y Roberts, 1991a,b). Debido a la similitud matemática entre los modelos en desequilibrio físico y químico, un buen ajuste con uno de los modelos no suele confirmar la validez del mecanismo supuesto.

Se ha argumentado que resultados como los presentados en la Figura 8.9 no apoyan el concepto del agua móvil/inmóvil como origen de los efectos de desequilibrio (Nkedi-Kizza *et al.*, 1989; Brusseau y Rao, 1989). Simplemente, aunque los dominios inmóviles del agua (por ejemplo, los poros sin salida) deberían afectar a los trazadores no sorbentes, así como a los trazadores sorbentes, los efectos sobre los trazadores no sorbentes no se observan normalmente. En tales casos, el concepto del agua móvil/inmóvil puede aún ajustarse a las observaciones si el agua inmóvil es un pequeño porcentaje del total, y la zona inmóvil contiene un gran porcentaje de los sitios de sorción. La prueba de tal mecanismo sería difícil de obtener.

Dos casos similares de una causa física del desequilibrio apelan a sitios lentos a los que se accede ya sea por difusión lenta en la materia orgánica, o por difusión entre partículas de los granos minerales o del suelo. La difusión dentro de la materia orgánica ha demostrado ser consistente con los resultados experimentales en varios estudios (Ptacek y Gillham, 1992; Brusseau *et al.*, 1991a, 1990, 1989a, 1989b; Lee *et al.*, 1988, 1991; Nkedi-Kizza *et al.* 1989; Bouchard *et al.*,

1988). Los principales argumentos que apoyan este mecanismo como paso moderador de la velocidad en la sorción en desequilibrio son 1) las curvas de avance asimétricas para los compuestos orgánicos sorbentes en presencia de curvas simétricas para los trazadores ideales; y 2) las curvas de avance simétricas para los compuestos orgánicos sorbentes y la disminución del retardo tras el tratamiento del suelo para reducir el contenido de materia orgánica. Algunos investigadores creen que la difusión entre partículas de los granos minerales controla la tasa de sorción en la arena Borden (Ball y Roberts, 1991a, 1991b; Curtis y Roberts, 1986). Cuando la materia orgánica se distribuye a través de una partícula de suelo, la difusión de la materia intraorgánica se convierte en difusión intrapartícula (Wu y Gschwend, 1986). Para tal sorción moderada por la difusión, la constante de la tasa de sorción será inversamente proporcional a K_d . Tanto la materia intraorgánica como la difusión intrapartícula son consistentes con el comportamiento de sorción en dos etapas que se observa en las mediciones por lotes. Finalmente, notamos que, aunque el comportamiento no ideal ha sido observado frecuentemente con compuestos orgánicos sorbentes, hay algunos casos, generalmente con materiales de muy bajo carbono orgánico, en los que los efectos de desequilibrio fueron insignificantes (MacIntyre *et al.*, 1991).

8.5.3 Contribución de la Variabilidad Espacial en Campo al Comportamiento de Sorción No Ideal

La Figura 8.3 muestra una típica curva de avance asimétrica en campo del PCE con una cola de concentración que disminuye lentamente. En una aplicación de recuperación, la concentración a la que se puede interrumpir el bombeo de forma segura (suponiendo que no queda un área foco que contenga solvente líquido) suele estar muy abajo en la cola porque las normas de agua potable suelen ser mucho más bajas que los niveles de contaminación del agua subterránea. La cantidad de bombeo necesario será mucho mayor de lo que se preveía basándose en el transporte ideal.

En el apartado anterior, hemos considerado cómo la sorción no ideal a escala de poro afecta los resultados de las pruebas a escala de laboratorio. En algunos casos, el comportamiento no ideal a escala de campo se ha atribuido a procesos a escala de poro (Bahr, 1989; Goltz y Roberts, 1988). Alternativamente, la **variabilidad espacial** en la conductividad hidráulica K y en K_d puede dar lugar a una asimetría aparentemente no ideal, a escala de campo, en las curvas de avance. La heterogeneidad en un sistema de capas puede considerarse un caso especial de desequilibrio físico. En este escenario, las capas de baja conductividad hidráulica proporcionan zonas de lenta absorción y liberación del soluto debido a la resistencia a la transferencia de masa entre capas. La sorción y los efectos de desequilibrio dentro de las capas también pueden contribuir a un comportamiento

aparentemente no ideal en campo. Se ha observado que K_d varía significativamente en el espacio, incluso en lo que la mayoría consideraría un acuífero arenoso relativamente homogéneo (Mackay *et al.*, 1986b y 1994).

Investigaciones teóricas posteriores (Burr, 1992) sugieren que la heterogeneidad moderada, como la presente en la arena relativamente uniforme del emplazamiento de Borden, puede ser un factor dominante en la creación de un transporte a escala de campo aparentemente no ideal de un soluto sorbente, y que los efectos a escala de poro pueden ser secundarios. En esta investigación, la tendencia creciente de R con el tiempo en la prueba de campo de gradiente natural (Figura 8.4) puede obtenerse asumiendo valores de K y K_d espacialmente variables y negativamente correlacionados.

8.6 Efectos en la Sorción Causados por las Propiedades de la Fase Acuosa

8.6.1 Generalidades

Los efectos de la solución sobre la sorción actúan principalmente a través de los efectos sobre la solubilidad. En general, los mecanismos que aumentan la solubilidad también disminuyen la sorción de los compuestos orgánicos, y *viceversa*. Los efectos son generalmente más significativos para los compuestos muy hidrofóbicos, ya que el efecto sobre la solubilidad de tales compuestos puede ser grande. Por lo general, la variabilidad geoquímica natural no tiene un efecto significativo en la sorción de los compuestos orgánicos. Pueden observarse efectos cuando las concentraciones de los compuestos orgánicos disueltos son grandes, o en presencia de surfactantes o cosolventes.

Los parámetros del sistema que pueden afectar la sorción pueden clasificarse en dos grupos: 1) **parámetros geoquímicos** (temperatura, pH y fuerza iónica); y 2) **parámetros del material disuelto o suspendido/coloidal** (por ejemplo, compuestos orgánicos antropogénicos como los que ya se transportan en el emplazamiento, cosolventes, surfactantes, materia orgánica húmica natural y partículas coloidales).

8.6.2 Efectos de la Geoquímica Acuosa Natural

La variabilidad en la geoquímica inorgánica de las aguas subterráneas no suele tener mucho efecto en la sorción de los compuestos orgánicos no iónicos. La solubilidad de un determinado compuesto puede aumentar o disminuir con el aumento de la temperatura dentro de un estrecho rango relevante para el medio ambiente; el comportamiento es específico del compuesto. Como resultado, dependiendo del compuesto, la sorción disminuirá o aumentará con la temperatura, respectivamente. En el caso de algunos compuestos organoclorados

(CTET, BROM, PCE y DCB) se ha descubierto que K_d varía a menudo menos del 10% en el intervalo de 9 °C a 23 °C (Curtis *et al.*, 1986; Ptacek y Gillham, 1992). En uno de esos estudios, la mayor variación observada fue del 33% para el DCB. Por tanto, la variación de K_d debida a la temperatura es probablemente pequeña en comparación con otras incertidumbres.

En el caso de los compuestos solventes halogenados, el pH no tiene mucho efecto en la sorción. Por ejemplo, no se observó ningún efecto significativo sobre la sorción de TCE en un material arcilloso limoso entre pH 3 y 13 (Pavlostathis y Jaglal, 1991). Sin embargo, en el caso de compuestos ionizables como el pentaclorofenol (PCP) y otros ácidos y bases orgánicas, la sorción puede verse fuertemente influenciada por el pH (Lee *et al.*, 1990, 1991; Jafvert *et al.*, 1990). El grado en que el pH influye en la sorción depende de la magnitud de las diferencias de afinidad de las especies ionizadas y neutras de la fase sólida, así como de la capacidad de entrar en interacciones iónicas tales como la formación de pares de iones y el intercambio iónico (Johnson y Westall, 1990).

El aumento de la fuerza iónica disminuye la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrofóbicos y aumenta la sorción, debido a un efecto de "salado". El efecto no es grande (Karickhoff *et al.*, 1979). Pavlostathis y Jaglal (1991) observaron poco efecto en la sorción de TCE en un rango de fuerzas iónicas por debajo de 0,1 M (por ejemplo, hasta 5,9 g/L de NaCl). Cuando la fuerza iónica superaba los 0,1 M, el grado de sorción aumentaba. La sorción de compuestos orgánicos no iónicos a partir de una solución de alta fuerza iónica aproximadamente equivalente al agua de mar (NaCl $\approx$ 0,5 M) se prevé que sea sólo un ~20% mayor que la del agua destilada (Karickhoff, 1984).

En resumen, la variabilidad de los parámetros geoquímicos característicos en rangos normales tiene poco o ningún efecto en la sorción de compuestos orgánicos no iónicos. Sin embargo, en el caso de los compuestos ionizables, pueden producirse efectos significativos asociados al pH.

8.6.3 Efectos de Cosolventes, Materia Orgánica Disuelta, Coloides en Suspensión y de Surfactantes

Cosolventes

Cuando un solvente orgánico que es al menos algo miscible en agua se mezcla con ésta, las propiedades del agua cambian. El metanol y la acetona son disolventes que son "completamente miscibles" con el agua, es decir, miscibles con el agua en todas las proporciones. A medida que aumenta la fracción de **cosolvente** orgánico, la solubilidad de un tercer compuesto orgánico aumentará y la sorción de ese compuesto en los suelos disminuirá. Se ha observado una suave relación log-lineal y con pendiente negativa entre el coeficiente de sorción y la fracción del

cosolvente orgánico en solución (Nkedi-Kizza *et al.*, 1985; Woodburn *et al.*, 1986). El grado de reducción de la sorción depende de la identidad del cosolvente, y es, por lo visto, relativamente independiente de las propiedades específicas de los sólidos sorbentes. Se ha demostrado que los cosolventes aumentan significativamente la movilidad sólo a concentraciones de cosolventes relativamente altas, superiores a aproximadamente el 5% de la solución (Nkedi-Kizza *et al.*, 1987). Este resultado sugiere que, excepto en las cercanías de zonas focos contaminadas con residuos mixtos que incluyen grandes cantidades de cosolventes, los efectos de los cosolventes en la movilidad del penacho no suelen ser significativos. Además de los cosolventes completamente miscibles, hay ejemplos de cosolventes que no son completamente miscibles en el agua. Los efectos de estos cosolventes parcialmente miscibles en la movilidad de los contaminantes orgánicos son similares, en términos de fracción de masa, a los de los solventes completamente miscibles (Rao *et al.*, 1990).

Materia orgánica disuelta (MOD) y material coloidal en suspensión

La sorción en la **materia orgánica macromolecular disuelta**, así como en la **materia coloidal en suspensión**, aumentará la movilidad de un compuesto orgánico en el subsuelo. Este efecto se denomina **transporte facilitado**. Los estudios de laboratorio han demostrado que la partición de compuestos orgánicos desde el agua a la materia orgánica disuelta natural ("MOD", por ejemplo, el "ácido húmico" y el "ácido fúlvico") es generalmente rápida, lineal, reversible y no competitiva (Chiou *et al.*, 1986). La magnitud del efecto de la MOD en el transporte de un compuesto de interés depende de: 1) el coeficiente de distribución del compuesto de interés con respecto a la MOD; y 2) la concentración de la MOD (Magee *et al.*, 1991).

Estudios de laboratorio como los de Chin *et al.* (1990), Spurlock y Biggar (1990), y Abdul *et al.* (1990) sugieren que la movilidad de los compuestos orgánicos puede incrementarse significativamente por el transporte facilitado por la MOD, pero sólo para compuestos muy hidrofóbicos con valores de $\log K_{aw}$ superiores a 4 o 5 (Chin *et al.*, 1990) y sólo cuando las concentraciones de la MOD son muy altas (por ejemplo, de 100 mg/L). Dado que los solventes organoclorados poseen valores de K_{aw} relativamente bajos, el efecto de la MOD en el transporte de los solventes organoclorados será insignificante.

Hay algunas pruebas que demuestran que la MOD natural viaja a mayor velocidad que el agua en su totalidad, probablemente debido a la exclusión de los poros pequeños (Enfield *et al.*, 1989). La mayor movilidad debida a la MOD puede ser más significativa en esta circunstancia especial, pero los solventes organoclorados no se verán afectados en gran medida.

Posteriormente, se han realizado algunas investigaciones sobre los efectos en la movilidad de los contaminantes que pueden causar las micropartículas inorgánicas coloidales no filtrables (por ejemplo, arcillas y óxidos hidratados de hierro y de manganeso) (Ryan y Gschwend, 1990). Las conclusiones de ese trabajo son similares a los hallazgos de la MOD, es decir, la movilidad de algunos compuestos puede aumentar debido a la sorción en partículas coloidales móviles (Ryan y Gschwend, 1990). Sin embargo, al igual que con los efectos de la MOD, los efectos de las partículas coloidales en el transporte de los solventes organoclorados serán insignificantes.

Surfactantes

Los **surfactantes** son una amplia clase de compuestos que representan una gran variedad de propiedades y usos, por ejemplo, como detergentes y emulsionantes. Los efectos de los surfactantes en la solubilidad y la sorción hacen que este grupo de compuestos sea de interés en investigaciones para la remediación de las aguas subterráneas. En particular, a concentraciones de surfactantes superiores a la "**concentración de micelización crítica**" (CMC) para el surfactante de interés, se forman agregados (es decir, **micelas**) de las moléculas de surfactante. Los compuestos orgánicos hidrofóbicos **se distribuyen** fácilmente en las micelas. Así, por encima de la CMC, la solubilidad aparente de un compuesto orgánico hidrofóbico puede aumentar considerablemente (Kile y Chiou, 1989). Las investigaciones de laboratorio han demostrado que la inyección de los medios porosos contaminados con soluciones de surfactantes puede facilitar la eliminación de los compuestos orgánicos, especialmente en el caso de los contaminantes muy hidrofóbicos (Abdul y Gibson, 1991). La mejora de la movilidad mediante la adición de surfactantes ha sido un área de investigación muy activa desde inicio de la década de 1990 (por ejemplo, Abdul *et al.*, 1992).

A bajas concentraciones, por debajo de la CMC, los surfactantes se dispersan en una solución acuosa y también se concentran en las interfaces aire/agua y agua/sólido. El efecto del surfactante en el comportamiento de los compuestos orgánicos no sólo depende de la concentración, sino también del tipo de surfactante: aniónico, no iónico o catiónico. Se ha demostrado que la solubilidad de los compuestos orgánicos aumenta con la presencia de bajas concentraciones de surfactantes no iónicos (Kile y Chiou, 1989) (el aumento de la solubilidad es pequeño en comparación con el efecto observado por encima de la CMC). Se cree que el efecto se debe a la asociación del compuesto orgánico con los monómeros del surfactante. Aronstein *et al.* (1991) demostraron en estudios de laboratorio que el aumento en la desorción de un compuesto orgánico hidrofóbico causado por la adición de un surfactante no iónico también aumentaba la biodegradabilidad del

compuesto. No se observó una mayor desorción con bajas concentraciones de surfactantes aniónicos.

A diferencia de los surfactantes aniónicos y no iónicos, los surfactantes catiónicos pueden sorberse fuertemente en los sólidos naturales con carga negativa (por ejemplo, en las arcillas), por lo que pueden **incrementar la sorción del contaminante** creando una capa orgánica en la fase sólida (Boyd *et al.*, 1988). De hecho, la arcilla recubierta de surfactantes catiónicos probada en estudios de laboratorio resultó ser más sorbente de compuestos orgánicos que la arcilla sin recubrimiento (Boyd *et al.*, 1988). Las investigaciones de laboratorio indican que la movilidad de los compuestos orgánicos disueltos en un acuífero puede disminuir significativamente cuando el subsuelo se trata con un surfactante catiónico (Burris y Antworth, 1992). Holsen *et al.* (1991) obtuvieron un resultado similar con arcillas recubiertas de surfactantes aniónicos a bajo pH. Posteriormente se iniciaron investigaciones en la aplicación de surfactantes para *limitar* la movilidad de los penachos.

8.7 Sorción al Suelo no Saturado

La sorción en medios porosos no saturados depende del grado de insaturación del material. A capacidad de campo y más húmeda, la sorción será esencialmente la misma que si el medio estuviera saturado. Sin embargo, en suelos relativamente secos, aparentemente existen mecanismos que pueden aumentar el coeficiente de sorción por encima del de los suelos húmedos. Se pueden diferenciar los suelos según tres regímenes de contenido de agua (Ong y Lion, 1991a): extremadamente seco (es decir, seco como un horno), un rango seco intermedio, y moderadamente seco a húmedo (aproximadamente a capacidad de campo y mayor). Los contenidos específicos de agua para estos regímenes dependen de las propiedades del medio poroso, especialmente de la superficie específica.

En el rango moderadamente seco a húmedo, los mecanismos de sorción de los compuestos orgánicos hidrofóbicos en la fase sólida son los mismos que los discutidos para los materiales saturados: todos los granos sólidos están cubiertos de agua. La partición entre las fases acuosa y gaseosa se rige por la Ley de Henry (Ong y Lion, 1991a; Call, 1957 citado en Ong y Lion, 1991b; Spencer y Cliath, 1970), y el valor K_d para la partición agua/sólido es el mismo que cuando ningún espacio vacío está lleno de aire. Suponiendo una partición lineal e instantánea, el retardo puede describirse según las relaciones presentadas en el Capítulo 6.

En el laboratorio, se ha demostrado que la sorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos en fase gaseosa en materiales secos en el horno se produce **directamente a superficies minerales no hidratadas** (Chiou y Shoup, 1985). La sorción del TCE en los sólidos en estas circunstancias puede ser cuatro órdenes de

magnitud más fuerte que en el sistema saturado correspondiente (Peterson *et al.*, 1988). Esta mayor sorción sólo tiene importancia cuando hay menos de una capa molecular de agua en las superficies minerales (Spencer y Cliath, 1970; Ong y Lion, 1991a, 1991b), una condición que sólo existe en condiciones extraordinariamente secas (Chiou y Shoup, 1985; Rhue *et al.*, 1989).

Ong y Lion (1991b) encontraron que los valores de K_d aparentes del TCE para suelos secado al aire con una humedad relativa del 68% fueron aproximadamente tres veces mayores que los valores de K_d en el campo para cinco sólidos minerales diferentes. En este rango de contenido de agua intermedio, aunque hay de una a cinco monocapas de agua en las superficies minerales, no hay suficiente agua para que se produzca una disolución significativa en la capa de agua. La sorción en este rango de contenido de agua puede atribuirse a dos posibles mecanismos: 1) la adsorción directa en superficies no hidratadas, que puede estar presente debido a la cobertura desigual de las superficies por el agua; y/o 2) la acumulación del compuesto en la interfaz aire/agua. El segundo fenómeno es bien conocido en la literatura sobre química de superficies. En este rango de bajo contenido de agua, la interfaz aire-agua es muy grande en relación con el volumen de agua. Por lo tanto, la acumulación en la interfaz puede contribuir significativamente a la sorción en estas condiciones.

A partir de la capacidad de campo, se ha demostrado que la Ley de Henry describe con precisión la división entre las fases de gas y agua del suelo (Ong y Lion, 1991a; y Call, 1957, citado por Ong y Lion 1991b). El contenido crítico de agua para la adhesión a la Ley de Henry es equivalente a cinco capas moleculares, pero el porcentaje de peso varía dependiendo de la superficie del medio de interés. Ong y Lion (1991a) descubrieron que el contenido crítico de agua variaba para cinco materiales probados desde menos del 5% para la caolinita y el óxido de hierro, hasta el 15-25% para la alúmina, la alúmina recubierta de húmicos y la montmorillonita. Shearer *et al.* (1973) no observaron cambios en el proceso de partición por encima de un contenido de agua del 4% en margas limosas de Gila (suelos desérticos, ~18% de arcilla, 0,6% de materia orgánica).

Aunque se necesitaba investigación adicional para determinar la importancia de la mayor sorción en los suelos secos, los resultados de laboratorio discutidos anteriormente sugieren que dicho aumento sólo será importante en condiciones muy secas. Ong y Lion (1991a) y Smith *et al.* (1990a) especulaban que los suelos de las regiones áridas y semiáridas, y los suelos superficiales de las regiones templadas durante la temporada de verano podrían estar lo suficientemente secos como para justificar la consideración de los efectos de esta mayor sorción de los compuestos orgánicos hidrofóbicos.

8.8 Conclusiones

La sorción puede reducir la movilidad de los solventes organoclorados disueltos en el agua subterránea. La sorción también puede reducir la tasa de biotransformación. El grado de sorción depende principalmente de la identidad del compuesto de interés, de los sólidos de interés y de las propiedades de la solución acuosa. El grado de sorción, indicado por el coeficiente de distribución K_d , está relacionado con la hidrofobicidad del compuesto de interés. Las sustancias químicas algo hidrofóbicas, como el TCE y el CTET, se sorben en un grado mucho menor que los compuestos altamente hidrofóbicos, como los PCB. Cuando $f_{oc} > 0,001$, los valores de K_d pueden predecirse basándose en los valores tabulados de K_{oc} y del valor de f_{oc} de los sólidos de interés. Dado que el K_d resultante es una estimación de base empírica, es importante utilizar estas predicciones con el grado apropiado de precaución.

Si la f_{oc} se mide con precisión y es baja ($< 0,1\%$), el K_d suele estar subestimado por las predicciones del tipo anterior. Los valores de K_d relativamente más altos encontrados en materiales con baja f_{oc} pueden deberse a varias causas, incluyendo interacciones directas con las superficies minerales (por ejemplo, con arcillas expandibles) y una mayor afinidad del sorbato por el carbono orgánico sorbente cuando la f_{oc} es baja.

Las isothermas lineales o no lineales de equilibrio pueden medirse directamente por métodos por lotes con muestras relativamente pequeñas. La no linealidad de la isoterma puede ser significativa en algunos materiales cuando las concentraciones del solvente son relativamente altas. Los experimentos en columnas dan una indicación de la naturaleza de los efectos de desequilibrio, y los coeficientes de sorción pueden deducirse de los resultados de dichos experimentos. Los efectos de desequilibrio sirven para complicar la interpretación de la sorción a partir de los resultados. Sin embargo, los experimentos en columnas suelen realizarse con velocidades de flujo muy superiores a las que se encuentran en la naturaleza.

Los métodos a gran escala proporcionan la representación más precisa del retardo a escala de campo. Las pruebas de gradiente natural se consideran herramientas de investigación y proporcionan información cuantitativa sobre el comportamiento real en campo. Los ensayos de gradiente forzado pueden ser un método práctico para determinar el retardo, y pueden proporcionar información sobre el comportamiento no ideal que puede facilitar el diseño de un sistema de extracción por bombeo y tratamiento.

El comportamiento no ideal, caracterizado por la irrupción temprana y la prolongación de la cola en relación con el comportamiento ideal, tiene importantes

implicaciones para la forma en que se tratan los emplazamientos contaminados. La irrupción temprana sugiere que el tiempo de llegada de un contaminante a un punto de interés, como un pozo de agua potable, será anterior a lo previsto según el modelo ideal. La cola tiene importantes implicaciones para el funcionamiento de los sistemas de bombeo y tratamiento. Dado que las concentraciones en una cola suelen ser significativas en relación con las normas de agua potable, puede ser necesario continuar con el bombeo durante mucho más tiempo del que se podría predecir basándose en un modelo de desorción ideal.

Se ha observado un comportamiento no ideal en estudios de laboratorio y de campo. Se le ha atribuido tanto a la sorción a escala de poro como a las heterogeneidades a escala de campo. Investigaciones más recientes han sugerido que los efectos a escala de poro pueden ser secundarios a las heterogeneidades a escala de campo al causar un comportamiento no ideal en algunos emplazamientos.

Los efectos de las soluciones sobre la sorción suelen actuar a través de sus efectos sobre la solubilidad. Los factores que aumentan la solubilidad tienden a disminuir la sorción. Las variaciones en el pH, la temperatura y la fuerza iónica suelen tener sólo pequeños efectos en el grado de sorción. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de cosolventes y de surfactantes puede reducir la sorción y, por tanto, aumentar la movilidad.

Excepto en condiciones muy áridas, la sorción en la zona no saturada está controlada por los mismos mecanismos que en la zona saturada, con un equilibrio gas/agua que sigue la Ley de Henry. En condiciones muy secas, se han observado mecanismos de sorción adicionales que mejoran la sorción en los sólidos hasta en tres o cuatro órdenes de magnitud con respecto al mismo sorbente a la capacidad de campo o más húmedo. La saturación de agua a la que se potencia la sorción varía con la textura y la superficie de los materiales.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

9 Transformaciones Químicas y Microbiológicas y Degradación de Compuestos Solventes Organoclorados

Resumen

Las transformaciones químicas y microbianas de los compuestos solventes haloalifáticos comunes ofrecen un potencial considerable para la atenuación y la remediación natural en el subsuelo. Desde el punto de vista aeróbico, las tasas de hidrólisis abiótica son generalmente poco importantes, aunque hay excepciones significativas (por ejemplo, el 1,1,1-TCA). Por otro lado, anaeróbicamente, la decloración reductiva puede producirse en condiciones fuertemente reductoras, especialmente en presencia de hierro elemental. Cuando el sulfuro está presente, puede producirse la sustitución abiótica del sulfuro por halógenos alifáticos (especialmente el bromo). Por lo tanto, en general, puede decirse que las condiciones reductoras son las que más posibilidades ofrecen para las transformaciones abióticas de los solventes alifáticos.

En la naturaleza, es probable que los microbios del subsuelo participen en la mayoría de las transformaciones, ya sea de forma indirecta, creando condiciones químicas favorables para las reacciones abióticas, o directamente, llevando a cabo las transformaciones ellos mismos. En general, los compuestos con más halógenos son más propensos a ser transformados por deshalogenación (decloración) reductora. Los compuestos con pocos halógenos, como el cloruro de vinilo, pueden degradarse más fácilmente en condiciones aeróbicas. No obstante, se ha observado la degradación anaeróbica completa tanto del tricloroetileno (TCE) como del tetracloroetileno (PCE) a etileno. La utilización cometabólica por parte de los oxidantes aeróbicos de metano también proporciona cierto potencial para la biorremediación aeróbica de muchos compuestos solventes organoclorados. Cerca de los focos de DNAPL, es probable que sea un problema la inhibición de las biotransformaciones debido a las altas concentraciones de contaminantes.

9.1 Introducción

El comportamiento de los compuestos solventes organoclorados en campo es el resultado neto de varios procesos que operan de forma concertada. Estos procesos incluyen la advección, la dispersión, la sorción, la transformación química, la biotransformación y, quizás, la vaporización. Muchos organohaluros no suelen reaccionar abióticamente en el agua subterránea. En consecuencia, las reacciones de biotransformación son importantes para su eliminación natural de los sistemas contaminados. De hecho, en algunas situaciones, la biotransformación

de los compuestos solventes organoclorados originales “padres” se ha implicado como el mecanismo por el que otros compuestos “hijos” llegan a contaminar el agua subterránea (Parsons *et al.*, 1984; Cline y Viste, 1985; Lesage *et al.*, 1990; Major *et al.*, 1991). En campo, estas ocurrencias pueden tener, a veces, un propósito predictivo útil, ya que una selección prudente de los parámetros analizados en las muestras de agua subterránea y en los testigos de sedimentos puede permitir caracterizar un emplazamiento contaminado, no sólo en términos hidrogeológicos y geoquímicos, sino también microbiológicos. En conjunto, esta información puede utilizarse para predecir el comportamiento del penacho contaminante y, también, puede ayudar a seleccionar la estrategia de remediación más factible.

Este capítulo se limitará, en general, a la discusión de los solventes organoclorados haloalifáticos. Comenzaremos con una discusión de las reacciones químicas de los organohaluros, haciendo hincapié en los solventes organoclorados comunes. Seguidamente, se presentará una breve descripción de la ecología microbiana de los sistemas del subsuelo y de los procesos generales de biotransformación y biodegradación. El resto del capítulo se referirá a las biotransformaciones de los compuestos haloalifáticos.

9.2 Reacciones Químicas

9.2.1 Resumen

Muchos organohaluros tienen el potencial de sufrir **transformaciones químicas (abióticas)** y **transformaciones microbiológicas**. La realización de este potencial depende del organohaluro y de las condiciones del agua subterránea. Este apartado revisa las transformaciones químicas más probables en el agua subterránea. Muchas de las mismas vías de reacción son catalizadas por los microbios. En muchos casos, si no en la mayoría, la velocidad de reacción microbiana será más rápida que la abiótica (por ejemplo, Jafvert y Wolfe, 1987). Además, otros mecanismos microbianos pueden producir transformaciones de un contaminante cuando las reacciones abióticas no son probables.

Schwarzenbach *et al.* (1985) ofrecen pruebas sólidas de que las reacciones de sustitución abiótica se producen en sistemas de agua subterránea reales. Las evidencias de laboratorio de la decloración reductiva abiótica son convincentes (Gillham y O'Hannesin, 1992; Barbash y Reinhard, 1989; Reinhard *et al.*, 1990). Los experimentos de campo controlados apoyan estos hallazgos (Acton, 1990), pero las pruebas de campo concluyentes suelen ser esquivas. Las reacciones de transformación más significativas han sido revisadas por Baxter (1989) y Vogel *et al.* (1987). A continuación, se sigue la nomenclatura de Vogel *et al.* (1987). Se han reconocido cuatro tipos de reacciones:

1. Las reacciones de sustitución incluyen la hidrólisis, en la que el agua sirve de nucleófilo, y la sustitución, en la que otros nucleófilos, como el sulfuro, atacan al organohaluro. En cualquiera de los dos casos, el nucleófilo (OH^- o S^-) sustituye al halógeno (X^-).
2. La deshidrohalogenación implica la eliminación del HX y la formación de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en lugar de un enlace simple $\text{C}-\text{C}$ (es decir, se forma un alqueno a expensas de un alcano).
3. La oxidación es una reacción común para los orgánicos, dado el estado bastante reducido del carbono en los compuestos orgánicos. Dado que la presencia de un sustituyente halógeno en un compuesto orgánico da lugar a un compuesto más oxidado que en ausencia del halógeno, el potencial de oxidación (como por el oxígeno) disminuye a medida que aumenta el grado de halogenación. Son posibles varias reacciones de oxidación. La epoxidación puede ser la más importante, e implica la adición de oxígeno a través del enlace $\text{C}=\text{C}$ de un alqueno como el TCE. El epóxido halogenado suele ser reactivo, produciendo aldehídos halogenados y haluros de acilo. Los productos de transformación posteriores (por ejemplo, ácidos y alcoholes halogenados, CO_2 y monóxido de carbono) suelen ser de corta duración en entornos acuosos. No se ha reportado oxidaciones abióticas de solventes halocarbonados típicos, aunque sí de oxidaciones microbianas.
4. Las reacciones de reducción están probablemente dominadas por la hidrogenólisis y la dihaloeliminación. La primera implica la ruptura de un enlace carbono-halógeno con el hidrógeno y la sustitución del halógeno. La segunda implica la eliminación reductiva de dos halógenos, produciendo normalmente un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ a partir de un enlace simple $\text{C}-\text{C}$ (es decir, produciendo un alqueno a partir de un alcano). Las reducciones suelen estar mediadas por microbios, pero también se han observado reducciones abióticas.

9.2.2 Reacciones de Sustitución

Hidrólisis y deshidrohalogenación

La hidrólisis y la deshidrohalogenación son probablemente las transformaciones abióticas de los organohaluros que se han estudiado más a fondo (véase la Tabla 9.1). Los primeros trabajos de Dilling *et al.* (1975), la revisión y compilación de Mabey y Mill (1978), la metodología predictiva de Lyman *et al.* (1982), la revisión de Vogel *et al.* (1987) y los experimentos de Jeffers *et al.* (1989) resumen la información más significativa hasta entonces. Las reacciones de hidrólisis suelen ser de primer orden (es decir, dependen de la concentración de organohaluros), pero suelen estar compuestas por una **reacción neutra** y una **reacción catalizada por bases** que son individualmente de primer orden. Esta última

depende del pH y, cuando es importante, la velocidad global de hidrólisis también depende de la concentración del ion hidróxido. En algunos casos, la reacción catalizada por la base es más rápida que la reacción neutra incluso a pH neutro (por ejemplo, como con el pentacloroetano y el 1,1,2,2-tetracloroetano en la Tabla 2 de Jeffers *et al.*, 1989). Nuestras discusiones aquí se centrarán en las tasas de hidrólisis relativas, sirviendo la tasa de hidrólisis total a pH=7 como base de comparación; los mecanismos de reacción de hidrólisis reales no se tendrán en cuenta.

Tabla 9.1 Hidrólisis abiótica (sustitución y deshidrohalogenación). Vidas medias a 10 a 25 °C de los organohaluros (mejores valores).

Compuesto	Vida media en años (<i>ref</i>)	Compuesto	Vida media en años (<i>ref</i>)
Metanos		Etanos	
Clorometano	no hay datos	Cloroetano	0,12 (4)
Diclorometano	704 (1)	1,1-Dicloroetano	61 (3)
Triclorometano	3500 (1), 1800 (3)	1,2-Dicloroetano	72 (3)
Tetraclorometano	41 (3)	1,1,1-Tricloroetano	1,1 (3), 1,7 (5), 2,5 (6)
Bromometano	0,10 (1)	1,1,2-Tricloroetano	140 (3), 170 (5)
Dibromometano	180 (1)	1,1,1,2-Tetracloroetano	47(3), 380 (5)
Tribromometano	690 (1)	1,1,2,2-Tetracloroetano	0,3 (8), 0,4 (3), 0,8 (5)
Bromoclorometano	44 (1)	Pentacloroetano	0,01 (3, 5)
Bromodiclorometano	140 (1)	Hexacloroetano	1,8 x 10 ⁹ (3)
Dibromoclorometano	270 (1)	Bromoetano	0,08 (1)
		1,2-Dibromoetano	2,5 (7)
Etilenos			
1,1-Dicloroetileno	1,2 x 10 ⁸ (3)		
Tricloroetileno	0,9 (2), 1,3 x 10 ⁶ (3)		
Tetracloroetileno	0,7 (2), 1,3 x 10 ⁶ (3)		
1,2-Dicloroetileno	2,1 x 10 ¹⁰ (3)		

Referencias: (1) Mabey y Mill (1978); (2) Dilling *et al.* (1975); (3) Jeffers *et al.* (1989); (4) Vogel *et al.* (1987); (5) Mabey *et al.* (1983); (6) Vogel y McCarty (1986); (7) Weintraub *et al.* (1986); (8) Cooper *et al.* (1987).

Se ha producido una cantidad considerable de datos de laboratorio para **reacciones de sustitución homogéneas** (es decir, en solución acuosa, sin catalizadores de superficie sólida) a temperaturas elevadas de 40 a 200 °C. La lentitud de la reacción a temperaturas ambientales (0 a 30 °C) no permite tiempos de experimentación razonables a temperaturas ambientales. La **constante de velocidad** k a una temperatura ambiental (T_2) suele extrapolarse a partir de la velocidad medida a una temperatura elevada (T_1) utilizando la ecuación de Arrhenius,

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (9.1)$$

donde la temperatura (T) está en grados Kelvin (°C + 273,15), E_a es la energía de activación (normalmente entre 80 y 120 kJ/mol), y R es la constante de los gases,

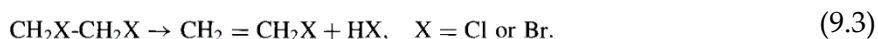
8,314 J/mol-K. Para las energías de activación características, la velocidad de reacción disminuirá drásticamente con la disminución de la temperatura, entre 3 y 4 veces por cada 10°C de disminución. Antes de continuar, debemos tener en cuenta que los mecanismos de reacción y los productos observados a temperaturas elevadas pueden no ser siempre representativos de lo que ocurre a temperaturas ambientales del agua subterránea.

La hidrólisis producirá un alcohol a partir de un alcano o alqueno:



donde *R* es la parte de la molécula orgánica no afectada por la reacción, -X es un sustituyente halógeno y -OH es el grupo funcional del alcohol. También se han encontrado productos no alcohólicos (Vogel *et al.*, 1987; Jeffers *et al.*, 1989). En algunos casos, estos otros productos son productos de transformación posteriores, pero en muchos casos son productos de una o más reacciones de deshidrohalogenación en competencia. Se ha encontrado que el 1,2-dicloroetano da lugar a algo de etilenglicol (Jeffers *et al.*, 1989), al igual que el 1,2-dibromoetano (Vogel *et al.*, 1987). El etilenglicol representa una sustitución clásica de ambos átomos de halógeno en estas moléculas por OH.

Se ha descubierto que el cloroetano da lugar a cloroetileno, también conocido como cloruro de vinilo (Jeffers *et al.*, 1989), y que el 1,2-dibromoetano da lugar a bromoetileno (véase la Tabla 3 de Vogel *et al.*, 1987), lo que indica que la deshidrohalogenación puede producirse según



Vogel *et al.* (1987, véase su Tabla 3) indican que tales reacciones de deshidrohalogenación son comunes. Jeffers *et al.* (1989) descubrieron que el pentacloroetano producía tetracloroetileno (PCE). Roberts y Gschwend (1991) hallaron que la misma reacción era rápida, y observaron que la reacción de hexacloroetano a PCE podía proceder, en gran parte, a través del pentacloroetano.

A menudo surgen discrepancias considerables cuando se comparan las revisiones y los estudios experimentales existentes. Por ejemplo, en comparación con el estudio de Dilling *et al.* (1975), Jeffers *et al.* (1989) reportaron una **vida media** en el medio ambiente ($t_{1/2}$) mucho más corta para el tetracloruro de carbono (41 frente a 7000 años), y lo contrario para el TCE y el PCE. Debido a las dificultades experimentales encontradas por Dilling *et al.* (1975), los datos de Jeffers *et al.* (1989) suelen aceptarse como correctos.

Cuando existen conflictos significativos, los datos de Dilling *et al.* (1975) no aparecen en la Tabla 9.1. Se advierte al lector que debe tratar todas las vidas medias como aproximadas.

Los bromometanos y los bromoclorometanos reaccionan mucho más rápido que los clorometanos correspondientes. Los clorometanos muestran una vida media creciente a medida que la cloración aumenta de 1 a 3 cloros, pero el tetracloruro de carbono tiene la vida media más corta de los clorometanos; Jeffers *et al.* (1989) sugieren que alguna combinación de efectos estéricos y energéticos puede ser responsable de estas tendencias no uniformes en la reactividad.

Al igual que los halometanos, los haloetanos muestran una amplia gama de velocidades de reacción, con los bromos y dibrometanos reaccionando significativamente más rápido que sus análogos clorados. La velocidad de reacción es más rápida cuando los cloros están en el mismo carbono, aunque la tendencia con el aumento de la cloración global es inconsistente. Los haloetanos, muy reactivos ($t_{1/2} < 3$ años), incluyen el cloroetano, el bromoetano, el 1,2-dibromoetano, el 1,1,1-tricloroetano, el 1,1,2,2-tetracloroetano y el pentacloroetano. Se comprobó que el cloroetano, los dicloroetanos y el 1,1,1-tricloroetano producen alcoholes (Jeffers *et al.*, 1989). Sin embargo, Bouwer y McCarty (1983a) reportan la producción abiótica de ácido acético a partir de 1,1,1-tricloroetano. Se comprobó que el 1,1,2-tricloroetano, los tetracloroetanos y el pentacloroetano se deshidrohalogenan a 1,2-dicloroetileno, TCE y PCE, respectivamente. En el caso de los cloroetanos, los alcoholes son probablemente el resultado de la hidrólisis neutra, mientras que la deshidrohalogenación parece estar relacionada con la hidrólisis alcalina y se vuelve más importante a medida que aumenta el grado de cloración (Jeffers *et al.* 1989).

Los cloroetilenos no sufren reacciones de hidrólisis significativas. Lamentablemente, no se han encontrado estudios sobre el cloruro de vinilo (cloroetileno). Aunque este compuesto puede no ser común como causa original de contaminación, se ha reportado su presencia en muchos penachos de solventes organoclorados disueltos. Dado que su norma para el agua potable es una de las más bajas para los organohaluros (véase la Tabla 1.13), la química de la formación y degradación del cloruro de vinilo es de considerable interés.

Sustitución nucleofílica por azufre reducido

Schwarzenbach *et al.* (1985) proporcionaron evidencia, tanto de campo como de laboratorio, de que el HS^- o el H_2S que puede estar presentes en condiciones anaeróbicas puede actuar como nucleófilos más fuertes que el agua. Las reacciones de sustitución del tipo



son, por tanto, posibles. Aparentemente, sólo se ven afectados los haloalcanos. En la mayoría de las aguas subterráneas, el azufre reducido es un producto de la reducción microbiana de los sulfatos, por lo que es seguro el papel indirecto, si no

directo, de los microbios. Los posibles productos incluyen sulfuros de dialquilo, mercaptanos, tioles y ditiolos. Roberts *et al.* (1992) reportaron que los dihalometanos que reaccionan con HS⁻ producen principalmente poli(tiometileno) (HS-(CH₂-S)_n-H) junto con una cantidad menor de ditiometano (CH₂(SH)₂).

Schwarzenbach *et al.* (1985), Barbash y Reinhard (1989), y otros han demostrado que la reacción (9.4) puede ocurrir abióticamente, pero que su velocidad de reacción puede ser aumentada por catalizadores microbianos. Se ha observado que las vidas medias abióticas a 25°C para el 1,2-dicloroetano y el 1,2-dibromoetano son de unos 6 años y de 40 a 70 días respectivamente (Barbash y Reinhard, 1989). Kriegman-King y Reinhard (1992) demostraron que los minerales aumentaron la tasa de transformación abiótica del tetracloruro de carbono a CS₂ en presencia de HS⁻; el mecanismo de transformación no estaba claro.

Tanto Haag y Mill (1988) como Roberts *et al.* (1992) señalan que los polisulfuros, que se esperan cuando el azufre elemental está presente en condiciones reducidas a pH 7 y superior, reaccionan mucho más rápido con haloalcanos que con HS⁻. Las reacciones de hidrólisis y de sustitución por sulfuro pueden ocurrir al mismo tiempo, como se ha evidenciado por la presencia tanto de alcoholes a partir de hidrólisis como de hidrocarburos con azufre a partir de la sustitución por sulfuros.

9.2.3 Reacciones de Reducción

Como se ha señalado anteriormente, dos reacciones importantes de dechloración reductiva son la **hidrogenólisis** y la **dihaloeliminación**. La primera implica la simple sustitución de un halógeno por un hidrógeno, y la segunda implica la eliminación de dos halógenos con la formación de un doble enlace C=C adicional.

Se han reportado reacciones de dechloración reductiva abiótica en una serie de circunstancias:

1. El hexacloroetano y el tetracloruro de carbono se transformaron en TCE y en cloroformo, respectivamente, en presencia de reductores como HS⁻, L-cisteína y Fe²⁺, en presencia de zeolita, biotita, vermiculita, pirita y marcasita, y en presencia de la fracción rica en Fe, Mn y materia orgánica del material del acuífero en Borden (Reinhard *et al.*, 1990);
2. Wang y Tan (1990) reportaron la reducción de TCE, bromoformo y tetracloruro de carbono a etano, metano y metano, respectivamente, durante una reacción catalizada por Pt entre magnesio elemental y agua, produciendo H₂; y

3. Se encontró que varios sistemas bioquímicos tienen este efecto, incluyendo la vitamina B₁₂ (Co), la coenzima F₄₃₀ y la hematina (Fe) (Gantzer y Wackett, 1991); y
4. Se han utilizado sistemas que implican Fe⁰ para declorar reductivamente el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el TCE y el PCE, con vidas medias de 2 a 4000 minutos (O'Hannesin y Gillham, 1992).

Un enfoque útil para evaluar la posibilidad de decloración reductiva fue presentado por Vogel *et al.* (1987, véase su Figura 6). La comprobación de un **cambio de energía libre** favorable para la reacción de oxidación-reducción (redox) global puede llevarse a cabo fácilmente de forma visual para varias combinaciones de oxidaciones y reducciones. Una mayor halogenación produce mayores potenciales de reducción relativos y la posibilidad de liberar más energía libre durante la reducción. Tanto el hexacloroetano como el 1,2-dibromoetano tienen potenciales de reducción electroquímica más altos que el oxígeno, por lo que son, teóricamente, reducibles en condiciones aeróbicas típicas. Esencialmente, todas las reacciones de decloración reductiva se ven favorecidas energéticamente cuando se acoplan con las parejas redox inorgánicas usuales (por ejemplo, H₂ a H⁺, y Fe²⁺ a Fe(OH)₃) y biológicas (ferredoxina_{red} a ferredoxina_{ox}, NADH a NAD⁺).

Siguiendo el método de Vogel *et al.* (1987), hemos calculado el cambio de energía libre por mol de electrones transferidos para un solo paso de decloración (hidrogenólisis), es decir, para la reacción



Los rendimientos de energía libre se calcularon a 25 °C, para un agua con un pH de 7,0, y a una concentración de Cl⁻ de 10⁻³ M. Los resultados se presentan en la Figura 9.1. En todos los casos, hay un rendimiento de energía libre favorable, lo que indica que la reacción de decloración es, en general, termodinámicamente favorable bajo las condiciones asumidas.

Los rendimientos de energía libre para los organohaluros clorados seleccionados sometidos a una reducción de decloración también se calcularon cuando se acoplaron a cada una de las siguientes oxidaciones: Fe⁰ a Fe²⁺, Mn⁰ a Mn²⁺, S₂⁻ a S₀, y CH₄ (metano) a HCO₃⁻. Los rendimientos globales de energía libre por mol de electrón transferido se calcularon a 25°C para un agua a un pH de 7,0, con Cl⁻, Fe²⁺, Mn²⁺, S₂⁻, CH₄, y HCO₃⁻, cada uno presente a 10⁻³ M. La Figura 9.2 da los rendimientos de energía libre para la decloración secuencial de tetracloroetileno (PCE) a etileno (EE), y para tetracloroetano (TeCA) a tricloroetano (TCA), y tetracloruro de carbono (CT) a cloroformo (CF). Como se ve en la Figura 9.2, en todos los casos hay una ganancia de energía libre, lo que indica que cada una de estas reacciones globales está favorecida termodinámicamente para las condiciones

especificadas. Nótese que la oxidación del Fe^0 es la que produce más energía libre. Esto es consistente con el éxito que se ha observado con el uso de la oxidación del Fe^0 para dechlorar abióticamente algunos solventes (Gillham y O'Hannesin, 1992). En la secuencia de PCE a etileno, es interesante observar que termodinámicamente, la reacción menos favorecida es la de *trans*-1,2-dicloroetileno (12tDCE) a cloruro de vinilo (VC). Esto sugiere que el *trans*-1,2-dicloroetileno podría ser un producto más común que el cloruro de vinilo.

El análisis anterior indica que la mayoría de los solventes organoclorados son susceptibles de sufrir reacciones de reducción. Sin embargo, este potencial rara vez se cumple, excepto en condiciones muy reductoras, y normalmente no sin la mediación de bacterias. Pignatello (1986) reportó que la degradación aeróbica del 1,2-dibromoetano sólo se producía con mediación microbiana. Jafvert y Wolfe (1987) descubrieron que el hexacloroetano, el 1,1,2,2-tetracloroetano, el 1,2-diyodoetano y el 1,2-dibromoetano, pero no el 1,2-dicloroetano, se degradaban rápidamente (en pocos días) en microcosmos de sedimentos anóxicos. Las reacciones fueron más rápidas en los sistemas biológicamente activos, pero fueron significativas en los sistemas inhibidos. Esto indica que las reacciones son posibles abióticamente, pero que la actividad microbiana puede aumentar las velocidades de reacción. Los productos del hexacloroetano incluyeron el PCE; el etileno se generó a partir del dibromo- y el diyodoetano. Criddle *et al.* (1986) también reportaron la pérdida de hexacloroetano en microcosmos anaeróbicos hechos con arena de Borden. El segundo análisis de sus datos revela que los controles estériles mostraron, aproximadamente, la misma tasa de pérdida de masa que los microcosmos no estériles, lo que implica una reacción abiótica (dihaloeliminación). Se han observado reacciones de reducción abiótica similares en sistemas homogéneos y heterogéneos formados por minerales y material del acuífero Borden que pueden estar estrechamente acoplados a reductores producidos microbiológicamente, como el hierro ferroso y los sulfuros, y quizás mediados por ácidos húmicos *in situ* (Reinhard *et al.*, 1990). Acton (1990) observó un ligero aumento de TCE junto con pérdidas significativas de PCE después de unos 21 días en microcosmos anaeróbicos en arena de Borden, y en columnas anaeróbicas de campo. Esto podría ser el resultado de la hidrogenólisis de PCE a TCE, de nuevo quizás abióticamente, ya que se produjo en los controles estériles y también en una columna de campo tratada con formaldehído.

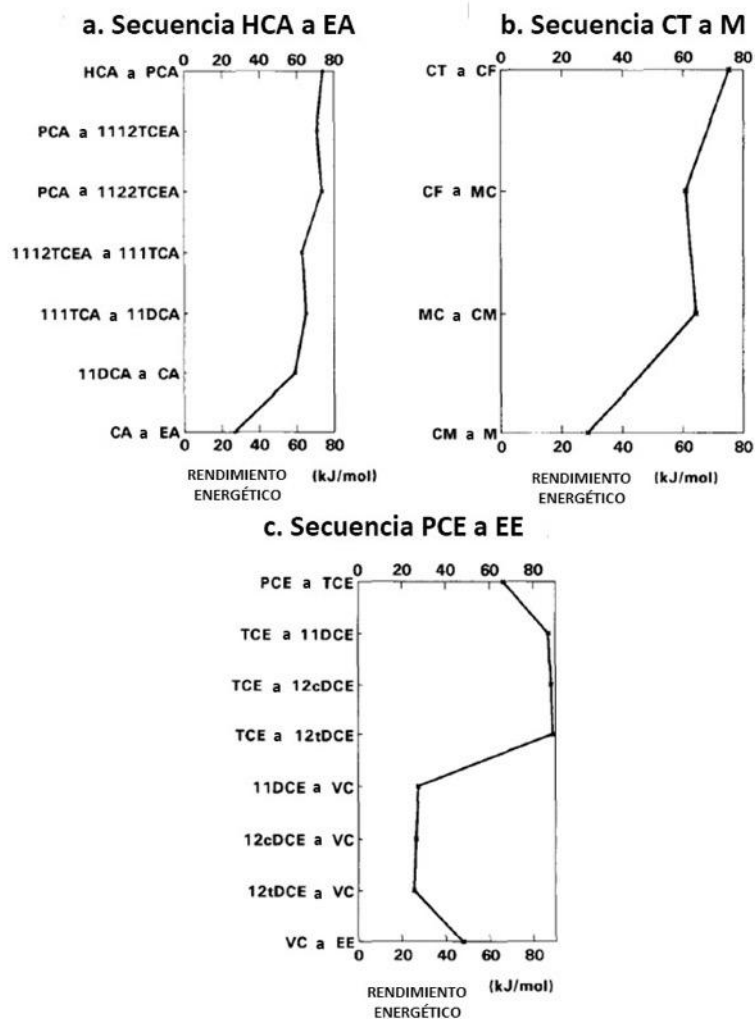


Figura 9.1 Rendimiento de energía libre por mol e⁻ de dechloraciones simples de cloroetanos, clorometanos y cloroetilenos, en donde las especies acuosas son 10⁻³ M, pH = 7, siguiendo el método de Vogel et al. (1987). a. Secuencia de hexacloroetano (HCA) a etano (EA); PCA = pentacloroetano; 1112TeCA = 1,1,1,2-tetracloroetano; 1122TeCA = 1,1,2,2-tetracloroetano; 111TCA = 1,1,1-tricloroetano; 1DCA = 1,1-dicloroetano; CA = cloroetano; EA = etano. b. Secuencia de tetracloruro de carbono (CT) a metano (M); CF = cloroformo; MC = cloruro de metileno; CM = clorometano; M = metano. c. Secuencia de tetracloroetileno (PCE) a etileno (EE); TCE = tricloroetileno; 11DCE = 1,1-dicloroetileno; 12cDCE = cis-1,2-dicloroetileno; 12tDCE = trans-1,2-dicloroetileno; VC = cloruro de vinilo; EE = etileno. TeCA = TCEA.

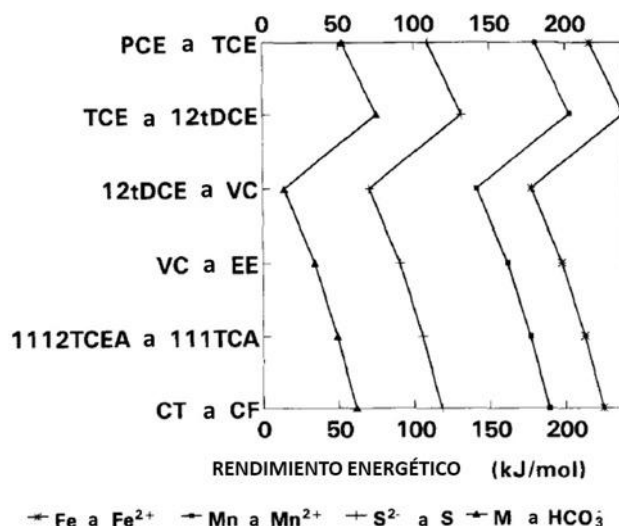


Figura 9.2 Rendimiento de energía libre por mol e^- de la decoloración secuencial del tetracloroetileno (PCE) y de la decoloración del TeCA y CT. Las especies acuosas son 10^{-3} M y pH = 7. El DCE y el TeCA son 12tDCE y 1112TeCA respectivamente, pero existe poca diferencia para otros isómeros. TeCA = TCEA.

9.2.4 Implicaciones para los Estudios de Campo y para la Remediación

Sólo la sustitución nucleofílica por azufre reducido y la decoloración reductiva han demostrado ser transformaciones abióticas significativas en las aguas subterráneas. Atribuir a procesos abióticos los cambios en la presencia o ausencia de organohaluros o en sus concentraciones suele ser difícil. Bouwer y McCarty (1983a) indican que el 1,1,2-tricloroetano puede degradarse por tres vías en condiciones extremadamente anaeróbicas (**metanogénicas**). Una de las vías implica una deshidrohalogenación abiótica inicial a 1,1-dicloroetileno. Así, la presencia de este último compuesto en las aguas subterráneas contaminadas podría sugerir que esta reacción abiótica es significativa. Sin embargo, Jeffers *et al.* (1989) no detectaron este producto de la hidrólisis del 1,1,1-tricloroetano, aunque podría haber estado presente como un producto de bajo rendimiento, o podría ser favorecido sólo en condiciones muy anaeróbicas. Cline y Viste (1985) reportan la presencia de 1,1-dicloroetileno en aguas subterráneas aparentemente contaminadas por 1,1,1-tricloroetano. Esto podría apoyar el modelo de reacción abiótica, aunque son posibles otras fuentes de 1,1-dicloroetileno. Otra vía conduce biológicamente desde el tricloroetano, a través del 1,1-dicloroetano, hasta el cloroetano, que puede sufrir una hidrólisis abiótica hasta llegar al etanol. El 1,1-dicloroetano también fue reportado por Cline y Viste (1985) donde se encontró 1,1-dicloroetileno, sugiriendo que la vía que conduce a través del etanol también podría ser operativa en este emplazamiento. Sin embargo, en ese estudio no se determinó el etanol.

Se puede argumentar que los compuestos organoclorados que tienen vidas medias de hidrólisis cortas (quizás < 1 año) (véase la Tabla 9.1) no deberían encontrarse en concentraciones significativas en penachos disueltos alejados de un foco. Esta hipótesis debería comprobarse con datos de campo. Implica que compuestos como el cloroetano, el 1,1,2,2-tetracloroetano y el pentacloroetano no deberían ser contaminantes persistentes. Cline y Viste (1985) indican que el 1,1,2,2-tetracloroetano se encontró en el nivel freático en el emplazamiento de una operación de recuperación de solventes en Wisconsin, pero no se encontró ni en profundidad ni aguas abajo; se encontraron otros organohaluros, algunos todavía en concentraciones relativamente altas. El cloroetano sólo se encontró en profundidad en la zona de aguas abajo, y parece ser un posible producto de la transformación del tricloroetano (véase más arriba).

En un experimento de campo controlado en el acuífero de Borden, se inyectaron varios compuestos haloalifáticos disueltos en el agua subterránea, en concentraciones de 20 a 35 µg/L. El hexacloroetano sufrió una eliminación en masa de, aproximadamente, el 70% en 85 días, y una eliminación prácticamente completa en 330 días (Roberts *et al.*, 1986). Estudios posteriores de laboratorio y de campo (Criddle *et al.*, 1986; Reinhard *et al.*, 1990; Acton, 1990) sugieren que, probablemente, la reacción de decloración reductiva abiótica fue la responsable. Aunque el segmento del acuífero de Borden utilizado en este experimento era generalmente aeróbico, se encontraron comúnmente zonas de oxígeno bajo y/o no detectado (<1 mg/L). Tales zonas, así como los micrositios anaeróbicos, podrían haber sido activos en esta transformación. Se observaron niveles de PCE superiores a los inyectados en la primera parte del experimento de campo, cuando el hexacloroetano estaba sufriendo la pérdida de masa más significativa, lo que quizás apoye la transformación del hexacloroetano en PCE. Los experimentos de laboratorio (por ejemplo, Acton, 1990) han descubierto que el PCE es persistente.

Cuando se evalúan los penachos disueltos en busca de evidencias de transformación de los organohaluros, deben investigarse dos aspectos de la química del agua. Uno es la condición redox. La decloración reductiva se limita a los sistemas anaeróbicos, por lo que las reacciones de este tipo sólo pueden tener lugar en aguas anaeróbicas. El potencial redox no se determina de forma fiable en aguas subterráneas, pero una interpretación de las concentraciones de los parámetros sensibles al redox, como el oxígeno, el nitrato/amoniaco, el sulfato/sulfito, el metano, el Fe(III)/Fe(II), etc., junto con el pH, puede proporcionar una estimación del nivel redox. El otro aspecto que debe considerarse en la evaluación del penacho es la posible presencia de productos de descomposición no halogenados, como alcoholes y ácidos. Para corroborar que se está produciendo una hidrólisis en una circunstancia determinada, debe establecerse la presencia de

estos productos. Desgraciadamente, estos productos son, en general, más fácilmente biodegradables que sus precursores halogenados, por lo que pueden ser difíciles de detectar, incluso cuando se están generando. La mayoría de las investigaciones de campo realizadas hasta la fecha no habían analizado y determinado estos productos, por lo que aún no se había recogido este tipo de evidencias sobre la hidrólisis de los organohaluros.

Dado que las condiciones ambientales que favorecen las reacciones de decoloración (bajo nivel redox, HS^- , Fe^{2+} , etc.) son el resultado de procesos microbianos, será difícil delimitar claramente los procesos químicos y biológicos sobre el terreno. Tal vez, esa distinción sólo merezca la pena cuando se considere la remediación *in situ*. Por ejemplo, si la remediación se basa en los microbios, la necesidad de mantener una reacción microbiana puede requerir una considerable manipulación del entorno del subsuelo, tal vez con la inyección de reductores, nutrientes, sustratos primarios, etc. Esto puede ser difícil. Para la remediación por medios abióticos, la adición de hierro elemental en una zona permeable por la que fluye el agua subterránea parece producir una decoloración reductiva abiótica útil (O'Hannesin y Gillham, 1992).

9.3 Microbiología del Subsuelo

9.3.1 Generalidades

En este apartado se analizan los conceptos fundamentales para comprender cómo existen y funcionan las poblaciones microbianas naturales, cómo reaccionan cuando se enfrentan a contaminantes como los solventes organoclorados, y cómo podemos aprovechar el conocimiento de su potencial de biodegradación para ayudar a predecir el comportamiento de los penachos contaminantes. Una revisión exhaustiva de la ecología microbiana del subsuelo y del potencial biodegradador de los microorganismos del subsuelo va más allá del alcance de este trabajo; existen artículos que cubren estas áreas (Poindexter, 1981; Large, 1983; McCarty *et al.*, 1984; Alexander, 1985; Grady, 1985; Zeikus *et al.* 1985; Ghiorse y Wilson, 1988; Morgan y Watkinson, 1989).

9.3.2 Consideraciones Ecológicas

Los primeros estudios han demostrado una fuerte disminución de las **poblaciones microbianas** en los suelos al aumentar la profundidad (por ejemplo, Waksman, 1916). Estos hallazgos, junto con los bajos niveles de nutrientes disponibles en el agua subterránea, han llevado a muchos a suponer que la actividad microbiana en el subsuelo es extremadamente limitada y sin importancia. Sin embargo, nuestro creciente conocimiento del subsuelo en tierra, tanto como fuente importante de agua potable como de depósito de residuos (intencionados o

no), ha llevado a reconsiderarlo como hábitat de diversos microorganismos (McNabb y Dunlap, 1975). De hecho, se ha puesto de manifiesto que, aunque las poblaciones microbianas disminuyen con la profundidad en la zona no saturada, con frecuencia vuelven a aumentar cuando se alcanza la zona saturada. Los microorganismos autóctonos pueden estar ampliamente distribuidos en el agua subterránea, a menudo en cantidades similares a las de algunos suelos y aguas superficiales (Wilson *et al.*, 1983; Hirsch y Rades-Rohkohl, 1983; Ghiorse y Balkwill, 1985; Balkwill *et al.*, 1989; Jones *et al.*, 1989; y otros).

Para permitir la supervivencia, la actividad y el crecimiento de su población, un hábitat microbiano debe proporcionar **nutrientes** para la síntesis de los componentes celulares y la generación de energía. Así, deben estar disponibles fuentes de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre y niveles bajos de diversos elementos (Fe, Mg, Mn, etc.). Los organismos heterótrofos requieren fuentes de carbono orgánico; los organismos autótrofos pueden utilizar el dióxido de carbono como única fuente de carbono. Un grupo de bacterias aeróbicas, que utiliza C_1 , entre las que se encuentran los metanótrofos, ocupa una posición intermedia. Son "heterótrofos especializados" y pueden utilizar compuestos reducidos, de un solo carbono, como única fuente de carbono y energía.

Para la generación de energía se requieren **donantes de electrones** adecuados (como compuestos orgánicos) junto con **aceptores de electrones** (como el O_2 , el nitrato, el hierro férrico, el sulfato, el CO_2 , o ciertos tipos de compuestos orgánicos simples). Las fuentes de N, P y S pueden ser orgánicas o inorgánicas, y algunos microorganismos pueden utilizar cualquiera de ellas, mientras que otros están más restringidos. Factores físicos y químicos como el E_H (potencial redox), el pH y la temperatura también influirán profundamente en el tamaño, el tipo y la actividad de la población microbiana.

Al menos en los acuíferos poco profundos, el pH y la temperatura suelen estar en rangos que favorecen la actividad microbiana (Ghiorse y Wilson, 1988). Sin embargo, los nutrientes claves pueden haberse agotado en el medio subterráneo porque la microbiota del suelo los eliminó en superficie durante la infiltración del agua en el suelo.

Incluso las aguas subterráneas prístinas contienen algo de carbono orgánico disuelto (COD), lixiviado de las rocas sedimentarias y/o recién transportado al subsuelo con el agua de recarga (McNabb y Dunlap, 1975). Las concentraciones de COD que van de 0,1 a 10 mg/L son comunes, aunque los niveles de COD pueden alcanzar varias decenas de mg/L (Freeze y Cherry, 1979). La composición química específica de la materia orgánica de origen natural se desconoce en gran medida; gran parte de ella puede parecerse al humus, y se biodegrada lentamente. Los niveles usuales de COD son suficientes para el crecimiento de microorganismos

oligotróficos, es decir, organismos adaptados a explotar hábitats con bajos flujos de nutrientes (Poindexter, 1981). McNabb y Dunlap (1975) sugieren que la calidad, no la cantidad, del carbono disponible en el subsuelo puede limitar la actividad microbiana.

La liberación de contaminantes orgánicos en el subsuelo en concentraciones muy superiores al nivel normal de materia orgánica puede alterar significativamente la composición de la población microbiana. Las bacterias adaptadas a niveles más altos de nutrientes (copiotrofos), los oligótrofos facultativos que son capaces de adaptarse a concentraciones más altas de nutrientes, o las bacterias alóctonas ("foráneas") importadas al subsuelo (por ejemplo, junto con el contaminante vertido), pueden convertirse en dominantes en un entorno que ya no es oligotrófico. Los oligótrofos originales pueden no ser capaces de competir por los nutrientes disponibles. Los microorganismos obligatoriamente oligotróficos se ven **inhibidos** por el exceso de carbono, quizá por la acumulación de **metabolitos tóxicos**, como el peróxido de hidrógeno, o por la inhibición de determinadas **enzimas** (Kuznetsov *et al.*, 1979).

Los compuestos contaminantes, si están presentes en una concentración suficientemente alta en el medio ambiente, pueden perjudicar o destruir la actividad microbiana. Phelps *et al.* (1988) no pudieron detectar biomasa microbiana en áreas de un perfil subterráneo contaminado con niveles muy altos (> 500 mg/L) de TCE, aunque había microorganismos activos que degradaban TCE en áreas circundantes menos contaminadas. Belay y Daniels (1987) reportaron que los hidrocarburos halogenados, en particular los compuestos bromados, eran tóxicos para los metanógenos; la sensibilidad variaba, dependiendo de la bacteria y del compuesto sometido a prueba, pero el dibromoetano, el compuesto más tóxico sometido a prueba inhibió completamente todas las bacterias del ensayo a una concentración de 1,3 mg/L. A pesar de la toxicidad potencial de muchos contaminantes, las evidencias sugieren que el potencial metabólico para la degradación de los contaminantes está a menudo presente en el entorno subsuperficial. Ventullo y Larson (1985) encontraron que las poblaciones bacterianas en aguas subterráneas prístinas y contaminadas tenían el potencial de metabolizar varios sustratos orgánicos xenobióticos, aunque a tasas reducidas en comparación con los sistemas de agua superficial.

Un aumento de carbono sustrato como resultado de un vertido puede hacer que una población microbiana previamente limitada por el carbono pase a estar limitada por otro nutriente, como el N o el P. Las aguas subterráneas que contienen oxígeno pueden volverse anóxicas a medida que el oxígeno disponible se utiliza para oxidar la materia orgánica añadida. Como resultado, la actividad de los microorganismos estrictamente aerobios cesará. Los anaerobios facultativos

pueden continuar su actividad, aunque las vías metabólicas pueden cambiar. La *Escherichia coli*, por ejemplo, mineraliza la glucosa en dióxido de carbono y agua de forma aeróbica, pero en ausencia de oxígeno puede fermentar la glucosa para producir ácidos orgánicos, etanol, dióxido de carbono e hidrógeno. Las anaerobias estrictas serán activas en aguas subterráneas anóxicas cuando el potencial redox sea lo suficientemente bajo. Sin embargo, estas bacterias pueden ser extremadamente sensibles al oxígeno (Hungate, 1969), y podrían ser escasas en aguas subterráneas recientemente anaeróbicas. Algunas especies pueden sobrevivir a las condiciones adversas en forma de endosporas resistentes y renovarán su crecimiento cuando las condiciones ambientales sean más propicias para su actividad. Las bacterias reductoras de sulfato son bastante tolerantes al oxígeno y parecen estar relativamente extendidas, incluso en entornos aeróbicos. Permanecen inactivas hasta que el potencial redox cae a -100 mV o menos (Postgate, 1984). Jones *et al.* (1989) encontraron metanógenos viables y bacterias reductoras de sulfato en todo el perfil de profundidad de los sedimentos de las llanuras costeras del Atlántico, aunque los sedimentos no eran predominantemente anaeróbicos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los micrositios anaeróbicos se establecen fácilmente incluso en ambientes que son esencialmente aeróbicos (Mayfield y Aldworth, 1974).

9.3.3 Procesos Generales de Biotransformación

La comprensión de las transformaciones mediadas biológicamente es fundamental para la predicción del comportamiento de los contaminantes orgánicos en el subsuelo. Parsons *et al.* (1984) enfatizan esta conclusión en una descripción de los problemas asociados con el agua contaminada con PCE: uno puede necesitar buscar el foco puntual de un contaminante que es diferente del contaminante principal que se está encontrando en el agua, mientras que simultáneamente se prepara para eliminar un **contaminante hijo** que la microbiota del agua subterránea puede producir en el futuro a través del metabolismo del contaminante principal. El potencial de biotransformación de un determinado entorno del agua subterránea depende de los sistemas enzimáticos que operan en él. Existen diferencias considerables en este potencial, incluso dentro de los entornos anaeróbicos, porque diferentes tipos de microorganismos funcionan en distintas condiciones redox, y no todos pueden hacer todas las cosas. Por ejemplo, en estudios de laboratorio, la degradación anaeróbica de monoclorofenoles y monoclorobenzoatos tuvo más éxito en enriquecimientos metanogénicos que en enriquecimientos desnitrificantes o reductores de sulfatos (Genthner *et al.*, 1989). Las condiciones metanogénicas extremadamente reductoras favorecen muchas biotransformaciones importantes, incluyendo las de hidrocarburos halogenados de uno y dos carbonos y de hidrocarburos aromáticos halogenados (Kobayashi y

Rittmann, 1982; Wilson y Wilson, 1985). Dado el rango completo de condiciones redox en el agua subterránea, una amplia gama de biotransformaciones es teóricamente posible; sin embargo, dado que un sistema de flujo específico puede tener un rango redox pequeño, y la diversidad de su población microbiana es finita, el potencial real de biotransformación puede ser bastante limitado.

Las vías de biotransformación pueden ser complejas y oscuras, especialmente en situaciones de campo. Las comunidades microbianas naturales pueden ser muy **interdependientes** y la biotransformación de un determinado compuesto puede requerir de la actividad concertada de varios miembros de la comunidad. El funcionamiento eficiente de una comunidad metanogénica, por ejemplo, requiere de la interacción obligatoria de bacterias fermentadoras, acetogénicas y metanogénicas (Large, 1983).

Con respecto a la degradación de los compuestos xenobióticos, la capacidad biodegradadora de una comunidad suele ser mayor que la de cualquier componente individual de esa comunidad. Una sola especie microbiana posee una cantidad limitada de información genética y un potencial de adaptación relativamente limitado, aunque puede adaptarse mediante mutaciones. El potencial adaptativo de una **comunidad** es mucho mayor porque la capacidad genética de cada miembro de la comunidad está en efecto a disposición de toda la comunidad. Una comunidad tiene más posibilidades de poseer los medios para desintoxicar un contaminante tóxico. Los miembros de una comunidad microbiana pueden adquirir nuevas capacidades metabólicas de otros miembros de la comunidad mediante la **transferencia de genes**. Por ejemplo, se ha documentado la transferencia de genes para el catabolismo del 3-clorobenzoato en un entorno natural de aguas superficiales (Fulthorpe y Wyndham, 1989).

El estudio de las comunidades microbianas debería ayudar a comprender las biotransformaciones de los contaminantes en el medio natural más que el estudio de los cultivos puros. Desafortunadamente, este estudio es extremadamente difícil. En consecuencia, gran parte de nuestros conocimientos se basan en trabajos de cultivos puros. Otro problema de un entorno oligotrófico como el del subsuelo es que ese tipo de concentraciones de nutrientes no permite la producción de una biomasa suficiente para ser estudiada con muchas de nuestras herramientas de investigación bioquímica y fisiológica disponibles a la fecha (Poindexter, 1981).

Los contaminantes orgánicos pueden servir como **sustratos primarios** para una población microbiana, o pueden ser **cometabolizados**. El cometabolismo es "la transformación de un sustrato que no es de crecimiento en presencia obligatoria de un sustrato de crecimiento u otro compuesto transformable" (Dalton y Stirling, 1982). En el metabolismo primario, el sustrato orgánico se utiliza como fuente de

carbono y energía, y puede mineralizarse o fermentarse para obtener otros productos orgánicos. Un fenómeno que se observa a veces cuando están presentes múltiples sustratos primarios es el crecimiento diaúxico, resultado de la represión de los catabolitos. Cuando se dispone de múltiples sustratos, las bacterias pueden utilizar sólo el sustrato más fácilmente metabolizable, y la producción de las enzimas necesarias para la degradación del otro u otros sustratos se reprimirá hasta que el mejor sustrato se haya agotado; los sustratos más pobres pueden entonces persistir. Schmidt y Alexander (1985) reportaron que una cepa de *Pseudomonas* metabolizaba la glucosa y la anilina de forma diaúxica (preferentemente la glucosa) a 300 $\mu\text{g/L}$ cada una, aunque las dos se metabolizaban simultáneamente cuando estaban presentes a 3 $\mu\text{g/L}$ cada una. La biodegradación de un determinado sustrato primario (normalmente a concentraciones de mg/L) también puede verse afectada por otros "sustratos secundarios" a niveles de $\mu\text{g/L}$. El resultado dependerá del sustrato contaminante primario de interés, de la concentración del segundo sustrato y de la naturaleza de los microorganismos del entorno (Schmidt y Alexander, 1985). La *Pseudomonas* sp. (cepa LP), por ejemplo, metaboliza simultáneamente el cloruro de metileno y el acetato, pero degrada el cloruro de metileno preferentemente sobre el acetato, ya sea como sustrato primario o secundario, siempre que la concentración de cloruro de metileno esté por debajo de un nivel inhibitorio de 10 mg/L (LaPat-Polasko *et al.*, 1984).

Muchas biotransformaciones de compuestos xenobióticos son el resultado de reacciones cometabólicas. Debido a la falta de especificidad con respecto a la unión del sustrato, algunas enzimas actuarán sobre compuestos que son análogos a sus sustratos naturales y los transformarán (Slater y Bull, 1982). El microorganismo metaboliza gratuitamente el compuesto en cuestión, pero no obtiene ningún beneficio al hacerlo. De este concepto de cometabolismo se desprenden tres puntos importantes.

En primer lugar, en el cometabolismo, las necesidades energéticas y de carbono de los microorganismos deben satisfacerse con otros sustratos primarios. En segundo lugar, como no se obtiene ningún beneficio del sustrato cometabolizado, el crecimiento de la población microbiana no estará correlacionado con la transformación de ese compuesto. Por el contrario, la utilización de un sustrato primario está correlacionada con el crecimiento de la población. En tercer lugar, a no ser que sirvan como sustratos para algún otro paso catalizado por enzimas, quizás realizado por otro miembro de la comunidad microbiana, los productos de las reacciones cometabólicas pueden acumularse en el medio ambiente. Tal producto también puede ser preocupante para el medio ambiente y puede ser más problemático que su progenitor: como se ha comentado anteriormente, el cloruro de vinilo se acumula a partir de la transformación de

etilenos más clorados en condiciones metanogénicas, y es más preocupante desde el punto de vista toxicológico que los compuestos progenitores. Los compuestos del producto suelen ser menos hidrofóbicos que los sustratos y tienden a desplazarse más rápidamente en el agua subterránea porque sufren un menor retardo por sorción (véase también la Figura 2.6 del Capítulo 2). El cometabolismo y la utilización de sustratos secundarios pueden ser procesos importantes de eliminación en las aguas subterráneas, ya que los niveles bajos ($\mu\text{g/L}$) de ciertos compuestos se consideran peligrosos. Se observó la eliminación de más del 99% de ciertos clorobencenos y de otros aromáticos cuando éstos se añadieron en concentraciones inferiores a $15 \mu\text{g/L}$ a un biorreactor en el que acetato a 1 mg/L servía de sustrato primario (McCarty *et al.*, 1984).

En el entorno natural, la degradación de un compuesto orgánico puede reducir la concentración del compuesto hasta un **nivel umbral** por debajo del cual no se producirá la degradación (Alexander, 1985). McCarty *et al.* (1984) analizaron el parámetro $S_{\min}$, que es la concentración mínima del sustrato limitante de la tasa de reacción capaz de mantener una biopelícula en estado estacionario. El concepto se aplica igualmente a las células individuales. Así, existe una concentración de sustrato por debajo de la cual un organismo no puede obtener la energía suficiente para funcionar. Los valores de $S_{\min}$ de $0,1$ a $1,0 \text{ mg/L}$ son característicos de la utilización aeróbica de compuestos orgánicos como el acetato en condiciones de estado estacionario en las biopelículas (McCarty *et al.*, 1984), y pueden ser incluso menores para los oligótrofos. Sin embargo, los valores de $S_{\min}$ pueden ser más altos para los sistemas anaeróbicos que para los aeróbicos (McCarty *et al.*, 1981). *In situ*, los microorganismos utilizan una serie de sustratos orgánicos, por lo que el valor global de $S_{\min}$ puede ser una suma para una serie de compuestos. El concepto de umbral también aplica a la transformación de compuestos que no son sustratos primarios, porque la inducción y la actividad enzimática, así como el crecimiento, están sujetos a una concentración mínima de inductor/sustrato. Sin embargo, si la población microbiana utiliza un sustrato primario no restringido, el nivel umbral del compuesto xenobiótico puede estar por debajo de los niveles de detección de las técnicas analíticas disponibles a la fecha (Alexander, 1985).

A veces se ha asumido que las tasas de biotransformación son proporcionales a la concentración. Por lo tanto, comúnmente se hacen **extrapolaciones** de altas concentraciones de laboratorio a bajas concentraciones ambientales, aunque tales extrapolaciones no son siempre válidas. Boethling y Alexander (1979) encontraron que la degradación de la dietilamina era proporcional a la concentración en el rango de 10 mg/L a $10 \mu\text{g/L}$. Alexander (1985) reportó, en aguas de un arroyo, 80% o más del 2,4-D agregado se eliminó a concentraciones iniciales de $200 \mu\text{g/L}$ y $22.000 \mu\text{g/L}$. Sin embargo, para el mismo

período de tiempo, se eliminó menos del 10% para una concentración inicial de 2 $\mu\text{g/L}$. Se han desarrollado modelos cinéticos que describen la tasa de transformación del sustrato en función de la concentración inicial de sustrato y de la densidad celular bacteriana (Simkins y Alexander, 1984; Alexander, 1985).

La biotransformación de contaminantes orgánicos en el subsuelo es un proceso multifacético. Wang *et al.* (1984) reportaron una situación interesante en la que el N-fenilcarbamato de isopropilo (IPC) se mineralizaba en aguas de un lago cuando se encontraba presente a 400 $\mu\text{g/L}$, pero se convertía en productos orgánicos a 1000 $\mu\text{g/L}$. En el nivel más bajo, se sugirió que el IPC servía como sustrato primario para el crecimiento oligotrófico, pero que el nivel más alto inhibía la actividad oligotrófica y los copiotrofos, incapaces de funcionar en el nivel bajo de sustrato, entonces cometabolizaban el compuesto. El ejemplo ilustra la naturaleza dinámica de las biotransformaciones en el entorno natural. Los patrones de utilización del sustrato, el segmento activo de la población microbiana y la composición de la población microbiana pueden cambiar dependiendo de las condiciones. Del mismo modo, los hidrocarburos halogenados pueden ser recalcitrantes, ser degradados como sustrato primario o cometabolizados, dependiendo del organohaluro implicado, de las poblaciones microbianas específicas del emplazamiento y de las condiciones ambientales. La biotransformación en el **frente de avance** de un penacho contaminante puede ser llevada a cabo por la población natural oligotrófica, mientras que la actividad dentro del **centro del penacho** más concentrado puede incluir a una población microbiana muy diferente y adaptada.

El **retardo** de los contaminantes por sorción también puede ser crítico para facilitar la biotransformación de los frentes del penacho. Donde los contaminantes se biotransforman fácilmente, como fue el caso en un estudio de un penacho contaminante derivado de residuos de creosota, las tasas de biotransformación pueden ser, en efecto, instantáneas en el contexto de un flujo lento del agua subterránea (Wilson *et al.*, 1985). La duración del periodo de adaptación puede verse influida por el tiempo necesario para la destrucción de los inhibidores (el propio compuesto de interés u otro), la concentración del compuesto, la presencia de otros sustratos, la rareza del microorganismo capaz de realizar la transformación, el tiempo necesario para que las pequeñas poblaciones lleguen a ser lo suficientemente grandes como para efectuar una pérdida detectable del compuesto, la competencia por los nutrientes inorgánicos, las condiciones fisicoquímicas del emplazamiento o el tiempo necesario para la creación de un nuevo genotipo (Wyndham, 1986; Wiggins *et al.*, 1987; Wiggins y Alexander, 1988). También hay que reconocer que la adaptación puede no producirse.

9.4 Biotransformación de Compuestos Haloalifáticos

9.4.1 Generalidades

Dado que pocos de los sistemas enzimáticos implicados en la degradación de los organohaluros han sido investigados a fondo, las vías de biotransformación de los organohaluros no están documentadas por completo. Aunque todas las reacciones abióticas que afectan a los organohaluros comentadas anteriormente también podrían ser catalizadas por microorganismos, la bibliografía de la época sugería que sólo unos pocos tipos de reacción son comunes. Leisinger (1983) indicó que las biotransformaciones de los organohaluros eran de tres tipos generales: sustitución nucleofílica, oxidación y decloración reductiva.

9.4.2 Biotransformaciones Aeróbicas

Se ha reportado la utilización aeróbica de haloalcanos como el diclorometano (Brunner *et al.*, 1980; Stucki *et al.*, 1981; LaPat-Polasko *et al.*, 1984) y el 1,2-dicloroetano (Stucki *et al.*, 1983; Janssen *et al.*, 1985) como sustratos primarios de crecimiento.

Las reacciones cometabólicas parecen ser más comunes, y se ha reportado este tipo de biotransformaciones de muchos haloalcanos y haloalquenos en una variedad de condiciones ambientales.

Con respecto a los haloalcanos como sustratos primarios de crecimiento, Stucki *et al.* (1981) demostraron que una especie de *Hyphomicrobium* que utiliza diclorometano produce formaldehído catalizando primero el desplazamiento nucleofílico de ambos átomos de cloruro. *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 posee dos deshalogenasas hidrolíticas. Una de ellas es transmitida por plásmido y es específica para los haloalcanos de cadena corta; la segunda es específica para los ácidos carboxílicos halogenados (Janssen *et al.*, 1985; Tardif *et al.*, 1991). Se propuso una vía para el sustrato de crecimiento 1,2-dicloroetano que implicaba la decloración a 2-cloroetanol, y luego la oxidación por una deshidrogenasa de metanol no específica a 2-cloroacetaldehído. El cloroacetaldehído fue deshidrogenado a 2-cloroacetato, y este último fue declorado por la deshidrogenasa haloalcanoica a acetato que puede ser metabolizado a través de las vías catabólicas normales (Janssen *et al.*, 1985). Algunos organohaluros actúan en realidad como "**sustratos suicidas**", es decir, se metabolizan en productos intermedios que perjudican la función celular. Por ejemplo, el tóxico bromoacetaldehído se produce a partir del 1,2-dibromoetano (Janssen *et al.*, 1987).

El cometabolismo aeróbico de algunos haloalquenos puede ocurrir a través de una serie de oxigenasas catabólicas. Los ejemplos incluyen la biotransformación por la actividad no específica de la monooxigenasa de metano (MMO), por la monooxigenasa de propano, por las oxigenasas que normalmente participan en el

catabolismo de los compuestos aromáticos, por la monooxigenasa de amoníaco y por las monooxigenasas de alqueno. Una característica importante de la transformación aeróbica y cometabólica de los cloroetilenos es que el cloruro de vinilo no aparece como producto (Fogel *et al.*, 1986) como lo hace anaeróticamente (ver más adelante).

Wilson y Wilson (1985) observaron la degradación de TCE a CO₂ en una columna de suelo no saturado expuesta al 0,6% de gas natural en el aire, y sugirieron que la degradación era resultado de la acción de microorganismos metanotróficos. Los experimentos con un cultivo mixto que utiliza metano (Fogel *et al.*, 1986) y un cultivo metanotrófico puro (Little *et al.*, 1988) demostraron la degradación de organohaluros a CO₂ y otros productos. La gama de sustratos incluía dicloroetilenos y cloruro de vinilo, así como TCE. El PCE fue recalcitrante. Otros estudios con suelos enriquecidos con metano indicaron que también se eliminaban algunos cloroalcanos (Henson *et al.*, 1988). Los cultivos de enriquecimiento derivados de suelos estimulados con metano degradaron el diclorometano, el cloroformo y el 1,2-dicloroetano, así como el TCE, el *cis*-1,2-dicloroetileno y el *trans*-1,2-dicloroetileno, pero no el PCE, el tetracloruro de carbono o el 1,1,1-tricloroetano (Henson *et al.*, 1989); este último fue aparentemente eliminado del suelo enriquecido con metano (Henson *et al.*, 1988).

En el crecimiento metanotrófico, la MMO cataliza la oxidación del metano a metanol, pero la enzima tiene una amplia especificidad de sustrato (Large, 1983) y puede oxidar y declorar metanos halogenados (Haber *et al.*, 1983). Los sistemas de función oxidasa mixta catalizan la epoxidación de alquenos clorados (Miller y Guengerich, 1982), y se sabe que los metanótrofos epoxidan el etileno (Hou *et al.*, 1979). Por lo tanto, se cree que la degradación de los cloroalquenos catalizada por MMO se produce a través de la epoxidación y posterior hidrólisis (Fogel *et al.*, 1986; Little *et al.*, 1988). Por ejemplo, Little *et al.* (1988) sugirieron que el epóxido de TCE se forma y luego se descompone espontáneamente en dicloroacetato, glioxilato y los compuestos C₁ monóxido de carbono y formato. El glioxilato y el dicloroacetato fueron productos detectables de la degradación del TCE en cultivos puros de metanótrofos (Little *et al.*, 1988).

La mayoría de los metanótrofos son incapaces de utilizar compuestos con múltiples carbonos, por lo que la acumulación de estos productos no es inesperada. El monóxido de carbono y el formato podrían oxidarse aún más. Cabe destacar que en los cultivos mixtos que utilizan metano y en los sistemas de columna de suelo, una mayor fracción del carbono del TCE aparece como CO₂ y menos como carbono orgánico soluble en agua que en los cultivos metanótrofos puros. Compuestos como el glioxilato son fácilmente metabolizados por los heterótrofos en los sistemas mixtos (Little *et al.*, 1988).

La degradación aeróbica del TCE a CO₂, cloruro y otros productos no volátiles ha sido reportada por un número de bacterias degradadoras de aromáticos (Nelson *et al.*, 1987; Nelson *et al.*, 1988; Harker y Kim, 1990). La actividad de la enzima requerida es inducida por un compuesto como el tolueno, y la enzima oxida fortuitamente el TCE. El TCE por sí mismo no puede inducir la síntesis de la enzima. La degradación del TCE es inhibida por el sustrato natural de la enzima, y viceversa, ya que los dos compuestos compiten por el mismo catalizador (Folsom *et al.*, 1990). La dioxigenasa de tolueno de *Pseudomonas putida* F1 también degrada el 1,1-, el *cis*-1,2- y el *trans*-1,2-dicloroetileno, pero no el PCE, el cloruro de vinilo ni el etileno (Wackett y Gibson, 1988). *P. cepacia* G4 y *P. mendocina* poseen actividades de monooxigenasa de tolueno que también transforman el TCE (Nelson *et al.*, 1987; Shields *et al.*, 1989; Winter *et al.*, 1989). Una cepa de *Alcaligenes eutrophus* posee tanto una vía cromosómica dependiente del fenol como una vía codificada por un plásmido del ácido 2,4-diclorofenoxiacético para degradar el TCE (Harker y Kim, 1990). Las rutas de degradación del TCE por parte de estos degradadores aromáticos no han sido completamente delineadas, pero se supone que son similares a las del MMO, es decir, la formación de oxoderivados inestables que se descomponen en compuestos no clorados. Se detectaron glioxilato y formato radiomarcados en un cultivo de *P. putida* F1 incubado con ¹⁴C-TCE (Wackett y Householder, 1989).

La degradación del TCE por parte de degradadores de aromáticos se ha descrito principalmente en cultivos puros de laboratorio. Las excepciones a esto son el trabajo inicial de Nelson *et al.* (1986) que reportaron un resultado positivo de 43 muestras, y un documento que discute estudios piloto tanto en biorreactores de superficie como de remediación *in situ* (Nelson y Kinsella, 1990). Sin embargo, Nelson *et al.* (1988) creen que los microorganismos que poseen las actividades de oxigenasa necesarias no son infrecuentes en el entorno natural. Sugieren que la recalcitrancia del TCE refleja una falta de condiciones de inducción apropiadas. El TCE puede ser biodegradado de forma aeróbica *in situ* si también está presente un sustrato de crecimiento apropiado.

En condiciones aeróbicas, la bacteria autótrofa nitrificante *Nitrosomonas europaea* puede biotransformar varios alcanos di- y trihalogenados, el cloruro de vinilo, los tres isómeros del dicloroetileno, el *cis*-bromoetileno y el TCE (Vannelli *et al.*, 1990); no puede degradar el tetracloruro de carbono, el PCE ni el *trans*-dibromoetileno. Las reacciones cometabólicas son catalizadas por la monooxigenasa de amoníaco. Esta actividad puede ser útil en los planes de biorremediación porque las bacterias crecen con amoníaco y dióxido de carbono, y no requieren una fuente de carbono orgánico.

Cabe señalar que los hidrocarburos halogenados pueden producir efectos nocivos en las bacterias responsables de su biotransformación. Tales efectos han sido reportados en degradadores de aromáticos (Wackett y Householder, 1989), metanótrofos (Alvarez-Cohen y McCarty, 1991; Henry y Grbic-Galic, 1991; Oldenhuis *et al.*, 1991), en una cepa de *Xanthobacter* que cometaboliza cloroalquenos vía monooxigenasa (Ensign *et al.*, 1992), y en *Nitrosomonas* (Rasche *et al.*, 1991).

Por lo general, la toxicidad parece ser el resultado de una unión covalente inespecífica de los intermediarios de la degradación reactivos a las proteínas celulares, incluida la enzima responsable de la reacción cometabólica. La recuperación de los cultivos de laboratorio es posible en condiciones que permitan la síntesis *de novo* de las biomoléculas afectadas (Wackett y Householder, 1989; Oldenhuis *et al.*, 1991; Rasche *et al.*, 1991).

9.4.3 Biotransformaciones Anaeróbicas

Generalidades

Muchos compuestos alifáticos clorados son declorados reductivamente en condiciones anaeróbicas. Esta parece ser la única vía de biodegradación del PCE, y el TCE también es resistente a la biodegradación en entornos aeróbicos, excepto en las circunstancias especiales mencionadas anteriormente. Los metanos y etanos tri- y tetrahalogenados son, generalmente, recalcitrantes en condiciones aeróbicas, pero se transforman anaeróbicamente. En los párrafos siguientes se discute la biotransformación de los haloalcanos y haloalquenos en los distintos ambientes redox anaeróbicos definidos anteriormente. Debe enfatizarse, como se hará evidente en la discusión que sigue, que la actividad de decloración de cultivos mixtos bajo condiciones redox dadas (por ejemplo, condiciones de reducción del nitrato) no implica que los microorganismos que utilizan ese aceptor de electrones (por ejemplo, los que reducen el nitrato) sean los responsables de la decloración observada. Un **microorganismo fermentador**, por ejemplo, podría ser activo en todo el espectro redox y podría ser una fuente de actividad decloradora en condiciones aeróbicas, reductoras de nitrato, reductoras de sulfato o metanogénicas. Por lo general, se requieren de estudios de cultivos puros para atribuir la decloración de forma inequívoca a un determinado tipo de microorganismo que utiliza un determinado aceptor de electrones.

Haloalcanos

Se ha observado la transformación del tetracloruro de carbono y de los trihalometanos bromados en condiciones de desnitrificación en cultivos por lotes (Bouwer y McCarty, 1983b). Se detectó la decloración reductiva de tetracloruro de carbono a cloroformo, pero el tetracloruro de carbono también fue mineralizado a CO₂ y parte del carbono fue asimilado por la biomasa. En columnas de biopelícula

anóxica en condiciones desnitrificantes, reductoras de sulfato o metanogénicas, la decloración reductiva fue el mecanismo predominante de eliminación de varios compuestos alifáticos halogenados, pero también se observó la producción de $^{14}\text{CO}_2$ a partir de tetracloruro de carbono y de 1,2-dibromoetano marcados (Bouwer y Wright, 1988). Egli *et al.* (1988) sugirieron que los acetógenos de los cultivos mixtos desnitrificantes podrían haber producido el CO_2 observado. La *Acetobacterium woodii* cataliza la decloración reductiva y transforma el tetracloruro de carbono en CO_2 , aunque no se han dilucidado las reacciones productoras de CO_2 (Egli *et al.*, 1988). Criddle *et al.* (1990a) aislaron, de hecho, una *Pseudomonas* sp. desnitrificante que transforma el tetracloruro de carbono, formando CO_2 y una fracción soluble en agua no identificada como productos principales. Estos autores señalan, sin embargo, que los microorganismos desnitrificantes capaces de transformar el tetracloruro de carbono parecen ser poco comunes, apoyando la sugerencia del grupo de Egli.

La pseudomona desnitrificadora de Criddle *et al.* (1990a) posee un patrón de transformación del tetracloruro de carbono único, ya que se produce poco o ningún cloroformo. Las vías de transformación del tetracloruro de carbono que compiten entre sí parecen más habituales, no sólo en los sistemas de cultivo mixtos (Bouwer y Wright, 1988, por ejemplo), sino también dentro de las cepas individuales de bacterias. Las dos principales vías bióticas son la hidrogenólisis (que produce cloroformo (y diclorometano en condiciones suficientemente reductoras)) y la hidrólisis (que produce CO_2) (Egli *et al.*, 1988; Criddle *et al.*, 1990a, 1990b; Criddle y McCarty, 1991). Criddle y McCarty (1991) demostraron estos procesos en un sistema modelo electrolítico, concluyendo que pueden ocurrir simultáneamente, y que la última biotransformación podría implicar la reducción hidrolítica del tetracloruro de carbono a formato o a monóxido de carbono, seguida de la oxidación a dióxido de carbono. Una reducción similar, y luego una oxidación posterior, podría explicar también la producción de ácido acético a partir de 1,1,1-tricloroetano por parte de un *Clostridium* sp. fermentador (véase más adelante). En cualquiera de los casos, se necesitaría de un donante de electrones adicional para el metabolismo microbiano, ya que la secuencia de transformación propuesta no libera electrones adicionales (Criddle y McCarty, 1991).

Se descubrió que *Escherichia coli* declora reductivamente el tetracloruro de carbono (Criddle *et al.*, 1990b). En ese estudio, se comprobó que tanto la distribución del producto como la tasa de biotransformación dependían del aceptor de electrones. La biotransformación más rápida se produjo en condiciones de fermentación, donde la mayor parte del carbono del ^{14}C -tetracloruro de carbono marcado se recuperó como cloroformo o como ^{14}C unido a la célula; casi no se formó CO_2 . En condiciones de respiración de fumarato, una mayor parte de la marca se

asoció al CO₂ y a la fracción no volátil pero soluble; todavía se produjo cloroformo. Se observó relativamente poca actividad cuando se proporcionó oxígeno o nitrato como aceptores de electrones (Criddle *et al.*, 1990b).

Se demostró que un *Clostridium* sp. fermentador aislado de un biorreactor metanogénico conocido por degradar PCE, TCE, 1,1,1-tricloroetano y cloroetano podía realizar la decloración reductiva de 1,1,1-tricloroetano a 1,1-dicloroetano; también se produjeron otros productos, incluido el ácido acético (Galli y McCarty, 1989a). Se propuso que el 1,1,1-tricloroetano puede competir con los aceptores naturales de electrones (por ejemplo, aminoácidos) presentes en el medio de crecimiento (Galli y McCarty, 1989b). La comparación de las capacidades de transformación del *Clostridium* sp. y del cultivo mixto metanogénico original (Vogel y McCarty, 1987) mostró claramente que múltiples cepas eran responsables de la actividad observada en la mezcla. El *Clostridium* acumuló 1,1-dicloroetano a partir de 1,1,1-tricloroetano, mientras que el cultivo mixto llevó la biotransformación más allá, produciendo cloroetano y CO₂. El cultivo mixto también degradó PCE y TCE (Vogel y McCarty, 1987), pero el *Clostridium* no lo hizo (Galli y McCarty, 1989a).

Se ha observado la decloración reductiva de halometanos y haloetanos en condiciones de reducción del sulfato (por ejemplo, Bouwer y Wright, 1988). Egli *et al.* (1987) demostraron que *Desulfobacterium autotrophicum* reduce el tetracloruro de carbono a cloroformo y diclorometano, y el 1,1,1-tricloroetano a 1,1-dicloroetano.

La producción de etano, etileno y acetileno a partir de bromoetano, dibromo-o dicloroetano y 1,2-dibromoetileno, respectivamente, se ha observado en cultivos puros de varios metanógenos (Belay y Daniels, 1987). Se han sugerido como vías de transformación la combinación de reacciones de deshidrohalogenación y de decloración reductiva.

Mikesell y Boyd (1990) sugirió que el metanógeno *Methanosarcina* sp. DCM puede declorar clorometanos a CO₂ y otros productos a través de la metiltransferasa, una enzima corrinoide que normalmente se une al metanol. Se supone que la formación de CO₂ a partir del clorometano se produce a través de la misma vía por la que se forma el CO₂ a partir de la desproporción del metanol.

In vitro, la decloración reductiva de los clorometanos, tanto por parte de los corrinoideos como del cofactor específico de los metanógenos F₄₃₀, se demostró con citrato de titanio (III) o ditiotreitól como donante de electrones (Krone *et al.*, 1989a,b; Holliger *et al.*, 1992a). En la *Methanobacterium thermoautotrophicum*, es la enzima asociada al factor F₄₃₀ metilcoenzima M reductasa, y no las enzimas corrinoideas, la que es capaz de catalizar la reducción decloración del 1,2-dicloroetano (Holliger *et al.*, 1992b). Sin embargo, las enzimas corrinoideas pueden seguir siendo importantes, ya que no todos los anaerobios decloradores poseen F₄₃₀. La decloración catalizada

por extractos celulares de *Methanosarcina barkeri* parece implicar tanto a los corrinoideos como al factor F₄₃₀ (Holliger *et al.*, 1992a). Egli *et al.* (1988) sugieren que la capacidad de dechloración de los acetógenos también puede estar relacionada con la posesión de corrinoideos y de enzimas de la vía del acetyl CoA.

Haloalquenos

La biotransformación anaeróbica de los cloroetilenos se ha demostrado en birreactores metanogénicos de película fija (Bouwer y McCarty, 1983a; Vogel y McCarty, 1985), en suelos anaeróbicos (Kloepfer *et al.*, 1985), en lodos de una cuenca de recarga de acuíferos (Parsons *et al.*, 1984), en lodos de depuradora anaerobios (Fathepure y Boyd, 1988a), en materiales del subsuelo (Wilson *et al.*, 1986; Barrio-Lage *et al.*, 1987; Suflita *et al.*, 1988; Major *et al.*, 1991), en cultivos mixtos de enriquecimiento metanogénico (Baek y Jaffe, 1989; Freedman y Gossett, 1989), en enriquecimientos reductores de sulfato (Bagley y Gossett, 1990), en enriquecimientos derivados de aguas subterráneas (Kastner, 1991), en cultivos puros de metanógenos (Fathepure *et al.*, 1987; Fathepure y Boyd, 1988b), y en la cepa de bacteria sulfidogénica y dechlorante DCB-1 (Fathepure *et al.*, 1987).

En condiciones altamente reductoras, los cloroetilenos se transforman principalmente a través de dechloraciones reductivas sucesivas de PCE a TCE a *cis*-1,2-dicloroetileno a cloruro de vinilo (Parsons *et al.*, 1984; Parsons y Lage, 1985; Barrio-Lage *et al.*, 1986; Vogel y McCarty, 1985). El compuesto *cis*-1,2-dicloroetileno es la especie diclorada predominante (Parsons y Lage, 1985; Barrio-Lage *et al.*, 1986; Scholz-Muramatsu *et al.*, 1990; Major *et al.*, 1991) aunque Freedman y Gossett (1989) detectaron predominantemente el isómero *trans* en sus enriquecimientos. El 1,1-dicloroetileno es el isómero menos significativo, y puede ser el producto de la dechloración abiótica mediada por sulfuros (Kastner, 1991). Los productos no clorados CO₂ (Vogel y McCarty, 1985) y etileno (Freedman y Gossett, 1989) también se han detectado en estudios de cultivos de enriquecimiento mixto. En los cultivos mixtos también operan vías subsidiarias. Barrio-Lage *et al.* (1986) detectaron la producción de cloroetano en microcosmos con *cis*-1,2-dicloroetileno. El cloroetano fue un producto de la degradación del TCE en los cultivos mixtos estudiados por Baek y Jaffe (1989). Sus pruebas sugerían que las bacterias fermentadoras eran importantes en la hidrogenación del doble enlace C=C. Se desarrolló más cloroetano cuando una mezcla de dos cultivos (uno enriquecido en bacterias fermentadoras y el segundo en bacterias metanogénicas) se utilizó como inóculo que cuando el inóculo se tomó sólo del enriquecimiento metanogénico.

La dechloración reductiva en condiciones metanogénicas depende de la disponibilidad de un donante de electrones como el acetato, el metanol o el H₂, y con frecuencia es paralela a la producción de metano (Fathepure *et al.*, 1987;

Freedman y Gossett, 1989). La relación entre la decloración y la producción de metano varía en función del compuesto atacado. Las cepas de *Methanosarcina* decloran alrededor de 0,71 μ moles de cloroformo por milimol de metano producido, pero sólo alrededor de 0,05 μ moles de PCE por mmol de metano (Fathepure *et al.*, 1987; Fathepure y Boyd, 1988b; Mikesell y Boyd, 1990). Dado que los compuestos altamente clorados se decloran con mayor facilidad (Vogel *et al.*, 1987), el paso limitante en la conversión de PCE a etileno por un enriquecimiento metanogénico es el paso final de cloruro de vinilo a etileno (Freedman y Gossett, 1989).

En algunos estudios de decloración en condiciones metanogénicas, el metanol ha parecido ser más eficaz que el acetato como fuente de los equivalentes reductores (Barrio Lage *et al.*, 1987; Fathepure *et al.*, 1987; Freedman y Gossett, 1989), aunque no está claro el motivo. Podría ser significativo que el metabolismo del metanol por parte de los metanógenos implique pasos adicionales que no se requieren para metabolizar otros sustratos metanogénicos, por ejemplo, el paso catalizado por la metiltransferasa I, la enzima corrinoide invocada por Mikesell y Boyd (1990) en su esquema para las reacciones de decloración (ver arriba). En consonancia con este punto de vista, Fathepure *et al.* (1987) sugirieron que la mayor tasa de decloración de una *Methanosarcina* sp. que crece en metanol puede estar relacionada con el poder reductor generado. El metabolismo del metanol produce seis equivalentes reductores, frente a los dos equivalentes reductores del acetato. No obstante, los metanógenos que limpian el acetato son claramente capaces de realizar una decloración reductiva (Fathepure y Boyd, 1988a).

El inhibidor 2-bromoetanosulfonato (BES) bloquea el paso final en la metanogénesis (véase Zeikus *et al.*, 1985), y afecta a la degradación de PCE y TCE, así como a la producción de metano en cultivos mixtos metanogénicos (Fathepure y Boyd, 1988a; Freedman y Gossett, 1989). Esto sugiere que los metanógenos desempeñan un papel clave en las decloraciones reductivas observadas. Por el contrario, Scholz-Muramatsu *et al.* (1990) descubrieron que, si se inhibía la metanogénesis con BES en un cultivo mixto alimentado con benzoato y PCE, la decloración de PCE a *cis*-1,2-dicloroetileno continuaba mientras se fermentaba el benzoato. Sugirieron que, durante la fermentación del benzoato, una parte del benzoato se reducía a carboxilato de ciclohexilo mientras que el resto se oxidaba a acetato, aceptando el PCE los electrones de la oxidación. Así, tanto el propio benzoato como el PCE sirvieron como aceptores de electrones.

Gossett y su grupo adaptaron sus enriquecimientos productores de metano a los altos niveles de PCE (hasta 55 mg/L de concentración acuosa, DiStefano *et al.*, 1991). En estas condiciones, la metanogénesis cesó, aparentemente inhibida por el nivel de PCE, pero se produjo una conversión prácticamente completa de PCE en

etileno con poca acumulación de cloruro de vinilo. Un balance de electrones mostró que el metanol consumido por los cultivos se debía a la decloración (31%) y a la producción de acetato (69%). Se obtuvo evidencia de un cambio en la composición de la población microbiana, pasando de metanógenos utilizadores de metanol a acetógenos predominantemente utilizadores de metanol, lo que sugiere que estos últimos eran responsables de la decloración. Sin embargo, debido a que la población microbiana estaba mezclada y era interactiva, se carece de pruebas directas y son posibles otras explicaciones (DiStefano *et al.*, 1991).

La decloración del PCE está relacionada estequiométricamente con la producción de sulfuro y se ha observado en cultivos de enriquecimiento reductores de sulfuro (Bagley y Gossett, 1990). Dichos cultivos no mostraron prácticamente ninguna producción de metano en presencia de BES, pero la capacidad de decloración del PCE fue igual a la de cultivos equivalentes desprovistos de BES. Esta evidencia sugiere que la decloración reductiva puede haber sido provocada por bacterias reductoras de sulfato (Bagley y Gossett, 1990). Los autores observaron que los enriquecimientos reductores de sulfato no eran tan eficaces en la transformación del PCE como sus enriquecimientos metanogénicos (Freedman y Gossett, 1989) operados en condiciones similares.

Basándonos en las discusiones anteriores, se podía concluir que se observó la decloración reductiva de hidrocarburos alifáticos halogenados en condiciones anaeróbicas. Estas transformaciones eran llevadas a cabo por ciertas bacterias fermentadoras, acetogénicas, reductoras de nitratos, reductoras de sulfatos y metanogénicas. Las reacciones parecían ser de naturaleza cometabólica, aunque se observó la asimilación de algo de carbono (Bouwer y McCarty, 1983a,b), y la cepa DCB-1 podía obtener energía de la decloración (Dolfing y Tiedje, 1987).

Los datos acumulados sugieren que la decloración reductiva es catalizada fortuitamente por ciertos tipos de enzimas, actuando los compuestos halogenados como aceptores de electrones alternos en lugar de las moléculasceptoras naturales (Egli *et al.*, 1987; 1988; Freedman y Gossett, 1989; Galli y McCarty, 1989b; Mikesell y Boyd, 1990; Scholz-Muramatsu *et al.*, 1990; Criddle *et al.*, 1990a; Holliger *et al.*, 1992a,b). Quedaba por determinar si la competencia enzimática era específica del tipo y/o de la especie. Esta era un área de interés para la investigación de entonces. Los cofactores como los citocromos, el NADH o las coenzimas metanogénicas inusuales (por ejemplo, F₄₃₀) podrían mediar la transferencia de electrones, y no se sabe si las acciones de transferencia de electrones intracelulares o extracelulares son responsables de las decloraciones reductivas. Un punto de vista alternativo podría ser que la decloración reductiva es impulsada por cualquiera de las enzimas en cuestión, simplemente como resultado de la desviación no específica del poder reductor generado durante la actividad catalítica normal de la reacción normal

sustrato-producto al compuesto clorado. Entonces, la decloración reductiva se regiría por la cantidad de proteína(s) enzimática(s) y cofactor(es) disponible(s) y la facilidad con la que el compuesto clorado es declorado bajo el entorno redox dado. El hecho de que los microorganismos tengan capacidades específicas de la cepa para declorar reductivamente sólo ciertos compuestos sugiere que el primer punto de vista puede resultar correcto, es decir, que algunas enzimas son más hábiles que otras en el proceso. Fathepure y Boyd (1988a) observaron que dos especies de *Methanosarcina* diferían en su capacidad para declorar el PCE, y algunos tipos de bacterias anaerobias pueden no transformar los organohaluros en absoluto (Fathepure *et al.*, 1987; Egli *et al.*, 1988). Sin embargo, debido a la importancia de fenómenos como la transferencia de hidrógeno entre especies y la alimentación cruzada en los consorcios anaerobios, es probable que otros miembros de la comunidad influyan indirectamente en la decloración reductiva.

9.4.4 Estudios de Laboratorio

La mayoría de los estudios comentados en las secciones anteriores se realizaron en el laboratorio en condiciones ideales de reacción. En algunos estudios se incorporó el flujo como parámetro; otros se realizaron en condiciones estáticas.

La progresión desde los cultivos puros de laboratorio hasta los cultivos con enriquecimiento y microcosmos que utilizan materiales tomados del campo es cada vez más compleja, pero también cada vez más real en términos de lo que ocurre en el entorno natural. Cuanto más "real" sea el estudio de laboratorio, más difícil será determinar el mecanismo o mecanismos químicos o biológicos operativos y los factores influyentes. Así pues, aunque el trabajo químico o de cultivo puro es inestimable para definir mecanismos y vías, y también para probar hipótesis, debemos seguir lidiando con sistemas más complejos si queremos comprender los potenciales de transformación abiótica/biótica de los entornos naturales. Los estudios de laboratorio, especialmente con cultivos puros, se realizan con frecuencia a temperaturas óptimas para la actividad de los microorganismos, a menudo por encima de los 20°C. Sin embargo, la mayoría de los sistemas de agua subterránea en latitudes altas son considerablemente más fríos. Los experimentos de laboratorio a temperaturas más bajas son, por tanto, más realistas, ya que no sólo las velocidades de reacción se ven afectadas por la temperatura, sino que las diferentes cepas bacterianas están adaptadas a distintos rangos de temperatura.

Se necesita información sobre las tasas y los productos de las biotransformaciones y la dinámica de la población microbiana de las comunidades acuíferas naturales en condiciones *in situ*. Sin embargo, muchos estudios sobre la decloración reductiva se han realizado utilizando enriquecimientos microbianos procedentes de sistemas de tratamiento de aguas residuales, y no de aguas subterráneas contaminadas. La comparación de lodos de depuradoras de

diferentes fuentes ha mostrado una considerable variación en su capacidad de degradación (Fathepure y Boyd, 1988a). No se sabe si los entornos subsuperficiales mostrarán la misma heterogeneidad con respecto a la capacidad de biodegradación, pero dado que el número de microbios puede ser menor en el subsuelo que en los lodos de depuradoras, cabría esperar que la probabilidad de presencia de un determinado microorganismo fuera menor en el subsuelo que en los lodos de depuradoras. Hay pocos datos disponibles para apoyar o refutar esta afirmación, pero el estudio de Kastner (1991) sobre la decloración reductiva, que se llevó a cabo con cultivos de enriquecimientos derivados del agua subterránea, sugiere que los resultados de los enriquecimientos de aguas residuales o lodos pueden no ser directamente aplicables a todos los entornos del agua subterránea. Kastner (1991) demostró que la decloración reductiva de PCE y TCE podía ser impulsada por la transición de enriquecimientos aeróbicos, contaminados provenientes del agua subterránea, a condiciones anaeróbicas (E_H igual a entre -150 y -210 mV). El *cis*-1,2-dicloroetileno fue el principal producto, pero no se produjo ninguna otra decloración y no se detectó metano. Los repetidos subcultivos anaeróbicos de los cultivos decloradores dieron lugar a una pérdida gradual de la capacidad decloradora. Sólo los subcultivos aeróbicos mantuvieron de forma estable la actividad de decloración, indicando que el cambio aeróbico-anaeróbico era necesario para la biotransformación. Los enriquecimientos derivados de lugares prístinos no tenían capacidad de decloración reductiva en condiciones similares. La acumulación de *cis*-1,2-dicloroetileno observada es similar a la observada en los acuíferos contaminados de Alemania, donde el *cis*-1,2-dicloroetileno suele ser el principal contaminante, y sólo se observan trazas de cloruro de vinilo y metano (Kastner, 1991).

La Tabla 9.2 resume las condiciones en las que se ha documentado la biotransformación de un determinado compuesto en estudios de laboratorio. Se citan las principales referencias. Algunas se han elegido en parte porque mencionan trabajos anteriores. Los comentarios de la Tabla 9.2 aportan información adicional. En los estudios clasificados como "anaeróbicos", por ejemplo, se hace distinción entre un caso en el que el estado redox era indefinido (por ejemplo, Barrio-Lage *et al.*, 1986), y otro en el que la actividad microbiana era fermentadora (por ejemplo, Galli y McCarty, 1989a).

Tabla 9.2 Resumen de observaciones de biotransformaciones en el laboratorio.

Compuesto	Condición	Biotransformación	Referencia	Comentarios
Clorometano	Aeróbica	No	Janssen <i>et al.</i> (1985)	cultivo puro
	Oxidación de metano	Sí	Dalton & Stirling (1982)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1991)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂			
Diclorometano	Aeróbica	Sí	LaPat-Polasko <i>et al.</i> (1984)	
	Oxidación de metano	Sí	Henson <i>et al.</i> (1988); Stirling & Dalton (1982)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí	Bouwer & McCarty (1983); Brunner <i>et al.</i> (1980)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂	Sí	Gossett & Freedman (1989)	
Bromometano	Aeróbica			
	Oxidación de metano	Sí	Dalton & Stirling (1982)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1990a)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂			
Dibromometano	Aeróbica			
	Oxidación de metano			

	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
	Reducción de CO ₂		
Dibromoclorometano	Abiótica	Sí	Bouwer & McCarty (1983a)
	Aeróbica	No/no	Bouwer <i>et al.</i> (1981); Tabak <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano		
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃		
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí	Bouwer & McCarty (1983b)
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a)
Bromodichlorometano	Abiótica	Sí	Bouwer & McCarty (1983a)
	Aeróbica	Sí/no	Tabak <i>et al.</i> (1981)/Bouwer <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano		
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃		
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí	Bouwer & McCarty (1983b); Bouwer & Wright (1988)
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí	Bouwer & Wright (1988)
	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a); Bouwer & Wright (1988)
Tribromometano (bromoformo)	Abiótica	Sí	Bouwer & McCarty (1983a)
	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano		

	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃			
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí	Bouwer & McCarty (1983b); Bouwer & Wright (1988)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí	Bouwer & Wright (1988)	
	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a); Bouwer & Wright (1988)	
Triclorometano	Aeróbica	Sí/no	Tabak <i>et al.</i> (1981)/Bouwer <i>et al.</i> (1981)	
(cloroformo)	Oxidación de metano	Sí	Henson <i>et al.</i> (1988)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Galli & McCarty (1989a)	fermentadora
	Reducción de NO ₃ ⁻	No	Bouwer & McCarty (1983a); Bouwer & Wright (1988)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²	No	Bouwer & Wright (1988)	
	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a); Mikesell & Boyd (1990)	
Tetracloruro de carbono	Abiótica	Sí	Reinhard <i>et al.</i> (1990)	
	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)	
	Oxidación de metano	No	Henson <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	No	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Criddle <i>et al.</i> (1990b); Egli <i>et al.</i> (1988)	fermentadora
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí/no	Criddle <i>et al.</i> (1990a)/Egli <i>et al.</i> (1988)	-/ autótrofo
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí & no/sí	Egli <i>et al.</i> (1988)/Bouwer & Wright (1988)	2 especies -/
	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a); Bouwer & Wright (1988)	
Cloroetano	Aeróbica	No	Janssen <i>et al.</i> (1985)	cultivo puro
	Oxidación de metano			
	Oxidación de aromáticos			

	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1990b)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
	Reducción de CO ₂		
Bromoetano	Aeróbica	Sí	Janssen <i>et al.</i> (1985)
	Oxidación de metano		
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
	Reducción de CO ₂	Sí	Belay & Daniels (1987)
1,1-dicloroetano	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano	Sí	Henson <i>et al.</i> (1989)
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1991)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
	Reducción de CO ₂	Sí	Vogel & McCarty (1987)
1,2-dicloroetano	Aeróbica	Sí	Janssen <i>et al.</i> (1985)
	Oxidación de metano	Sí	Henson <i>et al.</i> (1988)
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1991)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		

	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a); Egli <i>et al.</i> (1987)	
1,2-dibromoetano	Aeróbica	Sí	Pignatello (1986)	
	Oxidación de metano			
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻	No	Bouwer & McCarty (1983b)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂	Sí	Belay & Daniels (1987); Bouwer & Wright (1988)	
1,1,1-tricloroetano	Abiótica	Sí	Vogel & McCarty (1987)	
	Aeróbica	No	Janssen <i>et al.</i> (1985)	cultivo puro
	Oxidación de metano	Sí/no	Henson <i>et al.</i> (1988)/ Henson <i>et al.</i> (1989)	Suelo/enriquecimiento
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻	Quizá/no	Bouwer & Wright (1988)/Bouwer & McCarty (1983b)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Quizá/sí	Bouwer & Wright (1988)/Egli <i>et al.</i> (1987)	
	Reducción de CO ₂	Sí	Vogel & McCarty (1987); Bouwer & Wright (1988)	
1,1,2-tricloroetano	Aeróbica	No/sí	Janssen <i>et al.</i> (1985)/Castro & Belser (1990)	cultivo puro
	Oxidación de metano	Sí	Henson <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos			
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica			
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂			
1,1,2,2-tetracloro-	Aeróbica	No	Janssen <i>et al.</i> (1985)	cultivo puro

etano	Oxidación de metano		
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃	Sí	Rasche <i>et al.</i> (1991)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
Hexafluoroetano	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & McCarty (1983a)
	Abiótica	Sí	Reinhard <i>et al.</i> (1990)
	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano		
	Oxidación de aromáticos		
	Oxidación de NH ₃		
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻	Sí	Bouwer & Wright (1988)
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí	Bouwer & Wright (1988)
Cloruro de vinilo	Reducción de CO ₂	Sí	Bouwer & Wright (1988)
	Aeróbica	Sí	Davis & Carpenter (1990)
	Oxidación de metano	Sí	Fogel <i>et al.</i> (1986)
	Oxidación de propano	Sí	Wackett <i>et al.</i> (1989)
	Oxidación de aromáticos	No	Wackett & Gibson (1988)
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)
	Anaeróbica		
	Reducción de NO ₃ ⁻		
	Reducción de SO ₄ ⁻²		
1,1-DCE (gem-)	Reducción de CO ₂	Sí	Vogel & McCarty (1985)
	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)
	Oxidación de metano	Sí	Fogel <i>et al.</i> (1986)
	Oxidación de propano	Sí	Wackett <i>et al.</i> (1989)

	Oxidación de aromáticos	Sí	Wackett & Gibson (1988)	
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Barrio-Lage <i>et al.</i> (1986)	microcosmos de estiércol
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂	Sí	Wilson <i>et al.</i> (1986)	
<i>cis</i> -1,2-DCE	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)	
	Oxidación de metano	Sí	Fogel <i>et al.</i> (1986)	
	Oxidación de propano	Sí	Wackett <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos	Sí	Wackett & Gibson (1988)	
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Barrio-Lage <i>et al.</i> (1986)	microcosmos de estiércol
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂	Sí	Wilson <i>et al.</i> (1986)	
<i>trans</i> -1,2-DCE	Aeróbica	Sí	Tabak <i>et al.</i> (1981)	
	Oxidación de metano	Sí	Fogel <i>et al.</i> (1986)	
	Oxidación de propano	Sí	Wackett <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos	Sí	Wackett & Gibson (1988)	
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Barrio-Lage <i>et al.</i> (1986)	microcosmos de estiércol
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²			
	Reducción de CO ₂	Sí	Wilson <i>et al.</i> (1986)	
TCE	Aeróbica	Sí/no	Tabak <i>et al.</i> (1981)/Bouwer <i>et al.</i> (1981)	

	Oxidación de metano	Sí	Wilson & Wilson (1985); Little <i>et al.</i> (1988)	
	Oxidación de propano	Sí	Wackett <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos	Sí	Wackett & Gibson (1988); Harker & Kim (1990)	
	Oxidación de NH ₃	Sí	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Barrio-Lage <i>et al.</i> (1986)	microcosmos de estiércol
	Reducción de NO ₃ ⁻			
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí	Bagley & Gossett (1990)	
	Reducción de CO ₂	Sí	Wilson <i>et al.</i> (1986); Freedman & Gossett (1989)	
PCE	Aeróbica	Sí/no	Tabak <i>et al.</i> (1981)/Bouwer <i>et al.</i> (1981)	
	Oxidación de metano	No	Fogel <i>et al.</i> (1986)	
	Oxidación de propano	No	Wackett <i>et al.</i> (1989)	
	Oxidación de aromáticos	No	Wackett & Gibson (1988)	
	Oxidación de NH ₃	No	Vannelli <i>et al.</i> (1990)	
	Anaeróbica	Sí	Scholz-Muramatsu <i>et al.</i> (1990)	fermentadora
	Reducción de NO ₃ ⁻	No	Bouwer & Wright (1988)	
	Reducción de SO ₄ ⁻²	Sí	Bagley & Gossett (1990)	
	Reducción de CO ₂	Sí	Fathepure & Boyd (1988b); Freedman & Gossett (1989)	

La amplia capacidad de biodegradación aeróbica registrada por Tabak *et al.* (1981) puede ser algo optimista, basándose en los resultados de otros, mientras que la incapacidad del aislado *Xanthobacter* de Janssen *et al.* (1985) para degradar aeróbicamente ciertos clorometanos y cloroetanos no significa que no se vayan a encontrar aislados con rangos de sustrato más amplios en el futuro. Si su importancia se observó en condiciones propicias para la biotransformación, la transformación abiótica también se anota en la Tabla 9.2.

Sería muy útil comparar las tasas de biotransformación de varios hidrocarburos halogenados a través de las diferentes vías comentadas anteriormente. Sin embargo, debido a la amplia gama de condiciones experimentales y de métodos para reportar los resultados, es difícil realizar

comparaciones significativas. La Tabla 9.3 resume algunas tasas reportadas para PCE y TCE. La mayoría se derivan de estudios de cultivos puros, y es probable que difieran significativamente de las tasas de campo. Sin embargo, a diferencia de los datos de tasas derivadas de campo, sí relacionan la biotransformación con la cantidad de biomasa microbiana presente. En general, las tasas de transformación del PCE por parte de las especies anaeróbicas son más lentas que las tasas de transformación del TCE por parte de los cultivos aeróbicos. La cepa DCB-1, el dechlorador más rápido de los anaerobios de la lista, fue aislada de un consorcio anaeróbico (Dolfing y Tiedje, 1987) que degradó el PCE incluso más rápido que el monocultivo de DCB-1 (Fathepure *et al.*, 1987).

Tabla 9.3 Biotransformación de los cloroetenos.

Cultivo, condición	Tasa de degradación ($\mu\text{mol/d-mg}$ proteína)	Referencia
Degradación PCE		
cepa DCB-1, anaeróbica	0,00234	Fathepure <i>et al.</i> (1987)
<i>Methanosarcina</i> sp., anaeróbica	$8,4 \times 10^{-4}$	Fathepure <i>et al.</i> (1987)
<i>M. mazei</i> , anaeróbica	$4,8 \times 10^{-4}$	Fathepure <i>et al.</i> (1987)
Degradación TCE		
metanótrofos mixtos, aeróbico, + CH_4	0,06	Fogel <i>et al.</i> (1986)
<i>Methylosinus trichosporium</i> , aeróbico, + CH_4	$> 52^a$	Tsien <i>et al.</i> (1989)
<i>Pseudomonas putida</i> F1, aeróbica, inducida por tolueno	$2,6^a$	Wackett & Gibson (1988)
<i>P. cepacia</i> G4, aeróbica, inducida por fenol	6,8	Folsom <i>et al.</i> (1990)
<i>Alcaligenes eutrophus</i> AE0106, aeróbica, inducida por fenol	0,3	Harker and Kim (1990)
<i>Nitrosomonas europaea</i> , aeróbica, + NH_3	$0,99^b$	Vannelli <i>et al.</i> (1990)
^a convertido de g de células (peso seco) a mg de proteína, asumiendo que una célula tiene un 55% de proteína (peso seco).		
^b convertido de g de células (peso húmedo) a mg de proteína asumiendo que 1 g de células (peso húmedo) equivale a 0,29 g de células (peso seco), y utilizando la conversión a proteína anterior.		
^{ab} los factores de conversión están tomados de Ingraham <i>et al.</i> (1983), p. 3.		

De los cultivos que transforman el TCE, el cultivo mixto metanotrófico de Fogel *et al.* (1986) se cultivó a 20°C, mientras que las otras tasas aeróbicas heterotróficas se sometieron a prueba entre 26 y 30°C. Este último rango es probablemente mejor para los microbios. No se puede comparar directamente la(s) cepa(s) metanotrófica(s) desconocida(s) del cultivo mixto con la cepa de *M. trichosporium* estudiada por Tsien *et al.* (1989), pero es probable que parte de la gran diferencia en sus tasas de transformación de TCE reportadas sea atribuible a la optimización de las condiciones de cultivo por Tsien *et al.* (1989). Además, no toda la biomasa de una mezcla metanotrófica estará activa en la transformación del TCE. Una expectativa de mejora de 100 veces en las tasas de biotransformación a través de la optimización de las condiciones para la actividad microbiana en el campo no es realista. Sin embargo, deberían ser factibles mejoras más pequeñas.

Una serie de estudios dinámicos en columnas sobre la degradación mediada por biopelículas (McCarty *et al.*, 1981; Bouwer y McCarty, 1983a; Bouwer y McCarty, 1983b; McCarty *et al.*, 1984; Vogel y McCarty, 1985; Vogel y McCarty, 1987; Bouwer y Wright, 1988) ha aportado información valiosa sobre las vías de

transformación y también sobre cómo abordar la modelización de los procesos de transformación (por ejemplo, véase Bouwer y Wright, 1988). Estos estudios han empleado generalmente concentraciones bajas de organohaluros (menos de 100 µg/L) que son similares a los niveles en aguas subterráneas contaminadas. Sin embargo, las concentraciones de sustrato primario (de 1 a 250 mg/L) y, por tanto, la cantidad de biomasa, pueden ser superiores a las que se encuentran normalmente en el subsuelo. El aspecto de la modelización permite hacer predicciones sobre situaciones reales. Por ejemplo, Bouwer y Wright (1988) descubrieron que los tiempos de retención más cortos aumentaban el periodo de adaptación y disminuían la cantidad de compuesto eliminado. Sugirieron que, en el campo, las biotransformaciones de los contaminantes pueden ser menos favorables en las proximidades de los pozos de inyección y extracción, donde las velocidades locales del agua subterránea son relativamente altas. Estos autores también creen que las relaciones k/K_s derivadas del laboratorio (tasa máxima de utilización de sustrato específico/constante de velocidad media) pueden ser útiles para estimar las vidas medias de los contaminantes en el agua subterránea. Las vidas medias estimadas fueron más cortas en condiciones aeróbicas y metanogénicas, y significativamente más largas en condiciones desnitrificantes y reductoras de sulfato (Bouwer y Wright, 1988). Las extrapolaciones de su modelo indicaron que la biotransformación podría ser significativa incluso a concentraciones microbianas generalmente muy bajas de los entornos subterráneos.

9.4.5 Estudios de Campo

La mayor ventaja de los **estudios de campo** es que en ellos el comportamiento observado es real y demostrable. Por otro lado, los estudios de campo sobre la contaminación real suelen verse perjudicados por una mala definición del historial de ingreso. Además, el control y la precisión de los experimentos de laboratorio no pueden duplicarse, ni siquiera en los experimentos de campo extensamente supervisados. Un dispositivo de pruebas de microcosmos *in situ* descrito recientemente, que puede utilizarse en materiales del subsuelo bastante permeables, ofrece un interesante enfoque de estudio intermedio (Gillham *et al.*, 1990).

En cuanto a la ampliación de nuestra base de conocimientos, el estudio de campo ideal es probablemente uno muy controlado, y apoyado por estudios de laboratorio complementarios utilizando microcosmos y quizás también cultivos de enriquecimiento. El diseño de los experimentos de campo suele ser basados en estudios de laboratorio.

Una vez que se inician los experimentos de campo, como los que implican inyecciones de contaminantes y de trazadores, se pueden supervisar, pero a

menudo no se modifican sustancialmente. Los datos de campo recogidos se utilizan para elaborar hipótesis sobre lo que ocurre en el subsuelo. Los estudios de laboratorio complementarios permiten poner a prueba dichas hipótesis. Las explicaciones plausibles de sucesos imprevistos en el campo pueden obtenerse más fácilmente utilizando el entorno relativamente sencillo y fácilmente manipulable de un microcosmos en laboratorio. Es de esperar que se obtenga información coherente de los estudios de campo y de laboratorio.

El estudio de la **Estación Naval Aérea de Moffett Field** es un ejemplo en el que se adoptó un enfoque integrado de estudio de campo y de laboratorio (Semprini *et al.*, 1987; Roberts *et al.*, 1989; Roberts *et al.*, 1990; Lanzarone y McCarty, 1990; Semprini *et al.*, 1990). Asimismo, se han realizado estudios controlados en el emplazamiento de estudio del **Vertedero de Borden** (Base Borden, Ontario), que es probablemente el acuífero más estudiado del mundo (por ejemplo, véase *J. Hydrol.* 1983, Vol. 63, N° 1/2 y *Water Resources Research*, 1986, Vol. 22, N° 13).

El emplazamiento estudiado por Major *et al.* (1991) no es el resultado de un vertido controlado, pero por circunstancias fortuitas proporciona una buena zona de estudio del PCE. Por ejemplo, los compuestos hijos del PCE menos clorados nunca se almacenaron en el lugar. Además, el penacho está bien aislado y ocupa un área relativamente pequeña. Los amplios análisis realizados en el agua subterránea del emplazamiento, incluida la búsqueda de posibles productos de biotransformación y sustratos para la actividad microbiana, han permitido formular hipótesis sobre las biotransformaciones *in situ*. Los estudios de microcosmos de laboratorio han confirmado las hipótesis y han sugerido direcciones para futuras investigaciones experimentales sobre el destino *in situ* de los contaminantes. Las comparaciones de este emplazamiento, en el que se está produciendo una decloración reductiva mediada por la biología, con otros emplazamientos ostensiblemente similares en los que los organohaluros son recalcitrantes, deberían resultar esclarecedoras.

9.4.6 Biorremediación

Cuando los entornos del subsuelo no favorecen la biotransformación rápida y natural de los contaminantes de organohaluros, existe un interés creciente por crear condiciones más favorables, es decir, por llevar a cabo la **biorremediación *in situ*** de los solventes organoclorados disueltos. La discusión sobre la biotransformación de los haloalifáticos presentada en las secciones anteriores deja claro que se encontrarán dificultades en la biorremediación en el mundo real de los emplazamientos contaminados por estos compuestos. Por ejemplo, un proceso de biorremediación aeróbica no degradará completamente especies altamente cloradas como el PCE; un proceso anaeróbico puede degradar el PCE, pero también permitirá la acumulación de productos hijos menos clorados como el cloruro de

vinilo. La degradación completa de una mezcla de hexaclorobenceno, PCE y cloroformo a productos metabólicos solubles en agua y CO₂ se obtuvo en un reactor de biopelícula anaeróbico-aeróbico a escala de laboratorio (Fathepure y Vogel, 1991). Por tanto, la aplicación secuencial de condiciones aeróbicas y anaeróbicas en un acuífero podría ser ideal, pero la manipulación a gran escala del potencial redox en un acuífero contaminado no es fácil de llevar a cabo. Alternativamente, si consideramos un escenario simplificado de una zona contaminada con una mezcla de cloroetilenos, un enfoque podría ser fomentar inicialmente las condiciones anaeróbicas en el acuífero (especialmente cerca de la zona foco), favoreciendo la decloración reductiva.

Este es un enfoque basado en "seguir la corriente": asumiendo que hay suficiente carbono, N, P, etc. metabolizables (como es el caso de muchos lixiviados en vertederos), y dado el tiempo suficiente, las condiciones anaeróbicas evolucionarán de forma natural (por ejemplo, ver Lesage *et al.*, 1990). Con el tiempo, la acumulación de productos derivados menos clorados y tal vez de metano se hará evidente en la parte inferior del gradiente, y puede empezar a producirse una dilución significativa del penacho con agua oxigenada no contaminada. El metabolismo aeróbico de los metanótrofos podría entonces fomentarse en esta zona aeróbica, tal vez mediante el bombeo de O₂ o de H₂O₂ en el penacho para degradar los compuestos menos clorados. Alternativamente, un sistema de bombeo y tratamiento aguas abajo podría llevar los contaminantes menos clorados a la superficie para su tratamiento en biorreactores aeróbicos.

La explotación de las bacterias que degradan los aromáticos para **cometabolizar** el TCE y otros compuestos sigue siendo una posibilidad de remediación, pero una dificultad importante es que la inducción de las oxigenasas deseadas requiere del suministro de tolueno o fenol. En algunos casos, estos aromáticos pueden formar parte del penacho contaminante, pero es difícil concebir que las agencias reguladoras aprueben los vertidos intencionados de un contaminante prioritario para limpiar un segundo. Hay que encontrar medios de inducción menos dañinos si se quiere utilizar comúnmente estos microorganismos *in situ*. Se ha desarrollado una cepa mutante que degrada el TCE y que no requiere inducción (Shields y Reagin, 1992). También se pueden prever sistemas de bombeo y tratamiento que empleen actores biológicos de bacterias preinducidas que degradan los aromáticos. Folsom y Chapman (1991) demostraron posteriormente la degradación de TCE por *P. cepacia* G4 alimentada con fenol en un biorreactor de recirculación; reportaron una tasa de degradación media de 0,7 g de TCE al día por gramo de proteína celular.

Una cantidad limitada de investigaciones se había dirigido hacia las bacterias degradadoras de TCE **genéticamente modificadas** (Winter *et al.*, 1989;

Zylstra *et al.*, 1989). Los genes de la dioxigenasa de tolueno de *P. putida* se han clonado con éxito en *Escherichia coli* (Zylstra *et al.*, 1989). Curiosamente, las tasas de degradación del TCE fueron más sostenidas en *E. coli* que en *P. putida*, lo que sugiere que la *E. coli* sufrió menos daños metabólicos. La recombinación de la actividad de la dioxigenasa del tolueno con una cepa huésped más tolerante al TCE puede ser una estrategia fructífera para optimizar la biodegradación del TCE (Zylstra *et al.*, 1989).

Los planes de remediación *in situ* que estimulan las **poblaciones microbianas oxidantes de metano** son probablemente los más factibles de los enfoques disponibles a la fecha. El metano se produce de forma natural y no es un "contaminante prioritario", por lo que su introducción controlada en el subsuelo debería ser relativamente aceptable. Además, debido a la notablemente amplia especificidad de sustrato de la MMO, una amplia gama de contaminantes podría verse afectada por este enfoque. Se ha demostrado el ataque cometabólico a haloalcanos, haloalquenos, éteres, hidrocarburos cíclicos e hidrocarburos aromáticos.

Se había llevado a cabo una investigación exhaustiva sobre la viabilidad de estimular las poblaciones nativas oxidantes del metano para degradar los compuestos clorados *in situ* (Roberts *et al.*, 1989; Roberts *et al.*, 1990; Semprini *et al.*, 1990). Se introdujo metano y oxígeno en un acuífero de arena y grava confinado y poco profundo contaminado con TCE, dicloroetileno y cloruro de vinilo. La pulsación alternativa de oxígeno y de metano mantuvo bajo control la obstrucción del pozo de inyección. Las interrupciones temporales de la alimentación de metano inherentes al sistema de pulsos mejoraron en realidad la transformación de los organohaluros; dado que el metano y los organohaluros compiten por la misma enzima, la pulsación del metano pudo haber reducido los periodos de inhibición de la degradación de los organohaluros por el metano, sin privar a la población del sustrato primario durante periodos prolongados.

Se comprobó que, en campo, la población microbiana transformaba activamente los organohaluros sólo durante un breve periodo de tiempo tras la interrupción de la alimentación de metano. En la pequeña zona bioestimulada del acuífero, se alcanzó un estado estable después de unas dos semanas. Los grados de transformación fueron aproximadamente del 95% para el cloruro de vinilo, del 85% para el *trans*-1,2-dicloroetileno, del 40% para el *cis*-1,2-dicloroetileno y del 20% para el TCE (Roberts *et al.*, 1989).

Cuando el agua contaminada con un solvente organoclorado se bombea a la superficie, los tratamientos habituales incluyen la **extracción por aire** y/o la **adsorción** de los contaminantes en carbón vegetal o carbón activado. Un método de tratamiento alternativo y atractivo consiste en procesar el agua bombeada en

biorreactores, evitando así la liberación de los contaminantes a la atmósfera o la necesidad de eliminar los materiales adsorbentes contaminados.

Se han utilizado consorcios microbianos alimentados con metano, propano y otros sustratos orgánicos para eliminar el TCE y los dicloroetilenos del agua en biorreactores a escala de laboratorio. En un estudio, se descubrió que tanto el propano como una mezcla de propano y metano eran superiores al metano solo como sustrato primario, posiblemente porque el consorcio era capaz de utilizar el propano de forma más eficiente que el metano, o porque el propano no compite tan eficazmente como el metano por las enzimas que transforman el TCE (Phelps *et al.*, 1990). Utilizando un biorreactor alimentado con metano con un tiempo de residencia de 50 minutos, Strandberg *et al.* (1989) observaron la eliminación de más del 50% del TCE y más del 90% del *cis*-1,2-dicloroetileno de un agua subterránea sintética que contenía 1 mg/L de cada compuesto. Se obtuvo una degradación adicional del TCE con el reciclaje de líquidos en el biorreactor, pero se encontró un límite superior de degradación del TCE del 90 al 95%. Aunque no se dio una explicación satisfactoria, parece que otros grupos también observaron este resultado (Strandberg *et al.*, 1989). Se pueden desarrollar enriquecimientos capaces de hacer frente a niveles de organohaluros relativamente altos. Los biorreactores de Phelps *et al.* (1990) fueron alimentados con 20 mg/L de TCE, y trabajos anteriores con cultivos por lotes produjeron consorcios capaces de degradar más del 99% del TCE añadido a 50 mg/L (Fliermans *et al.*, 1988). Curiosamente, los primeros cultivos por lotes no eran enriquecimientos metanotróficos. Aunque los consorcios degradadores del TCE fueron estimulados por el metano, no pudieron utilizarlo como única fuente de carbono y de energía (Fliermans *et al.*, 1988).

Se ha comprobado que la degradación del TCE no se ve excesivamente inhibida por la presencia del dicloroetileno (Strandberg *et al.*, 1989), y no se detectaron contaminantes prioritarios entre los productos del biorreactor (Strandberg *et al.*, 1989; Phelps *et al.*, 1990). Estas son ventajas que no pueden obtenerse de los esquemas de biorremediación anaeróbica porque todos los estudios de dechloración anaeróbica de cloroetilenos realizados hasta la fecha han mostrado claramente una transformación secuencial, no una transformación paralela. Los compuestos menos clorados (por ejemplo, el cloruro de vinilo) se acumulan mientras se dechloran los compuestos más clorados, y la dechloración significativa de estos productos no comienza hasta que el compuesto parental ha desaparecido (por ejemplo, véase Major *et al.*, 1991). Lamentablemente, los productos derivados también son contaminantes preocupantes. Sin embargo, las observaciones de laboratorio y de campo de la dechloración parcial del cloruro de vinilo en etileno y etano (Freedman y Gossett, 1989; Major *et al.*, 1991; de Bruin *et al.*, 1992) y la transformación prácticamente completa de altos niveles de PCE a

etileno en enriquecimientos de laboratorio (DiStefano *et al.*, 1991) habían proporcionado optimismo sobre la posibilidad de que surgieran esquemas útiles de biorremediación anaeróbica *in situ*.

9.5 Conclusiones

Muchos compuestos halogenados son susceptibles de sufrir transformaciones abióticas en el entorno de las aguas subterráneas. La hidrólisis del bromometano y de varios haloetanos, incluidos el bromoetano, el cloroetano y el 1,1,1-tricloroetano y el 1,1,2,2-tetracloroetano, debería limitar la presencia de estos compuestos en el agua subterránea. Algunas reacciones producen cloroetilenos, por lo que la hidrólisis por sí sola puede no desintoxicar completamente el agua subterránea contaminada. La sustitución nucleofílica del azufre por el bromuro y el cloruro también produce beneficios mixtos, con mercaptanos y cloruro de vinilo entre los productos reportados.

Las reacciones de reducción son quizás las más significativas en las aguas subterráneas, con vías tanto abióticas como biológicas. Puede que no sea posible, y quizás no sea útil, distinguir la naturaleza abiótica de la biótica de estas reacciones, ya que las reacciones biológicas son casi siempre necesarias para producir las condiciones fuertemente reductoras en las que se favorecen las reacciones de reducción. Sólo en los penachos anaeróbicos cabe esperar una transformación abiótica significativa de los organohaluros. Se prevé la persistencia en condiciones aeróbicas. Muchos solventes organoclorados entran en el subsuelo sin sustratos fácilmente metabolizables y pueden producir penachos persistentes de organohaluros en aguas subterráneas aeróbicas. El acoplamiento de la dechloración reductiva con la oxidación de Fe⁰ parece ser una interesante posibilidad de remediación *in situ* en estos casos.

La transformación microbiana de los compuestos haloalifáticos no es rara, y aunque en muchos casos nuestro conocimiento de tales procesos no se deriva de los entornos de las aguas subterráneas, ya tenemos pruebas inequívocas de que las reacciones de biotransformación influyen de forma crítica en el comportamiento de los compuestos halogenados en el subsuelo. Aunque nuestra comprensión de las diversas biotransformaciones que se han observado era a veces incompleta hasta el momento, las pruebas disponibles sugerían que era posible manipular el entorno de la(s) población(es) microbiana(s) de manera de incentivar (o desincentivar) estas reacciones mediadas por microbios. Dicha manipulación puede utilizarse para ayudar a controlar el comportamiento de los penachos contaminantes. *In situ*, uno de los principales problemas sería el control del complejo entorno hidrogeológico del subsuelo para que las condiciones deseadas se establezcan y se mantengan de forma efectiva en toda la zona contaminada (véase el Capítulo 2).

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

10 Efectos de los Solventes Organoclorados en la Permeabilidad de las Arcillas

Resumen

Ha existido un desacuerdo en la comunidad científica sobre si los solventes líquidos organoclorados y otros líquidos orgánicos en fase no acuosa (NAPL) pueden provocar la contracción y el agrietamiento de los suelos arcillosos, aumentando así en gran medida su permeabilidad. Sin embargo, una cuidadosa consideración de factores como la miscibilidad en agua de los líquidos orgánicos de interés, así como los detalles de los experimentos de laboratorio que se han llevado a cabo, han permitido resolver muchas de las contradicciones que existen en la literatura. Se puede demostrar que en los suelos arcillosos hidratados (es decir, húmedos), los solventes organoclorados y otros NAPL orgánicos aparentemente no causan aumentos de permeabilidad. Esto se debe probablemente a la exclusión del líquido orgánico de las capas dobles de arcilla. Cuando los solventes en forma de NAPL son forzados a través de muestras de arcilla, los aumentos de permeabilidad que se han observado pueden atribuirse a la formación mecánica de fracturas debido a los grandes gradientes de fluido y a los bajos esfuerzos de confinamiento lateral en las muestras. La exposición a soluciones acuosas de estos compuestos orgánicos no influye en la permeabilidad porque las soluciones que se encuentran en el límite de solubilidad o por debajo de él son demasiado diluidas para afectar a las dobles capas de arcilla. Se puede concluir que es poco probable que los solventes organoclorados en forma de NAPL provoquen contracción, agrietamiento o aumento de la permeabilidad en las barreras naturales o artificiales de arcilla en condiciones de campo. Sin embargo, ha sido necesario realizar más estudios sobre los efectos químicos y físicos de estos líquidos en lechadas de arcilla esmectítica.

10.1 Introducción

En los capítulos anteriores de este libro se ha descrito el movimiento y el destino de los solventes organoclorados en los acuíferos y en los acuitardos. Se han discutido varias situaciones de modelos conceptuales, incluyendo los casos en los que las acumulaciones de solvente en fase libre se asientan en estratos de baja permeabilidad, o penetran en fracturas en materiales con una matriz de baja permeabilidad. En muchas situaciones de campo, los estratos de baja permeabilidad o los materiales de la matriz contienen minerales de arcilla. A principios de la década de 1980, las investigaciones de laboratorio sugirieron que algunos tipos de productos químicos orgánicos industriales, incluidos los solventes organoclorados, podían interactuar químicamente con los materiales ricos en arcilla de manera que se produjera una **contracción y agrietamiento** en estos materiales (Green *et al.*, 1981; Brown *et al.*, 1984). Se llegó a la

conclusión de que tales grietas conducirían a grandes **aumentos de permeabilidad** en estas arcillas. Patrocinados en parte por la EPA de los Estados Unidos, estos resultados tuvieron mucha influencia, aunque eran de carácter preliminar y controvertido. Así, muchos científicos e ingenieros especializados en aguas subterráneas llegaron a creer que las acumulaciones de productos químicos de solventes organoclorados en estratos arcillosos y en depósitos arcillosos fracturados podrían provocar aumentos de permeabilidad en estos materiales, lo que daría lugar a un movimiento más profundo de los productos químicos. Estos resultados han impulsado la realización de nuevos estudios de laboratorio sobre este tema.

Los resultados publicados de los estudios iniciales y posteriores sobre los efectos de las sustancias químicas orgánicas en las arcillas revelan varias incoherencias importantes, por lo que algunas de las diversas conclusiones son contradictorias. En este capítulo se ofrece una revisión de la literatura publicada hasta entonces en este ámbito. Se identifican las áreas de contradicción y controversia y, cuando es posible, se proporcionan explicaciones para las inconsistencias. El estudio de las interacciones químicas entre las arcillas y los productos orgánicos abarca muchas disciplinas, como la ciencia de los coloides y las superficies, la ingeniería geotécnica, la mineralogía de las arcillas, la química orgánica y la hidrogeología; la naturaleza interdisciplinaria de este tema ha contribuido a la falta de acuerdo en la literatura. Aunque en pocos estudios se utilizaron solventes organoclorados, en muchos de ellos se emplearon otras sustancias químicas orgánicas que proporcionan resultados directamente relevantes para las interacciones solvente-arcilla. Salvo raras excepciones, la bibliografía se basa en estudios de laboratorio. La extensión de los resultados de los experimentos de laboratorio a las situaciones de campo tendría que llevarse a cabo con cuidado porque las condiciones de campo, como la estructura del suelo, el esfuerzo de confinamiento, el gradiente de fluidos y las escalas de tiempo de exposición, no pueden reproducirse fácilmente en el laboratorio.

Este capítulo presenta en primer lugar algunos antecedentes necesarios sobre los mecanismos químicos que controlan la expansión y la contracción de los minerales arcillosos, las diferencias entre las arcillas "secas" y "húmedas" y las propiedades de los productos químicos orgánicos. A continuación, se revisan las investigaciones de laboratorio y de campo. El término "permeabilidad" se utiliza aquí para denotar la permeabilidad intrínseca. Es distinto de la "conductividad hidráulica", que es la constante de proporcionalidad de la Ley de Darcy entre la velocidad del agua subterránea y la altura hidráulica (Freeze y Cherry, 1979). Dado que el valor de la conductividad hidráulica depende parcialmente de los efectos de la densidad y de la viscosidad del fluido permeante, un cambio en este valor no implica necesariamente un cambio en las propiedades transmisivas reales del medio poroso. Por ello, es

preferible utilizar el valor de la permeabilidad intrínseca, que depende únicamente del medio poroso.

10.2 Mecanismos que Controlan la Expansión de Las Arcillas

10.2.1 Generalidades

Es bien sabido que las salmueras y otros líquidos con altas concentraciones de electrolitos pueden aumentar la permeabilidad de los suelos arcillosos al provocar químicamente su contracción y agrietamiento (Acar y Seals, 1984; Mitchell y Madsen, 1987; y otros). También pueden producirse interacciones químicas entre los productos químicos orgánicos y los minerales arcillosos. Hay dos tipos de procesos a considerar aquí: 1) **procesos intercapas** (es decir, procesos intrapartículas) que ocurren en las "arcillas expandibles"; y 2) **procesos interpartículas** (es decir, procesos entre partículas) que pueden ocurrir en todos los minerales de arcilla. Ambos tipos de procesos pueden provocar la **contracción** del suelo arcilloso y, como resultado, la ampliación de los espacios porosos o la abertura de grietas de tensión.

10.2.2 Mecanismos entre Capas

Las "arcillas expansivas" (por ejemplo, las esmectitas y algunas vermiculitas) experimentan una **expansión o contracción intracrystalina** en la dirección del eje c del cristal que puede dar lugar a importantes cambios de volumen de la masa arcillosa. El espaciado basal, que es el grado de expansión intracrystalina de las arcillas, puede verse afectado por los líquidos orgánicos. Los espaciamientos basales de las arcillas expandibles dependen en parte del número y del tipo de moléculas adsorbidas entre las capas estructurales de las arcillas. La intrusión de moléculas orgánicas en los espacios intercalares de las arcillas expandibles puede dar lugar a un aumento o a una disminución del espaciado basal. Van Olphen (1977) y Theng (1974) proporcionan revisiones de este proceso.

10.2.3 Mecanismos entre Partículas

La expansión entre partículas, también denominado **expansión de doble capa**, afecta a todos los tipos de arcilla. Este proceso se describe mediante la teoría Gouy-Chapman de la doble capa difusa ("teoría de la doble capa"). Van Olphen (1977) y Mitchell (1976) ofrecen revisiones de esta teoría. En resumen, las superficies de los minerales arcillosos tienen una carga negativa neta. Los cationes se acumulan en las superficies de las arcillas debido a la atracción electrostática, pero también hay una tendencia a que los cationes se difundan fuera de las superficies hacia zonas de menor concentración de cationes. Los aniones son repelidos electrostáticamente de las superficies cargadas negativamente. La superficie de la arcilla cargada negativamente, junto con la distribución acuosa adyacente y equilibrada de cationes y aniones, constituye la **doble capa difusa**. Cuando dos partículas de arcilla cargadas

negativamente se acercan la una a la otra, se produce una repulsión electrostática. La repulsión es aproximadamente proporcional al inverso de la distancia de separación entre las partículas (Van Olphen, 1977). Estas fuerzas de repulsión influyen en la disposición de las partículas individuales de arcilla y, por tanto, en la permeabilidad de las arcillas en su totalidad.

Algunos aspectos del comportamiento de las partículas de arcilla en los suelos se han deducido del estudio de las partículas de arcilla en suspensiones coloidales. El estudio de los coloides de arcilla muestra que, a medida que aumenta el grosor de las capas dobles, las fuerzas de repulsión entre las partículas de arcilla también aumentan, y las arcillas tienden a formar una estructura dispersa con partículas uniformemente espaciadas y tamaños de poro pequeños. A medida que el espesor de la doble capa disminuye, las fuerzas de repulsión entre las partículas de arcilla disminuyen, y las partículas tienden a formar una estructura floculada que contiene **agregados de partículas** con poros grandes en y entre los agregados (Van Olphen, 1977). Un suelo con una estructura floculada tiene una mayor permeabilidad que un suelo con una estructura dispersa.

Uno de los factores que determina el espesor de la doble capa es la **constante dieléctrica** del líquido en los poros. La constante dieléctrica de un líquido es una medida inversa de la permeabilidad del líquido a las fuerzas eléctricas (Brownlow, 1979). Un líquido más polar tendrá una constante dieléctrica más alta y dará lugar a una doble capa más gruesa. El agua, el líquido de poro habitual en el subsuelo, tiene una constante dieléctrica elevada (véase la Tabla 10.1). Algunos **líquidos ligeros en fase no acuosa (LNAPL)** comunes, como el benceno, el xileno y el tolueno, y los **líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL)**, como los solventes organoclorados, como el tricloroetileno (TCE), el percloroetileno (PCE) y el tetracloruro de carbono, tienen constantes dieléctricas muy bajas.

Si un líquido orgánico de baja constante dieléctrica entra en los espacios porosos de un suelo arcilloso y las moléculas orgánicas sustituyen a las moléculas de agua en las capas dobles, la teoría predice que se producirá una contracción de la capa doble que rodea a cada partícula de arcilla y una tendencia a que las partículas se acerquen más. Cuando no hay esfuerzos efectivos significativos en el suelo y los agregados de arcilla en el suelo, entonces las grietas o macroporos pueden abrirse alrededor de los agregados con el resultado de que habrá un aumento de la permeabilidad. Por el contrario, un esfuerzo efectivo significativo que actúe sobre el suelo puede impedir la apertura de grietas y macroporos provocando la consolidación del suelo cuando la contracción de la doble capa debilita la resistencia del suelo. Esto puede dar lugar a una contracción del suelo en su totalidad y a una reducción de la permeabilidad. El esfuerzo efectivo se considera con más detalle a continuación.

Tabla 10.1 Propiedades de algunos compuestos orgánicos no iónicos comunes a 20-25 °C.

Compuesto	Fórmula química	Solubilidad en agua (mg/L)	Densidad (g/cm ³)	Constante dieléctrica
Agua	H ₂ O	-	1,00	80,4
Acetona	C ₃ H ₆ O	completamente miscible	0,79	21,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	completamente miscible	0,79	25,0
Metanol	CH ₃ OH	completamente miscible	0,79	33,6
Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	completamente miscible	1,03	2,2
Benceno	C ₆ H ₆	1.791	0,88	2,3
<i>m</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	146	0,88	2,3
Tolueno	C ₇ H ₁₀	421	0,87	2,4
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	55	0,78	2,0
Heptano	C ₇ H ₁₆	3	0,68	1,9
Nitrobenzeno	C ₆ H ₅ N ₂	1.900	1,20	35,7
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	805	1,59	2,2
Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	150	1,62	2,2
Tricloroetileno	C ₂ HCl ₃	1.100	1,46	3,3

Valores tomados de Howard (1990), Mitchell y Madsen (1987) y de Abdul *et al.* (1990).

10.3 Arcillas Humectadas por el Agua Frente a las Arcilla Secas y el Problema de la Humectabilidad

Es importante diferenciar entre los estudios de interacciones de líquidos orgánicos que implican arcillas deshidratadas y los que implican arcillas húmedas. El término "**humectadas por el agua**" se utiliza aquí para denotar los suelos arcillosos que tienen agua como líquido en los poros (como en casi todas las situaciones de campo); el espacio de poro del suelo no tiene por qué estar ocupado al 100% por agua. Un mineral de arcilla hidratado tiene una estructura cristalina diferente y un comportamiento distinto al de la arcilla "**seca**" correspondiente. Esto es especialmente cierto en el caso de las arcillas expandibles. Las arcillas en su estado natural siempre están hidratadas hasta cierto punto porque las moléculas polares de agua son fuertemente atraídas por los cationes adsorbidos en las superficies de las arcillas; la deshidratación completa de un mineral de arcilla requiere temperaturas superiores a los 100 °C (Mitchell, 1976). Así, aunque los estudios de arcillas secas en contacto con líquidos orgánicos proporcionan información fundamental sobre las interacciones químicas y físicas relevantes, esta información no suele ser directamente aplicable a las situaciones de campo.

En los suelos arcillosos, las moléculas de agua polares son atraídas por las superficies arcillosas cargadas negativamente con más fuerza que las moléculas

orgánicas no polares. Por lo tanto, en una arcilla humectada por el agua, una fase líquida orgánica será generalmente el **líquido no humectante**, y el agua será el fluido humectante (la humectación por el agua también se observa generalmente en otros tipos de medios geológicos además de las arcillas). Sin embargo, en una arcilla seca, una fase líquida orgánica será el **fluido humectante** y el aire será el fluido no humectante.

La capacidad de un líquido orgánico de baja solubilidad acuosa de "humectar" es decir, de entrar en contacto directo con un mineral arcilloso, es un control fundamental de las interacciones entre la arcilla y el líquido orgánico. Cuando una fase líquida orgánica penetra en una arcilla saturada de agua (es decir, humectada por el agua), la **tensión interfacial** (es decir, la tensión superficial) restringirá el flujo de la fase orgánica hacia los poros más grandes de la arcilla. Aunque el agua será desplazada de los centros de los poros, una película de agua permanecerá rodeando la arcilla, separando la arcilla del líquido orgánico penetrado. Este fenómeno fue observado por Mossop (1980) en las arenas bituminosas de Athabasca, donde el petróleo es el líquido no humectante. En las arcillas, bajo este tipo de circunstancias, hay una película de agua entre el líquido orgánico y las superficies de la arcilla, y se impide que el líquido orgánico entre en contacto con las capas dobles de la arcilla o las penetre, si no es en forma disuelta (Middleton, 1990).

10.4 Propiedades Relevantes de las Sustancias Químicas Orgánicas

Existen tres grandes categorías de líquidos orgánicos: ácidos orgánicos, bases orgánicas, y compuestos orgánicos no iónicos (es decir, sin carga) (Anderson *et al.*, 1985a). En este capítulo, sólo nos ocupamos de los compuestos neutros, la clase que incluye los solventes organoclorados. Los compuestos orgánicos neutros se han subdividido a veces en subclases "**miscibles en agua**" e "**inmiscibles en agua**". Sin embargo, es muy importante tener en cuenta que ningún líquido orgánico es totalmente inmiscible en agua: todo líquido orgánico posee una solubilidad finita en el agua, por lo que, si se pone en contacto una cantidad suficientemente pequeña de cualquier líquido con el agua, toda esa cantidad se disolverá y no habrá fase líquida orgánica. Podemos concluir que el adjetivo "inmiscible en agua" es demasiado simplificado y debe evitarse; es preferible "**baja solubilidad en el agua**", y se utilizará aquí. El adjetivo "miscible en agua" no plantea ningún problema, ya que nos damos cuenta de que significa que un compuesto es completamente soluble en el agua.

Los líquidos orgánicos poco solubles en el agua, incluidos los solventes organoclorados, no son polares y poseen constantes dieléctricas bajas. Los líquidos orgánicos miscibles en agua (como los alcoholes de bajo peso molecular y la acetona) son generalmente moléculas polares y poseen constantes dieléctricas de moderadas a

altas. Existen excepciones a estas clasificaciones. Por ejemplo, aunque el dioxano se considera generalmente no polar, como éter cíclico de peso molecular relativamente bajo, es miscible en agua en todas las proporciones.

10.5 Investigaciones de Laboratorio sobre las Interacciones Arcilla / Compuesto Orgánico

10.5.1 Estudios de Difracción de Rayos X de la Expansión Intracristalina

Se han empleado diversos enfoques para estudiar los efectos de los líquidos orgánicos en la permeabilidad de las arcillas. Los estudios de difracción de rayos X y las pruebas de permeabilidad en laboratorio han sido los más exitosos. La **expansión intracristalina** de los minerales de arcilla esmectítica puede medirse directamente por difracción de rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés). El grado de expansión del cristal se describe comúnmente por el "espaciado *d*" basal del cristal de arcilla. Varios investigadores han utilizado técnicas de *XRD* para medir los efectos de los líquidos orgánicos en la expansión de las arcillas expandibles. Griffin *et al.* (1984) realizaron el único estudio publicado sobre el efecto de los productos químicos orgánicos de baja solubilidad acuosa sobre la expansión intracristalina de las arcillas expandibles hidratadas. En ese estudio, se añadieron productos químicos orgánicos no diluidos a lechadas maduras de arcilla hidratada. La exposición de la esmectita hidratada al tetracloruro de carbono no produjo ningún cambio en el espaciado *d*. Cuando los geles de arcilla se expusieron a la acetona, que es totalmente miscible en agua, se observó un aumento del hinchamiento intracristalino, mientras que la exposición a los alcoholes provocó una disminución del espaciado *d*.

Barshad (1952) sumergió arcillas deshidratadas de esmectita y vermiculita en líquidos orgánicos puros, y luego analizó las mezclas arcilla-orgánico por *XRD*. Las pruebas se realizaron con líquidos orgánicos puros, incluyendo compuestos de baja solubilidad en el agua (hidrocarburos y éteres), así como compuestos de alta solubilidad (alcoholes de bajo peso molecular y cetonas). También se probaron mezclas de líquidos orgánicos. No se realizaron pruebas con solventes organoclorados. Los resultados mostraron que el grado de expansión del cristal está fuertemente influenciado tanto por la morfología de la molécula orgánica como por la constante dieléctrica del líquido orgánico. El aumento de la constante dieléctrica de una mezcla de líquidos mediante la variación de la composición de la mezcla dio lugar a un aumento del espaciado *d* basal. Sin embargo, no existía una relación simple entre el espaciado *d* basal y la constante dieléctrica que se mantuviera para todos los fluidos orgánicos. El trabajo de Barshad (1952) con compuestos orgánicos de baja solubilidad acuosa tiene una aplicabilidad limitada a las arcillas húmedas, en las que es poco probable que una molécula orgánica de baja polaridad desplace a las moléculas de agua altamente polares de los espacios entre capas de la arcilla.

Barshad (1952), Brindley *et al.* (1969), Brown *et al.* (1984), y Brown y Thomas (1987) proporcionan detalles de estudios de *XRD* de arcillas expuestas a fluidos orgánicos miscibles en agua. Los estudios de *XRD* realizados utilizando varias concentraciones (0 a 100%) de líquidos orgánicos miscibles en agua son más relevantes para determinar el comportamiento de las arcillas humectadas en agua. Las pruebas han demostrado que las variaciones en el contenido orgánico de una solución acuosa producen variaciones en el espaciado *d* de la arcilla, pero no se ha observado una relación simple entre la constante dieléctrica del líquido orgánico y el grado de expansión intracrystalina. A bajas concentraciones de alcoholes o de acetona, se ha observado que el espaciado *d* basal de las arcillas aumenta respecto al obtenido con agua pura. A cierta concentración "crítica" dependiente del compuesto y de la arcilla, se produce una disminución brusca del espaciado basal, hasta un valor inferior al obtenido con agua pura. Las concentraciones críticas reportadas para los alcoholes y la acetona oscilan entre el 20% y el 50% en volumen (entre el 7% y el 50% en fracción molar). No había acuerdo entre los investigadores sobre los valores exactos de las concentraciones críticas, ni sobre la correspondiente "constante dieléctrica crítica" de la mezcla de líquido orgánico y agua. La concentración y la morfología de los productos químicos orgánicos miscibles en agua tienen aparentemente fuerte influencia en la expansión intracrystalina, y las soluciones concentradas de algunos productos orgánicos miscibles en agua pueden causar la contracción de arcillas expandibles hidratadas.

10.5.2 Pruebas de Permeabilidad en el Laboratorio

Generalidades

La mayoría de los datos sobre el efecto de los líquidos orgánicos en la permeabilidad de las arcillas proceden de **pruebas de permeabilidad en el laboratorio**, y gran parte de la controversia sobre los efectos de los líquidos orgánicos en las arcillas se deriva de estos estudios. La mayor parte de las pruebas de permeabilidad reportadas se han realizado sobre muestras de arcilla compactada; se han realizado pocas pruebas sobre arcilla natural no alterada (es decir, arcilla no compactada o no remodelada). Las pruebas de permeabilidad de laboratorio realizadas para medir los efectos de la exposición a productos químicos orgánicos en la permeabilidad aparente de los suelos arcillosos pueden indicar cambios en la permeabilidad aparente como los causados por los cambios en la estructura de la arcilla, pero no pueden identificar los mecanismos de las interacciones químicas subyacentes. La interpretación de los resultados de estas pruebas se complica a menudo por la influencia de factores como el tipo de permeámetro, el gradiente hidráulico impuesto, el esfuerzo de confinamiento ejercido sobre la muestra y la naturaleza del fluido de prueba (total o parcialmente miscible en agua). Atribuimos muchas de las aparentes incoherencias en los efectos reportados de

las interacciones químicas arcilla-orgánico a la influencia de uno o varios de estos factores.

Influencia del tipo de permeámetro en la determinación de la permeabilidad en laboratorio

Una de las principales influencias en los resultados de los ensayos de permeabilidad en el laboratorio es el diseño específico del equipo permeámetro. Daniel *et al.* (1985), Boynton y Daniel (1985), Bowders *et al.* (1986), y Mitchell y Madsen (1987) han revisado los distintos tipos de permeámetros apropiados para el ensayo de suelos de grano fino, y su efecto sobre la permeabilidad medida.

Los permeámetros de laboratorio son de dos tipos generales: **celdas de pared rígida** (véase la Figura 10.1) y **celdas de pared flexible** (véase la Figura 10.2). Los permeámetros de pared rígida tienen varios diseños: los materiales pueden someterse a pruebas dentro del molde de compactación original o del tubo de recolección de muestra, en una cámara de pared rígida, o dentro de una celda de consolidación. Los permeámetros de pared rígida son menos costosos y son fáciles de usar. El principal punto débil de estos dispositivos es la posibilidad de que se produzca "**infiltración por las paredes laterales**". Dado que el gradiente hidráulico utilizado suele ser de 50 a 1000, a menudo se sospecha que los resultados de las pruebas están influenciados por las infiltraciones de las paredes laterales. Otra limitación del permeámetro de pared rígida es la incapacidad de supervisar o controlar el **esfuerzo** en la muestra. Cuando las reacciones arcilla/permeante provocan la contracción de la muestra, un dispositivo de pared rígida permite la formación de fracturas o de macroporos. La muestra también puede separarse de las paredes del permeámetro, lo que provoca un gran aumento de la permeabilidad. En tales condiciones, los resultados de los ensayos no pueden aplicarse directamente a las situaciones de campo de interés, ya que es poco probable que las condiciones que permitieron la formación de fracturas en la muestra de laboratorio sean representativas de las condiciones de esfuerzo existentes a escala de campo.

Algunos permeámetros de pared rígida permiten la aplicación de esfuerzos de confinamiento verticales y la medición de los cambios de volumen de la muestra en la dirección vertical. Los esfuerzos verticales en un permeámetro simulan el **peso de sobrecarga** en profundidad en una situación de campo, y hasta cierto punto evitan la formación de fracturas y las fugas por las paredes laterales. Sin embargo, las muestras de suelos rígidos o pedregosos son susceptibles de sufrir fugas por las paredes laterales incluso bajo esfuerzos verticales de confinamiento, aunque estos permeámetros funcionan bien en suelos más blandos (Daniel *et al.*, 1985).

Los ensayos de permeabilidad de pared flexible pueden realizarse en una celda triaxial modificada. La muestra está contenida dentro de una membrana flexible

(normalmente de látex). El fluido presurizado que rodea la membrana aplica un esfuerzo de confinamiento en el suelo y mantiene la membrana contra el lado de la muestra, evitando así la fuga desde la pared lateral y permitiendo la deformación de la muestra. Las condiciones de esfuerzo en la muestra se controlan y supervisan. Las desventajas de este enfoque incluyen el coste y la complejidad del equipo, el potencial de incompatibilidad entre los fluidos permeantes (por ejemplo, un solvente organoclorado de interés) y la membrana flexible, y la necesidad de una presión de confinamiento lateral mayor que la presión del fluido afluente. Esta última característica puede dar lugar a un esfuerzo efectivo excesivo en el extremo efluente de la muestra.

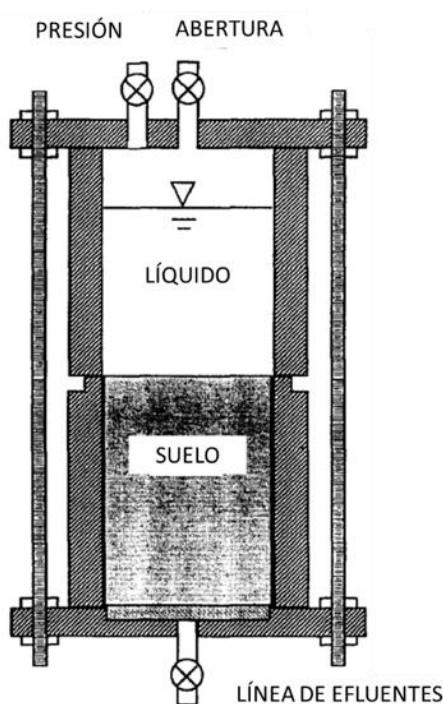


Figura 10.1 Diagrama esquemático de un permeámetro de pared rígida típico.

En un permeámetro de pared flexible, el esfuerzo de confinamiento aplicado debería provocar la consolidación de la muestra cuando las interacciones químicas entre el suelo y el permeante induzcan una reducción de las fuerzas de repulsión entre las partículas. Por lo tanto, es menos probable que se formen fracturas y macroporos que en una celda de pared rígida. En cambio, puede producirse la consolidación de la muestra y los valores de permeabilidad no aumentarán en el mismo grado que en un ensayo de pared rígida no confinada. De hecho, la permeabilidad medida puede disminuir. Por lo tanto, observamos que una estrecha vigilancia de los cambios de volumen de la muestra durante la permeabilidad del fluido orgánico puede ayudar a identificar los cambios en la muestra. Al mismo tiempo, la consolidación de la muestra y las disminuciones asociadas de la permeabilidad observadas en las pruebas de

permeámetro de pared flexible pueden no ser representativas de las situaciones de campo, especialmente cuando los esfuerzos de confinamiento efectivos en el laboratorio son mayores que los esfuerzos de campo *in situ*.

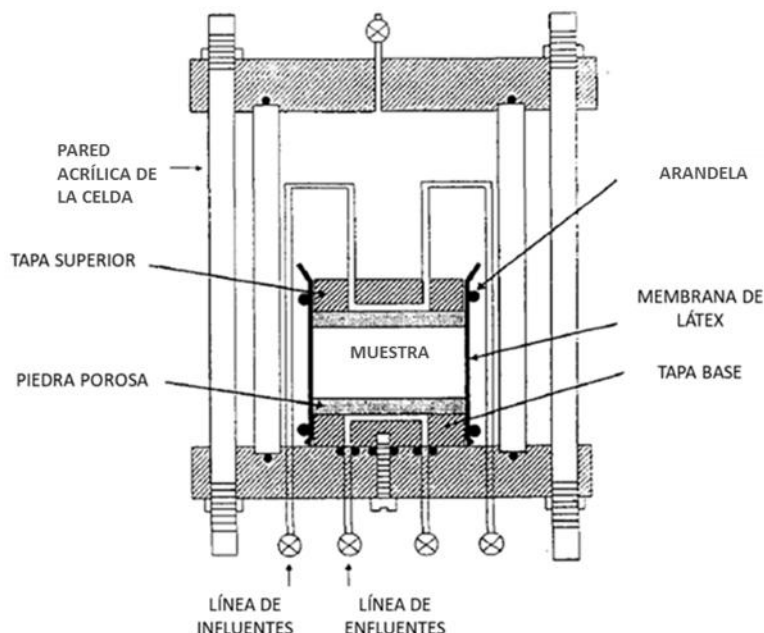


Figura 10.2 Diagrama esquemático de un típico permeámetro de pared flexible.

Gradientes hidráulicos utilizados en pruebas de permeabilidad

Los gradientes naturales de las aguas subterráneas en los estratos arcillosos suelen ser inferiores a 1. Es poco probable que los gradientes a través de los revestimientos de arcilla compactada bajo los vertederos superen los 20 (Dunn y Mitchell, 1984). Sin embargo, en casi todas las pruebas de permeabilidad de laboratorio, los limitados tiempos de prueba y el pequeño tamaño de las muestras hacen necesario el uso de **grandes gradientes hidráulicos**, mucho mayores que los encontrados en campo, por ejemplo, gradientes de 50 a 1000.

Tanto en los ensayos de pared rígida como en los de pared flexible de arcilla compactada, con agua como permeante, el aumento de los gradientes suele dar lugar a valores de permeabilidad medidos ligeramente inferiores (Foreman y Daniel, 1986; Dunn y Mitchell, 1984). Los gradientes elevados pueden causar el desplazamiento de partículas dentro de una muestra debido a las fuerzas de filtración (Dunn y Mitchell, 1984) o, en el caso de las pruebas de pared flexible, la consolidación de la muestra por el aumento del esfuerzo efectivo máximo. En los ensayos de permeabilidad que utilizan arcilla húmeda y NAPL, la relación entre el gradiente hidráulico y la permeabilidad medida es más compleja, especialmente en los ensayos que utilizan permeámetros de pared rígida. Existen evidencias de que un aumento en el gradiente del NAPL puede causar incrementos en la permeabilidad medida bajo algunas condiciones (Quigley y Fernández, 1989; Middleton, 1990). La consideración del flujo físico de un NAPL

proporciona una posible explicación. Las fuerzas de tensión interfacial impedirán la entrada de un NAPL en el extremo afluente de una muestra de arcilla hasta que se supere la presión de entrada para la fase NAPL. La magnitud de la presión de entrada dependerá, en parte, del tamaño de los espacios vacíos (poros, fisuras, etc.) en la muestra de arcilla. Con el NAPL como fluido no humectante en el sistema, el NAPL entrará en los vacíos mayores disponibles en la arcilla, generalmente los poros y fracturas más grandes. Si se alcanza una presión de entrada suficiente, el "avance" del NAPL se produce poco después, y el NAPL comienza a salir por el extremo efluente de la muestra de arcilla. En este punto, el NAPL está presente en uno o varios canales de flujo pequeños conectados dentro de la muestra, pero la saturación relativa del fluido orgánico expresada en base a una muestra única es muy muy pequeña. En casi todas las pruebas reportadas, fue necesario un gran valor de gradiente hidráulico de NAPL[†] para lograr el avance del fluido en fase inmiscible a través de las muestras de arcilla. Las pruebas sugieren que grandes valores de gradiente hidráulico de NAPL crean fuerzas físicas que abren **canales de flujo** en la arcilla bajo un pequeño esfuerzo de confinamiento (como con los permeámetros de pared rígida). Tal vez el mecanismo físico esté relacionado con la diferencia de presión del fluido entre el agua de los poros de la arcilla y el fluido de NAPL intruso, lo que provoca un cambio en el esfuerzo efectivo en los canales de flujo de NAPL dentro de las muestras (véase más adelante).

[†] El gradiente hidráulico del NAPL en la muestra de arcilla está directamente relacionado con la "pérdida de carga hidráulica" del NAPL a través de la muestra de arcilla, que es igual a la diferencia entre las presiones del fluido de NAPL en los extremos influente y efluente de la muestra.

Pruebas de permeabilidad en mezclas de arcillas “secas” / compuesto orgánico

Se han realizado pruebas de permeabilidad con suelos arcillosos secos compactados o mezclados con diversos fluidos orgánicos. En estos ensayos de suelos secos, la cuestión de la miscibilidad en el agua no es relevante. Por lo tanto, aquí se analizan conjuntamente los productos químicos orgánicos polares y no polares. Se espera que los ensayos de permeabilidad en mezclas de arcilla seca y fluidos orgánicos muestren los efectos extremos de los fluidos orgánicos en la estructura de la arcilla. Michaels y Lin (1954) y Mesri y Olson (1971) realizaron pruebas de permeabilidad de pared rígida y pruebas de consolidación, respectivamente, utilizando arcillas secas mezcladas con fluidos orgánicos puros, incluyendo alcoholes, benceno y tetracloruro de carbono. Encontraron que la conductividad hidráulica disminuía a medida que aumentaba la polaridad (y la constante dieléctrica) del fluido de prueba. Utilizando pruebas de permeabilidad de pared rígida, Fernández (1984, 1989), Fernández y Quigley (1985) y Schramm *et al.* (1986) obtuvieron resultados similares. Estos resultados son consistentes con la **teoría de la doble capa**: los fluidos de baja constante dieléctrica provocan la contracción de la doble capa, causando una **estructura de suelo floculado** con grandes **espacios de poro interagregados**, y una mayor permeabilidad.

Pruebas de permeabilidad de arcillas humectadas con agua y NAPL

En casi todas las situaciones de campo, los suelos están al menos parcialmente **saturados de agua** antes de contaminarse con productos químicos orgánicos. Por lo tanto, las pruebas de permeabilidad con materiales húmedos son más relevantes para los emplazamientos reales de campo que las pruebas con suelos que se encuentran totalmente secos de agua. En muchas investigaciones sobre la permeabilidad de los fluidos orgánicos en arcillas humectadas por el agua, los fluidos orgánicos de baja solubilidad acuosa no se consideraron distintos de los fluidos orgánicos que son totalmente miscibles en agua. Dado que la **humectabilidad** tiene un efecto significativo en las interacciones arcilla-fluido orgánico, no se debe esperar que los estudios de laboratorio que utilizan líquidos orgánicos totalmente miscibles en agua proporcionen una indicación fiable del comportamiento de la permeabilidad de los líquidos orgánicos que no lo son.

La mayoría de los resultados de permeabilidad publicados utilizando líquidos orgánicos de baja solubilidad en agua se han obtenido utilizando LNAPL (Tabla 10.1) y muestras de arcilla compactada.

Las pruebas con LNAPL son relevantes para nuestro estudio de los solventes organoclorados porque muchos de los LNAPL y de los solventes organoclorados poseen constantes dieléctricas y solubilidades similares, por lo que se espera que interactúen con las capas dobles de los minerales arcillosos de manera similar. Las primeras investigaciones patrocinadas en parte por la Agencia de Protección Ambiental

de los Estados Unidos mostraron grandes aumentos en las conductividades hidráulicas de las arcillas compactadas húmedas cuando se permeaban con líquidos orgánicos de baja solubilidad acuosa en permeámetros de pared rígida (Brown *et al.*, 1984; Brown *et al.*, 1986; Anderson *et al.*, 1985a). Se midieron aumentos de la conductividad hidráulica de hasta tres órdenes de magnitud sobre los valores obtenidos con agua durante el paso de sólo ~ 0,25 volúmenes de poro de flujo de los líquidos orgánicos a través de las columnas. Estos resultados se obtuvieron en ensayos realizados con arcillas expandibles y no expandibles, con xileno y heptano, y utilizando gradientes de 31 a 361 (Figura 10.3). Brown *et al.* (1986) también obtuvieron aumentos de la conductividad hidráulica en pruebas similares utilizando varios productos petrolíferos comerciales de baja solubilidad en agua. Como confirmación de los cambios de permeabilidad observados causados por el xileno y el heptano, Anderson *et al.* (1985a) reportaron que la estructura macroscópica de las muestras de arcilla cambiaba de una estructura masiva a una estructura en bloques.

En ensayos de paredes rígidas de arcillas compactadas no expandibles utilizando heptano y TCE, Daniel y Broderick (1985) obtuvieron resultados similares a los comentados anteriormente. En arcillas compactadas con ensayos de esfuerzo Proctor Estándar, los valores de conductividad hidráulica aumentaron antes de que incluso 0,2 volúmenes de poro de los fluidos de la prueba hubieran pasado por el permeámetro.

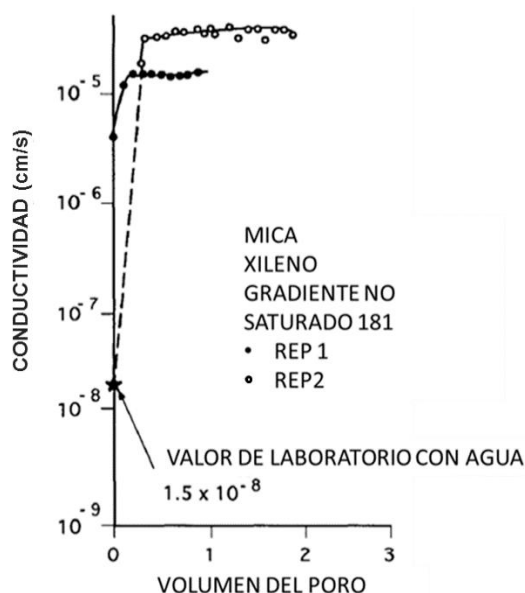


Figura 10.3 Conductividad hidráulica de arcilla íltica humectada por agua y compactada permeada con xileno concentrado, medida en un permeámetro de pared rígida (reimpreso con permiso de Brown *et al.*, 1986).

El gradiente impuesto osciló entre 100 y 300. Sin embargo, un aumento del grado de compactación de la arcilla antes de la permeación no dio lugar al avance de los fluidos orgánicos: la presión de entrada de los fluidos orgánicos no pudo entonces alcanzarse con su aparato de ensayo.

Brown *et al.* (1986) probaron el efecto de variar el gradiente hidráulico en pruebas de pared rígida. Las pruebas se realizaron utilizando agua, un líquido totalmente miscible en agua (acetona) y un líquido de baja solubilidad en agua (xileno) como permeantes a través de la arcilla húmeda. Concluyeron que no se podía encontrar ninguna relación entre el gradiente y la conductividad hidráulica. Los valores de conductividad hidráulica medidos para cada fluido orgánico variaron en más de dos órdenes de magnitud sin ningún patrón aparente. Cada medición se realizó en una muestra diferente de arcilla compactada. Sin embargo, no se analizó la posibilidad de que la variabilidad entre las muestras ocultara una relación del gradiente frente a la conductividad hidráulica.

Green *et al.* (1981) también utilizaron permeámetros de pared rígida y arcillas de esmectita y caolinita en pruebas con benceno, m-xileno, TCE y tetracloruro de carbono. En la mayoría de sus pruebas, los valores medidos de conductividad hidráulica obtenidos con los fluidos orgánicos fueron menores que los obtenidos con el agua. Sin embargo, reportaron que, aunque las disminuciones de la conductividad hidráulica eran habituales, algunas pruebas con tetracloruro de carbono, benceno y xileno mostraban un "fenómeno de avance" que consistía en un gran aumento de la permeabilidad que se producía rápidamente. No se reportó de los gradientes hidráulicos utilizados en estas pruebas. Green *et al.* llegaron a la conclusión de que los líquidos de baja constante dieléctrica y de baja solubilidad acuosa que estudiaron tienen el potencial de causar la contracción de toda la muestra y, en consecuencia, el aumento de la conductividad hidráulica en las arcillas.

Anderson *et al.* (1985b) utilizaron un permeámetro de doble anillo (pared rígida) para someter a prueba una lechada de bentonita-agua en el suelo con xileno puro bajo un gradiente hidráulico de 36. Se registraron grandes aumentos en la conductividad hidráulica medida inmediatamente después de la introducción del xileno. Los aumentos se produjeron tanto en la zona de las paredes laterales como en la parte central de las muestras, lo que indica que los aumentos no fueron causados únicamente por las fugas de las paredes laterales.

Abdul *et al.* (1990) utilizaron permeámetros de pared rígida para permear con nueve líquidos orgánicos de baja solubilidad acuosa, incluyendo TCE, PCE, benceno y xileno. Se sometió a prueba una arcilla esméctica con los nueve líquidos orgánicos y una arcilla de caolín con todos los líquidos excepto los dos solventes organoclorados. Las pruebas se realizaron con cargas de fluido permeante relativamente bajas, de aproximadamente 1 metro, en muestras de entre 5 y 6 centímetros de longitud. En la

arcilla esméctica, los dos solventes organoclorados provocaron un aumento casi inmediato de la conductividad hidráulica y un agrietamiento visible. Todos los demás líquidos orgánicos concentrados provocaron un agrietamiento visible y grandes aumentos de la conductividad hidráulica tanto en la arcilla esméctica como en el caolín. Abdul *et al.* no correlacionaron los resultados observados con ninguna propiedad específica de los líquidos, ni discutieron los mecanismos de las interacciones arcilla/líquido orgánico. Sin embargo, todos los líquidos orgánicos utilizados en el estudio tienen constantes dieléctricas muy inferiores a la del agua. Estas son las únicas pruebas reportadas que se han llevado a cabo utilizando gradientes relativamente bajos en los que los líquidos de baja solubilidad en agua penetraron y causaron aumentos de permeabilidad en las arcillas. A diferencia de otros estudios que utilizaron arcillas compactadas físicamente, las muestras de arcilla de este estudio se prepararon como una lechada y se compactaron al vacío. Este modo de compactación puede haber influido en los resultados del ensayo.

Evans *et al.* (1985) obtuvieron resultados similares al someter a prueba una lechada de bentonita-arena-agua compactada al vacío. El medio de prueba fue permeado con tetracloruro de carbono en un permeámetro de pared flexible, utilizando un gradiente hidráulico de aproximadamente 100 y un esfuerzo efectivo medio de 207 kPa. La conductividad hidráulica del medio de prueba aumentó en dos órdenes de magnitud aproximadamente tres días después de la introducción del solvente. No se presentaron datos sobre la consolidación de la muestra durante la prueba.

Comparando los resultados de diferentes tipos de permeámetros, Bowders (1985) y Foreman y Daniel (1986) descubrieron que las arcillas humectadas con agua permeadas con fluidos de baja solubilidad acuosa (heptano y TCE) mostraban aumentos significativos de la conductividad hidráulica en las pruebas de pared rígida. Por el contrario, en las celdas de pared flexible no se produjo la entrada de los orgánicos.

Atribuyeron estos resultados a la contracción del suelo y a la apertura de canales de flujo que podían ocurrir en la celda de pared rígida pero no en la celda de pared flexible. Foreman y Daniel (1986) realizaron pruebas adicionales y determinaron que parte, pero no todo, el aumento de la conductividad hídrica en las pruebas de pared rígida podía atribuirse al flujo de la pared lateral. También determinaron que existía un "gradiente" finito (es decir, una presión de entrada) por debajo del cual los fluidos orgánicos de baja solubilidad acuosa no penetraban en las muestras de arcilla en las celdas de pared rígida. En otros estudios en los que se utilizaron celdas de pared flexible para someter a prueba arcillas compactadas y húmedas con permeantes de baja solubilidad en agua, también se obtuvieron grandes disminuciones de la conductividad hidráulica o no se pudo alcanzar una presión de entrada suficiente para permitir la penetración del fluido orgánico a través de la arcilla (Acar *et al.*, 1985; Uppot y

Stephenson, 1989). Bowders (1985) también reportó un caso en el que se midieron grandes valores de conductividad hidráulica en una celda de pared flexible cuando el permeante pudo hacer un "cortocircuito" en la muestra al filtrarse a lo largo de la interfaz arcilla/teflón asociada a la película de teflón colocada entre la muestra de suelo y la membrana de látex para evitar la degradación de la membrana por los fluidos orgánicos; la película de teflón puede haber formado un cilindro semirrígido y permitido el flujo a través de la pared lateral.

Fernández (1984; 1989) y Quigley y Fernández (1989) sometieron a prueba arcillas compactadas en un permeámetro de pared rígida y midieron los valores de conductividad hidráulica de varios líquidos orgánicos de baja solubilidad en agua (ciclohexano, benceno y xileno). Los resultados fueron similares o inferiores al valor obtenido con el agua. En algunas pruebas se observó un flujo en canales y un avance temprano del líquido orgánico puro. Llegaron a la conclusión de que las arcillas **sin imperfecciones** y humectadas con agua no presentan una mayor conductividad hidráulica cuando son permeadas por tales líquidos: los efectos de la tensión interfacial crean altas presiones de avance y el flujo sólo puede producirse por desplazamiento del agua desde los macroporos preexistentes. Sin embargo, la introducción de un líquido totalmente miscible en agua, como la acetona, o la adición de un surfactante al sistema agua/arcilla/fluido orgánico, dieron lugar a una disminución de las presiones de avance y a un aumento de la conductividad hidráulica medida. Los mismos autores reportaron que las mediciones de la conductividad hidráulica en función del caudal durante la permeación de una arcilla compactada con ciclohexano (un líquido de baja solubilidad acuosa) en un permeámetro de pared rígida y flujo constante. La permeabilidad medida aumentó con el aumento del gradiente (Fernández, 1989; Quigley y Fernández, 1989). Concluyeron que el ciclohexano era forzado a lo largo de microfisuras o canales que se expandían o contraían en proporción al gradiente del fluido inmiscible.

En pruebas similares a las comentadas anteriormente, Middleton (1990) descubrió que la permeación de la arcilla íltica compactada con PCE en permeámetros de pared rígida no daba lugar a aumentos de permeabilidad inducidos químicamente. El flujo del solvente estaba restringido a las microfracturas y canales de la arcilla. Los ensayos con arcilla compactada no confinada mostraron que los valores de permeabilidad variaban con la velocidad de flujo del solvente a través de la muestra. Las pruebas se realizaron estableciendo un flujo constante de NAPL a través de las muestras de arcilla. La permeabilidad medida aumentaba al aumentar el caudal, y volvía a disminuir al reducirse el caudal. Este comportamiento se atribuyó a la **deformación física** de la arcilla por las grandes presiones del fluido solvente, por lo que las fuerzas creadas por el flujo en dos fases dentro de la arcilla deformable actuaron para aumentar el volumen de los canales de flujo a medida que aumentaba la presión

del fluido no húmedo. Esta es una explicación de por qué los valores de permeabilidad dependientes del gradiente se observan sólo cuando un líquido de baja solubilidad acuosa penetra en una arcilla humectada por agua, y no en el caso de la permeación del agua misma.

Middleton *et al.* (1992) reportaron sobre pruebas en testigos de arcilla íltica naturalmente fracturada que fueron permeados con PCE. Las pruebas se realizaron en un permeámetro de pared flexible bajo esfuerzos efectivos y gradientes pequeños. Bajo esfuerzos efectivos constantes, la permeabilidad al solvente organoclorado fue menor o igual que la permeabilidad al agua, y no se midieron cambios de volumen significativos de las muestras durante la permeación con el solvente (Figura 10.4). Estas fueron las únicas pruebas reportadas en una arcilla no alterada con fracturas naturales.

Los resultados de las pruebas de permeabilidad en el laboratorio de las arcillas con NAPL pueden resumirse como sigue. En las pruebas en las que se alcanzó una presión de entrada suficiente para permitir la penetración de un NAPL en la arcilla, todas las pruebas de pared flexible y algunas pruebas de pared rígida no confinada han mostrado o bien ningún aumento, o bien una disminución de la permeabilidad medida en relación con la del agua. En todos los casos se produjo un avance temprano de los fluidos orgánicos puros. El fluido orgánico puro, al estar restringido por la tensión interfacial a los canales de macroporos de la muestra, ocupó sólo una pequeña parte del volumen total de poro de la muestra. En algunas pruebas de paredes rígidas no confinadas, la penetración del NAPL en las muestras dio lugar a un rápido avance de los orgánicos puros y a grandes aumentos (de hasta tres órdenes de magnitud o más) en la permeabilidad medida. Parte del flujo de NAPL, pero no todo, se debió al flujo a través de la pared lateral. Estos grandes aumentos en la permeabilidad pueden deberse a la formación de fracturas causadas por fenómenos físicos (no químicos) atribuibles a las altas presiones de los fluidos NAPL utilizados en las pruebas. Las excepciones a lo anterior son los resultados de Abdul *et al.* (1985) cuando los solventes organoclorados causaron grandes aumentos de permeabilidad en arcillas expandibles tanto en pruebas de pared rígida como de pared flexible. El modo de compactación de la arcilla puede haber tenido una influencia importante en estos resultados.

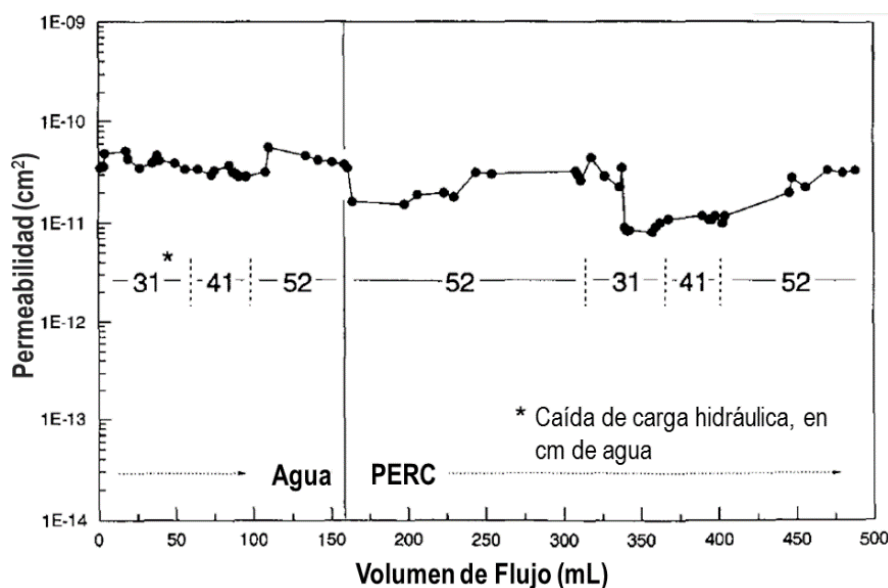


Figura 10.4 Permeabilidad frente al flujo acumulado de la permeación secuencial de agua y tetracloroetileno (PER) en una arcilla ilítica bajo un gradiente pequeño (~ 10) y un esfuerzo efectivo pequeño (4,1 kPa) (reproducido con permiso de Middleton *et al.*, 1992).

Pruebas de permeabilidad con soluciones acuosas de sustancias químicas NAPL

Las investigaciones sobre la permeabilidad de las arcillas humectadas por el agua con soluciones acuosas de productos químicos orgánicos de baja solubilidad acuosa (normalmente en su límite de solubilidad) han estado en acuerdo. No se han observado cambios en la conductividad hidráulica en ninguna de las pruebas con paredes flexibles o rígidas (Daniel *et al.*, 1988; Bowders, 1985; Acar *et al.*, 1985; Evans *et al.*, 1985; Abdul *et al.*, 1990). Esto es coherente con la teoría de la doble capa, ya que las soluciones diluidas de productos químicos orgánicos no tienen constantes dieléctricas significativamente inferiores a las del agua.

Pruebas de permeabilidad de arcillas y fluidos orgánicos miscibles en agua

Existe un acuerdo general entre los investigadores de que los productos químicos orgánicos neutros concentrados y miscibles en agua, como los alcoholes de bajo peso molecular y la acetona, pueden aumentar la permeabilidad de las arcillas húmedas. Esto se aplica tanto a las arcillas expandibles como a las no expandibles. El aumento de la permeabilidad se ha explicado en términos de la capacidad de estos líquidos para **mezclarse completamente con el agua**, permear la arcilla y disminuir la constante dieléctrica del fluido de los poros, provocando así cambios en la estructura de la arcilla y en el tamaño de los poros, tal como predice la teoría de la doble capa. Fernández y Quigley (1985), Acar *et al.* (1985), y Foreman y Daniel (1986) han proporcionado algunos de los trabajos posteriores con líquidos orgánicos miscibles en agua.

La aplicación de suficiente esfuerzo efectivo a las muestras de arcilla permeadas con fluidos orgánicos miscibles en agua suele dar lugar a una **consolidación** de la arcilla inducida químicamente, y a que no aumente, o incluso disminuya, la permeabilidad medida. La Figura 10.5, tomada de Acar *et al.* (1985), ilustra que la conductividad hidráulica final medida en los ensayos con un fluido orgánico miscible en agua disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de confinamiento efectivo medio en la muestra. Esto indica que los aumentos de permeabilidad inducidos químicamente pueden evitarse mediante la aplicación de suficiente esfuerzo efectivo sobre la arcilla.

Por lo tanto, si la desecación inducida químicamente de un estrato o revestimiento arcilloso se produce a una profundidad en la que el peso de sobrecarga es suficiente, tanto si la sobrecarga es material de residuos en un vertedero como si son depósitos naturales, la permeabilidad no aumentaría.

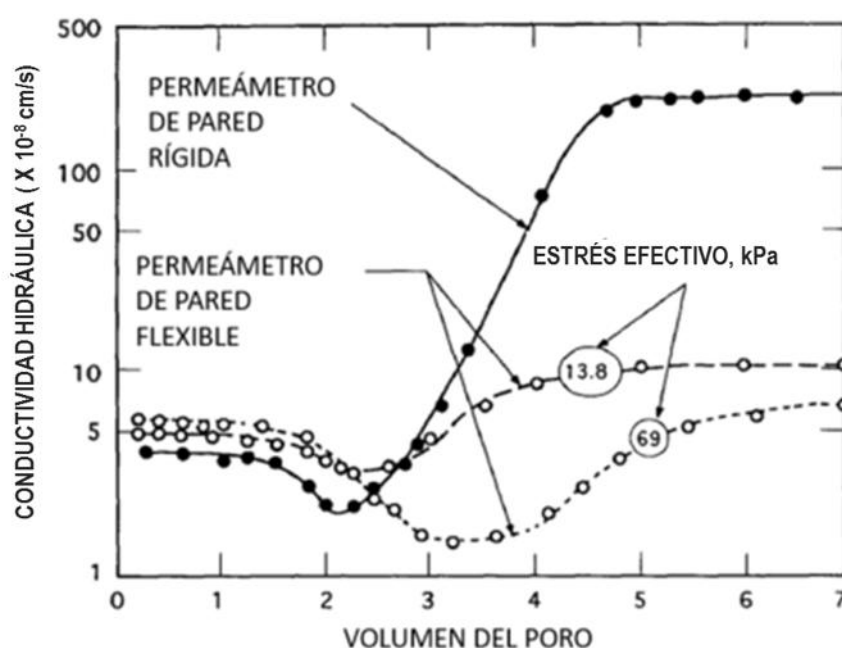


Figura 10.5 Efecto del esfuerzo efectivo y del tipo de permeámetro sobre la conductividad hidráulica medida de caolinita compactada y humectada con agua permeada con acetona concentrada (adaptado con permiso de Acar *et al.*, 1985).

Los fluidos orgánicos miscibles en agua pueden entrar en contacto con suelos arcillosos en concentraciones acuosas que van desde el 0% al 100%. Debido a que el agua tiene una constante dieléctrica que es grande en relación con los compuestos orgánicos, la constante dieléctrica de una solución acuosa disminuirá a medida que el contenido orgánico fraccional aumente (Brown y Thomas, 1987). Como se ilustra en la Figura 10.6, los últimos trabajos indican que las concentraciones de los orgánicos miscibles en agua deben ser superiores al 50-80% aproximadamente para que los valores de permeabilidad medidos en el laboratorio aumenten por encima de la permeabilidad al agua (Fernández y Quigley, 1988; Brown *et al.*, 1984; Bowders, 1985).

En términos de la teoría de la doble capa, la contracción de las capas dobles de arcilla puede no ocurrir hasta que se alcance una constante dieléctrica "crítica" del fluido en los poros. La constante dieléctrica crítica puede variar en función de los minerales de la arcilla y de la estructura del suelo. En el caso de las arcillas expandibles, los orgánicos miscibles en agua también podrían provocar cambios en la expansión intracristalina, lo que también podría afectar la concentración crítica del orgánico necesaria para provocar un aumento de la permeabilidad de la arcilla.

Al igual que con los compuestos de baja solubilidad en agua, las pruebas que utilizan soluciones muy diluidas (menos del 5%) de compuestos orgánicos miscibles en agua no muestran aumentos en la conductividad o en permeabilidad hidráulica (Acar *et al.*, 1985; Daniel *et al.*, 1988; Bowders, 1985). Esto es lo que se esperaba, ya que la constante dieléctrica del agua no cambia mucho por la adición de pequeñas cantidades de productos químicos orgánicos miscibles en agua.

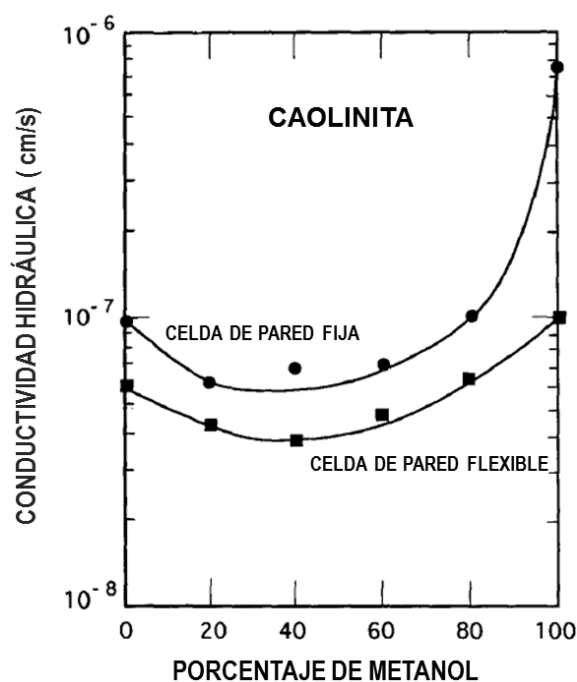


Figura 10.6 Conductividad hidráulica medida en caolinita compactada y humectada en agua permeada con soluciones acuosas de metanol (reimpreso con permiso de Bowders, 1985).

Influencia del Tipo de Mineral Arcilloso en la Permeabilidad a los Fluidos Orgánicos

Se dispone de poca información sobre la influencia del tipo de mineral de arcilla en la permeabilidad de los suelos a los fluidos orgánicos. Los resultados experimentales sugieren que las arcillas de esmectita, como las arcillas expandibles, pueden sufrir mayores incrementos de permeabilidad que las arcillas de illita o de caolinita al exponerse a líquidos orgánicos miscibles en agua (Anderson *et al.*, 1982; Foreman y Daniel, 1986; Acar y D'Hollosy, 1987). Esto puede deberse a la estructura química de la arcilla o a propiedades físicas como la plasticidad.

10.6 Estudios de Campo

A pesar de que existe un amplio interés por las interacciones químicas entre las sustancias químicas orgánicas de baja solubilidad en agua y las arcillas, se han realizado pocas investigaciones de campo sobre este tema, probablemente debido a la dificultad de observar directamente los efectos de las sustancias químicas orgánicas en las arcillas. En la mayoría de los emplazamientos, las posibilidades de analizar directamente las arcillas expuestas a sustancias químicas orgánicas son limitadas. Esto es especialmente cierto en el caso de los emplazamientos contaminados con solventes organoclorados, debido a la profundidad de excavación necesaria y al riesgo de provocar una mayor movilización de los solventes mientras se obtienen las muestras de suelo.

La Universidad de Waterloo estuvo llevando a cabo experimentos de campo sobre las interacciones entre DNAPL y arcilla en un emplazamiento cercano a Sarnia, en el suroeste de Ontario. El emplazamiento estaba situado en un extenso depósito de arcilla íltica de origen glacial. Se colocó TCE en fase libre en el fondo de los sondeos por debajo del nivel freático, tanto en la arcilla meteorizada poco profunda como en la arcilla no meteorizada más profunda. Las muestras de testigos de suelo que habían estado en contacto directo con el solvente en los sondeos poco profundos durante dos años no mostraron ningún agrietamiento visible ni cambios de estructura en la arcilla. El TCE en contacto con la arcilla no meteorizada en un sondeo durante 11 meses y en otro sondeo cercano durante 6,5 años se movilizó hacia abajo en la arcilla por difusión molecular, pero no mostró evidencia de transporte a través de fracturas o por advección en el medio poroso (Poulsen *et al.*, 1993). No había pruebas que sugirieran que la exposición al solvente hubiera provocado un aumento de la permeabilidad de la arcilla en ninguno de los sondeos. En el laboratorio, las muestras de la misma arcilla íltica sumergidas en TCE o PCE y almacenadas durante un año no mostraron fracturas visibles ni cambios en la estructura de la arcilla, ni siquiera al analizarlas con un microscopio electrónico de barrido. Además, después de un año, el solvente no mostró ninguna humectación de las superficies de la arcilla (Middleton, 1990).

En un emplazamiento de Smithville, Ontario, se encontraron aceites densos que contenían solventes organoclorados y clorobencenos se descubrió que se habían desplazado a través de un depósito natural de arcilla y habían entrado en un acuífero subyacente de roca caliza fracturada. Inicialmente, se sospechó que las acciones químicas entre los aceites y la arcilla habían facilitado su movilización a través de la arcilla. Sin embargo, posteriormente se llegó a la conclusión de que los hidrocarburos se habían desplazado hacia abajo a través de fracturas preexistentes en el depósito de arcilla. En un emplazamiento de Wilsonville (Illinois), los productos químicos orgánicos, incluidos los solventes organoclorados, los plaguicidas y los compuestos aromáticos, se han desplazado a través de un depósito glacial arcilloso a velocidades entre 100 y 1.000 veces superiores a las previstas (Griffin *et al.*, 1984; Herzog *et al.*, 1989). Sin embargo, se descubrió que la razón principal del rápido desplazamiento era la presencia de fracturas preexistentes en los depósitos glaciares. No obstante, los investigadores concluyeron que las interacciones orgánico-arcilla podían haber causado permeabilidades mayores que las atribuibles a las fracturas naturales.

10.7 Conclusiones

En experimentos de laboratorio con arcillas húmedas, los productos químicos orgánicos miscibles en agua tienen un efecto diferente sobre la permeabilidad de la arcilla que los productos químicos orgánicos poco solubles en agua. Los productos orgánicos miscibles en agua por encima de una concentración crítica pueden aumentar la permeabilidad de los suelos arcillosos, aparentemente debido a la capacidad de estos fluidos de penetrar completamente en la arcilla y contraer las capas dobles de arcilla a través de la reducción de la constante dieléctrica de la solución. Las concentraciones críticas para los alcoholes de bajo peso molecular y la acetona son del orden del 50% al 80% de contenido orgánico en volumen de agua. En el caso de las arcillas expandibles, la expansión o la contracción intracristalina también pueden afectar a la permeabilidad.

La permeabilidad de las arcillas por soluciones acuosas de solventes organoclorados y otros líquidos de baja solubilidad en agua en concentraciones iguales o inferiores a sus límites de solubilidad (normalmente menos del 2% en volumen) no influye en la permeabilidad de las arcillas. Esto concuerda con la teoría de la doble capa porque las bajas concentraciones de estos productos químicos orgánicos no disminuyen la constante dieléctrica de la solución acuosa de forma significativa.

Los líquidos orgánicos de baja solubilidad acuosa, incluidos los solventes organoclorados, aparentemente no aumentan químicamente la permeabilidad de los suelos arcillosos humectados por el agua a través de los efectos de la capa doble o de los cambios en la expansión intracristalina. Estos líquidos requieren una cierta presión de avance para superar los efectos de la tensión interfacial y penetrar en las arcillas húmedas. Cuando se produce la penetración, el flujo del líquido inmiscible se restringe

a los macroporos o fracturas (preexistentes) de la arcilla. En las pruebas de permeabilidad de laboratorio bajo esfuerzos de confinamiento muy bajos, la fracturación mecánica de los suelos arcillosos bajo grandes gradientes de fluidos orgánicos puede dar lugar a un aumento de la permeabilidad. Aunque los mecanismos químicos o físicos que causan los aumentos de permeabilidad no se entendían bien para entonces, se sabía que el modo de compactación y, por tanto, la resistencia de las muestras de arcilla podía ser una influencia importante en los resultados de estas pruebas.

A partir de los resultados de los estudios de laboratorio, se ha podido extraer conclusiones sobre situaciones de campo. Era poco probable que la exposición a solventes organoclorados y a otros líquidos de baja solubilidad en agua provocaran contracciones, grietas o aumentos de permeabilidad en estratos de arcilla natural o barreras de arcilla compactada. Esto se debe a que la tensión interfacial impide que estos líquidos entren en el medio poroso de la arcilla, y a que las solubilidades de estos productos químicos son demasiado bajas para afectar a la constante dieléctrica del fluido. En situaciones en las que la solubilidad del solvente organoclorado en el agua subterránea aumenta por la presencia de cosolventes o de surfactantes, puede producirse una contracción de los materiales arcillosos inducida químicamente. Sin embargo, si esto tiene lugar en profundidad por debajo de la superficie del suelo, los esfuerzos de confinamiento asociados al peso de sobrecarga probablemente impedirían un aumento de la permeabilidad. Por lo tanto, hay que tener cuidado cuando se utilicen surfactantes o alcoholes para la remediación *in situ* a fin de asegurarse de que los efectos de una mayor solubilidad no provoquen un aumento de la permeabilidad.

Los aumentos de permeabilidad causados por productos químicos orgánicos son especialmente preocupantes en el caso de los sellos en los sondeos y en las barreras artificiales, como los revestimientos de vertederos y paredes impermeables. Los sellos de sondeos y las barreras artificiales suelen contener arcillas químicamente sensibles, como las esmectitas (por ejemplo, la bentonita), que pueden contraerse considerablemente cuando se exponen a altas concentraciones de productos químicos orgánicos miscibles en agua en condiciones de bajo esfuerzo de confinamiento. Sin embargo, no se había descubierto ningún caso documentado en el que se hayan producido tales aumentos de permeabilidad en los emplazamientos de campo.

Las conclusiones presentadas aquí difieren sustancialmente de las de Barbee (1994) en su revisión del destino medioambiental de los hidrocarburos organoclorados. Él concluía que los líquidos de hidrocarburos organoclorados eran capaces de penetrar rápidamente en las arcillas de baja permeabilidad y aumentar significativamente la conductividad hidráulica de las arcillas. Sin embargo, Barbee (1994) basó sus conclusiones en una revisión incompleta de estudios de laboratorio. Además, no distinguió entre los estudios que utilizaban líquidos orgánicos de baja solubilidad en

agua y los que eran miscibles en agua: una de sus principales referencias fue el estudio de laboratorio con acetona y etanol realizado por Brown y Thomas (1987).

Esta discusión ha demostrado que, agrupando los resultados de las investigaciones de laboratorio según la solubilidad del fluido orgánico, las arcillas "secas" o "húmedas", el tipo de permeámetro y otros factores, se podían resolver muchas contradicciones aparentes en la literatura de entonces. No obstante, era necesario seguir investigando. La influencia de tipos específicos de minerales de arcilla en las interacciones arcilla/organismo debía determinarse centrándose en las interacciones químicas y físicas entre las arcillas expandibles y los líquidos orgánicos de baja solubilidad en agua. Debía determinarse la influencia del modo de compactación de las muestras de arcilla y de las condiciones de esfuerzo efectivo en los resultados de las pruebas de permeabilidad para poder aplicar con mayor seguridad los resultados de las pruebas de laboratorio a los problemas de campo.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

11 Fenómenos Físicos que Rigen el Desplazamiento de los Líquidos Densos en Fase no Acuosa (DNAPL) en Medios Fracturados

Resumen

Un DNAPL entrará en una fractura saturada de agua si la presión capilar en el frente del cuerpo del DNAPL excede la presión de entrada en la fractura, según lo determinado por las propiedades del fluido y del medio. Una vez en una red de fracturas, el desplazamiento del DNAPL puede ser rápido y se regirá por la estructura geológica. La acumulación de DNAPL puede ser movilizada por bombeo del agua subterránea, lo que puede ser deseable en una operación de inyección de agua, pero no es posible si la movilización ocurre hacia áreas previamente no contaminadas. A diferencia de un LNAPL, la altura del DNAPL acumulado en un sondeo proporciona poca información sobre las condiciones en la formación.

11.1 Introducción

En muchos emplazamientos a lo largo de América del Norte y de otras partes del mundo en donde se sabe de la presencia de un **líquido denso en fase no acuosa (DNAPL)** en el subsuelo, hay un acuitardo o un lecho rocoso **fracturado** debajo de una cobertura cuaternaria relativamente poco profunda. Debido a que generalmente la capacidad de retención de la mayoría de los tipos de medios porosos es relativamente baja, aún volúmenes pequeños de DNAPL tendrán en general el potencial de desplazarse hacia la base de estos depósitos cuaternarios. El DNAPL estará entonces expuesto a las fracturas y el problema se presenta sobre si el DNAPL tiene o no el potencial de entrar a las fracturas que están presentes. Tal escenario se ilustra en la Figura 11.1 donde el DNAPL ha logrado reposar en forma de **acumulaciones** en las depresiones localizadas del lecho rocoso. También es de interés el caso en donde el DNAPL ha sido colocado en una balsa excavada directamente dentro de roca fracturada, o donde el DNAPL ha sido colocado en una balsa de residuos impermeabilizada cuyo revestimiento impermeabilizante se construye de un material como la arcilla el cual puede contener fracturas.

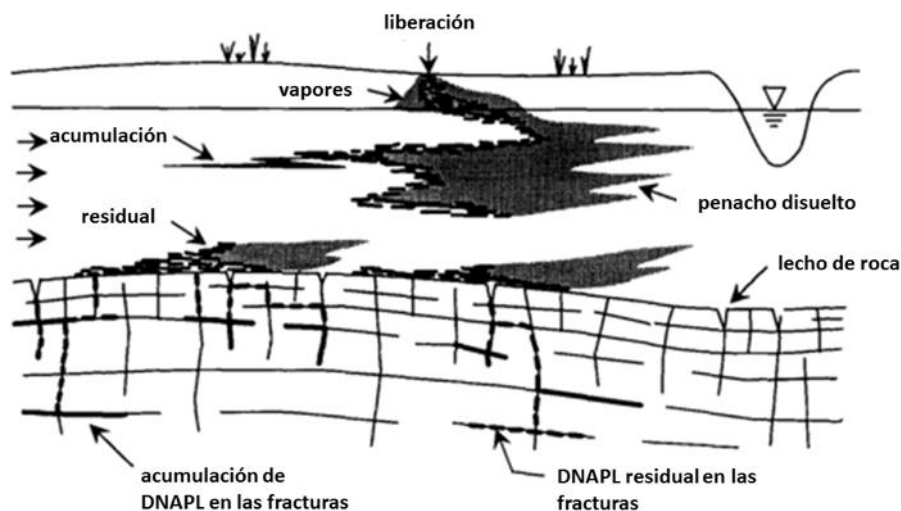


Figura 11.1 Acumulación de DNAPL sobre roca fracturada.

Este capítulo se enfocará en el problema del desplazamiento de DNAPL a través de medios fracturados debajo del nivel freático. Nuestra experiencia ha sido que la mayoría de los emplazamientos donde el desplazamiento de DNAPL en fracturas es un problema, la preocupación es la entrada de DNAPL en las fracturas rellenas de agua. Como en el caso de los medios porosos, las fracturas en arcilla o roca exhiben **propiedades capilares**. Los conceptos de tensión interfacial, humectabilidad, presión capilar, y permeabilidad relativa discutidos en el Capítulo 3 son por lo tanto relevantes para el caso del desplazamiento de DNAPL a través de medios fracturados. Se invita al lector a revisar esos conceptos ya que no serán repetidos aquí. Este capítulo se limitará en general a la discusión del DNAPL como una fase inmisible, y no tocará el tema de la disolución del DNAPL o de su difusión en la matriz. Estos temas son tratados de manera separada en los Capítulos 7 y 12, respectivamente.

11.2 Ingreso del DNAPL en las Fracturas

En muchos casos, el volumen de DNAPL liberado en la superficie del suelo será suficiente para generar un desplazamiento a través de la cubierta cuaternaria de tal manera que el DNAPL repose sobre el acuitardo fracturado (o la roca fracturada) en la forma de una o más acumulaciones. Para que el DNAPL entre a una fractura por debajo de una acumulación, la presión capilar en la base de la acumulación deberá superar la **presión de entrada** de la fractura. Suponiendo que el DNAPL es no humectante con respecto al agua y que el sistema está en un equilibrio hidrostático, la **presión capilar** en la base de la acumulación está dada por

$$P_c = (\rho_{nw} - \rho_w)gh \quad , \quad (11.1)$$

donde P_c es la presión capilar, ρ_{nw} es la densidad de la fase no humectante (DNAPL), ρ_w es la densidad de la fase humectante (agua), g es la constante gravitacional, y h es la

altura de la acumulación. La Ecuación (11.1) asume que el tope de la acumulación se encuentra a una presión capilar igual a cero. La presión de entrada de una fractura de pared rugosa es estimada por (Kueper and McWhorter, 1991)

$$P_e = \frac{2\sigma \cos \theta}{e} \quad , \quad (11.2)$$

donde P_e es la presión de entrada de interés, σ es la tensión interfacial entre el DNAPL y el agua, θ es el ángulo de contacto en las paredes de la fractura, y e es la abertura más grande de la fractura. Si se asume que el agua en la fractura está en equilibrio hidráulico con el agua en el medio poroso por encima de la fractura, las Ecuaciones (11.1) y (11.2) pueden ser igualadas para producir la **altura de acumulación mínima H** que hace posible la entrada en la fractura:

$$H = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho_{nw} - \rho_w) g e} \quad . \quad (11.3)$$

Como fue discutido en Kueper y McWhorter (1991), esta expresión puede ser ajustada para casos donde el tope de la acumulación no necesariamente está a una presión capilar de cero.

La Ecuación (11.3) muestra que la altura de acumulación mínima requerida para la entrada en la fractura es directamente proporcional a la tensión interfacial entre el DNAPL y el agua, e inversamente proporcional a la diferencia de densidad de los fluidos y a la abertura de la fractura. También es importante notar que la altura de acumulación crítica dada por la Ecuación (11.3) es independiente de la profundidad debajo del nivel freático del acuífero. Esto es consistente con el hecho de que las presiones capilares dictan el comportamiento de los sistemas de dos fases, con presiones absolutas que tienen muy poca influencia en el entorno cercano a la superficie.

La Figura 11.2 presenta un gráfico de la altura de acumulación mínima frente a la abertura de fractura invadida para una variedad de tensiones interfaciales y de densidades de DNAPL. Los Casos A y B representan tetracloroetileno (es decir, percloroetileno, o PCE), un solvente organoclorado común que tiene una densidad alta (1.620 kg/m^3). El Caso A es asignado con una tensión interfacial de $0,045 \text{ N/m}$, que es característica del PCE de grado industrial el cual no ha sido expuesto a impurezas. El Caso B, por otro lado, representa PCE que tiene una tensión interfacial de solo $0,009 \text{ N/m}$ como resultado de la exposición a un surfactante o detergente. El Caso A tiene una curva que muestra que las alturas de acumulación en el orden de $0,2\text{-}1,10 \text{ m}$ tienen el potencial de invadir las aberturas de fracturas en el orden de $10\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$ (micrones), mientras que la curva del Caso B muestra que aberturas mucho más pequeñas son invadidas por la misma altura de acumulación como resultado de la tensión interfacial más baja. Los Casos C y D en la Figura 11.2 son asignados con una densidad de DNAPL de 1.100 kg/m^3 , y una tensión interfacial DNAPL-agua de $0,045 \text{ N/m}$ y $0,009 \text{ N/m}$,

respectivamente. Está claro que se requiere de alturas de acumulación mucho mayores para que un DNAPL de baja densidad penetre dentro de las fracturas, particularmente cuando la tensión interfacial no ha bajado.

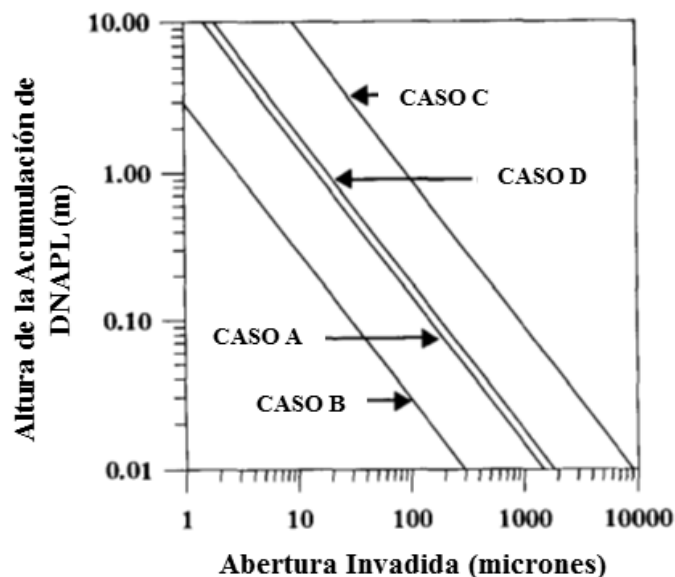


Figura 11.2 Altura de la acumulación frente a la abertura de la fractura invadida.

Una vez que el DNAPL ha entrado en una fractura o red de fracturas, **progresivamente las fracturas con aberturas más pequeñas serán invadidas** si se permite que el DNAPL se extienda verticalmente mientras se mantiene como una fase continua. En otras palabras, la presión capilar en la base de la acumulación de DNAPL es una función no solo de la altura de acumulación en la cubierta de suelo cuaternario sobre las fracturas en cuestión, sino también de la altura del DNAPL acumulado en las fracturas por debajo de esta acumulación. Considere, por ejemplo, el escenario ilustrado en la Figura 11.3. Se muestra una altura de acumulación de 0,25 m de tricloroetileno (TCE) en una depresión localizada de la roca. La tensión interfacial TCE-agua se asume de 0,04 N/m. La presión capilar en el punto A es de 1.127,7 Pa, implicando que fracturas tan pequeñas como de 70 μm serán invadidas (la presión de entrada está dada por $2\sigma/e$). En la Figura 11.3, la abertura en el punto A es mayor que esto y el DNAPL ha entrado en la red de fracturas. Si el DNAPL se detiene y alcanza una distribución estática como se muestra, la presión capilar en los puntos B y C sería de 5.638,5 Pa y de 10.149 Pa, respectivamente. Esto requeriría que las aberturas de fractura en los puntos B y C fueran no más grandes que 14,2 μm y 7,9 μm , respectivamente. Debido a que una reducción tan rápida en la abertura de fractura con la profundidad no es probable en un ambiente rocoso, es probable que la acumulación no llegue a reposarse como se muestra, sino más bien continuará drenando dentro de la red de fracturas hasta que se agote completamente.

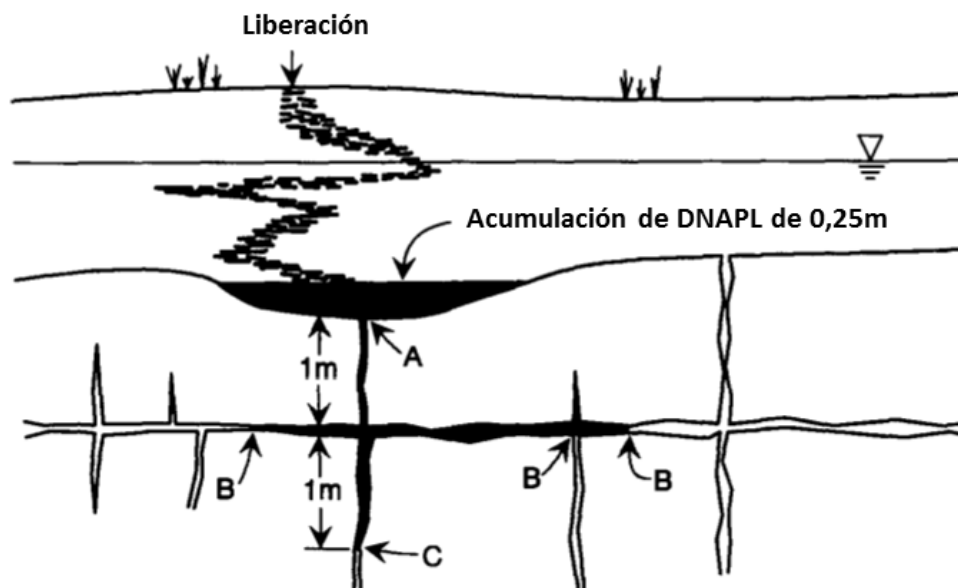


Figura 11.3 Acumulación de TCE en una depresión de la roca. El TCE puede penetrar progresivamente en aberturas de fracturas más pequeñas con la profundidad como resultado de un incremento en la presión capilar provocada por la acumulación vertical.

En algunos casos, el DNAPL puede acumularse sobre un acuitardo fracturado como se ilustra en la Figura 11.4 de manera que la presión capilar en la base de la acumulación del DNAPL es insuficiente para promover la entrada dentro de las fracturas. La Figura 11.4 muestra un pozo de bombeo instalado en un acuífero por debajo de un acuitardo fracturado. Si un **bombeo agresivo** se lleva a cabo en este pozo, las presiones del agua en el acuitardo serán reducidas desde abajo, resultando en un incremento en la presión capilar en la base de la acumulación del DNAPL. Esto **promoverá la entrada de DNAPL dentro de las fracturas**, por lo tanto, empeorando la extensión de la contaminación en el emplazamiento. Si la altura del DNAPL acumulado sobre las fracturas está muy cerca de la altura de acumulación crítica, aún la más ligera reducción de la presión del agua por debajo puede provocar la entrada dentro de las fracturas previamente no invadidas.

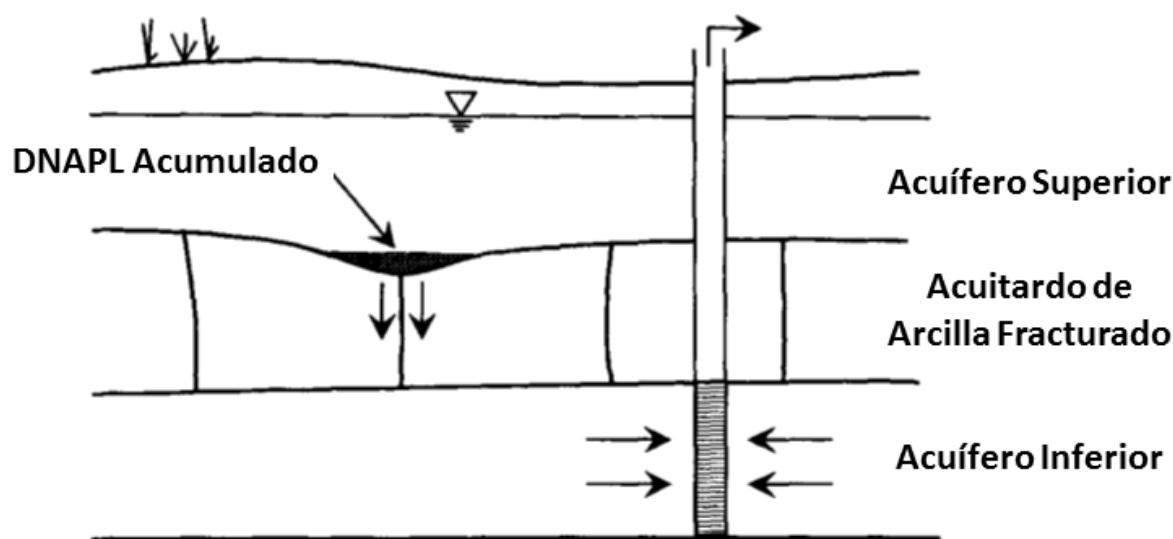


Figura 11.4 DNAPL acumulado sobre un acuitardo fracturado. El bombeo por debajo del acuitardo promoverá la removilización del DNAPL hacia abajo.

En muchos emplazamientos en donde la cubierta de suelo cuaternario cubre a la roca fracturada o un acuitardo fracturado, se pueden obtener y analizar muestras de suelo para determinar si de hecho hay una fase DNAPL presente. Si una muestra de suelo obtenida inmediatamente arriba de un medio fracturado contiene DNAPL residual o acumulado, esto puede usarse como indicación de si el DNAPL tiene o no el potencial de invadir una fractura. El DNAPL encontrado en un limo ya sea como residual o acumulado, por ejemplo, tiene que haberse encontrado ya sea a una presión capilar alta o a una tensión interfacial baja para ser capaz de invadir un material de partículas tan finas. Estas mismas condiciones promueven la entrada del DNAPL en fracturas pequeñas.

La Figura 11.5 presenta un gráfico de la abertura invadida frente a la saturación de DNAPL en medios porosos de permeabilidad variada inmediatamente por encima de una fractura. Para construir esta gráfica fue necesario establecer la relación entre la presión capilar y la saturación del medio poroso y el fluido de interés. Se asume aquí una relación de presión capilar de Brooks y Corey (1964) y una tensión interfacial DNAPL-agua de 0,045 N/m. Los parámetros de Brooks-Corey están basados en las curvas de presión capilar PCE-agua medidas en muestras de arena obtenidas del acuífero de Borden cerca de Alliston, Ontario (Kueper y McWhorter, 1991). Se asume que la relación entre la presión capilar y la permeabilidad sigue una forma modificada de la función de Leverett (Leverett, 1941) como fue establecido por Kueper y Frind (1991). La figura claramente muestra que el DNAPL presente en permeabilidades progresivamente más bajas en medios porosos tiene el potencial de penetrar en aberturas de fracturas progresivamente más pequeñas.

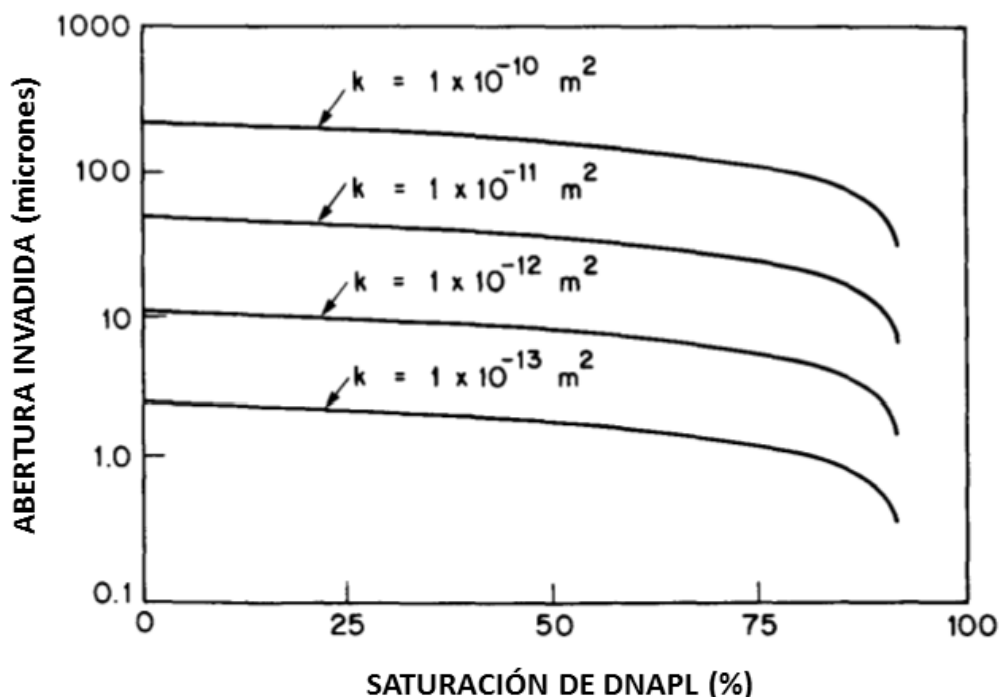


Figura 11.5 Abertura de fractura invadida frente a la saturación de DNAPL en un medio poroso sobre fracturas (reimpreso con permiso de Kueper y McWhorter, 1991).

En los ejemplos de arriba se ha asumido que el agua debajo de una acumulación de DNAPL está en equilibrio hidrostático con el agua encima de la acumulación. La Figura 11.6 presenta un escenario donde este no es el caso. Se muestra una balsa impermeabilizada que contiene tanto DNAPL como agua. Puesto que el impermeabilizante se compone de un material de baja permeabilidad como la arcilla, el nivel freático del acuífero en la formación que esta fuera del impermeabilizante no está a la misma elevación que el agua dentro de la balsa. En este caso, la altura del nivel freático del acuífero por fuera del impermeabilizante tiene una influencia directa en la altura crítica de acumulación del DNAPL que puede ser mantenida dentro de la balsa antes de que las fracturas sean penetradas. El DNAPL invadirá las fracturas cuando la siguiente condición se cumpla (Kueper *et al.*, 1992):

$$A + B \frac{\rho_{nw}}{\rho_w} - C \geq \frac{2\sigma \cos \theta}{e \rho_w g} \quad (11.4)$$

donde A es el espesor de la capa de agua dentro de la balsa, B es el espesor de la capa de DNAPL, y C es la altura del nivel freático del acuífero por encima de la base de la balsa. Está claro que el mantener un nivel freático del acuífero alto por fuera del impermeabilizante es un paso que se puede dar para minimizar el riesgo de penetración del DNAPL en las fracturas.

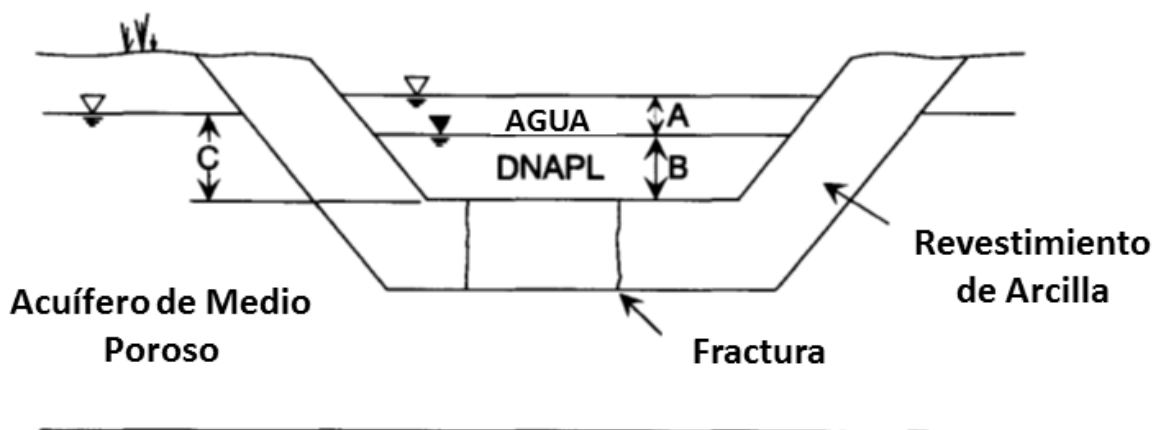


Figura 11.6 Acumulación de DNAPL en una balsa de residuos impermeabilizada (reimpreso con permiso de Kueper *et al.* (1992))

11.3 Velocidades de Desplazamiento del DNAPL en las Fracturas

Una vez introducido en una fractura, el DNAPL se desplazará preferentemente a través de las vías con aberturas más grandes en el plano de fractura, ya que estas ofrecen **la menor resistencia capilar** al movimiento. La saturación general de DNAPL alcanzada en la fractura durante este desplazamiento será función de la presión capilar máxima generada. Mediciones de laboratorio realizadas por Reitsma y Kueper (1994) han demostrado que las fracturas de paredes rugosas exhiben un comportamiento capilar análogo al de los medios porosos. La Figura 11.7 presenta una curva de presión capilar -saturación medida en una sola fractura en roca caliza. La fractura se sometió a un esfuerzo normal de 12,5 kPa. La abertura hidráulica de la fractura a esta carga se midió en 112 μm , que es sustancialmente menor que la abertura de 189 μm correspondiente a la invasión inicial del fluido no humectante (presión de entrada de fractura). Se encontró que la curva de drenaje que se muestra en la figura está bien representada por una curva de presión capilar en medios porosos del tipo Brooks-Corey. Esto no es sorprendente dada la analogía entre los poros y las gargantas de poro en un medio poroso y las regiones de abertura variable en una fractura de paredes rugosas. La figura muestra claramente que se alcanzan mayores saturaciones no humectantes en el plano de fractura a mayores presiones capilares. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la fractura exhibe una saturación en fase residual no humectante prácticamente inexistente al humectarse.

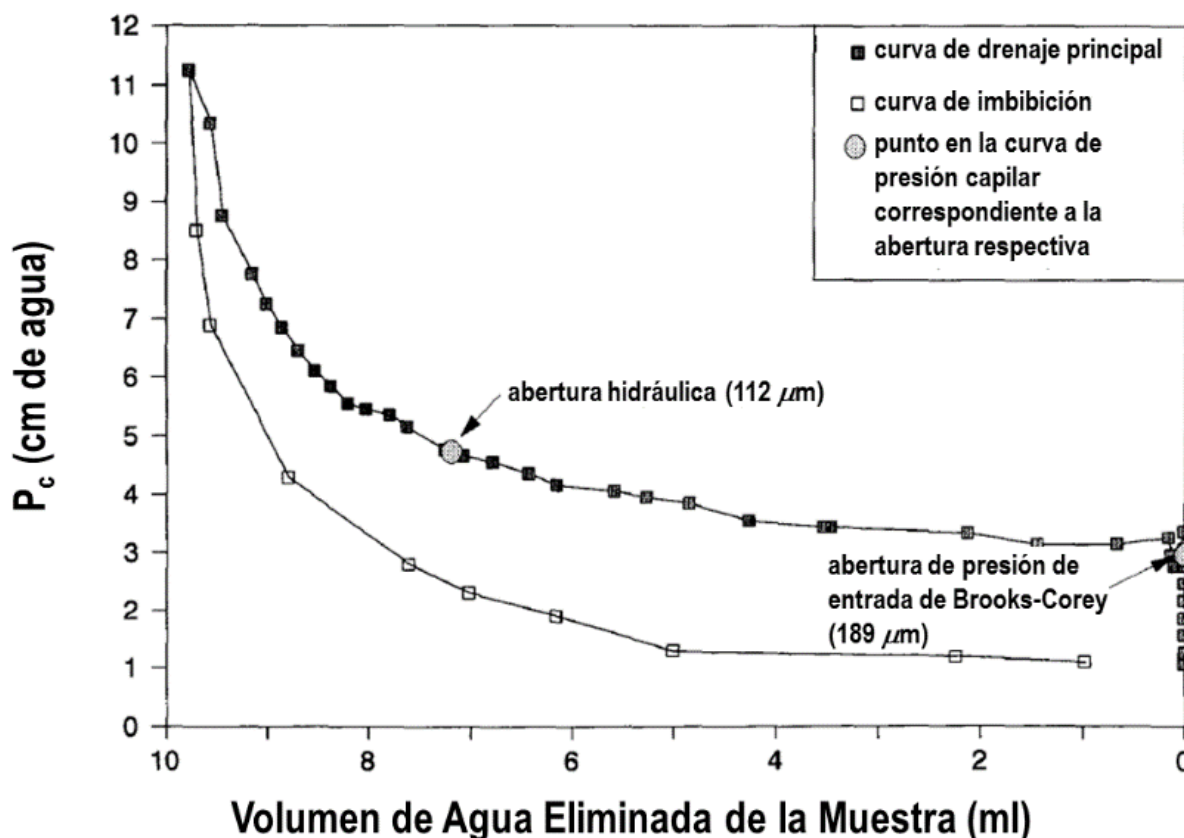


Figura 11.7 Curva de presión capilar – saturación de una fractura en caliza (reimpreso con permiso de Reitsma y Kueper (1994)).

Para investigar las **velocidades** a las que el DNAPL puede atravesar un acuitardo fracturado, se llevaron a cabo simulaciones numéricas en el dominio ilustrado en la Figura 11.8 utilizando el modelo de desplazamiento de DNAPL en fracturas desarrollado por Kueper y McWhorter (1991). La figura muestra el DNAPL acumulado en la base de una cubierta de suelo que recubre un acuitardo fracturado de 5 m de espesor. Al DNAPL de interés se le asigna una viscosidad de 0,00057 Pa-s y una tensión interfacial con el agua de 0,045 Nm. La Figura 11.9 presenta un gráfico del tiempo que tarda el DNAPL en llegar por primera vez al acuífero inferior en función de la abertura de la fractura.

La altura de la acumulación DNAPL se establece en 0,5 m. Se muestran dos casos, uno para una densidad de DNAPL de 1.200 kg/m³ y otro para una densidad de 1.460 kg/m³. Está claro que los primeros tiempos de llegada son muy sensibles a la abertura de la fractura, consistente con el hecho de que la transmisividad de la fractura es proporcional al cubo de la abertura (de Marsily, 1986). Para el caso de densidad mayor (propiedades del TCE), se exhiben tiempos de primera llegada muy cortos para aberturas de fractura mayores de 50 μm . La curva inferior se acerca a una asíntota al alcanzar una abertura de 39,9 μm , que es la abertura más pequeña que puede ser invadida por la acumulación de 0,5 m de altura. Para el caso de densidad menor, los

primeros tiempos de llegada son más largos y la abertura asintótica es mayor ya que la altura de la acumulación de 0,5 m genera una presión capilar menor y se reduce la fuerza motriz de la gravedad. De ello se deduce que las alturas mayores de la acumulación y las viscosidades menores en general provocarán tiempos de primera llegada más rápidos.

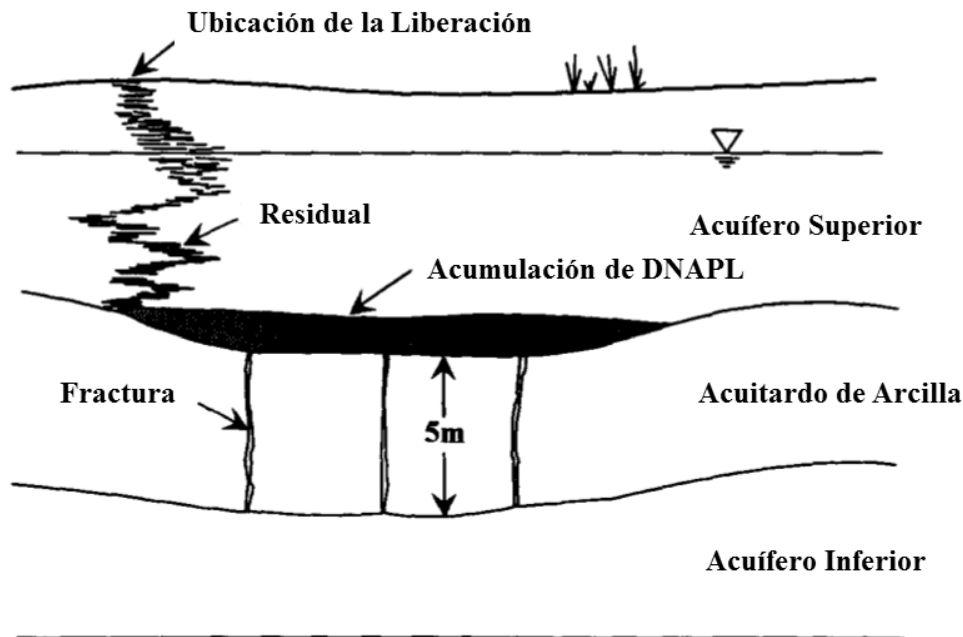


Figura 11.8 DNAPL acumulado sobre de un acuitardo fracturado. Dominio de los resultados presentados en la Figura 11.9.

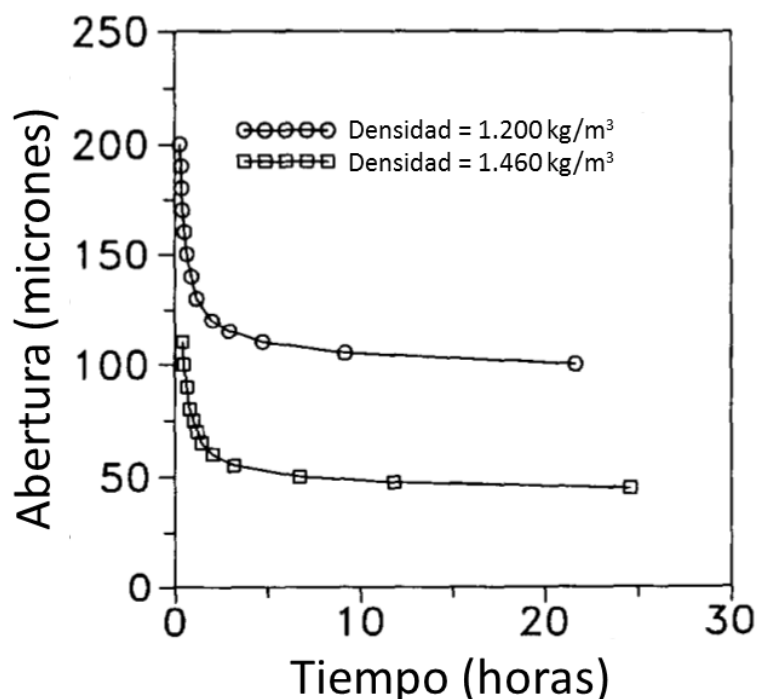


Figura 11.9 Tiempo transcurrido para la primera llegada del DNAPL al acuífero inferior frente a la abertura de la fractura.

Para analizar la velocidad a la que el DNAPL puede desplazarse a lo largo de fracturas horizontales a sub-horizontales, se realizaron simulaciones numéricas en el dominio ilustrado en la Figura 11.10. Se muestra una acumulación de DNAPL que se ha acumulado en una depresión del lecho rocoso. Se muestra un conjunto de fracturas paralelas, ligeramente sumergidas, que se extienden una gran distancia horizontal desde la acumulación. La altura de la acumulación de DNAPL se establece en 0,25 m, y al DNAPL se le asignan las propiedades del TCE con una tensión interfacial de 0,030 Nm. La Figura 11.11 presenta una gráfica de la distancia frente al tiempo del frente de avance del DNAPL para tres casos. El caso A, que representa un conjunto de fracturas paralelas de 100 μm que se sumergen a 2 grados, muestra velocidades muy altas de desplazamiento. El caso B, que representa el mismo conjunto de fracturas con orientación horizontal, muestra velocidades comparativamente más lentas debido a la menor fuerza de gravedad. El caso C representa un conjunto de fracturas de 75 μm con orientación horizontal; las velocidades de desplazamiento son sustancialmente más lentas que en los otros casos debido a la reducida permeabilidad intrínseca de las fracturas, y debido a una permeabilidad relativa menor al TCE como resultado de una mayor presión de entrada en la fractura. Las velocidades de desplazamiento para los tres casos serían mayores para una mayor altura de la acumulación en el flujo de entrada debido a un aumento en la presión capilar.

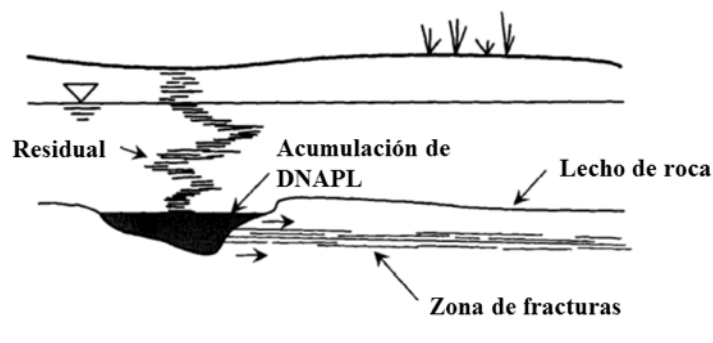


Figura 11.10 Acumulación de DNAPL invadiendo fracturas horizontales de un lecho rocoso. Dominio de los resultados presentados en la Figura 11.11.

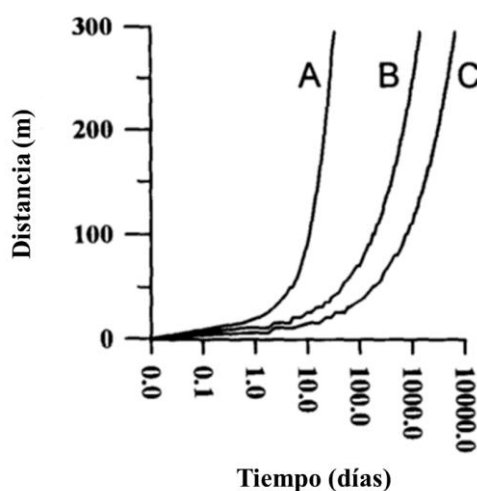


Figura 11.11 Distancia frente al tiempo del frente de avance para el desplazamiento del DNAPL en un conjunto de fracturas.

11.4 DNAPL Residual y Acumulado

Una vez agotado el foco de DNAPL hacia una fractura, el DNAPL se **redistribuirá** en forma de residuos y de acumulaciones. Aunque los estudios cuantitativos eran escasos, era de esperar que se formase DNAPL residual en las fracturas asociados a mecanismos de baipaseo y de desprendimiento análogos a la formación de residuos en medios porosos. La premisa subyacente aquí es que la naturaleza de paredes rugosas de las fracturas proporcionará suficiente variabilidad en la topología para permitir que estos procesos tengan lugar. Sin embargo, dado que la topología de una fractura de paredes rugosas no es tan irregular como en un medio poroso, se puede deducir que los residuos en forma de pequeñas manchas desconectadas y ganglios de líquido orgánico no serán abundantes. Esto es consistente con el pequeño contenido de residuos en fracturas simuladas construidas con placas de vidrio por Schwille (1988), y la extremadamente baja saturación en fase residual no

humectante exhibida por la curva de presión capilar medida por Reitsma y Kueper (1994).

Las acumulaciones son distintas a los residuos en que se forman cuando un cuerpo de DNAPL en movimiento ya no puede superar la resistencia capilar en el frente de avance. La Figura 11.12 ilustra una acumulación de DNAPL que se ha formado en una fractura inclinada como resultado de un estrechamiento de la fractura en el frente de avance de la acumulación. Al llevar a cabo un equilibrio de fuerzas unidimensional y asumir que el flujo de agua subterránea en la fractura se encuentra en estado estacionario, la acumulación permanecerá **estacionaria** cuando

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_w} L \sin\alpha + h(0) - h(L) \leq \frac{P_e(L) - P_c(0)}{\rho_w g} \quad (11.5)$$

donde L es la longitud de la acumulación, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el DNAPL y el agua, α es la inclinación de la fractura, $h(0)$ es la carga hidráulica en el borde posterior de la acumulación, $h(L)$ es la carga hidráulica en el frente de avance de la acumulación, $P_e(L)$ es la presión de entrada de la fractura en el frente de avance de la acumulación, y $P_c(0)$ es la presión capilar en el borde posterior de la acumulación.

El primer término en la Ecuación (11.5) representa la influencia de la gravedad que actúa hacia abajo. Aplicado a una fractura horizontal, este término es cero. El segundo término representa la influencia del gradiente de agua subterránea a través de la acumulación, y se reduce a cero para una distribución de la fase humectante hidrostática. El término en el lado derecho representa la resistencia capilar de la fractura. La ecuación (11.5) se puede reorganizar para resolver L , la longitud máxima estable de la acumulación para un conjunto dado de condiciones de flujo. Está claro que los gradientes hidráulicos ascendentes dan como resultado una longitud mayor de acumulación estable, y que las acumulaciones de mayor longitud pueden sostenerse en fracturas inclinadas más superficiales. También se puede ver que una disminución *in situ* de la tensión interfacial reducirá la resistencia capilar de una fractura, lo que resulta en una posible movilización de la acumulación.

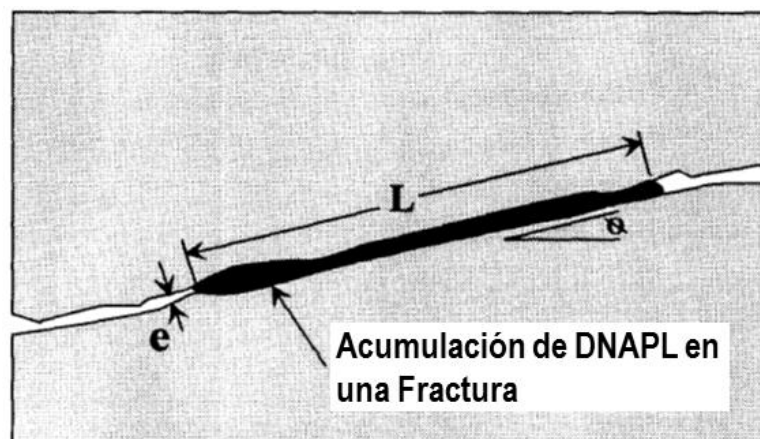


Figura 11.12 Acumulación de DNAPL en una fractura.

En el caso de que se inicie un **bombeo del agua subterránea** en las proximidades del DNAPL acumulado, el aumento en el gradiente hidráulico a través de la acumulación conducirá a la posibilidad de que la acumulación sea **desplazada** aún más a lo largo de la fractura. Tal escenario puede surgir si se opera un sistema de bombeo y tratamiento en las proximidades del DNAPL acumulado. La Figura 11.13 ilustra un emplazamiento hipotético donde existen acumulaciones de DNAPL en fracturas. Es necesario colocar una serie de pozos de bombeo para lograr la interceptación hidráulica del penacho de fase disuelta que se está desarrollando, pero no se sabe qué tan lejos aguas abajo de las acumulaciones de DNAPL deben colocarse los pozos si se quiere evitar la movilización del DNAPL en las fracturas. La Ecuación (11.5) demuestra que cualquier aumento en el gradiente hidráulico movilizará el DNAPL si existen acumulaciones con su longitud estable máxima. Para longitudes de acumulaciones por debajo de la longitud estable máxima, se puede tolerar un cierto aumento gradual en el gradiente hidráulico.

En la práctica, generalmente no es posible determinar si existen o no acumulaciones DNAPL en o cerca de su longitud estable máxima. Por lo tanto, un enfoque conservador sería ubicar pozos de interceptación del penacho de contaminación aguas abajo del área en donde se sospecha que se encuentran las acumulaciones para que el impacto del bombeo en las acumulaciones sea mínimo. Un enfoque alternativo sería colocar pozos de interceptación del penacho directamente dentro de la zona con DNAPL acumulado. En este caso, cualquier movilización de la acumulación volvería a la zona ya contaminada. Este último enfoque tiene la ventaja adicional de minimizar la extensión del acuífero que se verá afectado por la contaminación disuelta durante la operación del sistema de bombeo y tratamiento. Sin embargo, se debe tener cuidado para garantizar que las zonas de captación se extiendan lo suficiente aguas abajo para abarcar todo el DNAPL acumulado.

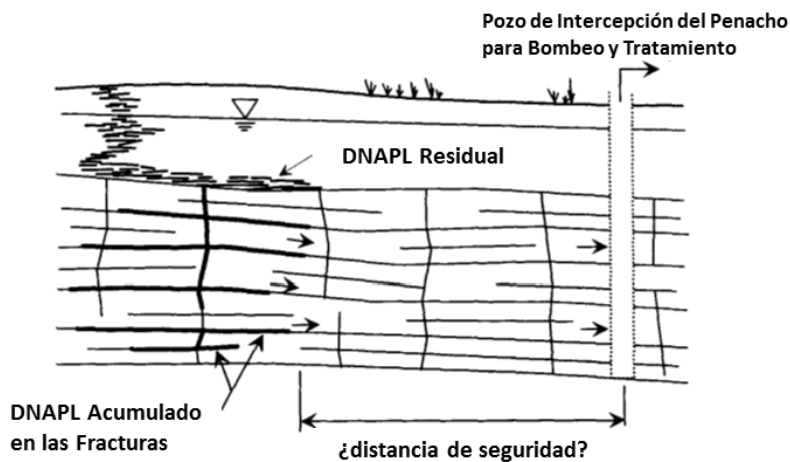


Figura 11.13 Movilización de la acumulación debido a la operación de pozos de bombeo y tratamiento.

11.5 Desplazamiento del DNAPL a través de Redes de Fracturas

Hasta entonces, se habían realizado muy pocas investigaciones que analizaran el desplazamiento del DNAPL a través de **redes de fracturas**. Esto se debe en parte al hecho de que el desplazamiento del DNAPL a través de medios fracturados era en sí misma un área de interés relativamente nueva, y en parte porque tanto la experimentación de laboratorio como la de campo son muy difíciles en las redes de fracturas. Además, el desarrollo de modelos numéricos para simular el desplazamiento de DNAPL a través de redes de fracturas recién estaban en marcha. Sin embargo, el trabajo que se había realizado hasta la fecha analizando DNAPL en fracturas individuales podía utilizarse para dirigir una discusión general.

Una vez que se ha producido la entrada inicial en una red de fracturas, un DNAPL preferirá desplazarse a través de las fracturas de abertura más grandes, entrando en fracturas de intersección solo si la presión capilar local excede la presión de entrada de las fracturas recién encontradas. El patrón general de desplazamiento del DNAPL se regirá por las propiedades tanto del fluido como del medio. La Figura 11.14 muestra una secuencia de rocas sedimentarias de estratificación horizontal con una balsa de residuos que contiene DNAPL en la superficie del suelo. Las unidades de roca difieren entre sí en términos de permeabilidad general. La unidad superior está altamente fracturada, mientras que la unidad inferior está menos fracturada y contiene fracturas con aberturas más pequeñas. La Figura 11.14.a muestra las posibles vías de desplazamiento del DNAPL cuando el DNAPL tiene una tensión interfacial baja. Como se puede ver, un gran número de fracturas individuales son invadidas porque las presiones de entrada en las fracturas son bajas. Esto da como resultado poca expansión lateral a través del sistema de fracturas y grandes profundidades finales de desplazamiento.

La Figura 11.14.b ilustra las vías de desplazamiento que pueden surgir de un DNAPL que tiene una alta tensión interfacial con el agua (por ejemplo 0,045 Nm). En este caso, no se invaden tantas fracturas individuales porque las presiones de entrada en las fracturas son mayores. La altura de la acumulación en la balsa y la fuerza de la densidad solo pueden generar presiones capilares suficientes para entrar en las fracturas de abertura más grandes. Además, se produce un flujo lateral sustancial por encima de la unidad de roca menos permeable, ya que se requieren altas presiones capilares para que penetren. Incluso si penetra la unidad de roca de menor permeabilidad, el flujo lateral continuará por encima de ella, ya que la permeabilidad relativa con respecto al DNAPL será mayor en la unidad inferior más fracturada. Como se muestra en la figura, pueden producirse grandes cantidades de dispersión lateral a través de las principales secciones estratificadas. Debido a que la tensión interfacial DNAPL-agua dicta en gran medida cuál será la extensión lateral y vertical final del desplazamiento del DNAPL en una red de fracturas, se debe tener cuidado de medir este valor siempre que se pueda obtener una muestra del DNAPL de interés.

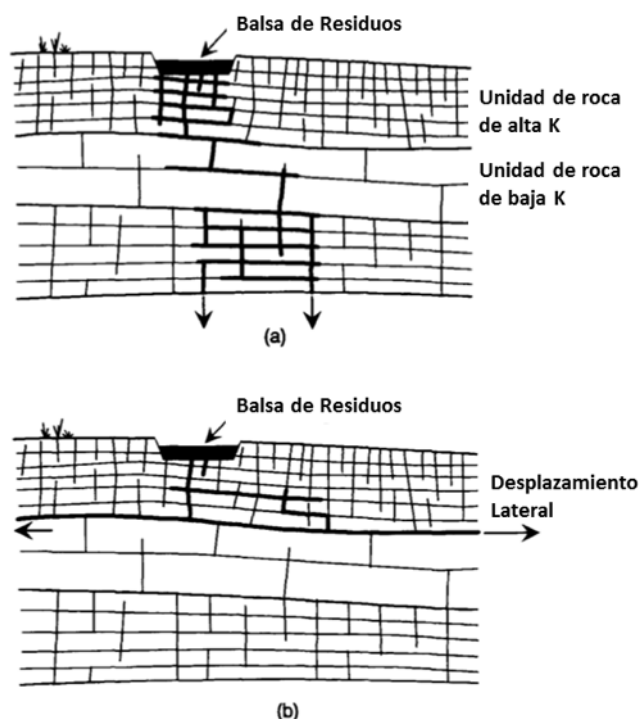


Figura 11.14 a. Vías de desplazamiento del DNAPL de un sistema con tensión interfacial baja; b. Vías de desplazamiento del DNAPL de un sistema con tensión interfacial alta.

Además de las propiedades del DNAPL en sí, debe quedar claro que la **conectividad, espaciado y orientación de las fracturas** también tienen efectos marcados en las vías de desplazamiento del DNAPL a través de redes de fractura. Al igual que en los medios porosos, el desplazamiento del DNAPL estará controlado en

gran medida por la estructura. El DNAPL se desplazará a través de aquellas vías que ofrecen la menor resistencia capilar. Estas vías no serán necesariamente las mismas que las involucradas en el flujo del agua subterránea. Además, dado que los gradientes hidráulicos en la mayoría de los sistemas naturales de agua subterránea suelen ser muy bajos, tendrán poca influencia en las direcciones de desplazamiento del DNAPL a través de las fracturas. Por lo tanto, un programa completo de monitorización en medios fracturados debe centrarse en ubicar sondeos de acuerdo con la estructura, no necesariamente según la dirección de flujo del agua subterránea.

11.6 Altura del DNAPL en un Sondeo

En el caso de que se observe DNAPL en un sondeo en un medio fracturado, se puede concluir obviamente que el emplazamiento constituye un emplazamiento con DNAPL. Más allá de esto, sin embargo, es difícil inferir exactamente cuáles son las condiciones en la formación circundante. La Figura 11.15 presenta una serie de esquemas donde los sondeos han interceptado una acumulación de DNAPL en un medio fracturado. En el caso A, la presencia de DNAPL en el sondeo corresponde a la presencia de DNAPL en la formación a la misma elevación en general. Si la parte superior de la acumulación en la formación existe a una presión capilar de cero, la elevación de la interfaz agua-DNAPL en el sondeo será igual a la elevación de la parte superior de la acumulación en la formación. Lo que no se sabe, sin embargo, es la distancia a la que se extiende la acumulación por debajo del sondeo.

En el caso B, existe la misma altura de DNAPL en el sondeo que en el caso A, pero no hay DNAPL presente en la formación a esta elevación. En este caso, el DNAPL ha entrado a una elevación superior y se ha acumulado en la base del sondeo. El DNAPL no sale del sondeo porque la altura de acumulación es insuficiente para generar una presión capilar superior a las presiones de entrada de las fracturas a nivel local. El caso C ilustra un caso de “salto” en el sondeo en el que la presión capilar ha excedido las presiones de entrada de las fracturas, lo que resulta en la penetración de las fracturas a menor elevación.

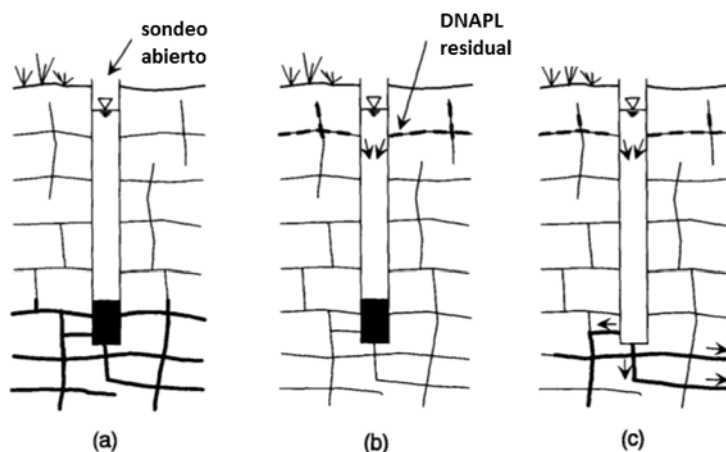


Figura 11.15 Altura del DNAPL en un sondeo: a. El DNAPL en el sondeo corresponde al DNAPL en la formación; b. El DNAPL en el sondeo ha entrado desde una elevación superior y no corresponde a un DNAPL en la formación de menor elevación; c. "Salto" en el sondeo.

11.7 Conclusiones

Aunque la investigación relacionada con el flujo de múltiples fases en medios fracturados todavía estaba en su infancia para entonces, se había aprendido mucho al establecer analogías con el flujo de fluidos inmiscibles en medios fracturados. En particular, los conceptos de humectabilidad, capilaridad y permeabilidad relativa se aplican tanto a los medios fracturados como a los medios porosos. La razón de base de esto es la estrecha analogía que existe entre la distribución de las aberturas en un plano o red de fracturas y la distribución de los poros y de las gargantas de poro en medio poroso.

La experimentación numérica y de laboratorio hasta la fecha se había centrado principalmente en el flujo de dos fluidos inmiscibles a través de una sola fractura. Si bien los avances en la modelización numérica del flujo de múltiples fases a través de redes de fracturas se realizarían ciertamente *a posteriori*, la experimentación física controlada en redes de fracturas reales probablemente no sería común debido a la dificultad inherente a la creación artificial de tales redes en el laboratorio, y porque generalmente se prohíben las liberaciones intencionales de DNAPL en emplazamientos reales. El estudio del comportamiento de los DNAPL en emplazamientos con vertidos accidentales generalmente no sirve como una alternativa completamente adecuada debido a la incertidumbre en los volúmenes, tasas, tiempos, ubicación, condición y composición del líquido o de los líquidos liberados. Por lo tanto, nuestra comprensión general del desplazamiento del DNAPL a través de redes de fracturas se basará en gran medida en análisis teóricos e inferencias obtenidas en emplazamientos con vertidos accidentales.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

12 Efectos de la Difusión Molecular en el Comportamiento del DNAPL en Medios Porosos Fracturados

Resumen

En los medios fracturados, la difusión de la masa contaminante desde fracturas altamente conductivas hacia el agua intersticial relativamente inmóvil de la matriz entre las fracturas afecta la persistencia de los líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL) en las fracturas. Esta difusión provoca una redistribución de la masa contaminante dentro de las áreas foco en medios porosos fracturados, tales como depósitos ricos en arcillas no litificados y rocas sedimentarias. Un análisis teórico utilizando valores de parámetros característicos de solventes organoclorados y medios geológicos fracturados indica que la capacidad de almacenamiento en la matriz de la masa de sustancia química disuelta y sorbida a menudo excede en gran medida la capacidad de almacenamiento de la fase DNAPL dentro de las fracturas adyacentes. Esta condición permite la desaparición completa de la fase DNAPL desde las fracturas por disolución y posterior difusión hacia dentro de la matriz porosa. En sistemas de fractura ideales, se muestra que estas velocidades de difusión son muy rápidas para los solventes organoclorados más comunes (diclorometano, tricloroetileno y tetracloroetileno), que van desde algunos minutos hasta algunos años para propiedades de la matriz y de fracturas características de los depósitos ricos en arcilla, y de días hasta algunas décadas para sistemas de roca sedimentaria. Por lo tanto, la masa contaminante puede sufrir un cambio completo de estado y de posición a medida que el DNAPL ubicado en fracturas de alta permeabilidad se disuelve y se mueve hacia la matriz. Estas conclusiones tienen muchas implicaciones con respecto al seguimiento de los emplazamientos y a las interpretaciones de los DNAPL en zonas foco fracturadas. Por ejemplo, es probable que la eliminación de masa mediante métodos *in situ* esté controlada por la difusión inversa y la desorción desde la matriz de baja permeabilidad entre las fracturas más que por la disolución y la movilización del DNAPL desde fracturas saturadas con DNAPL difíciles de encontrar.

12.1 Introducción

El flujo de **líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL)** en medios fracturados se analiza en el Capítulo 11. Una suposición simplificada hecha en ese capítulo para permitir que uno se centre en la física del flujo es que el material que forma el medio fracturado posee una **porosidad de matriz** insuficiente para permitir que una masa contaminante significativa, sea como fase DNAPL en sí

misma o como fase disuelta en el agua subterránea, ingrese a la matriz. Para ciertas situaciones de campo, esta suposición es válida. Sin embargo, para otras, la porosidad del material que compone la matriz entre las fracturas puede tener efectos importantes sobre el destino y el comportamiento de los DNAPL en las redes de fracturas. Por lo tanto, el enfoque de este capítulo estará en el ingreso de los contaminantes **disueltos** hacia la porosidad de la matriz. Los medios geológicos fracturados en los que es más probable que la porosidad de la matriz tenga una influencia significativa en el comportamiento del DNAPL incluyen depósitos arcillosos o limosos fracturados, así como rocas sedimentarias en las que la porosidad de la matriz es apreciable. Estos últimos incluyen lutitas, limolitas, areniscas, calizas y dolomitas. Las rocas cristalinas como el granito y el mármol generalmente poseen una porosidad de matriz insignificante.

Aunque las fracturas se conceptualizarán en este capítulo como planos paralelos lisos, en realidad poseen superficies rugosas con aberturas irregulares que están cerradas en partes de sus áreas (Figura 12.1.a). Esta conceptualización, aunque es una severa simplificación de la realidad, permite realizar análisis útiles del comportamiento de los contaminantes en medios porosos fracturados. Además, mientras que la fase DNAPL puede entrar y moverse dentro de una red de fracturas, supondremos que no puede entrar como fase en los bloques de matriz entre las fracturas (Figura 12.1.b). Por lo tanto, para los bloques de matriz, supondremos que la presión de entrada del DNAPL no se excede en condiciones de campo. Esta suposición es válida para muchas situaciones, aunque no para todas, en medios porosos fracturados.

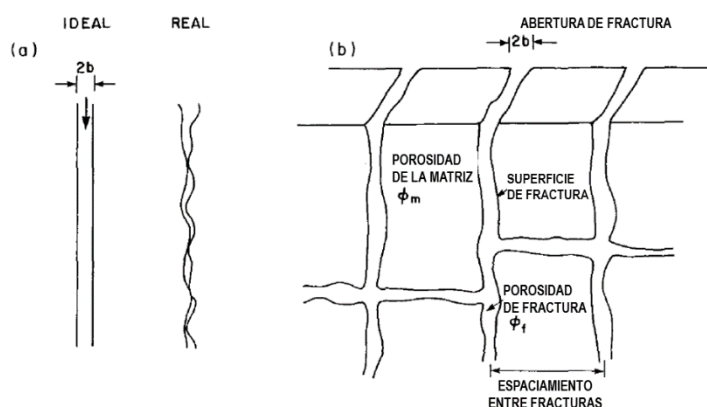


Figura 12.1 a. Fractura ideal con planos paralelos lisos con abertura uniforme frente a fractura real de pared rugosa con abertura variable. b. Diagrama esquemático de la red de fracturas dentro de un medio geológico y definición de los términos.

Además de la porosidad de la matriz, otras propiedades relevantes de los medios porosos fracturados incluyen la **abertura de fractura**, la **porosidad de fractura**,

las **capacidades de sorción** del material que compone la matriz para los contaminantes de interés y los **coeficientes de difusión efectiva** de esos contaminantes en la matriz. La porosidad de la matriz (Φ_m) (también conocida como la "porosidad primaria") es el espacio vacío entre los granos sólidos individuales en los bloques de la matriz. La porosidad de fractura (Φ_f) es el espacio vacío que ofrece únicamente la red de fracturas. El parámetro Φ_f es una función de la abertura promedio de las fracturas y del espaciamiento promedio entre fracturas. Se han realizado pocas mediciones confiables de la porosidad de fractura o de la abertura de las fracturas debido a las dificultades excepcionales que implica llevar a cabo tales determinaciones. La literatura sugiere que, para depósitos arcillosos o limosos fracturados en la zona del agua subterránea, la porosidad de fractura, expresada como el porcentaje de espacio vacío provisto por fracturas por unidad de volumen del medio total, generalmente oscila entre 0,000 l y 0,1 %; para rocas sedimentarias fracturadas, con la excepción de calizas o dolomitas kársticas o canalizadas por disolución, el extremo superior del rango es de 1 %.

Los valores estimados de porosidad y de abertura de fractura normalmente se derivan a partir de mediciones de campo de la conductividad hidráulica total realizadas en sondeos o piezómetros, combinadas con información sobre la frecuencia de fracturas (distancias entre fracturas hidráulicamente conductivas) derivadas de testigos, testificación geofísica en sondeos o de afloramientos. La Figura 12.2.a, adaptada de Hoek y Bray (1981), ilustra la dependencia que tiene la conductividad hidráulica total del espaciamiento y de la abertura de las fracturas. Las relaciones son para un conjunto de fracturas paralelas con espaciamiento uniforme y aberturas con planos paralelos uniformes. La conductividad hidráulica total aumenta directamente con el número de fracturas por unidad de longitud y directamente con el cubo de la abertura de las fracturas. La Figura 12.2.b ilustra la dependencia que la porosidad de fractura tiene de la abertura de las fracturas y del espaciado entre las fracturas.

A modo de ejemplo, una porosidad de fractura del orden del 0,1 % sería relativamente grande, y si las fracturas estuvieran alineadas con la dirección de flujo del agua subterránea, normalmente causarían una gran conductividad hidráulica total (más de 6×10^{-4} m/s) (tenga en cuenta que una fractura de 1,0 mm de ancho espaciada cada metro de roca representaría un caso de porosidad de fractura de 0,1 %). Por el contrario, las porosidades de la matriz suelen ser mucho mayores del 1%: los depósitos arcillosos no endurecidos suelen tener porosidades de matriz en el rango de 20 a 70%; muchas rocas sedimentarias poseen valores de porosidad de matriz de 5 a 15%.

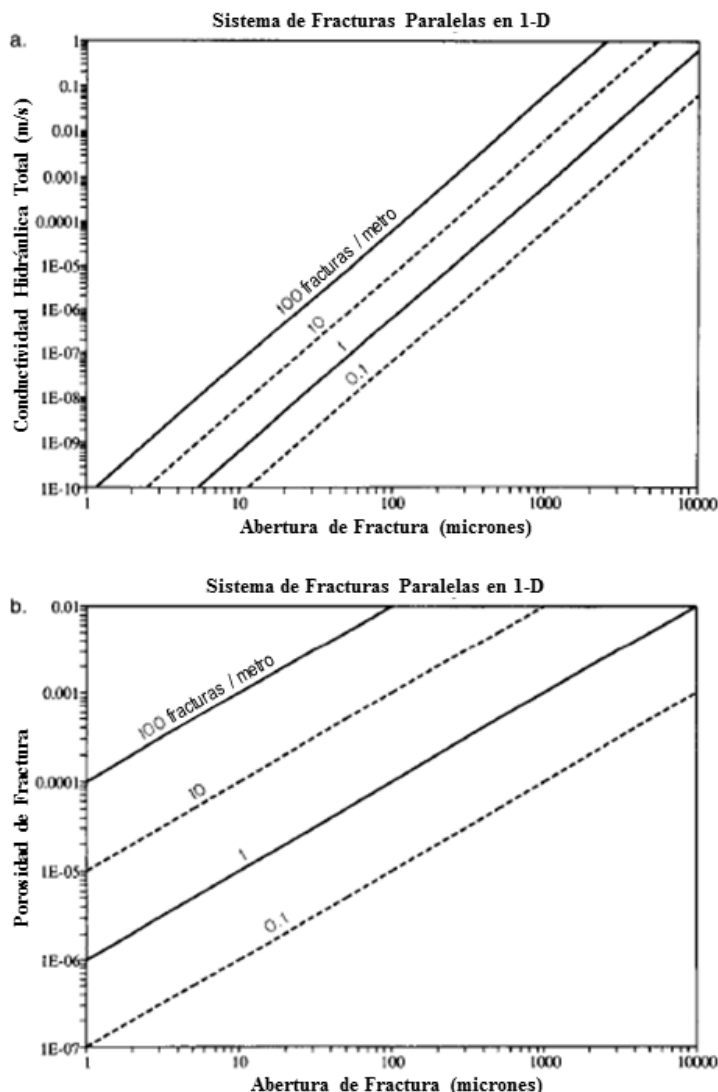


Figura 12.2 a. Conductividad hidráulica total (según Hoek y Bray, 1981), y b. Porosidad de fractura en función del espaciamiento entre fracturas y de la abertura de fractura para un conjunto de fracturas paralelas en una dirección.

Con base en la información anterior, se puede concluir que el espacio vacío en la matriz de los medios porosos fracturados es comúnmente órdenes de magnitud mayor que el espacio vacío proporcionado por la red de fracturas. Esta observación tiene implicaciones importantes en cómo se comportan los DNAPL en medios porosos fracturados. En particular, la capacidad de almacenamiento de masa de la sustancia química en las propias fracturas por unidad de volumen del medio geológico será a menudo muy pequeña. Por lo tanto, un pequeño volumen de DNAPL liberado en un medio porosos fracturado a menudo se esparcirá extensamente a lo largo de la red de fracturas y eventualmente ocupará un gran volumen del medio total. Además del espacio vacío total muy pequeño debido a las fracturas, es probable que la saturación de líquido de la fase no humectante

dentro de las fracturas sea inferior a 1,0 (como se describe en el Capítulo 11, este valor de saturación es una función de las presiones del fluido y de las variaciones en las aberturas de fractura a lo largo de la superficie de fractura). En casi todos los casos, se espera que el DNAPL en cuestión sea el fluido no humectante, y por lo tanto que existirá una fina película de agua (el fluido humectante) entre el DNAPL y las paredes de la fractura (Figura 12.3.a). Debido a que las aberturas de fractura suelen ser bastante pequeñas, un DNAPL en las fracturas exhibirá una gran área de superficie en contacto con el agua.

La difusión molecular es el proceso por el cual las moléculas químicas se mueven debido a un movimiento aleatorio, "Browniano". Si existe un gradiente de concentración, este movimiento hace que las moléculas se muevan de zonas de alta concentración a zonas de baja concentración. Este proceso se describe matemáticamente por la Primera Ley de Fick como

$$J_D = -\phi D_e \frac{\partial C_w}{\partial x} \quad , \quad (12.1)$$

donde J_D es el flujo de difusión, ϕ es la porosidad del sistema (en este caso Φ_m), D_e es el coeficiente de difusión efectiva en el medio poroso, C_w es la concentración de la fase acuosa disuelta y x es la distancia. La Ecuación (12.1) es una de varias leyes de gradiente-flujo unitario utilizadas en las ciencias físicas para describir procesos que ocurren a escala molecular. Otros ejemplos incluyen la Ley de Darcy para el flujo de fluidos a través de un medio poroso debido a gradientes de presión, la Ley de Fourier para la conducción de calor debido a gradientes de temperatura y la Ley de viscosidad de Newton, donde la magnitud del esfuerzo de cizalla del fluido creado por gradientes de velocidad es directamente proporcional a la velocidad de deformación de las partículas del fluido.

Fue Foster (1975) quien reconoció por primera vez el importante efecto de la **pérdida difusiva** de la masa de sustancia química disuelta desde las fracturas hacia el interior de la matriz rocosa. Alentar (1975) utilizó este proceso para explicar la distribución de tritio en caliza fracturada (tiza). Siguiendo a Foster (1975), ha habido numerosos estudios de la pérdida difusiva de masa de sustancia química disuelta desde las fracturas hacia la matriz en roca fracturada y en depósitos arcillosos fracturados. Para estos últimos, estos incluyen estudios de campo (Day, 1977; Goodall y Quigley, 1977; McKay *et al.*, 1993a, 1993b y 1993c), estudios de laboratorio (Grisak *et al.*, 1980; Sudicky *et al.*, 1985; y Starr *et al.*, 1985) y estudios con modelos matemáticos (Grisak y Pickens, 1980 y 1981; Tang *et al.*, 1981; Sudicky y Frind, 1982; Germain y Frind, 1989; Sudicky y McLaren, 1992). Estos estudios han establecido las influencias dominantes de la abertura de fractura, la porosidad de la matriz y de D_e del contaminante sobre el movimiento de las especies disueltas en las redes de fracturas.

La mayoría de los solventes organoclorados poseen solubilidades en el agua limitadas, pero significativas, que permiten que la fase DNAPL se disuelva lentamente en el área de contacto entre un DNAPL y el agua adyacente. Parker *et al.* (1994) y Parker y McWhorter (1994) han discutido cómo la masa de la sustancia química se disolverá en la película de agua adyacente en una fractura, que luego se establecerá un gradiente de concentración química en la fase acuosa, y que la masa contaminante luego se moverá hacia la matriz porosa por difusión molecular. Utilizando modelos 1-D y 3-D en sistemas ideales, demostraron que, en algunos medios porosos fracturados, algunos DNAPL (particularmente los solventes organoclorados) pueden **desaparecer** desde las fracturas en períodos de tiempo muy cortos, dando como resultado casi toda la masa contaminante moviéndose finalmente hacia la matriz como contaminante disuelto y sorbido.

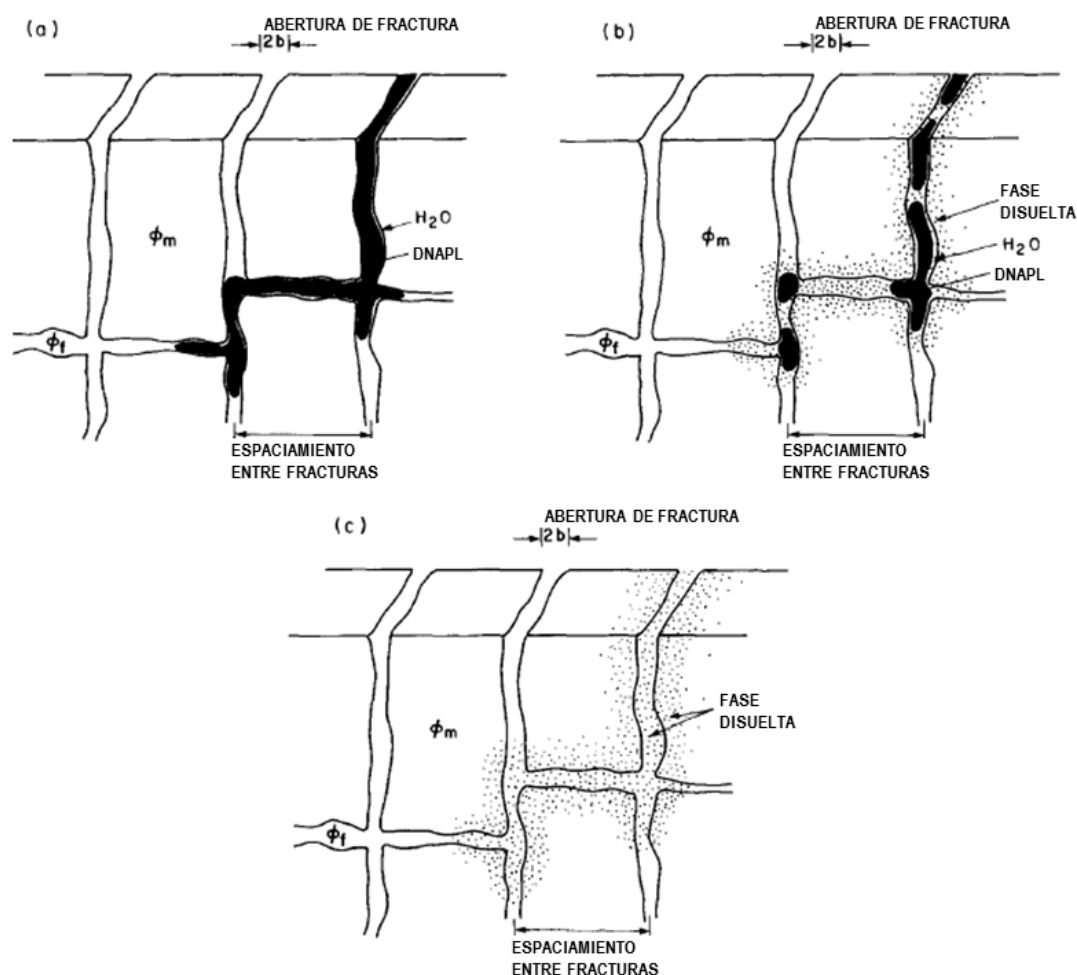


Figura 12.3 Modelo conceptual de la distribución de DNAPL en un medio poroso fracturado saturado con DNAPL como fluido no humectante en las fracturas. a. Tiempo temprano: fase DNAPL interconectada. b. Tiempo intermedio: glóbulos de DNAPL desconectados. c. Tiempo tardío: halos de difusión hacia la matriz alrededor de las fracturas que alguna vez contuvieron DNAPL.

El proceso anterior se describe esquemáticamente en la Figura 12.3, que ilustra la distribución de la masa contaminante en un medio poroso fracturado a tiempos tempranos, intermedios y tardíos. A tiempos tempranos, el DNAPL inmóvil y el agua coexisten en las fracturas; el DNAPL es el fluido no humectante y está presente en las regiones con las aberturas más grandes de las fracturas, en conformidad con las consideraciones de presión capilar. El DNAPL está rodeado por una película de agua (como fluido humectante), y se produce la disolución de la fase DNAPL dentro de la fase acuosa. La concentración de la sustancia química disuelta en la película de agua inmediatamente adyacente al DNAPL se satura rápidamente con ese químico, y la masa disuelta se difunde simultáneamente en el agua de los poros inmóviles en la matriz. En la Figura 12.3.b, una cantidad significativa de DNAPL se ha disuelto, de este modo causando que el DNAPL restante se desconecte y se redistribuya dentro de las regiones con aberturas de fractura más grandes para lograr una mínima energía interfacial entre los dos fluidos. Finalmente (ver Figura 12.3.c), el DNAPL se disuelve completamente, resultando en su desaparición como una fase aparte. La masa de la sustancia química se encuentra entonces como halos de difusión alrededor de las fracturas que alguna vez contuvieron DNAPL. Los plazos necesarios para completar la desaparición de la fase DNAPL son específicos de las condiciones de la sustancia química y del medio poroso. Subsecuente el lavado de las fracturas con agua subterránea no contaminada causará la difusión hacia afuera desde la matriz y hacia dentro del agua subterránea en movimiento a medida que se invierten los gradientes de concentración.

Basado en el trabajo de Parker *et al.* (1994) y de Parker y McWhorter (1994), describimos los procesos y las consecuencias de la desaparición de la fase DNAPL desde las fracturas. A esto le siguen consideraciones de los efectos que tiene la difusión desde la matriz sobre los penachos de la fase disuelta que se desplazan a través de medios porosos fracturados bajo la influencia de la advección y la dispersión en la red de fracturas, y de la difusión y la sorción en la matriz. Se discuten las implicaciones sobre las tasas de desplazamiento hacia los receptores aguas abajo y sobre las prácticas utilizadas hasta entonces en las investigaciones y la remediación del subsuelo.

12.2 Persistencia del DNAPL en las Fracturas

12.2.1 Enfoque

En este apartado se presentan tres conjuntos de cálculos para ilustrar la importancia relativa de la desaparición difusiva de una fase líquida orgánica que contiene un solo componente desde fracturas dentro de un medio poroso. El primer conjunto de cálculos simplemente compara la capacidad de almacenamiento de

masa de un DNAPL dentro de las fracturas con la capacidad de almacenamiento de masa dentro de los bloques de matriz que se encuentran entre las fracturas de una red de fracturas bien caracterizada en un depósito natural particular de arcilla. El segundo y tercer conjunto de cálculos ilustran qué tan rápido ocurre la transferencia de masa por difusión hacia dentro de los bloques de la matriz porosa para medios geológicos porosos típicos. Se presentan métodos para calcular los tiempos de desaparición de la fase DNAPL en las fracturas debido a la difusión de la fase disuelta hacia dentro de la matriz. Se consideran dos casos ideales de fractura: una sola fractura con planos paralelos adyacente a un medio poroso infinito, y conjuntos de fracturas paralelas en una y tres dimensiones con sus bloques de matriz correspondientes de dimensiones finitas (es decir, distancias finitas entre fracturas).

Para este estudio, se seleccionaron cuatro productos químicos en forma de DNAPL y tres tipos de medios fracturados para representar el rango de valores típicos de emplazamientos reales de campo y de sustancias químicas comunes en forma DNAPL. Estos cálculos también se utilizan para ilustrar los efectos de sensibilidad de varios parámetros típicos de estos entornos al tiempo de desaparición de la fase DNAPL. Los cuatro productos químicos seleccionados para estos cálculos incluyen tres alifáticos organoclorados (tetracloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) y diclorometano (DCM)), y un aromático organoclorado (1,2,4-triclorobenceno (TCB)). Estos compuestos se usan comúnmente en la industria como líquidos de un solo componente. Sus solubilidades en agua abarcan un amplio rango que incluye casi todos los contaminantes del tipo DNAPL que se encuentran en el agua subterránea. La Tabla 12.1 proporciona las propiedades fisicoquímicas relevantes para los cálculos que se hacen aquí. Los parámetros relevantes del medio geológico incluyen la porosidad de la matriz, la densidad total seca, la fracción de contenido de carbono orgánico y la tortuosidad. Parker *et al.* (1994) resumen los valores medidos obtenidos de la literatura para una variedad de medios geológicos fracturados. En base a estos valores, se seleccionaron rangos en los parámetros para que fueran típicos de una arcilla, una arenisca o lutita y una roca cristalina; la Tabla 12.2 presenta los valores seleccionados para los cálculos.

Tabla 12.1 Propiedades químicas de compuestos orgánicos halogenados y no halogenados seleccionados utilizados para cálculos de la pérdida de masa por difusión (20-25°C).

Compuesto	Fórmula Molecular	S_w^1 mg/L	K_{oc} mL/g	PM	ρ^1 g/cm ³	$D_o^{2,3}$ cm ² /s
DCM	CH ₂ Cl ₂	20.000	11 ^{6a}	85,0	1,33	12,4 x 10 ⁻⁶
TCE	C ₂ HCl ₃	1.420 ⁴	92 ^{6a}	131,5	1,46	10,1 x 10 ⁻⁶
PCE	C ₂ Cl ₄	240 ⁴	380 ^{6a}	166,0	1,63	9,4 x 10 ⁻⁶
1,2,4-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	30 ⁵	3.200 ^{6b}	181,5	1,46 ⁵	5,3 x 10 ⁻⁶

Notas:

¹Schwille (1988)

²Bonoli y Witherspoon (1968) a 20°C

³Wilke y Chang (1955) a 20°C

⁴Broholm *et al.* (1992) a 23-24°C

⁵Mercer & Cohen (1990)

⁶Schwarzenbach *et al.* (1993)

^a $\log K_{om} = -0,70\log S_w + 0,35$

^b $\log K_{om} = -0,93\log S_w - 0,17$

donde $K_{oc} = 1,724K_{om}$ (Fetter, 1993)

La literatura científica proporciona valores medidos en laboratorio de los **coeficientes difusión como solución libre** D_o de sustancias químicas orgánicas y de mezclas de sustancias químicas. Sin embargo, no se pudieron encontrar tales valores para los cuatro compuestos considerados aquí. Por lo tanto, los valores de D_o de los cuatro compuestos se calcularon utilizando una ecuación de correlación desarrollada por Wilke y Chang (1955) para soluciones diluidas de solutos orgánicos individuales en agua. Es el **factor de tortuosidad aparente** τ el que relaciona el coeficiente de difusión como solución libre de una especie química con su **coeficiente de difusión efectiva** D_e en un medio poroso. El valor de τ puede oscilar entre cero y la unidad. Las ecuaciones de correlación para τ en función de la porosidad (en este caso Φ_m) se encuentran en la literatura en su forma general

$$\frac{D_e}{D_o} = \tau \simeq \phi^p \quad , \quad (12.2)$$

Tabla 12.2 Parámetros geológicos para tres tipos de medios fracturados utilizados para la comparación de las tasas de pérdida de masa del TCE debidos a la difusión y a la sorción sobre los sólidos de la matriz.

Parámetro	Tipo de Medio Geológico		
	Arcilla ¹	Lutita/Arenisca ²	Granito ³
porosidad: ϕ	0,35	0,10	0,006
densidad total: ρ_b (g/cm ³)	1,6	2,4	2,63
fracción de carbono orgánico: f_{oc}	0,01	0,001	0
tortuosidad aparente: τ	0,33	0,10	0,06
Parámetros Combinados: TCE con Medio Geológico			
coeficiente de difusión efectiva: D_e (cm ² /s)	$3,3 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-7}$
factor de retardo: R	5,2	3,2	1

NOTAS:

¹Johnson *et al.* (1989)

²Feenstra *et al.* (1984); Barone *et al.* (1990)

³Skagius y Neretnieks (1986)

donde el exponente p varía entre 1,3 y 5,4, dependiendo del tipo de medio geológico poroso (Dullien, 1992; Lerman, 1979; y Millington y Quirk, 1961). Los valores bajos de porosidad dan como resultado valores pequeños de τ y valores bajos de D_e . La Ecuación (12.2) es útil porque, en muchos casos, los valores medidos de D_e rara vez se encuentran disponibles.

La masa de sustancia química en la matriz comprende la masa disuelta en el agua intersticial más la masa sorbida sobre los sólidos de la matriz. La relación entre las dos viene dada por el **factor de retardo** R

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\phi_m} K_d \quad , \quad (12.3)$$

donde K_d (mL/g) es el coeficiente de distribución del compuesto de interés entre las fases sólida y acuosa. El valor de R será una constante para una combinación particular de sustancia química y medio poroso. Para compuestos orgánicos no iónicos, el coeficiente de distribución en equilibrio K_d (mL/g) del compuesto en cuestión entre las fases sólida y acuosa se suele predecir utilizando la fracción de carbono orgánico de la matriz porosa y el coeficiente de partición entre el compuesto en cuestión y el carbono orgánico K_{oc} (mL/g) juntos con la ecuación

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (12.4)$$

Los valores de K_{oc} se pueden predecir utilizando una ecuación de correlación tal como

$$\log K_{oc} = -a \log S_w + b \quad , \quad (12.5)$$

donde los coeficientes de correlación correspondientes a y b y los valores de solubilidad en agua S_w de interés se pueden obtener de la literatura (Schwarzenbach *et al.*, 1993; Fetter, 1993; Broholm *et al.*, 1992; Schwillie, 1988). El

Capítulo 8 proporciona información adicional sobre los supuestos y las limitaciones incluidas en el uso de ecuaciones de correlación como las Ecuaciones (12.4) y (12.5). Los valores de R para los cálculos discutidos aquí se obtuvieron utilizando las Ecuaciones (12.3) - (12.5).

Capacidades de Almacenamiento de Masa del Contaminante

Con el modelo conceptual anterior en mente de la desaparición de una fase DNAPL en un medio poroso fracturado, la masa de sustancia química en el medio puede existir como: 1) fase DNAPL en las fracturas; y 2) masa de sustancia química disuelta y sorbida en los bloques de la matriz entre las fracturas. Las **capacidades de almacenamiento relativo** de estas dos zonas en un medio poroso fracturado dado determinarán el potencial para la desaparición completa de la fase DNAPL en ese medio. Las capacidades de almacenamiento de un determinado DNAPL en la matriz y en las fracturas dependerán de la densidad del DNAPL, de la solubilidad en la fase acuosa y del coeficiente de partición de los sólidos de la matriz. Dado que la concentración máxima en el agua posible viene dada por la solubilidad, entonces M_m , la capacidad máxima de almacenamiento de masa de la sustancia química en la matriz por unidad de volumen del medio poroso fracturado (disuelto más sorbido), está dada por

$$M_m = \phi_m S_w R \quad (12.6)$$

La capacidad de almacenamiento de masa de la sustancia química en las fracturas por unidad de volumen del medio fracturado M_f (como DNAPL), viene dada por

$$M_f = \phi_f \rho \quad (12.7)$$

donde ϕ_f es la porosidad asociada a las fracturas, y ρ es la densidad del DNAPL. Cuando $M_m = M_f$, entonces existe la posibilidad de que toda la masa de DNAPL en las fracturas se disuelva y se difunda hacia dentro de la matriz circundante.

Para ilustrar los principios anteriores para un caso estático, ahora se presenta un ejemplo de capacidades relativas de almacenamiento de masa contaminante usando las características de fractura de un depósito superficial de arcilla en el suroeste de Ontario, Canadá. Los valores medidos en campo de aberturas de fractura y de espaciamentos entre fracturas en el emplazamiento fueron determinados por McKay (1991) y McKay *et al.* (1993a). Supondremos una abertura de fractura representativa de 15 μm (según datos hidráulicos detallados, se encontró que las aberturas de fractura tenían una distribución logarítmica normal de entre 1 y 43 μm). También supondremos un espaciamiento medio entre

fracturas de 0,06 m sobre la profundidad de fracturas visibles (6 m). Estos valores producen una porosidad de fractura calculada de $10^{-3.6}$. Esto está en el rango superior de los valores calculados por McKay *et al.* (1993a). Se realizaron cálculos de la capacidad de almacenamiento de masa para tres solventes organoclorados comunes asumiendo parámetros de la matriz medidos para este depósito glaciario de arcilla (Johnson *et al.*, 1989). En un volumen total de arcilla fracturada con dimensiones de 10 m x 10 m y 6 m de profundidad, el volumen total vacío de las fracturas es igual a 0,145 m³, y el volumen vacío de la matriz es igual a 222 m³ ($\Phi_m = 0,37$). Los resultados de este ejemplo, dados en la Tabla 12.3, muestran que $M_m > M_f$ para los tres solventes.

Usando la misma red de fracturas, también se pueden realizar cálculos para una roca sedimentaria característica. Ahora dejamos que $\Phi_m = 0,10$ y $f_{oc} = 0,001$. Aunque la capacidad de almacenamiento en la matriz se reduce para este caso debido a los valores más bajos de Φ_m y de f_{oc} , todavía tenemos que $M_m > M_f$ para el DCM y el TCE (Tabla 12.3), lo que nuevamente indica el potencial de desaparición completa de estos dos líquidos DNAPL desde dichas fracturas.

Tabla 12.3 Capacidades de almacenamiento de masas de contaminantes en fracturas y en la matriz de sistemas naturales fracturados (las características de la red de fracturas se basan en conceptos presentados por McKay (1991))

Medio Geológico	Sustancia Química	Masa de DNAPL en la Fractura kg	Masa Disuelta en la Matriz kg	Masa Sorbida en la Matriz kg	Masa Total en la Matriz kg
Tipo Arcilla	DCM	193	4.440	1.064	5.504
	TCE	212	311	1.067	1.378
	PCE	235	53	528	582
Tipo Roca Sedimentaria	DCM	193	1.200	228	1.428
	TCE	212	84	229	313
	PCE	235	14	113	128

Notas: Propiedades de la arcilla según Johnson *et al.*, 1989:

$\phi = 0,37$ $\rho_b = 1,6 \text{ g/cm}^3$ $f_{oc} = 0,01$.

Propiedades de la lutita/arenisca según Feenstra *et al.* (1984) y Barone (1989):

$\phi = 0,10$ $\rho_b = 2,4 \text{ g/cm}^3$ $f_{oc} = 0,001$.

Propiedades químicas de Schwillie (1988);

Solubilidad en el agua del TCE y PCE de Broholm *et al.* (1992).

Tasas de Pérdida de DNAPL desde Fracturas Individuales

Se utilizó una solución analítica para la difusión en 1-D de la masa de una sustancia química desde una superficie de fractura hacia el agua intersticial de la matriz para calcular los tiempos de desaparición del DNAPL para líquidos de un solo componente. La Figura 12.4, que constituye el modelo conceptual correspondiente a la solución analítica, incluye una fractura individual con planos paralelos que contiene DNAPL estancado como líquido no humectante. Se asume

que el DNAPL llena toda la abertura de la fractura excepto por una fina película de agua (como la fase humectante) que se asume está presente a lo largo de las paredes de la fractura.

El flujo de masa de la sustancia química (M/L^2-T) desde la superficie de la fractura hacia la matriz porosa se describe mediante la forma unidimensional de la Primera Ley de Fick, Ecuación (12.1). El flujo de masa es proporcional a Φ_f , a D_e , así como al negativo del gradiente de concentración del contaminante en la fase acuosa ($-\partial C_w/\partial x$). El gradiente de concentración constituye el motor para la transferencia de masa. Combinando la Primera Ley de Fick con la ecuación para la conservación de la masa resulta la Segunda ley de Fick,

$$\frac{D_e}{R} \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} = \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad , \quad (12.8)$$

donde el factor de retardo R representa la partición o fraccionamiento hacia los materiales de la matriz sólida. La solución analítica del flujo difusivo en la superficie de la fractura ($x=0$) en cualquier momento t es

$$J_D(0, t) = \phi S_w \sqrt{\frac{R D_e}{\pi t}} \quad , \quad (12.9)$$

donde se asume que el medio poroso tiene una extensión infinita en la dirección de la difusión, con Φ_f , D_e , R constantes y que la concentración en la frontera de la superficie de fractura (es decir, en $x=0$) es constante e igual a la solubilidad en el agua de la sustancia química ($C_w(0, t) = S_w$). Se asume que la concentración inicial de la fase acuosa en los poros de la matriz es cero ($C_w(x, 0) = 0$).

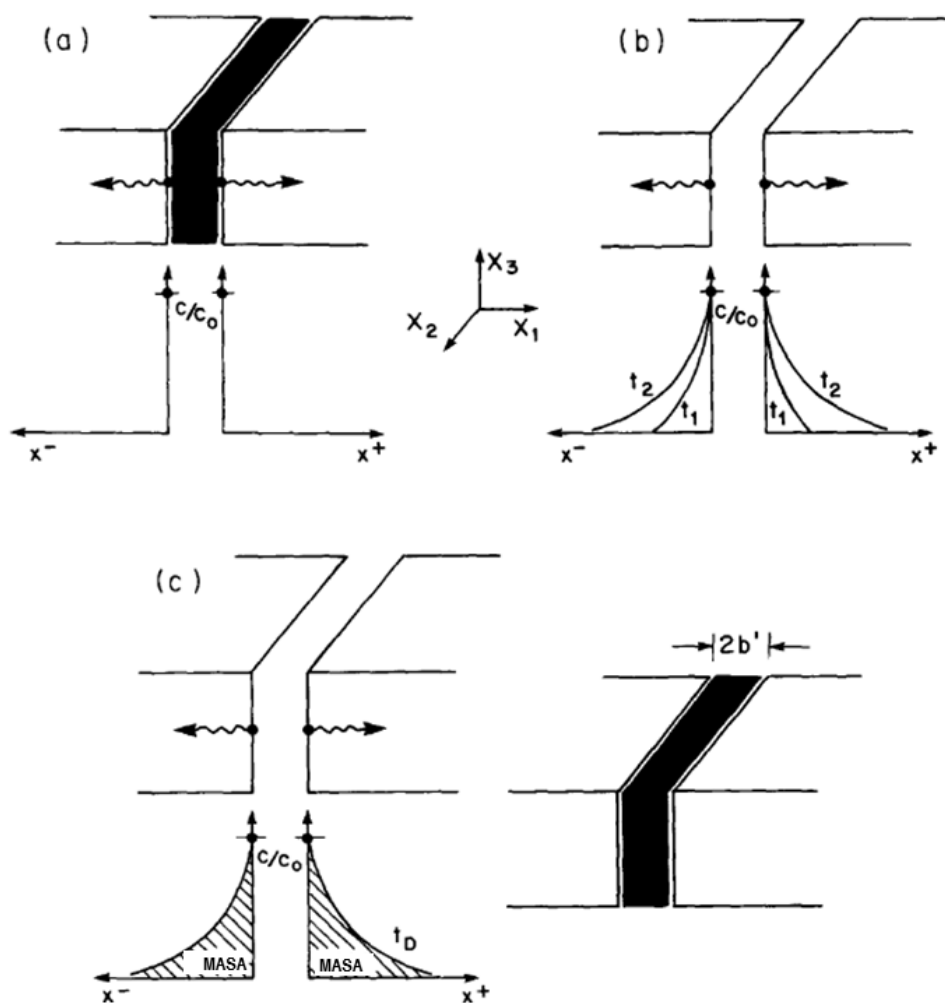


Figura 12.4 a. Modelo físico utilizado en los cálculos de difusión en 1-D para la pérdida de masa de la fase DNAPL desde una fractura individual con planos paralelos y una abertura constante igual a $2b$. Las condiciones iniciales se ilustran con la concentración igual al límite de solubilidad acuosa en la superficie de la fractura y una concentración cero en la matriz. b. Esquema de las condiciones futuras y perfiles de concentración para varios períodos de tiempo $t_1 < t_2 < t_D$. c. Conversión de la masa disuelta y sorbida en la matriz a un espesor equivalente de película de DNAPL en una fractura lisa con planos paralelos.

La Figura 12.4.a ilustra las condiciones iniciales con la concentración en la superficie de fractura establecida como la solubilidad en agua, y concentración cero en la matriz porosa. A $t > 0$, la difusión hacia dentro de la matriz porosa da como resultado perfiles de concentración frente a distancia del tipo mostrado en la Figura 12.4.b. A medida que la masa de la sustancia química penetra más y más dentro de la matriz, el gradiente de concentración (y, por lo tanto, el motor de la difusión) disminuye con el tiempo. De acuerdo con la Ecuación (12.9), el flujo de masa en la superficie de la fractura $J_D(0,t)$ es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Las soluciones analíticas para una variedad de condiciones iniciales y de contorno se pueden obtener de la literatura (ver Crank, 1975, y Carslaw y Jaeger, 1959).

La Ecuación (12.9) se puede integrar durante el período de tiempo de interés para proporcionar la masa total difundida dentro de la matriz por área unitaria de la cara de la fractura (M_t). Para el caso de la fractura con planos paralelos ilustrado en la Figura 12.4, la solución es

$$M_t = \phi S_w \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{R D_e t} \quad (12.10)$$

La Ecuación (12.10) representa la difusión que ocurre en la dirección positiva y negativa (difusión desde ambas superficies de la fractura). El tiempo que transcurre entre la primera llegada del DNAPL a la fractura y el tiempo necesario para la desaparición completa del DNAPL es el **tiempo de desaparición** t_D . Se puede obtener una expresión para t_D directamente a partir de la Ecuación (12.10). En particular, cuando $t = t_D$, entonces M_t corresponderá a todo el DNAPL originalmente en la fractura, es decir, corresponderá al producto del volumen vacío de la fractura con la densidad del DNAPL, todo dividido entre el área superficial de la fractura. En ese instante, M_t se puede expresar en términos de la abertura de la fractura con planos paralelos $2b$ resultando

$$t_D = \frac{\pi \rho^2}{16 S_w^2 \phi_m^2 D_e R} (2b)^2 \quad (12.11)$$

La Figura 12.4.c ilustra así la conversión de la masa difundida hacia dentro de la matriz a un tiempo t_D en un **espesor de DNAPL equivalente** ($2b'$) para una fractura individual con planos paralelos.

Como lo indica la Ecuación (12.10), M_t es directamente proporcional a ϕ_m y S_w , y es proporcional a la raíz cuadrada de R , D_e y t . Sin embargo, es difícil hacer un análisis de la sensibilidad de M_t a las características diversas de una combinación de medio poroso y sustancia química por el hecho de que una propiedad particular puede afectar a otro parámetro. Por ejemplo, S_w afecta a R (véanse las Ecuaciones (12.4) y (12.5)). De manera similar, ϕ_m afecta tanto a τ como a R (véanse las Ecuaciones (12.2) y (12.3)). Para desacoplar los efectos secundarios de S_w y ϕ_m sobre R , primero consideraremos la pérdida de masa hacia un medio poroso cuando $R = 1$ (sin sorción). Este caso es conservador en el sentido de que cuando $R > 1$, la tasa de pérdida de masa es mayor y por lo tanto los valores de t_D serán más pequeños. Más adelante se considerarán otros casos más complicados. El rango de aberturas de fractura utilizado en los cálculos varía de 0,01 a 1000 μm , lo que es consistente con aberturas de fractura fácilmente invadidas con alturas razonables de fase DNAPL continua (ver Kueper y McWhorter (1991), y también el Capítulo 11).

Las Figuras 12.5.a y 12.5.b muestran, para tiempos seleccionados, la fractura de abertura equivalente $2b'$ de la que desaparecerían varios solventes organoclorados en función de S_w en arcilla y en arenisca/lutita cuando $R = 1$. Por

ejemplo, en una arcilla (Figura 12.5.a), el TCE, con una solubilidad de 1.400 miligramos por litro, desaparecería de la fractura con una abertura de 13 μm en 10 días. El tiempo máximo considerado en la figura es de 50 años, que correspondería al período durante el cual los solventes han tenido un uso generalizado entre 1940 y 1990.

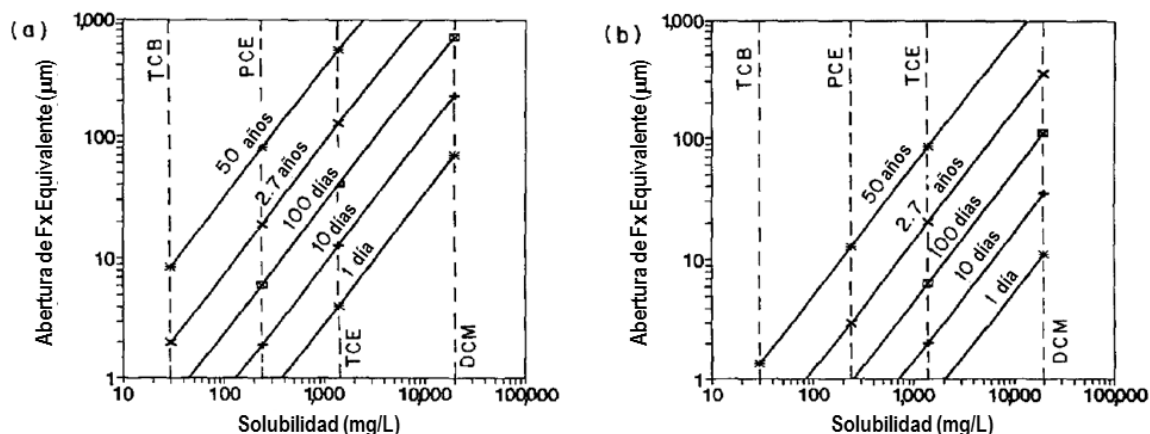


Figura 12.5 Cantidades de pérdida de fase DNAPL expresadas en términos de abertura de fractura equivalente en función de la solubilidad en agua del DNAPL para tiempos seleccionados. Sin sorción ($R = 1$). a. Tipo arcilla. b. Tipo arenisca/lutita. (Fx = fractura)

La desaparición del DNAPL en compuestos de mayor solubilidad es rápida. Por ejemplo, en la arcilla considerada aquí, dentro de 100 días, el DCM en una fractura de 706 μm y el TCE en una fractura de 41 μm desaparecerían completamente por difusión hacia dentro de la matriz. Cantidades más pequeñas de PCE y de TCB desaparecerían en el mismo período de tiempo debido a sus solubilidades más bajas. Dentro de 2,7 años en arcilla, todo el PCE de una fractura de 19 μm y todo el TCB de una fractura de 2 μm se difundiría hacia la matriz. Dentro de 50 años, el DNAPL en fracturas con aberturas que van desde 9 μm (TCB) a 10 mm (DCM) desaparecería por completo hacia la matriz de la arcilla.

Como se señaló anteriormente, las aberturas de fractura en los depósitos meteorizados ricos en arcilla dentro de 1 a 4 metros de la superficie del suelo en el emplazamiento del suroeste de Ontario mencionado anteriormente oscilaron entre 1 y 43 μm (McKay *et al.*, 1993a). Los mismos autores proporcionan un resumen de las aberturas hidráulicas para otros depósitos de arcilla no litificados fracturados cerca de la superficie, con valores que van desde 1 a 100 μm . Por lo tanto, en el rango de solubilidades típico de sustancias químicas DNAPL de un solo componente, los tiempos de desaparición presentados en la Figura 12.5.a son cortos (de algunos días a algunos años) para las aberturas de fractura típicas de estos depósitos.

La Figura 12.5.b muestra los resultados para una roca sedimentaria (por ejemplo, una arenisca o un esquisto) con una porosidad de la matriz del 10%. Como

se ve en la Ecuación (12.11), el valor de t_D para una abertura de fractura dada es inversamente proporcional a Φ_m^2 . Con una porosidad característica de la arenisca/lutita de aproximadamente un tercio de la de una arcilla típica, y también debido a que D_e es menor para la roca sedimentaria, t_D es 40 veces mayor para la arenisca/lutita que para la roca sedimentaria. Por lo tanto, en una fractura de $13 \mu\text{m}$, el TCE desaparecería hacia la matriz arcillosa en 10 días, pero requeriría 400 días para desaparecer hacia el interior de la matriz de arenisca/lutita. Los valores de abertura de fractura hidráulica en rocas sedimentarias con permeabilidad moderada medidos en campo oscilan entre 80 y $200 \mu\text{m}$ en un acuífero de arenisca en la Isla de Prince Edward (Francis y Gale, 1988) y entre 120 y $200 \mu\text{m}$ en un acuitardo de esquisto en el sur de Ontario (Novakowski y Cherry, 1988) alcanzando 120 - $588 \mu\text{m}$ en un acuífero de dolomita en el sur de Ontario (Reichart, 1992; Feenstra, 1993). Teniendo en cuenta estos valores de abertura y la Figura 12.5.b, la desaparición completa de los solventes organoclorados más comunes requeriría del orden de algunos años o más en estos materiales.

Los tiempos de desaparición del TCE también se pueden calcular para una matriz de roca relativamente no porosa como el granito (Figura 12.6). Los parámetros geológicos utilizados para estos cálculos se resumen en la Tabla 12.2. Las rocas cristalinas como el granito son relativamente no porosas con valores de Φ_m que suelen ser de uno a tres órdenes de magnitud más bajos que los de los depósitos sedimentarios (Skagius y Neretnieks, 1986); los valores de f_{oc} están cerca de cero. La Figura 12.6 muestra que se requieren de largos períodos de tiempo para que se pierdan cantidades significativas de solventes organoclorados desde fracturas en rocas cristalinas. Después de 27 años, solo un equivalente a una fractura de $3 \mu\text{m}$ con TCE podrá difundirse en el granito en comparación con los $116 \mu\text{m}$ y los $940 \mu\text{m}$ en la roca sedimentaria y en la arcilla, respectivamente. Teniendo en cuenta que las aberturas de fractura en los acuíferos rocosos suelen superar los 100 - $300 \mu\text{m}$, la desaparición completa del DNAPL en rocas cristalinas generalmente requieren de varios siglos.

Los resultados de estas simulaciones iniciales de $R = 1$ muestran claramente que la difusión hacia la matriz de un material geológico poroso fracturado puede ser un proceso muy importante que hace que gran parte o la totalidad de la masa inicial del DNAPL desaparezca desde las fracturas. Los resultados muestran además que la tasa de desaparición depende en gran medida de S_w y de F_m . Teniendo en cuenta los materiales más comunes, la pérdida de solvente organoclorado desde fracturas en la arcilla puede ser muy rápida. En roca sedimentaria, es mucho más lento, pero sin embargo significativo. En roca cristalina, es probable que tal pérdida sea menor.

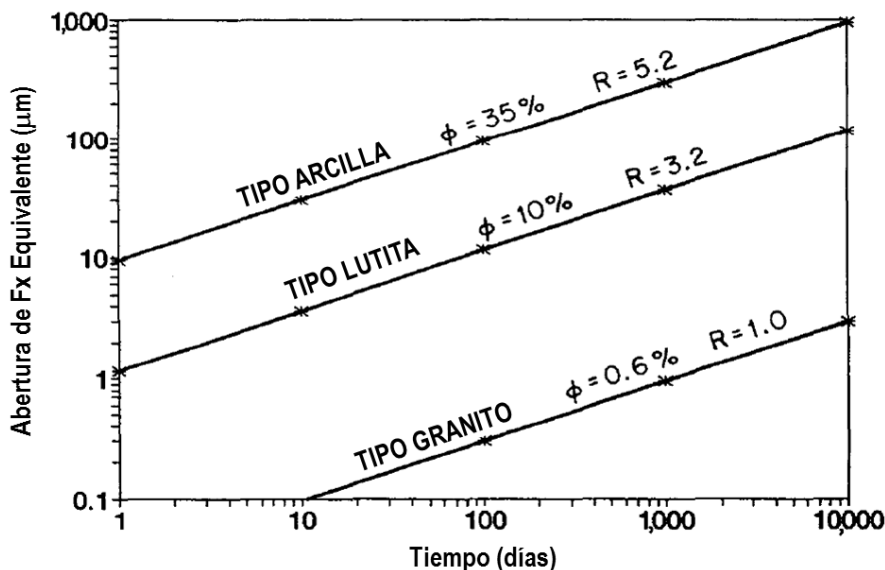


Figura 12.6 Comparación de las tasas de pérdida de masa de TCE para tres medios geológicos expresadas en términos de la abertura de fractura equivalente de la fase DNAPL y del tiempo de desaparición del DNAPL: Tipo arcilla con $R = 5.2$, tipo arenisca/lutita con $R = 3.2$ y tipo granito con $R = 1.0$. Valores de los parámetros proporcionados en la Tabla 12.2. (Fx = fractura)

Como se señaló anteriormente, la solubilidad de un DNAPL tiene un efecto directo sobre su pérdida de masa desde una fractura, y un efecto indirecto sobre su pérdida de masa a través de su influencia en el fraccionamiento hacia los sólidos de la matriz. Como se muestra en la Ecuación (12.5) y en la Tabla 12.1, las sustancias químicas de baja solubilidad poseen valores de K_{oc} mayores y de este modo una mayor preferencia por el carbono orgánico presente en la matriz. Los efectos de la **sorción** sobre la pérdida de masa de las sustancias químicas desde una fractura son el resultado de su efecto sobre el factor de retardo R (véanse las Ecuaciones (12.3) y (12.4)). Para una sustancia química en particular, el valor de f_{oc} en la matriz porosa determina el valor de R y, por lo tanto, el grado de sorción. Los valores de f_{oc} en depósitos ricos en arcilla generalmente oscilan entre 0,001 y 0,01 (por ejemplo, véase Johnson *et al.*, 1989; Myrand *et al.*, 1992; Anderson y Pankow, 1986; Rowe y Barone, 1991; y Russell, 1993); Es probable que los valores menores de f_{oc} sean para los depósitos sedimentarios litificados, como las lutitas y las areniscas, y se espera que los valores típicos oscilen entre 0,0001 a 0,001.

El efecto de la sorción sobre la pérdida de masa desde fracturas se muestra para cuatro solventes organoclorados en las Figuras 12.7.a - 12.7.d al variar la f_{oc} de una arcilla. Debido a la baja partición absoluta del DCM, el fraccionamiento variable tiene un efecto pequeño en los valores de t_D de este compuesto (Figura 12.7.a). Se observan efectos crecientes del TCE, PCE y TCB ya que K_{oc} aumenta (S_w disminuye) dentro de este grupo. También notamos que la sorción tiene un efecto mayor cuando hay más carbono orgánico presente en la matriz porosa. Por ejemplo, para el TCB, después de 2,7 años, una matriz de arcilla con valores de f_{oc}

de 0,0, 0,001 y 0,01 darán como resultado la desaparición de $2\ \mu\text{m}$, $8\ \mu\text{m}$ y $24\ \mu\text{m}$ de DNAPL.

Para que puedan demostrarse los efectos de una variedad de propiedades de las sustancias químicas y de los medios porosos sobre los tiempos de desaparición, los cálculos presentados hasta ahora han sido para una fractura individual en un medio poroso infinito. Sin embargo, en un medio poroso real, las distancias entre las fracturas son finitas, lo que hace que la difusión se produzca en todas las direcciones. También nos damos cuenta de que el material que compone la matriz entre las fracturas posee geometrías que varían de un emplazamiento a otro, y posiblemente de un lugar a otro en un emplazamiento en particular. Sin embargo, en algunos casos, el volumen de la matriz se puede representar por bloques o por columnas.

El **tamaño de los bloques de la matriz** se vuelve relevante cuando la masa de la sustancia química invade la matriz hasta el punto en que los gradientes de concentración son reducidos por la masa de la sustancia química que se difunde dentro del bloque desde el lado opuesto. La Figura 12.8 muestra conjuntos ortogonales de fracturas paralelas en cada una de las tres dimensiones (x_1 , x_2 y x_3) con perfiles de difusión genéricos en la matriz durante tres períodos de tiempo. En el tiempo t_1 , los perfiles de difusión esencialmente no se superponen, y la tasa de pérdida de masa desde ambas fracturas se puede calcular utilizando el enfoque de columna semi-infinita para el caso de una fractura individual presentado anteriormente. Sin embargo, una vez que los perfiles comienzan a superponerse de manera significativa (t_2 y t_3), la tasa de pérdida de masa disminuye debido a la disminución de los gradientes de concentración. El momento en el que estos perfiles de difusión que compiten se superponen de manera significativa dentro de los bloques de la matriz depende de la distancia entre las fracturas, así como de las propiedades de sorción de la sustancia química y del medio poroso. Las soluciones analíticas para calcular los tiempos de desaparición para casos con distancias finitas entre fracturas se presentan a continuación en el Apartado 12.2.4.

Como se discutió en el Apartado 12.2.2, la posibilidad de la desaparición completa de la fase DNAPL puede abordarse comparando la capacidad de almacenamiento de masa máxima de la sustancia química (es decir, limitada por la solubilidad) en la matriz (M_m) con la capacidad de almacenamiento de DNAPL en las fracturas (M_f), sin considerar el tiempo de difusión. En las Figuras 12.9.a a 12.9.d se presentan los valores de la distancia crítica (es decir, mínima) entre fracturas paralelas para la desaparición de la fase DNAPL para $f_{oc} = 0,001$ en función de F_m y de la abertura de fractura. Los resultados para las cuatro sustancias químicas en una fractura de $100\ \mu\text{m}$ en una matriz con porosidad de 10% (típica de una roca sedimentaria porosa) muestran distancias críticas de $< 0,01$, $0,1$, $0,7$ y $5\ \text{m}$ para DCM, TCE, PCE y

TCB, respectivamente. Estos resultados pueden ser útiles cuando se interpretan las condiciones en emplazamientos de campo reales, por ejemplo, cuando se evalúa la posible presencia de sustancias químicas en fase DNAPL en fracturas cuyas aberturas se han estimado a partir de conductividades hidráulicas totales y del espaciamiento entre las fracturas.

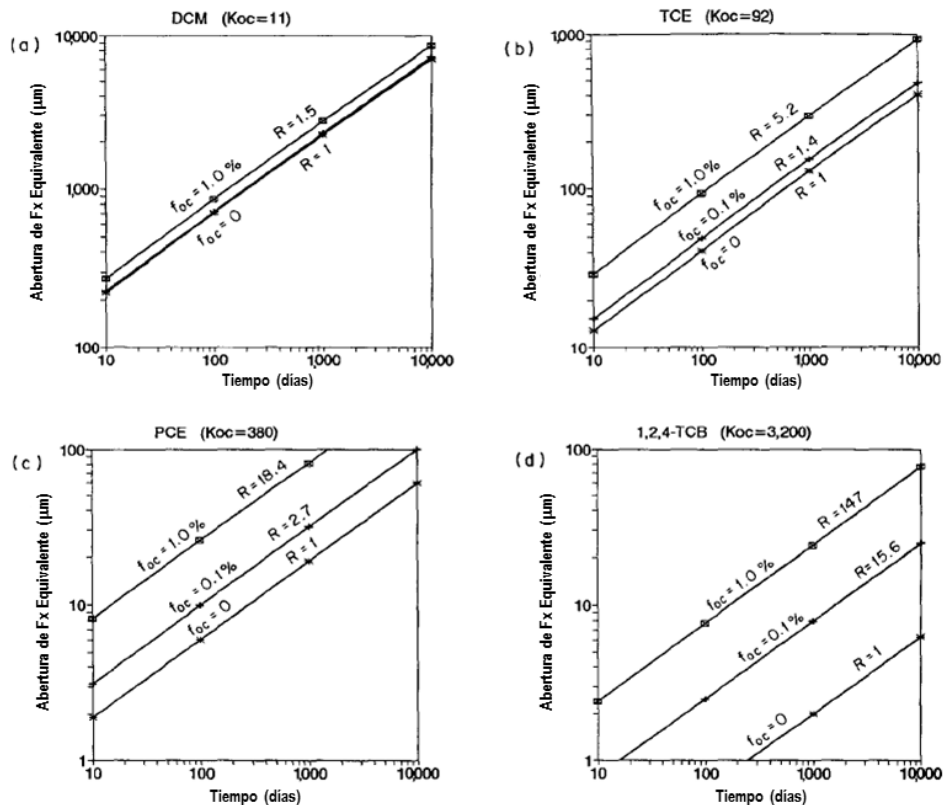


Figura 12.7 Efectos de la sorción ($R > 1$) en los tiempos de desaparición de la fase DNAPL en un depósito de arcilla para cuatro sustancias químicas orgánicas cloradas con diferentes valores de K_{oc} y con un rango de fracciones de contenido de carbón orgánico ($f_{oc} = 0,00$ a $0,01$): a. cloruro de metileno (DCM). b. tricloroetileno (TCE). c. percloroetileno (PCE). d. 1,2,4-triclorobenceno (TCB). (F_x = fractura)

Tasas de Pérdida de DNAPL desde Redes de Fracturas en 3 Dimensiones

Se puede utilizar una solución analítica para la difusión en 3 dimensiones de la masa de una sustancia química desde una fractura hacia el agua de poro de los bloques de matriz representados como paralelepípedos rectangulares para calcular los tiempos de desaparición de DNAPL de un solo componente.

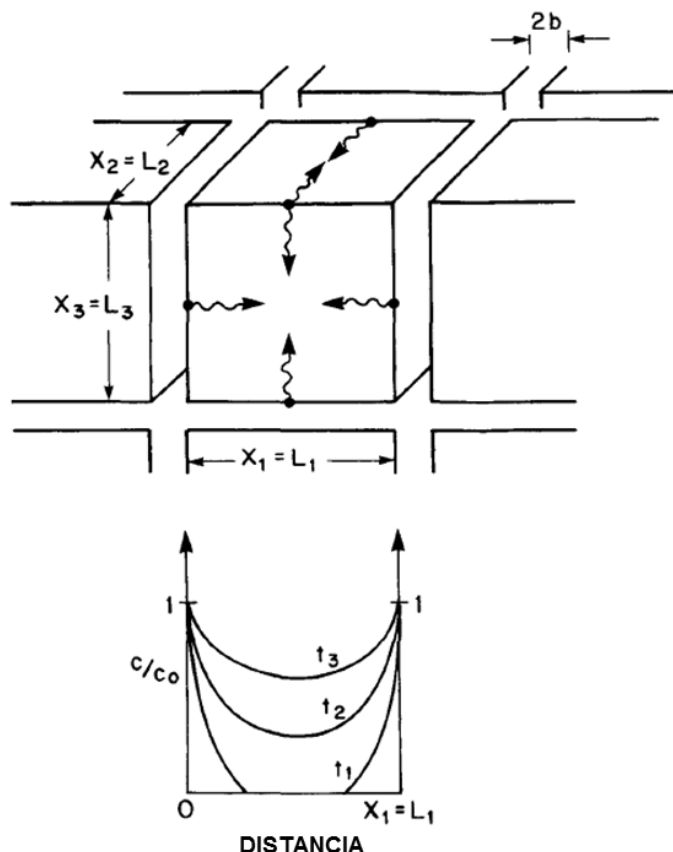


Figura 12.8 Diagrama esquemático de conjuntos ortogonales de fracturas paralelas en tres dimensiones con cubos de matriz de dimensiones finitas. Perfiles genéricos de la concentración frente a la distancia para tres periodos de tiempo que muestran el efecto de los perfiles de difusión que compiten en los tiempos t_2 y t_3 .

La Figura 12.8 muestra el modelo conceptual para el caso más general en el que un bloque de matriz que está delimitado por fracturas en todos los lados tiene longitudes finitas en cada dirección principal ($x_1 = L_1$, $x_2 = L_2$, $x_3 = L_3$). En este caso tridimensional, la Segunda Ley de Fick para un soluto sorbente es

$$\frac{D_e}{R} \left(\frac{\partial^2 C_w}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 C_w}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 C_w}{\partial x_3^2} \right) = \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (12.12)$$

Se asumirán valores constantes para D_e , R y Φ_m . Parker y McWhorter (1994) presentaron los detalles sobre el desarrollo de la solución analítica de la Ecuación (12.12) para las siguientes condiciones iniciales y de contorno: 1) la concentración en las superficies de fractura es constante a la solubilidad de la fase acuosa S_w (es decir, $C_w = S_w$ en $x_i = 0$, y $x_i = L_i$ o $i = 1, 2$ y 3 durante todo el período de tiempo en cuestión); y 2) inicialmente, la concentración en el agua de poro de la matriz es cero (es decir, $C_w(x_1, x_2, x_3) = 0$).

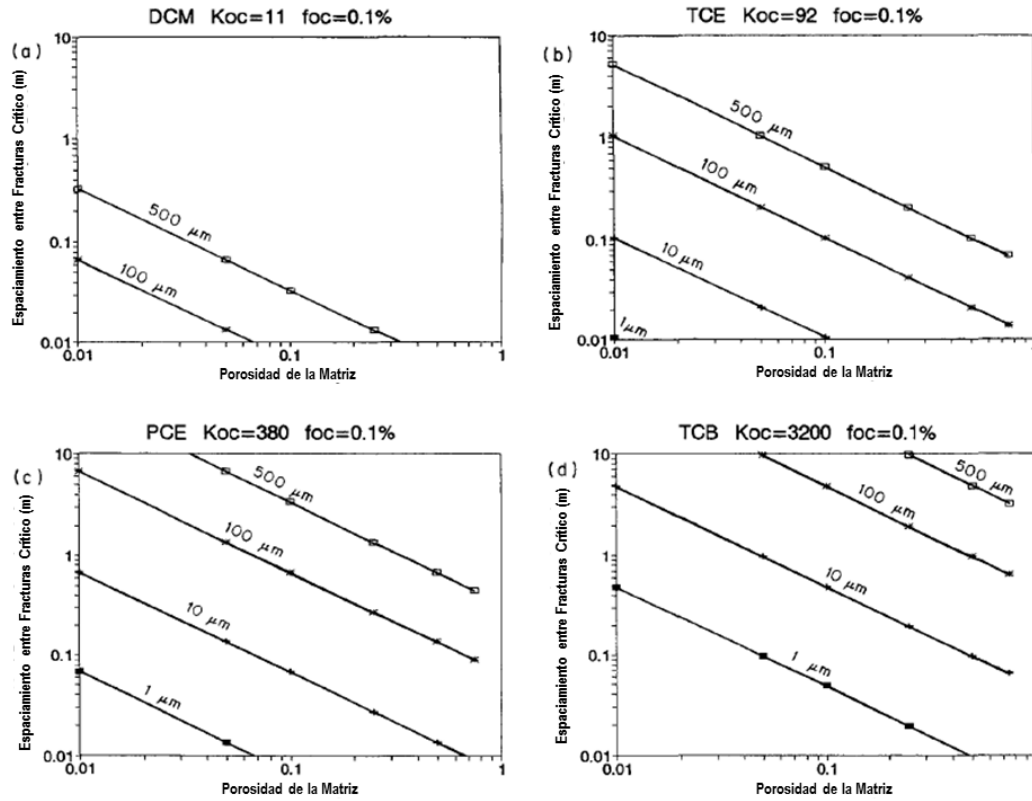


Figura 12.9 Espaciamiento entre fracturas crítico que se requiere para la desaparición completa de la fase DNAPL en una abertura de fractura equivalente calculada en función de la capacidad de almacenamiento de la matriz con $f_{oc} = 0,001$ para cuatro compuestos: a. cloruro de metileno (DCM). b. tricloroetileno (TCE). c. percloroetileno (PCE). d. 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El espaciamiento entre fracturas crítico es el espaciamiento mínimo que permite la desaparición completa y da como resultado una concentración acuosa en la fractura y en la matriz igual al límite de solubilidad en agua.

La solución para calcular la masa total difundida en cualquier tiempo seleccionado (M_t) es

$$M_t = S_w R \phi_m L_1 L_2 L_3 (1 - P_1 P_2 P_3) \quad , \quad (12.13)$$

donde

$$P_i = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_e t}{R L_i^2}\right) \quad . \quad (12.14)$$

para $i = 1, 2, 3$, representando las tres direcciones principales. P fue descrito por Glover (1974) como la "parte que queda" para el problema de drenaje de agua subterránea y representa la fracción de la capacidad de almacenamiento de la matriz que queda a un tiempo t en el problema de difusión presentado aquí. P es una función adimensional de la variable temporal $D_e t / R L_i^2$. La cantidad M_{ft} es la masa que queda en la fractura como DNAPL en un tiempo t . M_{ft} es igual a la masa inicial en la fractura menos la cantidad de masa de la sustancia química que se ha difundido dentro de la fractura de modo que

$$M_{ft} = \phi_f \rho L_1 L_2 L_3 - S_w R \phi_m L_1 L_2 L_3 (1 - P_1 P_2 P_3) \quad (12.15)$$

O

$$\frac{M_{ft}}{\phi_f \rho L_1 L_2 L_3} = 1 - \frac{S_w R \phi_m}{\phi_f \rho} (1 - P_1 P_2 P_3) \quad (12.16)$$

La Ecuación (12.16) expresa la masa que queda en la fractura en un momento particular como una fracción de la cantidad original en las fracturas en $t = 0$, y puede usarse para cualquier tamaño de bloque de matriz paralelepípedo rectangular ideal.

Los resultados de los cálculos basados en las ecuaciones anteriores se presentan para dos casos específicos en la Figura 12.10: 1) fracturas paralelas de igual espaciamiento en 1-D (Figura 12.10.a) de modo que $L_2 = L_3 = \infty$, y por lo tanto $P_2 = P_3 = 1$; y 2) cubos de bloque de matriz tridimensionales en donde los conjuntos de fracturas son ortogonales y las distancias entre las fracturas paralelas en cada dimensión son iguales (Figura 12.10.b) de manera que $L_1 = L_2 = L_3$ y por lo tanto $P_1 = P_2 = P_3$. La ratio entre la masa de sustancia química que queda en la fractura en cualquier momento y la masa *inicial* en las fracturas es igual a $M_{ft}/\phi_f \rho L_1 L_2 L_3$, y es una función de la ratio de capacidad de almacenamiento de masa y de la variable de tiempo adimensional ($D_e t/RL^2$), ambas dependientes de las propiedades del medio poroso y de la sustancia química en cuestión. Como se señaló anteriormente en el Apartado 12.2.2, para que ocurra la desaparición completa del DNAPL desde las fracturas, se requiere que $M_m \geq M_f$. Las Figuras 12.11.a y 12.11.b muestran que la fracción de DNAPL que queda en las fracturas disminuye logarítmicamente hacia cero a medida que aumenta el tiempo adimensional para los casos en 1-D y del cubo en 3-D, respectivamente.

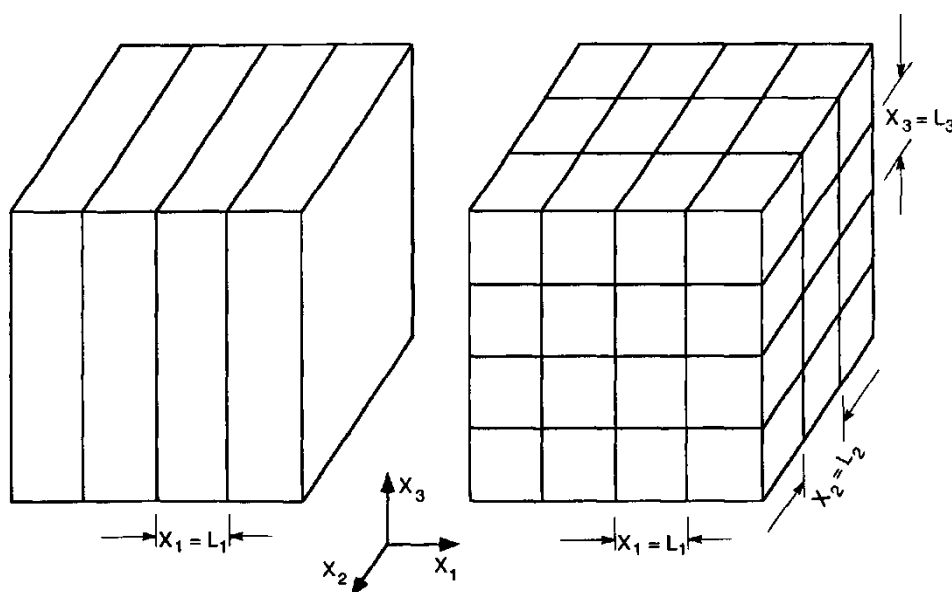


Figura 12.10 Diagrama de bloques ilustrando redes de fracturas ideales. a. Fracturas paralelas en una dirección principal (caso de distancia finita en 1-D). b. Conjuntos ortogonales de fracturas paralelas en cada una de las tres direcciones principales (caso de cubo de matriz en 3-D).

Es evidente a partir de las Figuras 12.11.a y 12.11.b que el tiempo de desaparición adimensional ($D_e t / RL^2$) disminuye al aumentar la ratio entre las capacidades de almacenamiento de masa. Cuando $M_m/M_f = 1$, la curva se vuelve asintótica hacia el eje x, y el tiempo de desaparición adimensional se acerca al infinito. Comparando los resultados del caso de distancia finita en 1-D con el caso del cubo en 3-D, para valores iguales de M_m/M_f , la tasa de eliminación de masa desde las fracturas para el caso del cubo en 3-D es mayor debido a su mayor área de superficie para la difusión que para el caso de distancia finita en 1-D. Esto da como resultado tiempos de desaparición de la fase DNAPL más cortos para el caso en 3-D para condiciones específicas de la sustancia química y del medio poroso. Por ejemplo, para $M_m/M_f = 4$, el tiempo de desaparición adimensional para el caso en 1-D es $\sim 0,01$ comparado con $\sim 0,001$ para el caso en 3-D.

Los tiempos de desaparición se pueden calcular utilizando las variables adimensionales sustituyendo con valores de parámetros reales de las propiedades de la sustancia química y del medio geológico. Para TCE y PCE en una arcilla fracturada y en una roca sedimentaria, los parámetros de la sustancia química y del medio poroso pueden considerarse los mismos de las Tablas 12.1 y 12.2. Para una porosidad de fractura de 10^{-4} , los tiempos de desaparición de los dos solventes en un sistema de fracturas paralelas en 1-D y en una red de fracturas ortogonales en 3-D se presentan para los dos tipos de medios porosos en la Tabla 12.4. Dado que $M_m/M_f > 1$ en las cuatro combinaciones, los periodos de tiempo para la desaparición del DNAPL desde las fracturas son finitos en todos los casos. Para cualquier porosidad de fractura especificada, son posibles numerosas combinaciones de abertura de fractura y de espaciamiento entre fracturas. Se utilizan tres ejemplos para cada uno de los cuatro casos para mostrar el efecto de la abertura de fractura en las tasas de desaparición de la fase DNAPL. Las fracturas más pequeñas y con espaciamientos más reducidos dan como resultado ratios más grandes entre superficie y volumen de DNAPL, lo que aumenta la velocidad de disolución. Este efecto también es observable en los tiempos de desaparición para los casos en 1-D y del cubo en 3-D donde para porosidades de fractura y espaciamientos entre fracturas constantes, las aberturas de fractura difieren entre los dos sistemas. En una red de fracturas paralelas en 1-D, los tiempos de desaparición son rápidos para el TCE y el PCE en una matriz de arcilla con una porosidad de fractura de 10^{-4} . Para el TCE y el PCE, estos tiempos de desaparición oscilan entre algunos minutos y varias semanas, y aumentan a cinco años para fracturas muy espaciadas con aberturas más grandes. Los tiempos de desaparición en rocas sedimentarias fracturadas son mayores, y van desde varios años hasta décadas.

Limitaciones

Los resultados presentados hasta ahora se basan en una serie de supuestos simplificadores, que incluye un DNAPL de un solo componente, y fracturas individuales ideales o redes simples de fracturas.

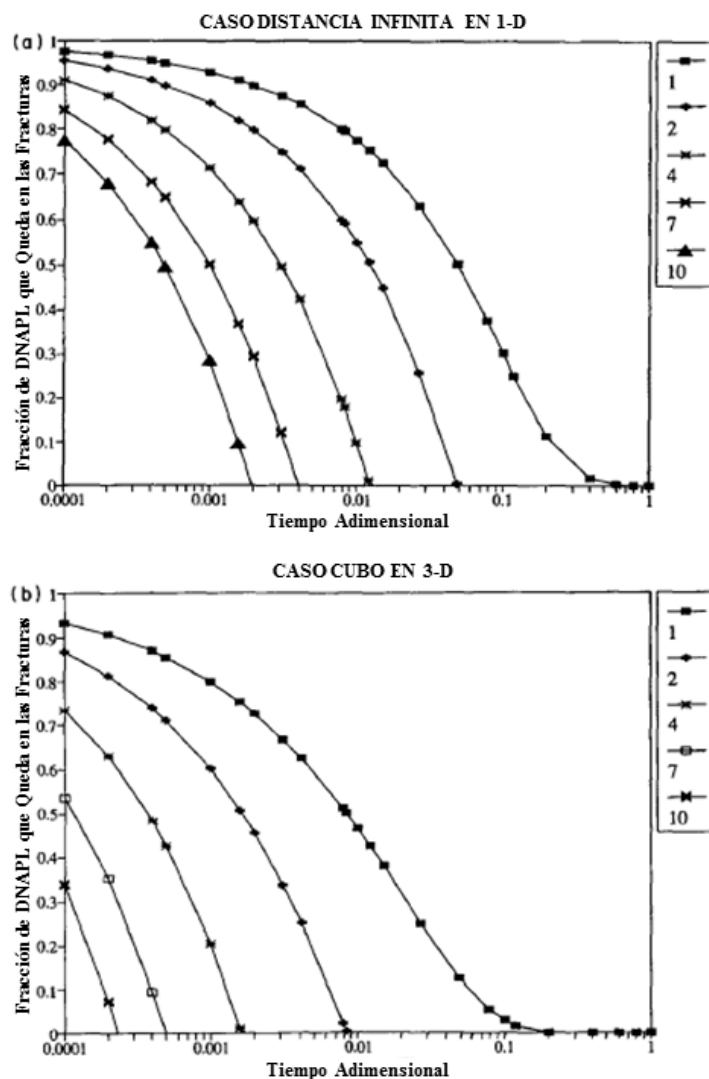


Figura 12.11 Fracción de masa de DNAPL que queda en las fracturas frente al tiempo adimensional en función de varios ratios (matriz/fractura) de la capacidad de almacenamiento de masa de la sustancia química. a. Caso de distancia finita en 1-D. b. Caso de cubo de matriz en 3-D.

Los efectos de cambiar varias propiedades de la sustancia química y del medio poroso en los tiempos de desaparición se interpretan fácilmente para tales casos. Los valores de las propiedades de las sustancias químicas utilizadas en los cálculos corresponden a 20-25°C. Esto es más cálido que las temperaturas del subsuelo en la mayoría de los emplazamientos de América del Norte. Aunque la magnitud y la dirección de las correcciones de temperatura necesarias dependen

de los parámetros químicos y del sistema, son pequeñas en comparación con el orden de magnitud de las estimaciones utilizadas aquí para los parámetros geológicos correspondientes (por ejemplo, espaciamiento entre fracturas, abertura de las fracturas, tortuosidad de matriz y sorción de la matriz). Además, se han hecho suposiciones al representar las fracturas como planos paralelos lisos. Además, se han ignorado situaciones en las que se produce advección de los contaminantes disueltos en el agua dentro de las fracturas y situaciones en las que el DNAPL en las fracturas se repone desde arriba a través de un flujo hacia abajo. Cuando se flexibilizan, algunas de estos supuestos tienen efectos opuestos en los tiempos de desaparición calculados.

Tabla 12.4 Tiempos de desaparición de la fase DNAPL para los casos de bloques de matriz de dimensiones finitas en 1-D y en 3-D (los valores de los parámetros de las sustancias químicas y de los medios porosos se proporcionan en las Tablas 12.1 y 12.2. Ambos medios porosos tienen porosidades de fractura de 10^{-4})

Sustancia Química	Tipo Arcilla				Tipo Roca Sedimentaria			
	Ratio de Almacenamiento de Masa Matriz/Fractura	Dimensión de los Bloques de la Matriz L (cm)	t_D del Modelo de Distancia Infinita en 1-D (días)	t_D del Modelo de Cubos en 3-D (días)	Ratio de Almacenamiento de Masa Matriz/Fractura	Dimensión de los Bloques de la Matriz L (cm)	t_D del Modelo de Distancia Infinita en 1-D (días)	t_D del Modelo de Cubos en 3-D (días)
TCE	17,7	1	0,01	0,002	5,3	1	0,44	0,06
		10	1,1	0,15		10	44	5,6
		100	113	15		100	4.400	560
PCE	9,5	1	0,15	0,02	2,8	1	5,8	0,8
		10	15,0	1,8		10	58	85
		100	1500	180		100	58.000	8.500

Nota: Para una porosidad de fractura constante, la variación de las dimensiones del bloque de matriz da como resultado cambios en la abertura de fractura para ambos casos. Para espaciamientos de fractura de 1, 10 y 100 cm, las aberturas de fractura son 1, 10 y 100 μm respectivamente para el caso de bloques de distancia finita 1-D, y de 0,33, 3,3 y 33 μm respectivamente para el caso de cubos en 3-D.

Hasta ahora, solo se han considerado DNAPL de un solo componente. Sin embargo, en emplazamientos de campo reales, son comunes los DNAPL compuestos de dos o más sustancias químicas, por ejemplo, mezclas de TCE, PCE, y de otros solventes. La evaluación de la difusión hacia la matriz de tales líquidos de múltiples componentes requiere tomar en cuenta los cambios en las fracciones molares químicas en la fase DNAPL con el tiempo a medida que los componentes individuales se desplazan por difusión a diferentes velocidades debido a diferentes solubilidades en el agua (por lo tanto, diferentes gradientes de concentración) y a diferentes coeficientes de difusión. Las solubilidades efectivas de cada componente en la superficie de la fractura cambian continuamente a medida que la composición del DNAPL cambia con el tiempo. Además, las propiedades físicas del DNAPL (por ejemplo, la densidad del DNAPL) cambian debido a los cambios en la composición.

12.3 Implicaciones de la Desaparición del DNAPL desde las Fracturas

Interpretación de Datos de Piezómetros

Los problemas relacionados con los medios porosos fracturados contaminados con DNAPL reales incluyen asuntos que van desde la interpretación de las condiciones del emplazamiento hasta la selección y diseño de sistemas de remediación. La presencia real de una fase DNAPL en piezómetros o en sondeos en medios porosos fracturados ocurre rara vez, y cuando ocurre, a menudo lo hace solo una vez (Feenstra y Cherry, 1988; Mercer y Cohen, 1990; US.EPA, 1992). Esto se toma a menudo como prueba de la dificultad de caracterizar suficientemente bien el medio fracturado para identificar las rutas discretas de transporte del DNAPL. En muchos emplazamientos, una explicación alternativa es que gran parte del DNAPL que una vez pudo haber llenado las fracturas se ha perdido por difusión hacia la matriz. De hecho, los cálculos presentados en este capítulo indican que, en muchos medios fracturados, la fase del solvente en forma de DNAPL puede persistir en las fracturas solamente por un corto tiempo en relación con la longevidad que caracteriza a un emplazamiento con DNAPL.

Para los solventes organoclorados más comunes, las concentraciones en el agua subterránea obtenidas de piezómetros o de pozos de extracción ubicados dentro o cerca de las zonas foco de DNAPL rara vez se encuentran o se acercan a los límites de solubilidad en el agua. Esto se atribuye generalmente a la dilución causada cuando se purgan y se recolectan las muestras de los piezómetros; a menudo se asume que algunas fracturas contienen agua subterránea que está en el límite de solubilidad o cerca de él, y otras fracturas que están menos conectadas al foco de DNAPL poseen concentraciones mucho más bajas. Así al recolectar las muestras se obtiene un valor mezclado o diluido. Sin embargo, con base en el

modelo conceptual de desaparición de DNAPL discutido anteriormente, podemos imaginar situaciones en las que el DNAPL ocupó en algún momento muchas o todas las fracturas en la zona de un piezómetro, pero ha desaparecido debido a la pérdida de masa por difusión hacia la matriz, con las concentraciones de la fase acuosa declinando después por debajo del límite de solubilidad. En tal a situación, las concentraciones en un piezómetro estarán por debajo del límite de solubilidad, independientemente de dónde se encuentre el intervalo de entrada del piezómetro. Además, si se recolectan muestras de un piezómetro después del momento en que el DNAPL ingresó originalmente a la zona de monitorización, las concentraciones en el piezómetro podrían disminuir progresivamente con el tiempo. Esto podría dar la impresión errónea de que todo el sistema está en proceso de "limpieza" debido al lavado asociado al flujo de agua subterránea.

Flujo, Inmovilización y Distancias de Invasión

El flujo de NAPL en fracturas de paredes rugosas ha sido evaluado usando modelos numéricos en 2-D (Pruess y Tsang, 1990; Kueper y McWhorter, 1991; y Murphy y Thomson, 1993), y usando modelos de laboratorio (Schwille, 1988). Las simulaciones a través de modelos indican que el DNAPL viaja en fracturas individuales de paredes rugosas a velocidades que van desde minutos hasta varias horas por metro de longitud de fractura. Kueper y McWhorter (1991) (ver también el Capítulo 11) han analizado la influencia de varios parámetros sobre las velocidades de entrada y de flujo del DNAPL a través de fracturas saturadas de agua. Los parámetros incluyen la abertura de las fracturas y la distribución de las aberturas, el gradiente de agua subterránea, el buzamiento de las fracturas respecto a la horizontal, la altura de acumulación del DNAPL por encima de la fractura y las propiedades del fluido DNAPL. Dadas las numerosas influencias específicas del emplazamiento sobre el desplazamiento del DNAPL a través de fracturas reales, y la imposibilidad real de validar estos modelos mencionados anteriormente en relación con fracturas reales, aún no era posible comparar los tiempos de desaparición del DNAPL con los tiempos de viaje del DNAPL simulados.

Aunque la pérdida de masa por difusión hacia los materiales que componen la matriz no se consideró en los estudios discutidos en el anterior párrafo, la pérdida de masa difusiva hacia dentro de la matriz porosa hace que la zona disponible para la distribución de masa sea significativamente mayor que la porosidad de las fracturas. Para que la difusión hacia la matriz tenga un efecto sobre las tasas de flujo y la distribución del DNAPL, no se requiere de la desaparición completa de la fase DNAPL desde las fracturas, sino solo de una pérdida de masa suficiente para que tenga un efecto medible sobre las fuerzas motrices y la permeabilidad del DNAPL en la fractura al cambiar las presiones y las saturaciones resultantes del fluido.

A escala de la red de fracturas, la velocidad de avance de un frente de DNAPL se verá ralentizada por la pérdida de masa de DNAPL hacia la matriz. Suponiendo una fase continua de DNAPL, la presión capilar máxima de un DNAPL en su frente de avance en la red de fracturas es una función de la profundidad total de penetración. Por lo tanto, si la masa de DNAPL en las fracturas se pierde continuamente hacia dentro de la matriz, se reducirá la capacidad del DNAPL de invadir fracturas cada vez más pequeñas con la profundidad. Las fuerzas que controlan la penetración del DNAPL en la red de fracturas se reducirán aún más si la pérdida de masa de DNAPL desde las fracturas da como resultado una desconexión de la fase DNAPL en las fracturas (Figura 12.3.b). Para un DNAPL de múltiples componentes, las fuerzas motrices también se ven afectadas por cambios en la composición del DNAPL a lo largo del tiempo (Parker *et al.*, 1994). Dependiendo de la composición química inicial, el DNAPL puede volverse más pesado ó más liviano a medida que se disuelve.

En muchos emplazamientos para la eliminación de residuos industriales antiguos en medios fracturados, existe la preocupación de que el DNAPL en fase libre continúe fluyendo, lo que provoca la expansión de la zona con DNAPL a lugares cada vez más distantes del emplazamiento. También hay una preocupación de removilizar el DNAPL libre durante la perforación o el bombeo del agua subterránea dentro de las zonas foco. Suele ser imposible determinar de manera concluyente a partir del seguimiento del emplazamiento o de modelización matemática si el flujo de DNAPL ha cesado. Sin embargo, que el flujo de DNAPL haya cesado es la mayor de las probabilidades en emplazamientos en dónde el potencial de que exista difusión hacia dentro la matriz es máximo; la probabilidad de que el DNAPL pueda ser removilizado dentro de las zonas foco también se reduce en tales condiciones.

En última instancia, la difusión hacia la matriz afecta la distribución del DNAPL en el subsuelo al reducir la porción de la red de fracturas invadida antes de la inmovilización del DNAPL. Por lo tanto, la "zona foco" es más pequeña de lo que sería de otro modo, y una parte o la totalidad de la masa contaminante se encuentra entonces en estados disuelto y sorbido dentro de los bloques de la matriz entre las fracturas que una vez contuvieron DNAPL.

Definición y Delineación de la Zona Foco

El Capítulo 2 mostró que los emplazamientos en donde hay contaminación por DNAPL en el agua subterránea se caracterizan generalmente por tener dos zonas de contaminación, la zona foco y el penacho. En el contexto más simple, la zona foco es el dominio donde el DNAPL está presente en forma residual o como

acumulaciones, y el penacho es el dominio dónde la contaminación está presente solamente en las fases disuelta y sorbida. El penacho es causado por la disolución y el transporte de la masa contaminante disuelta lejos del líquido inmisible en la zona foco. Esta simple conceptualización de la zona foco y su penacho es aplicable a emplazamientos en donde el DNAPL persiste con una mínima pérdida de masa en los medios porosos como es característico de los DNAPL en arena o grava, o en roca no porosa fracturada como el granito. En emplazamientos en donde el DNAPL ha penetrado en una arcilla fracturada o en una arenisca fracturada, la discusión anterior ha mostrado que la zona ocupada inicialmente por el DNAPL puede disminuir de tamaño debido a la difusión hacia dentro de la matriz.

Ahora sabemos que, en algunos casos, el DNAPL originalmente presente en las fracturas pueden desaparecer completamente debido a la disolución y a la transferencia hacia la matriz. En tal caso, la zona que inicialmente era la zona foco de DNAPL todavía contendrá la masa del contaminante, pero ahora todo el contaminante se encuentra en las fases disuelta y sorbida. Mientras estos siguen siendo los mismos dos tipos de fases que contienen la porción del contaminante que está en el penacho, todavía actúan como una zona foco ya que la masa de sustancia química será liberada continuamente de la matriz debido a los gradientes de concentración invertidos que se desarrollan una vez que hay concentraciones más bajas en las fracturas de la zona foco. Notamos además que las concentraciones disueltas que finalmente se producirán en las fracturas de esta zona después de la desaparición de la fase inmisible pueden ser pequeñas, haciendo muy difícil determinar que esta era antiguamente una zona con presencia de DNAPL.

Un enfoque cada vez más común para la remediación de emplazamientos con DNAPL es la instalación de cerramientos verticales impermeables alrededor de las zonas foco para evitar que los penachos generen una contaminación continua. Una vez que se coloca una pared impermeable, el penacho fuera del cerramiento puede controlarse y, en última instancia, eliminarse mediante bombeo y tratamiento. Sin embargo, en emplazamientos con medios porosos fracturados donde ha ocurrido una desaparición apreciable del DNAPL, y donde es difícil determinar aún dónde se encuentra el DNAPL, también puede resultar difícil determinar el éxito potencial de los intentos de aislamiento de la zona foco.

Necesidades de Datos para la Caracterización de los Emplazamientos

La selección de un modelo conceptual adecuado para interpretar los datos del emplazamiento es esencial para el diseño efectivo de acciones de remediación. La evaluación efectiva de la probabilidad de persistencia de un DNAPL en medios porosos fracturados requiere de un enfoque de fracturas discretas y de ciertos tipos de datos de campo y de laboratorio que rara vez se obtienen. No obstante, se puede

obtener una base para evaluar la importancia relativa de la difusión hacia la matriz a partir del cálculo de los tiempos de desaparición del DNAPL del tipo presentado en los Apartados 12.2.3 y 12.2.4 utilizando datos representativos de la formación geológica, de los contaminantes presentes, y una estimación del tiempo transcurrido desde la contaminación inicial por parte del DNAPL. Desafortunadamente, es excepcionalmente difícil de obtener información confiable sobre la porosidad y la abertura de las fracturas, lo que dificulta predecir con precisión los tiempos de desaparición. Sin embargo, existen métodos para estimar las aberturas de fractura y las porosidades de fractura utilizando varias combinaciones de datos del emplazamiento. Por ejemplo, los patrones y la frecuencia de fracturas con la profundidad se pueden estimar a partir de registros de testigos, geofísica en sondeos y de la cartografía de los afloramientos. Los datos hidráulicos obtenidos de ensayos en los acuíferos y en los piezómetros se pueden combinar con información sobre la frecuencia de fracturas para calcular aberturas de fracturas hidráulicas equivalentes o porosidades de fracturas. En algunos emplazamientos, se deben obtener datos adicionales específicos del emplazamiento, incluida la recolección de muestras específicas del emplazamiento para determinar las concentraciones en el agua intersticial de la matriz, las características de sorción y los coeficientes de difusión efectiva. En muchos casos de medios porosos fracturados, la consideración de la masa que se ha difundido hacia dentro de la matriz cambiará la interpretación de la distribución de la masa del contaminante, los procesos que controlan la eliminación de la masa y los tiempos de limpieza.

Remediación

La restauración de medios porosos fracturados contaminados por compuestos DNAPL es una tarea excepcionalmente difícil y, en muchos casos, incluso inútil. La dificultad para remediar tales emplazamientos se deriva de tres factores principales: 1) las complejas redes de fracturas hacen que la distribución inicial de la masa de DNAPL sea difícil de predecir o de localizar; 2) las fracturas sin salida o las fracturas que no están bien conectadas para ser activamente lavadas por el agua subterránea impiden la limpieza mediante sistemas de bombeo y tratamiento; y 3) la existencia de gran parte o de casi toda la masa contaminante en el agua intersticial relativamente inmóvil de la matriz como resultado de la difusión hacia la matriz aumenta en gran medida las escalas de tiempo requeridas para la limpieza. Se han presentado tecnologías más recientes para extraer los DNAPL desde las redes de fractura, como el lavado con surfactantes o alcoholes, con el objetivo de aumentar en gran medida la solubilidad del DNAPL y, por lo tanto, aumentar las tasas de eliminación de masa. Para ser eficaces, estas tecnologías dependen de la presencia de DNAPL en la red de fracturas y del acceso a éste. Por lo tanto, no son adecuadas para emplazamientos en los que el DNAPL ya se ha

disuelto y difundido hacia dentro de la matriz. Las tecnologías que han mostrado mejores expectativas para la restauración de medios porosos fracturados son aquellas que extraen rápidamente la masa contaminante disuelta y sorbida desde la matriz, o que destruyen la masa contaminante por reacciones que ocurren dentro de la matriz.

12.4 Transporte de la Fase Disuelta en Medios Porosos Fracturados

Al igual que con el flujo de DNAPL en las fracturas, el flujo de agua subterránea en medios porosos fracturados ocurre predominantemente en las fracturas. Si las aberturas de las fracturas son grandes, entonces la velocidad del agua subterránea y el transporte hacia aguas abajo de los contaminantes pueden ser rápidos. Los contaminantes disueltos están sujetos a la difusión hacia dentro y hacia fuera de la matriz.

Los penachos de contaminantes disueltos pueden ser el resultado de la infiltración del agua subterránea a través de zonas con contaminación disuelta o en fase DNAPL por encima del nivel freático, de la disolución del DNAPL en zonas foco por debajo del nivel freático o de la masa de sustancia química disuelta que reside en los bloques de la matriz entre las fracturas. Al igual que con la disolución y la difusión del material que compone el DNAPL en las fracturas, la influencia de la difusión hacia la matriz en el transporte general de los solutos en las fracturas depende de las características químicas y geológicas combinadas del sistema en cuestión.

Con fines ilustrativos, se han creado dos escenarios hipotéticos del transporte de solutos en medios fracturados utilizando un modelo numérico en 2-D desarrollado por Sudicky y McLaren (1992). Este modelo simula el flujo de agua subterránea en estado estacionario y el transporte transitorio de contaminantes en fracturas discretas con planos paralelos dentro de un medio poroso. En el primer ejemplo (Harrison *et al.* 1992), el modelo numérico se usó en un análisis en sección transversal para evaluar la importancia de las fracturas planas verticales en el transporte de solutos hacia abajo a través de un acuitardo de 15 m de espesor sobre un acuífero de arena. El segundo escenario es un análisis en planta para evaluar dos casos de desarrollo de un penacho en roca fracturada porosa y en roca relativamente no porosa.

Ejemplo 1: Transporte de Solutos a través de un Acuitardo de Arcilla Fracturado Verticalmente

La Figura 12.12 muestra el marco conceptual adoptado por Harrison *et al.* (1992). El acuitardo arcilloso fracturado con un nivel freático poco profundo se extiende sobre un acuífero de arena donde el flujo es horizontal. El flujo es hacia

abajo a través del acuitardo. Los contaminantes son liberados desde una zona de residuos cercana a la superficie en el acuitardo. La zona de residuos es genérica en el sentido de que podría representar residuos enterrados, una balsa, una infiltración industrial o algún otro tipo de foco por el cual los contaminantes *disueltos* ingresan al sistema de flujo del agua subterránea desde una zona foco localizada cerca del nivel freático. El acuitardo proporciona al acuífero un grado de protección contra la contaminación. Este es un escenario común en muchas regiones. La simulación del desplazamiento de los contaminantes a través del acuitardo hacia el acuífero subyacente proporciona información sobre cómo un pequeño número de fracturas verticales estrechas en un acuitardo puede permitir una infiltración significativa de contaminantes disueltos a través del acuitardo.

Las simulaciones para este caso se realizaron para la sección transversal hidrogeológica que se muestra en la Figura 12.13.a. El nivel freático se encuentra en la parte superior del acuitardo. La zona de residuos tiene 5 m de profundidad y 50 m de largo. La parte superior de la zona de residuos está a 1,5 m por debajo de la superficie del suelo. El acuitardo posee una red de fracturas, en donde casi todas las fracturas son verticales, disminuyendo su frecuencia con la profundidad. Pocas fracturas penetran todo el espesor del acuitardo. Tres fracturas verticales se extienden desde la base de la zona de residuos hasta el acuífero a través del acuitardo. Se asume que la frecuencia de fracturas y las propiedades de la matriz de arcilla son similares a las encontradas por Ruland *et al.* (1991), McKay (1991), McKay *et al.* (1993a y 1993c). Se asume que la zona de residuos y la cubierta más superficial de suelo están libres de fracturas. Las simulaciones se realizaron utilizando propiedades químicas características de los solventes organoclorados, particularmente del TCE. La Tabla 12.5 proporciona las condiciones hidráulicas y las propiedades de los medios porosos utilizados como parámetros de entrada.

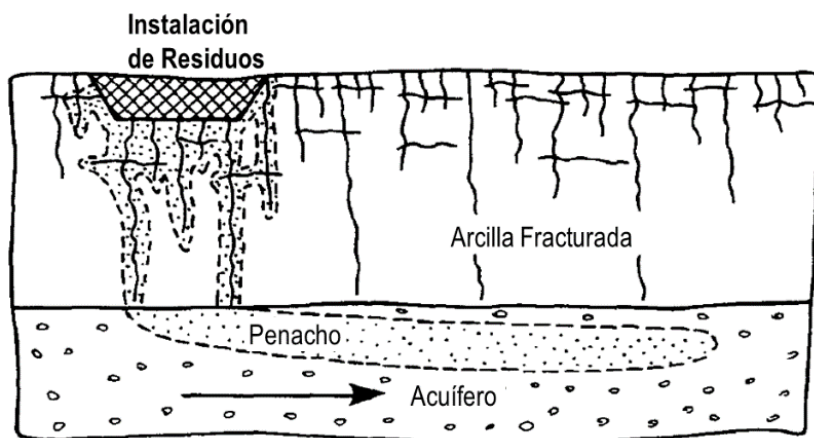


Figura 12.12 Diagrama esquemático de un acuitardo de arcilla fracturado verticalmente con un foco de contaminación. El transporte de los solutos a través de las fracturas crea un penacho de contaminantes en el acuífero subyacente (adaptado de Harrison *et al.* (1992))

Tabla 12.5 Parámetros de entrada del modelo numérico de acuitardo de arcilla fracturada
Ejemplo: Flujo vertical en 2-D y transporte de solutos (según Harrison *et al.*, 1992).

Parámetro	Acuitardo	Acuífero	Zona de Residuos	Cubierta
Porosidad de la matriz (ϕ_m)	0,50	0,35	0,40	0,50
Conductividad hidráulica (K), cm/s	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$
Dispersividad longitudinal (a_l), m	0,0	1,0	1,0	0,0
Dispersividad transversal (a_t), m	0,0	0,02	0,02	0,0
Tortuosidad (τ)	0,2	0,7	0,7	0,2
Coefficiente de difusión efectiva (D_e), cm ² /s	$1,49 \times 10^{-6}$	$5,22 \times 10^{-6}$	$5,22 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-6}$
Coefficiente de distribución ¹ (K_d), mL/g	1,26	0,025	1,26	1,26
Factor de retardo ² (R)	4,2	1,12	5,5	4,2
Fracción de carbono orgánico (f_{oc})	0,01	0,0002	0,01	0,01

¹ $K_d = f_{oc}K_{oc}$; $K_{oc} = 126$ ml/g

² $R = 1 + \rho_b K_d / \phi_m$

Las condiciones de contorno del flujo en los cálculos consisten en valores de carga hidráulica especificados a lo largo de la superficie que disminuyen linealmente desde 26,5 m en la esquina superior izquierda hasta 25,0 m en la esquina superior derecha. Esto da como resultado un gradiente horizontal de $1,67 \times 10^{-3}$ en el acuífero. Estas cargas también se fijaron para proporcionar un gradiente hidráulico hacia abajo promedio de 0,95 a través del acuitardo. Se asume que, inicialmente, la masa contaminante se encuentra en su totalidad en la zona de residuos a una concentración de la fase acuosa relativa de $C_w/C_0 = 1$. En los siguientes resultados, la línea de isoconcentración exterior representa una concentración relativa de $C_w/C_0 = 0,01$ y el contorno de concentración interior representa $C_w/C_0 = 0,10$. Para el caso en el que el contaminante es TCE y la concentración en el foco es igual a la solubilidad en agua (1.400 mg/L), el contorno exterior representa 14 mg/L de TCE, que están cuatro órdenes de magnitud por encima del nivel máximo de TCE permitido por la EPA de los Estados Unidos para el abastecimiento de agua potable de la red pública.

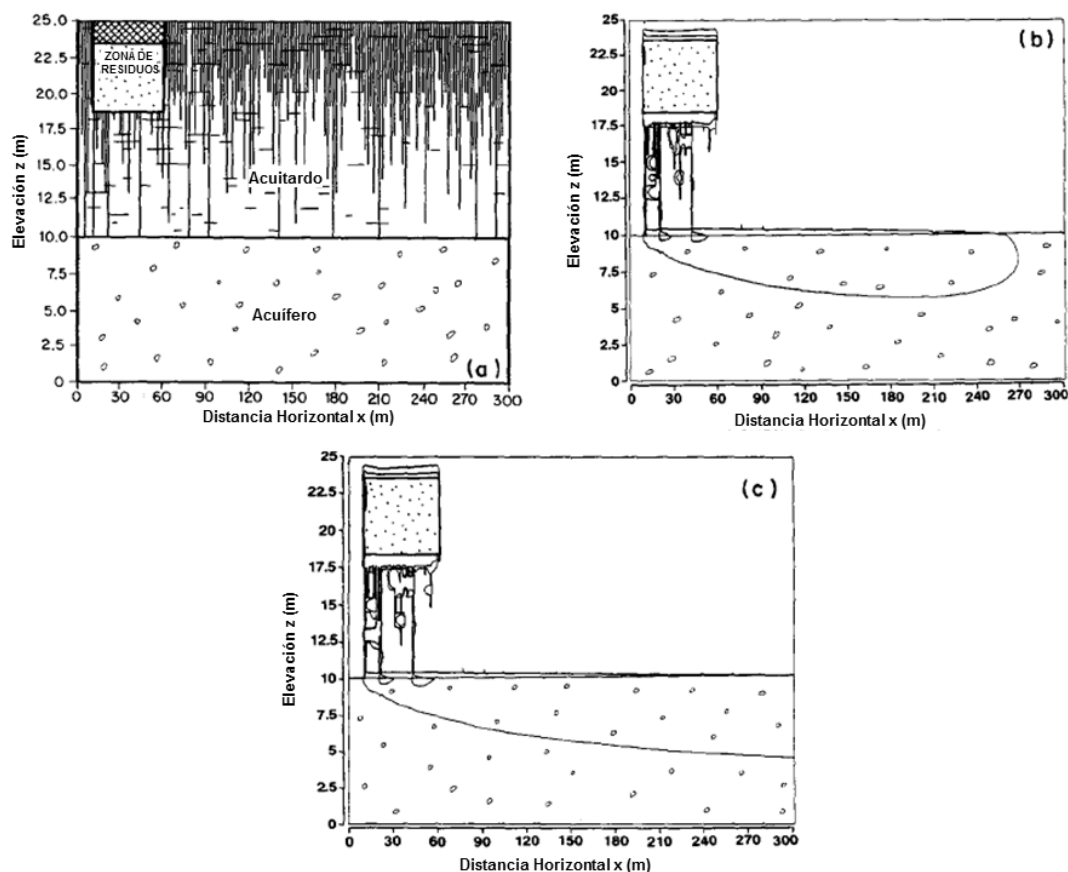


Figura 12.13a,b,c a. Red de fracturas en 2-D generada por ordenador en sección transversal vertical. Simulaciones numéricas para cinco escenarios: b. Fracturas de $25 \mu\text{m}$ / 25 años de transporte de solutos. c. Fracturas de $25 \mu\text{m}$ después de 50 años.

Las Figuras 12.13.b-f muestran patrones de desplazamiento del contaminante para cinco simulaciones. El flujo de agua subterránea provoca el transporte descendente de contaminantes disueltos desde la zona de residuos hasta el acuífero. La difusión hacia la matriz hace que la velocidad de movimiento descendente del frente contaminante sea muy retardada en relación con la velocidad del agua subterránea en las fracturas. Se produce un mayor retardo en las fracturas con aberturas más pequeñas. Cuando a las fracturas se les asignan valores de abertura que van desde muy pequeños ($5 \mu\text{m}$) hasta ligeramente más grandes ($25 \mu\text{m}$) en tamaño, hay una gran diferencia en la velocidad de desplazamiento del contaminante. Durante un período de 50 años, las fracturas de 5 o $10 \mu\text{m}$ no causan un impacto significativo en el acuífero (Figuras 12.13.d y 12.13.e), mientras que las fracturas de $25 \mu\text{m}$ o más grandes causan un gran impacto en el acuífero en menos de 25 años (Figura 12.13.b). En los casos en que las fracturas poseen aberturas de menos de $10 \mu\text{m}$, el frente de contaminación se mueve hacia abajo muy lentamente, no solo porque la velocidad promedio del agua subterránea en la fractura se reduce por el cuadrado de la abertura de la fractura, sino también porque la masa de contaminación en cada fractura es pequeña en relación con el área superficial de la fractura a través de la cual se produce la transferencia de masa por difusión

molecular. Aunque las fracturas de $25\ \mu\text{m}$ que penetran completamente en el acuitardo provocan una contaminación importante del acuífero, estas fracturas son, no obstante, muy pequeñas en el contexto de la conductividad hidráulica que proporcionan al acuitardo. Por ejemplo, la conductividad hidráulica vertical total del acuitardo cuando las fracturas poseen aberturas de $25\ \mu\text{m}$ es del orden de 10^{-9} m/s.

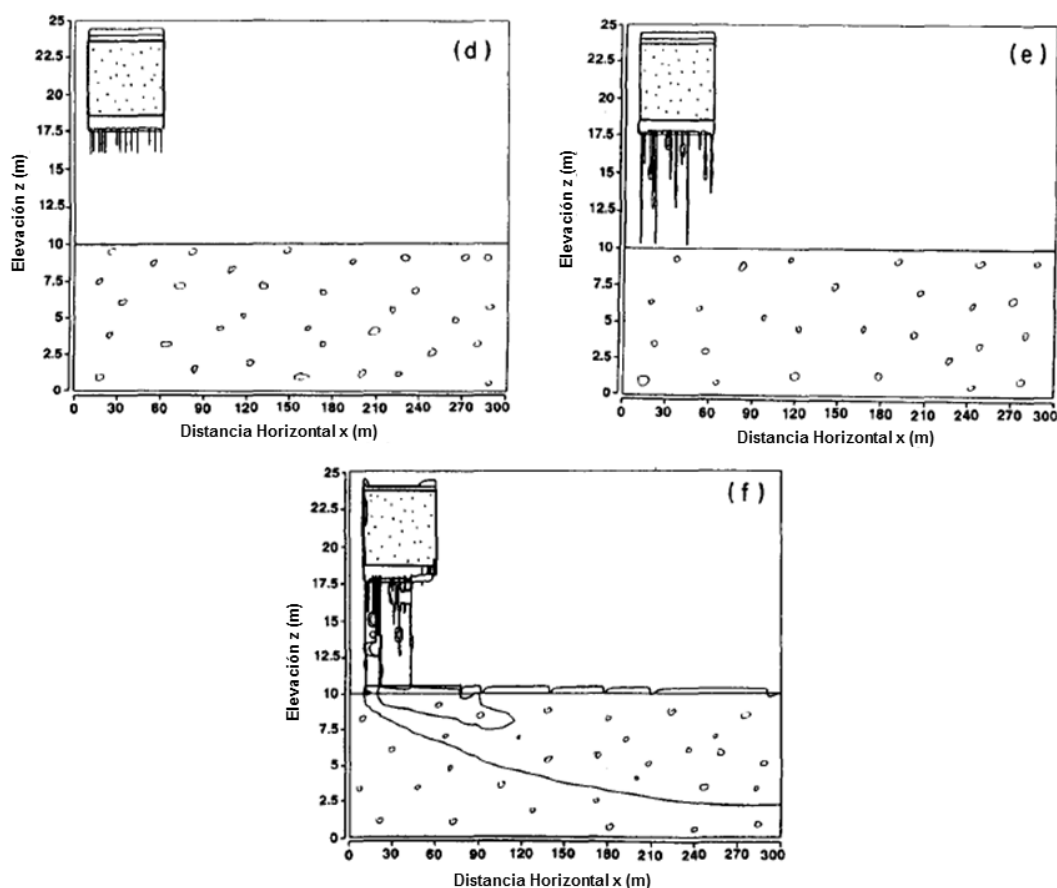


Figura 12.13d,e,f d. Fracturas de $5\ \mu\text{m}$ / 50 años. e. Fracturas de $10\ \mu\text{m}$ / 50 años. f. Fracturas de $50\ \mu\text{m}$ / 50 años (adaptado de Harrison *et al.* (1992))

Ejemplo 2: Transporte de Solutos en Roca Porosa Fracturada

Este ejemplo está tomado de Sudicky *et al.* (1993) y de Moncur (1992). Utiliza el mismo modelo conceptual que en caso el anterior, e implica simulaciones numéricas en 2-D de un penacho de contaminante disuelto para dos tipos diferentes de roca fracturada, una arenisca fracturada moderadamente porosa y un granito fracturado relativamente no poroso. El flujo de agua subterránea se enmarca en un dominio cuadrado de flujo horizontal, de 200 m por 200 m y de 10 m de espesor. El dominio de flujo posee fracturas generadas aleatoriamente restringido a un espaciamiento mínimo entre fracturas de 3 m y a longitudes mínimas y máximas de las fracturas de 20 a 50 m, respectivamente (Figura 12.14). Se utilizaron valores de

porosidad de la matriz de 0,20 y de 0,02 y conductividades hidráulicas de 10^{-6} y 10^{-9} m/s para las simulaciones con arenisca y con granito, respectivamente. Las características hidráulicas se seleccionaron para que fueran generalmente representativas de estos dos tipos de medios diferentes. Todos los demás parámetros hidráulicos y dimensiones del sistema fueron los mismos para todas las simulaciones para ambos tipos de medios, con una abertura de fractura constante de $100\ \mu\text{m}$, una dispersividad en las fracturas de 0,5 m, una dispersividad longitudinal de 0,10 m, una dispersividad transversal de 0,01 m, un coeficiente de difusión efectiva de $10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$, y sin decaimiento. La porosidad de fractura resultante calculada para este sistema es de $10^{-4.8}$. Estos valores de entrada en los modelos se resumen en la Tabla 12.6.

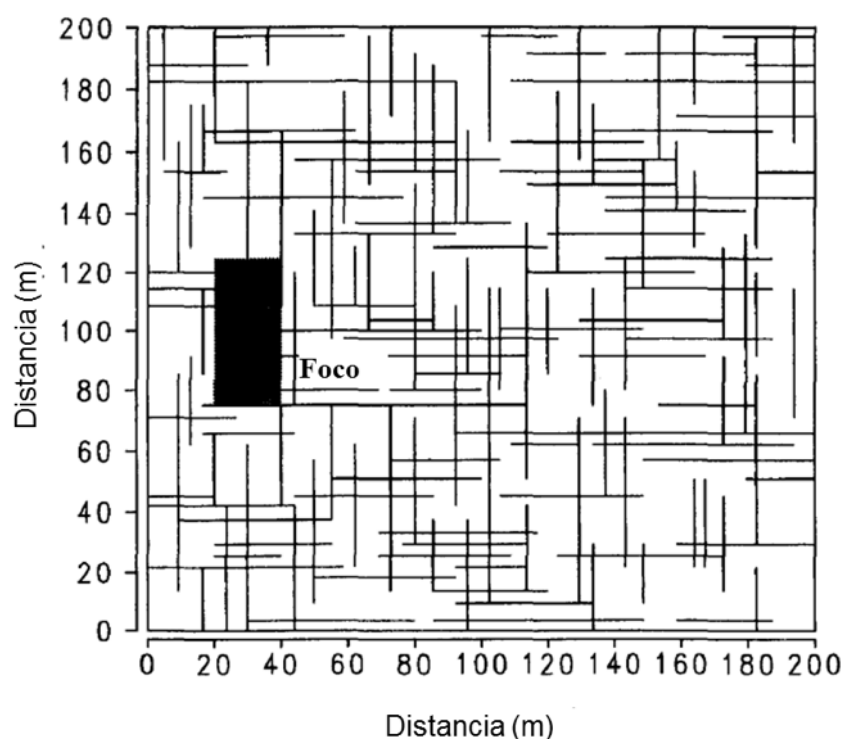


Figura 12.14 Red de fracturas horizontales en dos dimensiones generada por ordenador con área foco de contaminación (según Sudicky *et al.* (1993) y Moncur (1992))

Tabla 12.6 Parámetros de entrada de los modelos numéricos de roca fracturada Ejemplo: Flujo horizontal y transporte de solutos en 2-D (según Sudicky *et al.* 1993 y Moncur, 1992).

Sistema de Fracturas (ambos casos)	
Gradiente Hidráulico	0,01
Abertura de Fractura $2b$	100 μ m
Porosidad de Fractura ϕ_f	$10^{-4.8}$
Espesor	10 m
Sin Retardo ($R = 1$)	
Caso Arenisca	
Porosidad de la Matriz ϕ_m	0,20
Conductividad Hidráulica de la Matriz	10^{-6} cm/s
Coefficiente de difusión D_e	10^{-6} cm ² /s
Caso Granito	
Porosidad de la Matriz ϕ_m	0,02
Conductividad Hidráulica de la Matriz	10^{-9} cm/s
Coefficiente de difusión D_e	10^{-6} cm ² /s

El flujo de agua subterránea de izquierda a derecha en la Figura 12.14 está controlado por un gradiente hidráulico de 0,01. El foco de contaminación es una zona de 20 m por 50 m cerca del lado izquierdo (aguas arriba) del sistema, y posee una conductividad hidráulica isotrópica de 10^{-2} cm/s. El foco se considera "foco tipo bala" ("slug source", en inglés) con una concentración inicial del soluto de $C_w/C_0 = 1$, permitiendo que el foco se vaya agotando con el tiempo. Las simulaciones presentadas en la Figura 12.15 muestran los efectos de la difusión hacia la matriz para períodos de 20 y 100 años. La arenisca posee un orden de magnitud mayor de porosidad en su matriz que el granito. Esto aumenta el coeficiente de difusión efectiva y, por lo tanto, la tasa de transferencia de masa del soluto desde la fractura hacia la matriz. Por lo tanto, las distancias de desplazamiento del penacho aguas abajo en los casos de granito fracturado superan con creces las distancias de desplazamiento en los casos de arenisca.

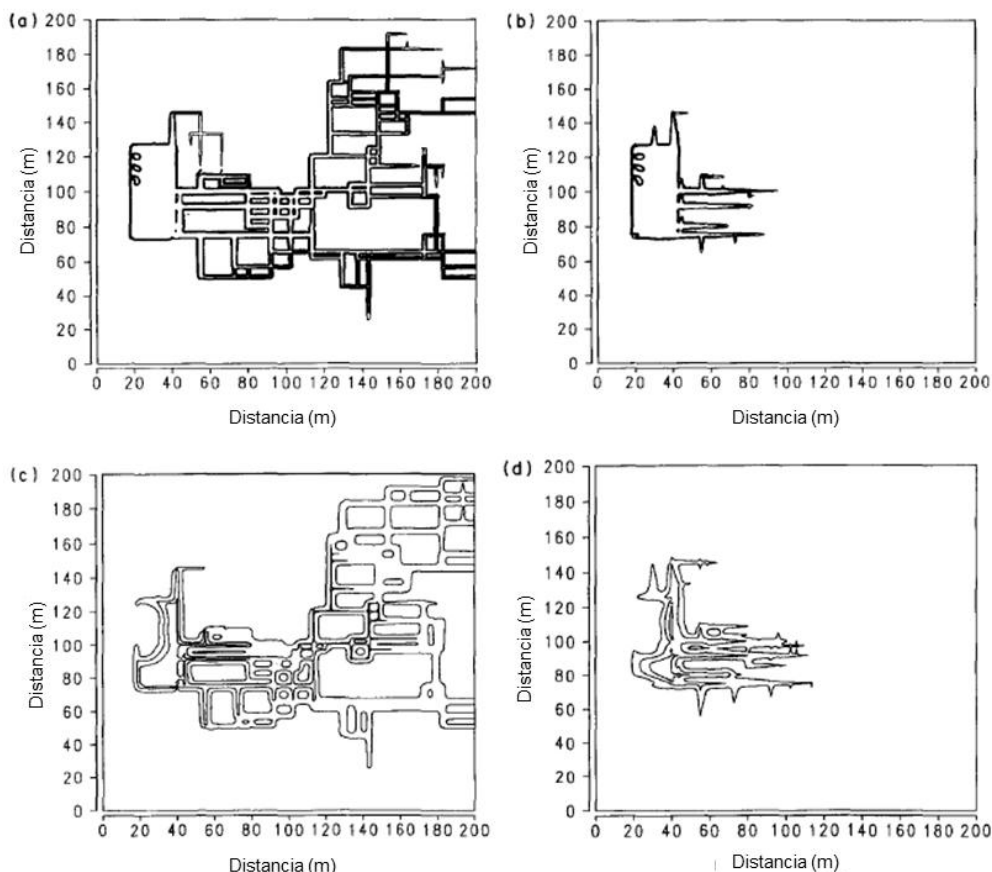


Figura 12.15 Simulaciones por ordenador de penachos contaminantes después de 20 y 100 años de transporte en fracturas de 100 μm en: a. un acuífero de granito después de 20 años. b. un acuífero de arenisca después de 20 años. c. un acuífero de granito después de 100 años. d. acuífero de arenisca después de 100 años (según Sudicky *et al.* (1993) y Moncur (1992)). El contorno de afuera representa $C_w/C_0 = 0,01$ para las simulaciones de 20 años y $C_w/C_0 = 0,1$ para las simulaciones de 100 años.

12.4.1 Conclusiones

La difusión hacia la matriz del DNAPL en las fracturas puede causar que una parte significativa de la masa de la sustancia química se transfiera a los materiales de la matriz con permeabilidades hidráulicas bajas. Los parámetros más importantes que rigen la tasa de desaparición de un compuesto DNAPL dado son su solubilidad en agua, la porosidad de la matriz y la capacidad de sorción de la matriz. Esto se hace evidente cuando se comparan los tiempos de desaparición desde fracturas individuales para espesores equivalentes de película de DNAPL de varias sustancias químicas y para materiales de acilla frente a rocas sedimentarias. Los parámetros relevantes de los solventes organoclorados y de los medios fracturados en cuestión varían en varios órdenes de magnitud. Por lo tanto, los valores seleccionados para cálculos específicos tienen una fuerte influencia en los tiempos calculados de desaparición del DNAPL desde las fracturas. Para fracturas típicas de depósitos ricos en arcilla no litificados, la difusión hacia la matriz puede hacer que la mayoría de los solventes organoclorados se disuelvan por completo y desaparezcan como DNAPL en

períodos de tiempo que varían desde algunos meses hasta años. Este también es el caso de fracturas de tamaño pequeño a mediano en rocas sedimentarias. Por lo tanto, la difusión hacia la matriz es un proceso importante en el modelo conceptual utilizado para describir el flujo y la distribución del DNAPL en medios porosos fracturados. De hecho, los cálculos muestran que existe un potencial considerable de que los DNAPL de solventes organoclorados desaparezcan por completo de las fracturas, es decir, que experimenten un completo cambio de fase desde DNAPL en las fracturas hasta fases disueltas y sorbidas en la matriz. Esto sugiere que es probable que quede poco o nada de DNAPL en las fracturas en muchos emplazamientos industriales en donde los solventes organoclorados y otros DNAPL moderadamente solubles han ingresado en medios porosos fracturados durante las últimas décadas.

Los conceptos discutidos arriba se aplican tanto a DNAPL de un solo componente como a DNAPL de múltiples componentes, y también a NAPL más ligeros que el agua (es decir, a "LNAPL"). Para porosidades de fractura más grandes donde la ratio entre la capacidad de almacenamiento de masa en la matriz y la de las fracturas es menor que uno, la desaparición completa no ocurrirá solo por difusión hacia dentro de la matriz. Sin embargo, la advección de los solutos lejos de las zonas con DNAPL en la red de fracturas aumentará el potencial de tal desaparición. Ejemplos de condiciones geológicas donde no se espera una rápida desaparición son las rocas fracturadas con fracturas muy grandes (por ejemplo, canales de disolución en formaciones kársticas) y en rocas con porosidades de matriz de menos de 1% (por ejemplo, en granito y en la mayoría de otras rocas cristalinas). En rocas con baja porosidad de matriz, la desaparición del DNAPL desde fracturas con aberturas típicas podría llevar desde siglos hasta milenios. Además, no se espera que ocurra una desaparición completa en situaciones en las que el flujo de DNAPL (o de LNAPL) repone el líquido perdido por difusión a tal grado que se excede la capacidad de almacenamiento en la matriz.

La difusión hacia la matriz juega un papel dominante en la determinación de las distancias de desplazamiento de los solutos orgánicos disueltos en depósitos de baja permeabilidad sin fracturas o con fracturas con aberturas muy pequeñas. El resultado son ventanas de tiempo de desplazamiento de contaminantes prolongados, incluso en distancias cortas. En casos en donde los contaminantes son liberados sobre acuitardos que suprayacen acuíferos, los acuíferos cuentan con un alto grado de protección.

Se ha encontrado que la presencia de fracturas con aberturas pequeñas en depósitos de baja permeabilidad aumenta la conductividad hidráulica general en uno a tres órdenes de magnitud. Además, dado que la velocidad lineal promedio del agua subterránea en tales fracturas puede ser grande, los tiempos de viaje del agua hasta los acuíferos subyacentes son muy cortos. Sin embargo, debido a la

pérdida de masa por difusión del contaminante desde la fractura hacia la matriz, los solventes organoclorados que se mueven en las fracturas avanzarán lentamente en relación con la velocidad lineal promedio del agua subterránea en la red de fracturas. Las sustancias químicas sorbidas sobre las superficies de fractura y sobre los sólidos de la matriz avanzan más lentamente que los solutos que no son sorbidos debido a la mayor tasa de pérdida de masa hacia la matriz. Podemos concluir que, si se estiman velocidades realistas del transporte de los contaminantes hacia los receptores del agua subterránea, entonces será importante determinar la naturaleza y la frecuencia de las fracturas presentes en los medios en cuestión, así como las propiedades de la matriz (porosidad, capacidad de sorción y características de la difusión).

La pérdida de DNAPL desde las fracturas y la distribución de los contaminantes en la matriz tienen implicaciones importantes con respecto a la interpretación de los datos de los piezómetros, a la evaluación del riesgo final para los receptores y a la selección y diseño de medidas correctivas. Sin embargo, notamos que existen dos dificultades inherentes al interpretar el transporte y el destino de los NAPL y de los contaminantes disueltos en medios porosos fracturados: 1) la masa del contaminante en las fracturas puede ser difícil de cuantificar debido a la dificultad de caracterizar las fracturas; y 2) la masa del contaminante en la matriz rara vez se mide durante las investigaciones del emplazamiento. A pesar de que este tipo de determinaciones detalladas generalmente no son factibles, debería ser posible lograr avances significativos en las evaluaciones del transporte y del destino mediante la adquisición de información de esta naturaleza durante las investigaciones del emplazamiento.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

13 Diagnóstico y Evaluación de Emplazamientos con DNAPL

Resumen

En muchos emplazamientos contaminados con compuestos solventes organoclorados no existe evidencia visual de los solventes en forma de líquido denso en fase no acuosa (DNAPL), ni en los testigos de suelo ni en los piezómetros. Sin embargo, la falta de evidencia visual no significa que no haya DNAPL en el subsuelo. De hecho, la variabilidad espacial en la distribución subsuperficial de DNAPL, así como la naturaleza de los métodos de investigación en campo generalmente utilizados para investigar emplazamientos con DNAPL, pueden impedir que se encuentre DNAPL en el subsuelo, incluso cuando hay grandes cantidades presentes. La probabilidad de que se identifique DNAPL en sondeos puede aumentar mediante el uso de: 1) un análisis visual cuidadoso durante el sondeo; 2) mejores inspecciones visuales utilizando tintes y/o luz ultravioleta; 3) análisis de vapores; 4) análisis químicos de muestras de suelo o roca; y 5) testificación geofísica en sondeos. La identificación de DNAPL en piezómetros también mejorará mediante el uso adecuado de procedimientos de ejecución de sondeos y de construcción y muestreo de los piezómetros. La presencia y distribución del DNAPL se puede evaluar indirectamente evaluando la naturaleza de los penachos disueltos y, en algunas situaciones, mediante el uso de estudios de gases del suelo. En general, se pueden seguir varias líneas de evidencia en cualquier emplazamiento para evaluar la posible presencia de DNAPL en el subsuelo. Sin embargo, en la mayoría de los casos, pocos de los métodos buscando evidencia de DNAPL otorgan información fructuosa. El desafío en un emplazamiento determinado es formular una opinión, basada en la evidencia disponible, sobre la probable presencia o ausencia de DNAPL bajo la superficie.

13.1 Introducción

Para desarrollar planes razonables y económicas para la remediación de emplazamientos que tienen agua subterránea contaminada por solventes organoclorados es esencial determinar si hay algún **líquido denso en fase no acuosa (DNAPL)** presente en el subsuelo y, de ser así, determinar además la naturaleza de esa contaminación por DNAPL. El propósito de este capítulo es describir el valor de varios tipos de información del emplazamiento para diagnosticar y evaluar la presencia y distribución del DNAPL en el subsuelo.

El término "emplazamiento con DNAPL" se utilizará aquí para designar cualquier emplazamiento en el que exista una cantidad apreciable de DNAPL debajo del nivel freático (ya sea en fase residual o en fase libre (es decir, móvil). En muchos

emplazamientos no hay evidencia visual directa en testigos de suelo o en muestras de piezómetros que demuestren la presencia significativa de DNAPL en la zona del agua subterránea. Sin embargo, debido a la posible variabilidad en la distribución espacial del DNAPL y a los métodos de investigación comúnmente utilizados, esto no significa que no haya DNAPL en cantidades significantes.

Pueden surgir muchos problemas cuando un emplazamiento con DNAPL se diagnostica erróneamente como un emplazamiento sin DNAPL. Por ejemplo, una falla en el diagnóstico de la presencia de DNAPL puede resultar en el fracaso del tratamiento del agua subterránea mediante el método de bombeo y tratamiento. No identificar la presencia de DNAPL durante el sondeo en zonas foco o durante el diseño de medidas de remediación para las zonas foco puede resultar en el desplazamiento del DNAPL, propagando aún más el contaminante y empeorando el problema de contaminación del agua subterránea.

El diagnóstico de emplazamientos con DNAPL puede ocurrir de diferentes maneras. Hasta hace poco, muchos tipos de diagnósticos solo consideraban aquellos datos usuales en investigaciones hidrogeológicas. En algunos de estos casos, el diagnóstico de DNAPL ha sido parte de un ejercicio retrospectivo después de haberse iniciado acciones correctivas en el agua subterránea como el bombeo y tratamiento. Con frecuencia, el ejercicio de diagnóstico se realiza a través de una suerte de autopsia determinando la "causa de muerte" del método de remediación. En otros casos, se llevan a cabo investigaciones de campo complementarias que se centran específicamente en la determinación de la presencia de DNAPL. Idealmente, la evaluación de la posible presencia de DNAPL mediante la recopilación de información de campo adecuada debería ser una parte fundamental de cualquier investigación inicial.

El objetivo principal en el diagnóstico y evaluación de emplazamientos con DNAPL es establecer la probabilidad de que cantidades significativas de DNAPL estén presentes en el subsuelo. De las técnicas que se podían considerar a la fecha, sólo la observación visual del DNAPL o la medición de contaminantes disueltos a niveles de saturación proporcionaban evidencia inequívoca de la presencia de DNAPL. Para mediados de la década de 1990, este era el único tipo de información que habría llevado a los investigadores y reguladores del emplazamiento a reconocer la presencia de DNAPL.

Muchas líneas de evidencia pueden contribuir al diagnóstico de emplazamientos con DNAPL, pero normalmente, sólo unas pocas contribuyen fuertemente al diagnóstico de un emplazamiento en particular.

En la mayoría de los emplazamientos, no se dispone de datos suficientes o las condiciones no son apropiadas para permitir el uso de todas las técnicas disponibles. La información del emplazamiento que puede ser más convincente en un emplazamiento

puede ser menos convincente en otro emplazamiento. El desafío en cualquier emplazamiento determinado es evaluar diversas líneas de evidencia para emitir un juicio basado en la preponderancia de todas las pruebas disponibles. Debido a que el diagnóstico de emplazamientos con DNAPL considera mucha evidencia que requiere una interpretación cuidadosa, las conclusiones dependen con frecuencia de la experiencia del evaluador. Nuestra observación es que los evaluadores de emplazamientos con menos experiencia tienen menos probabilidades de concluir que hay DNAPL presente, mientras que los evaluadores de emplazamientos con mayor experiencia en emplazamientos con DNAPL tienen más probabilidades de concluir que hay DNAPL presente.

Este capítulo tiene como objetivo proporcionar una descripción completa de las técnicas de investigación e interpretación para el diagnóstico de la presencia de DNAPL. Estas técnicas incluyen: evaluación del emplazamiento en función de las sustancias químicas utilizadas, la naturaleza de su manejo y de su disposición y las condiciones del subsuelo; observaciones realizadas durante la ejecución de sondeos y utilizando piezómetros, y resultados de análisis de muestras de suelo, rocas y agua subterránea. Si bien los reguladores podrían preferir que se desarrolle un procedimiento más formal para la determinación de la presencia de DNAPL, muchas de las posibles líneas de evidencia son de naturaleza subjetiva y es poco probable que sea posible una evaluación cuantitativa de la probabilidad de ocurrencia de DNAPL.

El simple reconocimiento de que hay DNAPL presente en algún lugar de la zona del agua subterránea no será suficiente para un análisis detallado de cómo se ha desplazado y se desplazará el DNAPL, o el diseño detallado de medidas correctivas que impliquen la contención o el tratamiento *in situ* de la zona foco. Este tipo de actividades requiere definir la distribución vertical y lateral de la zona con DNAPL, incluyendo la ubicación y el tamaño de lentes, acumulaciones y zonas con cantidades residuales de DNAPL. Observamos en este contexto que muchas de las técnicas de investigación de campo utilizadas para evaluar la presencia de DNAPL también se pueden utilizar para evaluar la distribución espacial del DNAPL. Para una evaluación detallada del desplazamiento del DNAPL, se necesitará información sobre la composición química, densidad, viscosidad y tensión interfacial del DNAPL, y a menudo se realizarán esfuerzos específicamente para recolectar muestras de DNAPL para pruebas de laboratorio. Estas muestras también podrían ser necesarias para permitir ensayos a escala de laboratorio de tecnologías de remediación como la inyección de surfactantes o de alcohol.

13.2 Evaluación General del Emplazamiento

Se puede realizar una evaluación general de un emplazamiento industrial o de eliminación de residuos para determinar la presencia potencial de DNAPL en la zona

del agua subterránea. Esta evaluación generalmente se puede realizar al comienzo de un programa de investigación del emplazamiento utilizando información existente sobre el emplazamiento. El evaluador debe considerar si las sustancias químicas encontradas en el emplazamiento, o que se esperan en el emplazamiento, podrían incluir DNAPL, y si las actividades en el emplazamiento podrían haber tenido como resultado la liberación de cantidades significativas de DNAPL al subsuelo.

13.2.1 Tipos de Sustancias Químicas que Son DNAPL

El primer paso en la evaluación de un posible emplazamiento con **DNAPL** es considerar los tipos de sustancias químicas que se encuentran o podrían estar presentes en el emplazamiento. Por ejemplo, el hecho de que se utilizaran o eliminaran grandes cantidades de solventes organoclorados en un emplazamiento es una advertencia obvia de la posible presencia de una fase DNAPL en el subsuelo.

Una amplia variedad de sustancias químicas y de residuos pueden constituir un DNAPL. Para que una sustancia química se considere aquí como un DNAPL en una circunstancia determinada, debe tener una densidad de fluido superior a 1,01 g/cm³, una solubilidad en agua inferior al 2% (o aproximadamente 20.000 mg/L) y una presión de vapor inferior a 300 torr. Para que un potencial DNAPL sea un DNAPL real en un emplazamiento determinado, entonces la cantidad de sustancia química que se liberó al subsuelo deberá haber superado la cantidad total que podría haberse disuelto en el agua y sorbido por los materiales del suelo en la zona foco. En general, no se esperaría que compuestos con una solubilidad mayor al 2%, o más volátiles que 300 torr, persistan como fases DNAPL en el subsuelo.

Los solventes organoclorados se consideran la clase más importante de sustancias químicas que son DNAPL. Otras clases de sustancias químicas DNAPL incluyen algunos aromáticos halogenados, ftalatos, alquitrán de hulla, creosota, Arocloros de PCB y algunos pesticidas (ver Tabla 1.1). Algunas de estas otras clases de compuestos poseen propiedades químicas y físicas similares a las de los solventes organoclorados, pero se han producido en cantidades más pequeñas y se han utilizado por menos industrias.

Como se analiza en detalle en el Capítulo 1, los **solventes organoclorados** han sido producidos, transportados y utilizados en cantidades muy grandes por una amplia variedad de industrias desde 1945. La producción estadounidense de los cuatro principales solventes organoclorados: percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), 1,1,1-tricloroetano (1,1,1-TCA) y diclorometano (DCM) había oscilado entre 250 y 350 millones de kg al año a mediados de la década de 1990. Debido a consideraciones de salud ocupacional, el uso de TCE había disminuido a favor del 1,1,1-TCA para muchas operaciones de desengrase y limpieza. El uso de 1,1,1-TCA, a su vez, comenzaría a

disminuir como resultado de la reducción en la producción de sustancias químicas que agotan la capa de ozono.

La mayoría de los solventes organoclorados poseen densidades que oscilan entre los 1,1 g/cm³ (como el clorobenceno) y los 1,63 g/cm³ (como el PCE). Las viscosidades son menores o similares a las del agua. Estas altas densidades y bajas viscosidades hacen que esta clase de DNAPL sea la más móvil y, por lo tanto, la que posee el mayor potencial de desplazamiento en el subsuelo. Además, si bien los solventes organoclorados tienen solubilidades hasta cien mil veces superiores a sus respectivos estándares para el agua potable, estas solubilidades son bajas en términos absolutos, lo que favorece la persistencia de una fase separada de DNAPL después de un vertido.

El **alquitrán de hulla** es un residuo de la gasificación del carbón o del petróleo y de la producción de hierro y acero. La gasificación del carbón y el petróleo se utilizó para producir gas para calefacción e iluminación en la mayoría de las ciudades de América del Norte desde mediados del siglo XIX hasta aproximadamente 1950, cuando el gas natural estuvo ampliamente disponible. Desde el comienzo de las operaciones de gasificación hasta aproximadamente 1900, el alquitrán de hulla generalmente se eliminaba *in situ* en las plantas de gasificación. Para mediados de la década de 1990, el alquitrán de hulla se producía casi exclusivamente como subproducto de la coquización en altos hornos para la producción de hierro y acero. La creosota normalmente se destilaba del alquitrán de hulla. La **creosota**, en su forma pura o mezclada con hidrocarburos de petróleo (como el fuel), se había utilizado como sustancia química para conservar la madera en América del Norte durante más de cien años. El alquitrán de hulla y la creosota poseen propiedades físicas y químicas muy diferentes a las de los solventes organoclorados. Sus densidades son sólo ligeramente mayores que las del agua (1,01 g/cm³ a 1,05 g/cm³) y sus viscosidades son mayores que las del agua (10 a 100 cP). Estas propiedades hacen que el alquitrán de hulla y la creosota sean los menos móviles de los DNAPL comunes. Sin embargo, los emplazamientos con alquitrán de hulla y creosota generalmente se caracterizan por la presencia de volúmenes muy grandes de DNAPL. Los componentes del alquitrán de hulla y de la creosota, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), tienen solubilidades muy bajas y son fuertemente sorbidos a los medios geológicos. Como resultado, los emplazamientos con DNAPL de alquitrán de hulla o de creosota rara vez crean grandes penachos de contaminantes disueltos en el agua subterránea.

Los **bifenilos policlorados (PCB)** se han utilizado como fluidos dieléctricos en sistemas eléctricos, transformadores y condensadores, y han tenido una variedad de otros usos industriales desde aproximadamente 1930 hasta mediados de la década de 1970, cuando se suspendió la fabricación de estas sustancias químicas en los Estados Unidos. A finales de la década de 1960, la producción de PCB alcanzó casi 35 millones de kg por año con aproximadamente 50% de la producción utilizada en transformadores

y condensadores. Una parte importante del inventario de PCB producido todavía estaba en servicio en instalaciones de transformadores y condensadores a mediados de la década de 1990. Los Arocloros 1221, 1232, 1242 y 1248 son aceites de PCB fluido con densidades que oscilan entre $1,18 \text{ g/cm}^3$ y $1,42 \text{ g/cm}^3$. Algunas formulaciones comerciales de fluidos dieléctricos estaban compuestas por mezclas de uno o más Arocloros con triclorobencenos. Por ejemplo, el producto Askarel Inerteen 70-30 se formuló como 70% Aroclor 1254 y 30% triclorobencenos, y es un líquido con una densidad de $1,49 \text{ g/cm}^3$. Las viscosidades de los Arocloros oscilan entre aproximadamente 5 cP para Aroclor 1221 y 65 cP para Aroclor 1248. Los Arocloros y las mezclas de PCB/triclorobenceno poseen densidades similares a las de los solventes organoclorados, pero sus viscosidades son mayores. En consecuencia, se esperaría que los Arocloros fueran algo menos móviles como fase DNAPL que los solventes organoclorados, pero más móviles que el alquitrán de hulla o la creosota. Los compuestos de PCB presentes en las mezclas de Aroclor tienen solubilidades muy bajas y son fuertemente sorbidos en medios geológicos. Como resultado, los emplazamientos con DNAPL de PCB generalmente no se caracterizan por tener grandes penachos de contaminantes disueltos en el agua subterránea. En la Figura 13.1 se ofrece una comparación general de la movilidad de los solventes organoclorados, el alquitrán de hulla y creosota, y los Arocloros como fases DNAPL.

Una cantidad importante de **productos pesticidas** son líquidos densos. Estos productos exhiben rangos muy amplios de propiedades físicas y químicas en comparación con otras clases de compuestos discutidos anteriormente, y no es posible generalizar con respecto a sus movilidades como fases DNAPL. Sus densidades pueden variar desde cerca de $1,0 \text{ g/cm}^3$ hasta más de $2,0 \text{ g/cm}^3$. La movilidad de los pesticidas disueltos en el agua subterránea también puede variar considerablemente debido a la variación de la solubilidad, el potencial de sorción en medios geológicos y la degradabilidad.

Los DNAPL liberados al subsuelo en muchos **emplazamientos industriales** pueden ser relativamente puros. La composición química del DNAPL encontrado en una balsa de residuos con infiltraciones en una instalación de fabricación aeroespacial se muestra en la Tabla 13.1.a. En este caso, el DNAPL era predominantemente TCE. Las pequeñas proporciones de 1,1,1-TCA y de DCM pueden reflejar impurezas en el producto TCE original o el uso de cantidades menores de estos solventes en el emplazamiento. El *trans*-1,2-dicloroetileno puede haber sido una impureza en el TCE original, o puede haberse formado mediante transformación química del TCE durante su uso o en la balsa.

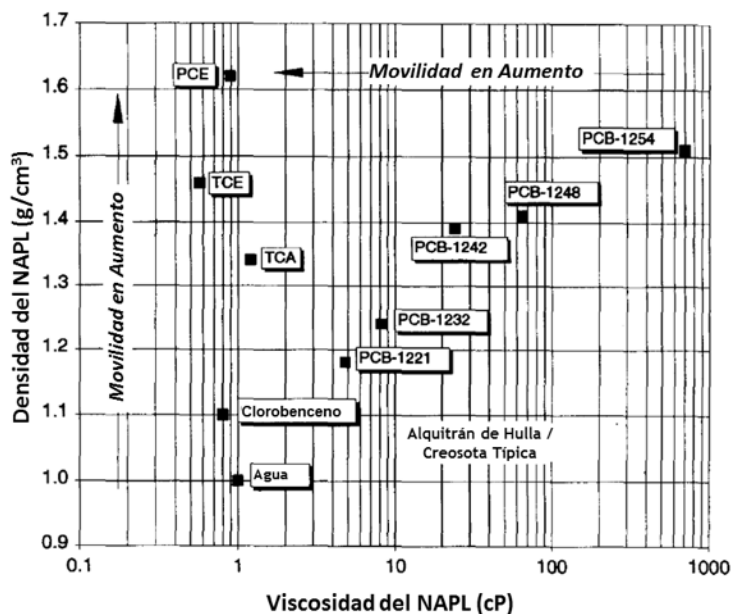


Figura 13.1 Movilidad relativa de varias sustancias químicas que son DNAPL en función de su viscosidad y su densidad como NAPL.

Tabla 13.1.a Composición química de un DNAPL recuperado de una balsa de residuos en un centro de manufactura aeroespacial. Densidad del DNAPL = 1,45 g/cm³.

Compuesto	% en Peso
tricro1oroetileno	94,1
1,1,1-tricloroetano	3,3
<i>trans</i> -1,2-dicloroetileno	1,45
diclorometano	1,15

En los **emplazamientos de disposición de residuos**, los DNAPL que se encuentran en el subsuelo son frecuentemente mezclas complejas de muchos químicos orgánicos, lo que refleja la disposición de las diversas sustancias químicas usadas. Algunas de las sustancias químicas constituyentes de estos DNAPL mixtos pueden ser los propios DNAPL en sus formas puras. Otros constituyentes de los DNAPL pueden ser líquidos ligeros en fase no acuosa (LNAPL) en sus formas puras (por ejemplo, benceno). Sin embargo, otros componentes de los DNAPL podrían ser miscibles en agua (por ejemplo, acetona). Las propiedades químicas y físicas de dichos DNAPL mixtos dependerán de su composición química exacta. A excepción del alquitrán de hulla y de la creosota, los DNAPL mixtos son más densos que el agua generalmente debido a la presencia de concentraciones sustanciales de compuestos orgánicos halogenados, como los solventes organoclorados. Los DNAPL mixtos en los emplazamientos de disposición de residuos por lo general poseen densidades que oscilan entre 1,05 g/cm³ y 1,3 g/cm³, que es inferior a la de los solventes organoclorados puros. Las densidades más bajas generalmente se deben a la presencia de hidrocarburos de petróleo y de otros compuestos orgánicos no halogenados. Las viscosidades de los DNAPL mixtos

generalmente están en el rango de 10 a 100 cP, que es significativamente mayor que la del agua o de los solventes organoclorados puros. La Tabla 13.1.b muestra la compleja composición química de un DNAPL recuperado de un vertedero utilizado para la disposición de residuos de una instalación de fabricación de sustancias químicas. La mayoría de los componentes identificados pueden ser por sí mismos DNAPL y, como resultado, la densidad de la mezcla es relativamente alta. También se descubrió que esta mezcla de DNAPL contenía una proporción muy grande de componentes que no podían caracterizarse utilizando métodos analíticos convencionales como la cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS). Esto es característico de los DNAPL que se encuentran en vertederos y en emplazamiento de disposición de residuos. La Tabla 13.1.c muestra la composición química del DNAPL recuperado debajo de una balsa de residuos químicos y sépticos ilegal. En este caso, la mezcla es un DNAPL debido a la alta concentración de 1,2,3-tricloropropano. Todos los demás componentes identificados son menos densos que el agua. La densidad de la mezcla es 1,12 g/cm³ en comparación con la densidad de la fase pura de 1,39 g/cm³ del 1,2,3-tricloropropano. En cuanto al DNAPL considerado en la Tabla 13.1.b, una gran proporción de este DNAPL no pudo caracterizarse mediante GC/MS.

La Tabla 13.1.d muestra la composición química del DNAPL recuperado debajo de una instalación de almacenamiento de PCB. La mezcla es un DNAPL debido a la gran proporción de Arocloros y triclorobencenos. El movimiento físico y el comportamiento de este DNAPL están controlados por las propiedades impartidas por los componentes principales. Sin embargo, a pesar de que el TCE constituye menos del 2% de este DNAPL, es el contaminante dominante en el agua subterránea porque es mucho más soluble que los compuestos de PCB y porque es muy débilmente sorbido en los materiales del acuífero.

Tabla 13.1.b Ejemplo de la composición química de un DNAPL recuperado de un vertedero en una instalación de fabricación de productos químicos. Densidad del DNAPL = 1,5 g/cm³.

Compuesto	% en Peso
clorobenceno	4,6
tetracloroetileno	4,5
tolueno	3,9
triclorofluorotoluenos	3,0
1,2-dimetilbenceno	2,5
1,3-dimetilbenceno	2,4
1,1,2,2-Tetracloroetano	0,92
tricloroetileno	0,75
diclorotolueno	5,1
1,1'-tiobisdodecano	1,7
pentacloroetano	0,87
éster metílico (p-clorofenilo)	
ácido fenilacético	0,62
No resuelto mediante análisis GC/MS	61,1

Tabla 13.1.c Ejemplo de la composición química de un DNAPL recuperado de un vertedero de residuos químicos y sépticos ilegal. Densidad del DNAPL = 1,12 g/cm³.

Compuesto	% en Peso
1,2,3-tricloropropano	23
xilenos	17
etilbenceno	3,8
tolueno	4,2
No resuelto mediante análisis GC/MS	52

Tabla 13.1.d Ejemplo de la composición química de un DNAPL recuperado de una instalación de almacenamiento de PCB. Densidad del DNAPL = 1,2 g/cm³.

Compuesto	% en Peso
Arocloros de PCB 1242, 1248, 1254	47
1,2,4-triclorobenceno	9,2
1,2,3-triclorobenceno	2,9
tricloroetileno	1,8
aceites minerales	40

La presencia de concentraciones significativas de solventes organoclorados u otros compuestos orgánicos halogenados en el agua subterránea o en el suelo es comúnmente el primer indicio de que puede haber DNAPL presente en un emplazamiento. La evaluación de qué concentraciones químicas en el agua subterránea y en el suelo podrían reflejar la presencia de DNAPL en el subsuelo se discutirá en los siguientes apartados.

13.2.2 Usos de Sustancias Químicas que Son DNAPL

Los evaluadores de emplazamientos deben comprender no sólo los tipos de sustancias químicas que pueden contener DNAPL, sino también cómo se han utilizado o se utilizan actualmente estas sustancias químicas. En muchos casos, los evaluadores de emplazamientos deben considerar emplazamientos industriales o de disposición de residuos donde pudieron haber ocurrido liberaciones de DNAPL hace muchos años. En tales casos, es posible que no existan registros específicos de las sustancias químicas utilizadas o de los residuos recibidos, y que no haya antiguos empleados con recuerdos útiles sobre actividades del pasado.

Cuando los evaluadores del emplazamiento (a menudo hidrogeólogos) consideran el uso pasado o presente de sustancias químicas DNAPL en instalaciones industriales y comerciales, se debe reconocer que muchas sustancias químicas son conocidas por una amplia variedad de **sinónimos químicos y nombres de productos**. Como se describe en la Tabla 1.2, incluso los cuatro solventes organoclorados más comunes se conocen por una gran cantidad de nombres, muchos de los cuales no sugerirían su nombre químico común. Por ejemplo, al analizar registros históricos de compras de sustancias químicas en un emplazamiento industrial para buscar evidencia del uso de químicos DNAPL, la referencia a productos como Nema (PCE), Westrosol (TCE) y Chlorothene (1,1,1-TCA) no debe pasar desapercibido. Se puede encontrar información sobre sinónimos químicos y nombres de sustancias químicas relevantes para la contaminación del agua subterránea en fuentes como los manuales de Howard (1989) y Montgomery y Welkom (1990). Puede encontrarse información general sobre sinónimos y nombres de sustancias químicas en el *Índice Merck* compilado por Merck & Co. (1989).

En antiguas instalaciones de disposición de residuos, es posible que muchas de las industrias que aportan los residuos ya no existan. En estos casos sólo podrá haber información sobre el tipo general de actividad que realizaban estas industrias, debiendo estimarse la naturaleza de sus residuos. Los principales usos de la amplia gama de sustancias químicas orgánicas que pueden ser DNAPL se encuentran en las Tablas 1.4 a 1.10. Hay tablas separadas para: los solventes organoclorados más comunes, otros compuestos orgánicos clorados comunes, compuestos orgánicos halogenados, aromáticos y ftalatos sustituidos, PCB y pesticidas. De particular interés son los usos de: 1) solventes organoclorados para la limpieza y desengrase de metales; 2) PCE para el lavado en seco de tejidos y prendas de vestir; 3) 1,2-dicloroetano en la fabricación de PVC; 4) clorobenceno como intermediario químico para la fabricación de otras sustancias químicas; 5) Arocloros de PCB en fluidos hidráulicos.

Al apreciar los diversos usos de las sustancias químicas que son DNAPL, un evaluador de emplazamiento puede identificar actividades industriales y comerciales generales que deben asociarse con el uso del DNAPL. En la Tabla 1.11 se presenta un

resumen de algunas de las principales actividades industriales y comerciales que utilizan sustancias químicas DNAPL. Estas actividades se dividen en cuatro categorías: 1) producción y distribución; 2) emplazamientos de manufactura; 3) uso en servicios; y 4) disposición de residuos. Potenciales focos obvios de contaminación por DNAPL son las actividades asociadas con la producción y distribución de las mismas sustancias químicas DNAPL o el uso de sustancias químicas DNAPL en la producción de otros productos. Las principales actividades de fabricación que utilizaban sustancias químicas DNAPL implicaban el uso de solventes organoclorados para la limpieza y el desengrase de metales. Las actividades de conservación de la madera utilizaron cantidades muy grandes de creosota. La fabricación de transformadores y de condensadores eléctricos es un uso bien conocido de los Arocloros de PCB. Un uso menos conocido de los Arocloros de PCB es en fluidos hidráulicos resistentes al fuego utilizados en fundiciones, fundición de metales, producción de hierro y acero, y en compresores de tuberías de gas natural. Los usos en el sector servicio de sustancias químicas DNAPL son probablemente las tintorerías o lavado en seco comerciales e industriales que aún utilizan PCE y 1,1,1-TCA, y utilizaban TCE y tetracloruro de carbono en épocas anteriores. La mayoría de los productos pesticidas que son DNAPL no se aplican ni utilizan como DNAPL, pero pueden ocurrir liberaciones de pesticidas DNAPL durante la distribución, mezcla y preparación para su aplicación. Actividades como la antigua operación de instalaciones de gasificación de carbón y petróleo y las operaciones pasadas y presentes de coquización en altos hornos producen cantidades muy grandes de DNAPL como productos de residuo.

13.2.3 Evaluación de las Operaciones del Emplazamiento

Para un emplazamiento industrial, el evaluador debe determinar los tipos de operaciones, así como los tipos y cantidades de sustancias químicas que se han utilizado en el emplazamiento. Se debe buscar información específica sobre los lugares y la forma de almacenamiento y distribución de sustancias químicas, áreas de uso, procesos de lavado, manejo del flujo de residuos y los métodos de disposición final. Las posibles fuentes de información incluyen: 1) entrevistas con personas presentes o exempleados; 2) registros de compra de sustancias químicas, disposición de residuos fuera del emplazamiento o residuos recibidos; 3) planos históricos de ingeniería; y 4) fotografías de archivo de la zona.

Los registros de los volúmenes de DNAPL que se produjeron, utilizaron o eliminaron en un emplazamiento son una importante línea de evidencia. Sin embargo, estos registros a menudo no están disponibles. A veces se pueden hacer estimaciones del uso a partir de evidencia anecdótica de antiguos empleados. El nivel de uso de sustancias químicas en diferentes emplazamientos puede variar ampliamente. Por ejemplo, una pequeña planta de fabricación de metales con un desengrasante único de TCE pudo haber utilizado sólo unos cuantos barriles (de alrededor de 200 litros) de

solvente por mes. Por el contrario, una gran planta de electrónica dedicada a la fabricación de semiconductores pudo haber utilizado varios cientos de miles de litros al mes. Es mucho más difícil obtener estimaciones de las cantidades de sustancias químicas DNAPL que realmente podrían haberse infiltrado al subsuelo. Las afirmaciones por parte de los propietarios u operadores de emplazamientos de que en un emplazamiento no se han producido ni se sospecha de vertidos importantes de DNAPL generalmente no son confiables.

Una causa común de liberaciones de DNAPL al subsuelo son los repetitivos pequeños vertidos y disposiciones que ocurren rutinariamente como pérdidas “mínimas”. En los emplazamientos industriales, los lugares comunes para tales liberaciones son las áreas de descarga de sustancias químicas, drenes en el suelo, sumideros y colectores, tanques sépticos y campos de lixiviación, tuberías de procesos y alcantarillas, y tanques de almacenamiento. En muchas situaciones hidrogeológicas, un DNAPL puede penetrar fácilmente debajo del nivel freático si se libera en forma de gotas o de descargas periódicas muy pequeñas en el mismo lugar. Antes de mediados de la década de 1980, las prácticas operativas estándares de numerosas industrias que utilizaban solventes eran tales que las pérdidas rutinarias o mínimas de DNAPL eran comunes. Poulsen y Kueper (1992) ilustraron la importancia de estas pequeñas infiltraciones o vertidos mediante experimentos de campo en un acuífero arenoso estratificado. Descubrieron que una liberación de 6 litros de PCE en la superficie del suelo podría penetrar las zonas vadosas a profundidades de 2,0 a 3,2 m. Para condiciones del suelo similares a las del emplazamiento experimental y una liberación de un barril (~200 L) de PCE, Poulsen y Kueper (1992) estimaron una profundidad de penetración de 70 a 110 m.

Para instalaciones de disposición como vertederos y balsas, se deben determinar las ubicaciones y la naturaleza de los residuos líquidos. En un vertedero o fosa de disposición, los líquidos pueden haberse introducido a granel, o en barriles u otros contenedores. Los DNAPL vertidos como líquidos a granel generalmente tienen un mayor potencial de desplazamiento fuera del emplazamiento de disposición hacia el subsuelo. Los residuos líquidos a granel se recibían en muchos vertederos más antiguos y con frecuencia se descargaban en fosas específicas o en áreas con bermas dentro del vertedero. De manera similar, en el pasado, muchas instalaciones industriales tenían fosas y balsas para las operaciones de disposición de residuos, pero no se registraban las ubicaciones. El análisis de fotografías aéreas históricas puede resultar especialmente útil para localizar dichas zonas. En las antiguas instalaciones de disposición de residuos rara vez existen registros de los tipos y cantidades de residuos recibidos. Es posible que sea necesario estimar los posibles tipos de residuos y el potencial de disposición de los DNAPL basándose en información sobre las industrias que hicieron uso de la instalación.

13.2.4 Evaluación de la Penetración del DNAPL

Factores que influyen

Una estimación de la posible **profundidad de penetración del DNAPL** a través de la zona vadosa y en la zona del agua subterránea es un componente importante de la evaluación del emplazamiento. Las estimaciones de la profundidad potencial de penetración del DNAPL se intentan comúnmente durante los estudios iniciales del emplazamiento tomando en cuenta información general sobre las operaciones del emplazamiento y las condiciones del subsuelo. La profundidad de penetración del DNAPL dependerá de las propiedades del DNAPL, la naturaleza (por ejemplo, la tasa, distribución espacial, etc.) de la liberación del DNAPL y las propiedades y estructura geológica de las zonas vadosa y del agua subterránea. Desafortunadamente, nunca será posible predecir con precisión el alcance o la tasa de desplazamiento del DNAPL. De hecho, incluso si se dispone de información completa y confiable sobre las propiedades y la liberación de DNAPL, las escalas espaciales de las propiedades geológicas que controlarán el desplazamiento del DNAPL son mucho más pequeñas de las que pueden caracterizarse mediante investigaciones del emplazamiento. Sin embargo, es importante reconocer, en términos generales, los factores que influirán en la profundidad de penetración del DNAPL a través de las zonas vadosa y del agua subterránea. Estos factores y las circunstancias en las que podrían ser importantes se resumen en las Tablas 13.2 y 13.3.

Penetración del DNAPL en la zona vadosa

Ha sido una práctica común en la evaluación de vertidos de hidrocarburos de petróleo (de Pastrovich *et al.*, 1979) estimar la profundidad D de penetración de un vertido de DNAPL o de LNAPL a través de la zona vadosa de acuerdo con el volumen V liberado, el área A de la liberación, y la capacidad de retención R_s del suelo según

$$D = \frac{V}{AR_s} \quad (13.1)$$

Tabla 13.2 Factores que facilitan la penetración del DNAPL a través de las zonas vadosa y del agua subterránea.

Factores que facilitan la penetración del DNAPL	Situaciones usuales
Alta densidad del DNAPL	Solventes organoclorados. Arocloros de PCB.
Baja tensión interfacial	Surfactantes o cosolventes miscibles en el DNAPL como el metanol, la metiletilcetona o la acetona. Surfactantes y cosolventes en residuos acuosos o en el agua subterránea. Mezclas complejas de DNAPL.
Baja viscosidad	Solventes organoclorados.
Liberación de gran volumen de DNAPL	Disposición de residuos líquidos a granel en vertederos, balsas. Vertidos catastróficos y continuas infiltraciones.
Liberación de DNAPL de larga duración	Disposición de residuos líquidos a granel en vertederos, balsas. Infiltraciones en curso.
Alta permeabilidad	Arena, arena y grava, roca fracturada.
Estructura geológica vertical y subvertical	Capas en ángulo en acuíferos arenosos. Fracturas, fisuras, ventanas erosivas en acuitardos de grano fino. Roca fracturada.

Tabla 13.3 Factores que inhiben la penetración del DNAPL a través de las zonas vadosa y del agua subterránea.

Factores que inhiben la penetración del DNAPL	Situaciones usuales
Baja densidad del DNAPL	Alquitrán de hulla / creosota. Bajas concentraciones de sustancias orgánicas cloradas en hidrocarburos de petróleo.
Alta tensión interfacial	Productos químicos relativamente puros.
Alta viscosidad	Alquitrán de hulla / creosota. Arocloros de PCB. Mezclas de DNAPL con altas concentraciones de hidrocarburos de alto peso molecular.
Liberación de volumen pequeño de DNAPL	Pequeños vertidos e infiltraciones.
Liberación de DNAPL de corta duración	Pequeños vertidos e infiltraciones puntuales.
Baja permeabilidad	Acuitardos de limo y arcilla no fracturados. Roca no fracturada.
Estructura geológica horizontal	Lecho horizontal en acuíferos arenosos. Acuitardos horizontales de limo y arcilla. Separaciones de planos de estratificación horizontal en roca sedimentaria.

La Ecuación (13.1) asume que el NAPL penetra directamente hacia abajo desde el área de liberación con una dispersión lateral insignificante y forma una zona de NAPL residual prismática o cilíndrica regular. Las saturaciones residuales de NAPL medidas en el laboratorio para acuíferos de material arenoso oscilan entre aproximadamente el 5

y el 25% del espacio poroso (Mercer y Cohen, 1990). Para una porosidad total del 30%, este rango de saturaciones residuales produce capacidades de retención de 15 a 75 L/m³, o del 1,5 al 7,5% del volumen total del suelo. Este rango de valores se utiliza normalmente para estimar la penetración del NAPL a través de la zona vadosa. Por lo tanto, para una liberación de 6 litros de DNAPL en un área de 0,1 m², se estimaría que la profundidad de penetración oscilaría entre 0,8 y 4,0 m. Cuanto mayor sea la capacidad de retención, menor será la profundidad de penetración del DNAPL. Obviamente, tales cálculos asumen que las saturaciones residuales medidas en el laboratorio son aplicables a suelos no perturbados y que la zona residual en el suelo es homogénea.

La confiabilidad del tipo de cálculo anterior puede analizarse comparándolo con los resultados de dos liberaciones experimentales controladas de PCE en un acuífero arenoso estratificado (Poulsen y Kueper, 1992). En un experimento, denominado liberación instantánea (o "embalsada"), se vertieron 6 litros de PCE en la superficie del suelo sobre un área de 0,1 m² durante un período de 90 segundos. En el otro experimento, denominado liberación "por goteo", se liberaron 6 litros de PCE sobre un área de aproximadamente 1 cm² durante un período de 100 minutos. Para ambos vertidos, el PCE se tiñó de rojo y se mapeó la distribución del PCE residual después de la excavación, tanto visualmente como mediante el análisis de muestras de suelo. En ambos vertidos, el desplazamiento del PCE estuvo fuertemente influenciado por la estructura angular del lecho de arena. El PCE se desplazó preferentemente a lo largo de aquellas capas con mayor permeabilidad y exhibió una distribución muy variable en una escala de milímetros. En ambos casos, el desplazamiento del PCE a lo largo de lechos angulados a pequeña escala (laminaciones) provocó un desplazamiento lateral sustancial creando una zona residual extendiéndose relativamente lejos del lugar de liberación. La liberación instantánea penetró hasta una profundidad de 2,0 m y la liberación por goteo penetró hasta el nivel freático a una profundidad de 3,2 m. Si el lecho hubiera sido más horizontal, se habría esperado una mayor dispersión lateral y una menor penetración vertical.

En los vertidos de Poulsen y Kueper (1992), las saturaciones residuales de PCE se midieron en pequeñas muestras de suelo de ~1 cm³ en numerosos lugares dentro de las zonas residuales. La saturación residual promedio a varias profundidades se muestra para los dos experimentos en la Figura 13.2. Las saturaciones residuales más altas son similares a los valores de laboratorio reportados anteriormente (es decir, 1,5 a 7,5%), pero muchos valores son considerablemente más bajos. Cuando el volumen de liberación se divide por el volumen de la zona residual de DNAPL, la capacidad de retención promedio del suelo se calcula en 1,3% y 0,5% para las liberaciones instantánea y por goteo, respectivamente. Estos experimentos ilustran claramente las dificultades para estimar las posibles profundidades de penetración del DNAPL a través de la zona vadosa. De hecho, las capacidades de retención de masa de los suelos pueden ser

significativamente más bajas que los valores de laboratorio para la saturación residual, de modo que el uso de valores de laboratorio en los cálculos de penetración puede llevar a subestimaciones de la profundidad de penetración del DNAPL. Al mismo tiempo, sin embargo, este efecto puede compensarse en parte mediante estructuras geológicas que pueden provocar un grado sustancial de dispersión lateral que puede expandir el volumen de la zona DNAPL y restringir la profundidad de penetración.

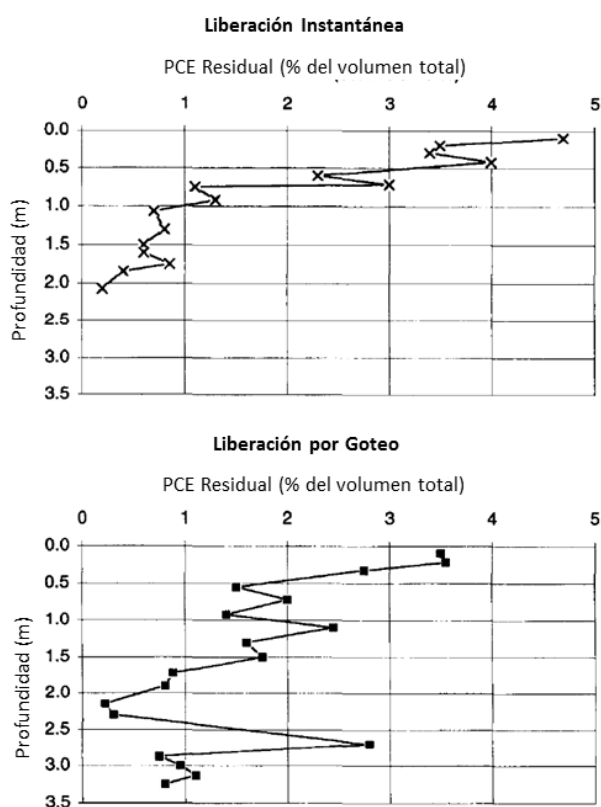


Figura 13.2 Perfil vertical del contenido de DNAPL residual en vertidos experimentales de PCE en la zona vadosa. Datos de Poulsen y Kueper (1992).

Efectos de la vaporización del DNAPL

La profundidad de penetración del DNAPL a través de la zona vadosa puede verse influenciada por la vaporización de los componentes del DNAPL. Si la zona vadosa es profunda y la presión de vapor del DNAPL es alta, la vaporización puede agotar la masa de DNAPL lo suficiente como para evitar que el DNAPL llegue a la zona del agua subterránea. La vaporización creará un halo de niveles bajos de contaminación en suelos, gases y agua de la zona alrededor de la zona donde hay DNAPL. Utilizando los modelos numéricos de Mendoza y Frind (1990) evaluando zonas focos con NAPL en la zona vadosa se puede obtener una idea de la persistencia del DNAPL con presiones de vapor relativamente altas. El modelo numérico consideró una zona foco de NAPL cilíndrica situada dentro de una zona vadosa arenosa. Se supuso que la zona foco tenía un radio de 1,05 m, una altura de 0,9 m con un contenido de 125 kg de NAPL. Se

consideró una sustancia química orgánica genérica con una presión de vapor de 182 torr. A modo de comparación, las presiones de vapor del DCM, el TCE, el 1,1,1-TCA y el PER son de 353, 58, 96 y 8 torr a 20 °C, respectivamente. En la simulación, el 83% del NAPL se agotó después de 8 días y el 94% se agotó al cabo de 16 días. Presiones de vapor más altas y contenidos de NAPL menores requerirían períodos de tiempo más cortos para vaporizarse, y viceversa.

Penetración del DNAPL en la zona del agua subterránea

Los factores que influyen en la penetración del DNAPL en la zona del agua subterránea son generalmente similares a los que influyen en la penetración en la zona vadosa. Los efectos de las capas geológicas sobre el desplazamiento del DNAPL quedaron claramente ilustrados en un experimento de laboratorio realizado por Kueper (1989) y Kueper *et al.* (1989), y se muestran en la Figura 13.3. En este experimento, se encontró que incluso diferencias relativamente pequeñas en la conductividad hidráulica inhiben el desplazamiento hacia abajo y causan la dispersión lateral del PCE.

La **estratificación y variabilidad** en la estructura geológica de la zona del agua subterránea causará distribuciones de DNAPL altamente variables. Esto quedó claramente ilustrado por Kueper *et al.* (1993) durante una liberación experimental de campo de 231 litros de PCE debajo del nivel freático en un acuífero arenoso estratificado. El experimento se llevó a cabo dentro de una celda de prueba piloto amurallada con láminas de chapa de acero que medían 3 m por 3 m, ancladas sobre un acuitardo de arcilla subyacente a una profundidad de 3,5 metros. El PCE se tiñó de rojo. Después de la liberación, se excavó el primer metro superior de la celda para realizar un análisis visual y un análisis de muestras del suelo. Se recogieron tres testigos continuos de los 2,5 m inferiores de la celda para el análisis de muestras de suelo. Los testigos se dividieron en segmentos de 5 cm y se extrajo una pequeña muestra (~1 cm³) de cada uno para determinar el grado de saturación de PCE. Los resultados de uno de estos testigos se muestran en la Figura 13.4. Las saturaciones de PCE más altas se producen en la parte superior, la parte media y la parte inferior del testigo. Se interpreta que cada una de estas zonas representa capas (o grupos) de PCE que se acumularon en zonas horizontales de menor permeabilidad. La acumulación más profunda se encontró en el acuitardo arcilloso. Entre las capas, las saturaciones de PCE fueron más bajas y muy variables. En algunas zonas no se pudo detectar PCE. Un experimento más pequeño arrojó resultados similares (ver Figura 13.5). La variabilidad exhibida en estos experimentos ilustra que estimar la profundidad de penetración del DNAPL en la zona del agua subterránea será tan difícil como en la zona vadosa.

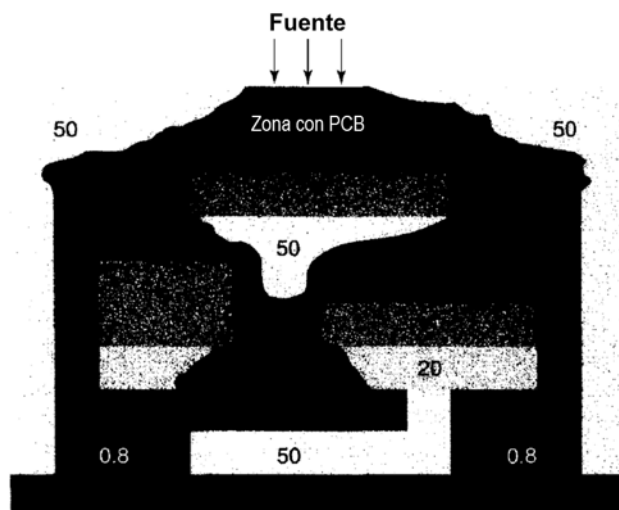


Figura 13.3 Ilustración de los efectos de la variabilidad geológica en el desplazamiento de DNAPL en la zona saturada. Resultados de experimentos de laboratorio llevados a cabo por Kueper *et al.* (1989). La conductividad hidráulica de cada capa de arena está indicada en $\text{cm/s} \times 10^{-2}$. Adaptado de Kueper (1989).

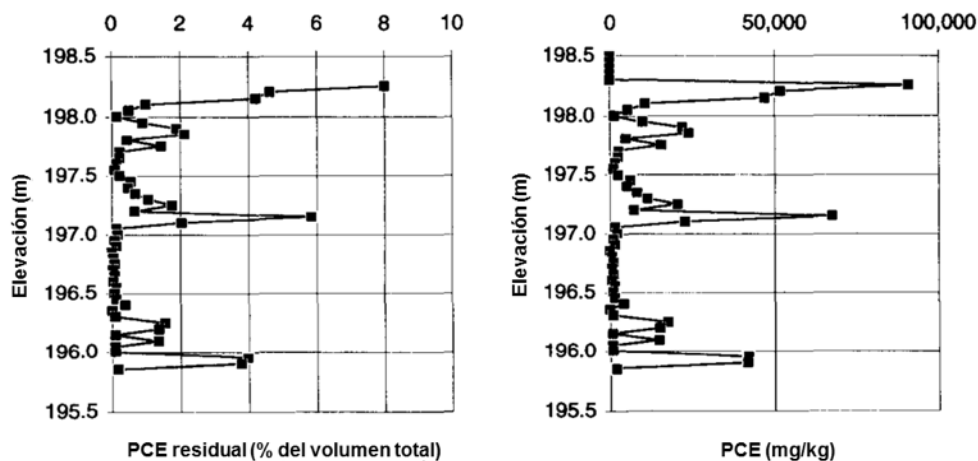


Figura 13.4 Perfil vertical del contenido de DNAPL residual como consecuencia de un vertido experimental de PCE en el agua subterránea. Datos de Kueper *et al.* (1993).

Penetración del DNAPL en medios fracturados

Las capas de medios de grano fino, como el limo o la arcilla, pueden ser barreras eficaces para el desplazamiento vertical del DNAPL, y en dichas barreras se pueden acumular cantidades sustanciales de DNAPL potencialmente móvil. Lo mismo se aplica a las rocas intactas de baja permeabilidad. Sin embargo, estos estratos no actuarán como barreras si contienen **fracturas** u otras **discontinuidades**. Los estratos de limo y arcilla pueden contener fracturas como resultado de la desecación y la erosión, el alivio de tensiones y movimientos tectónicos; casi todas las rocas sedimentarias y cristalinas contienen fracturas.

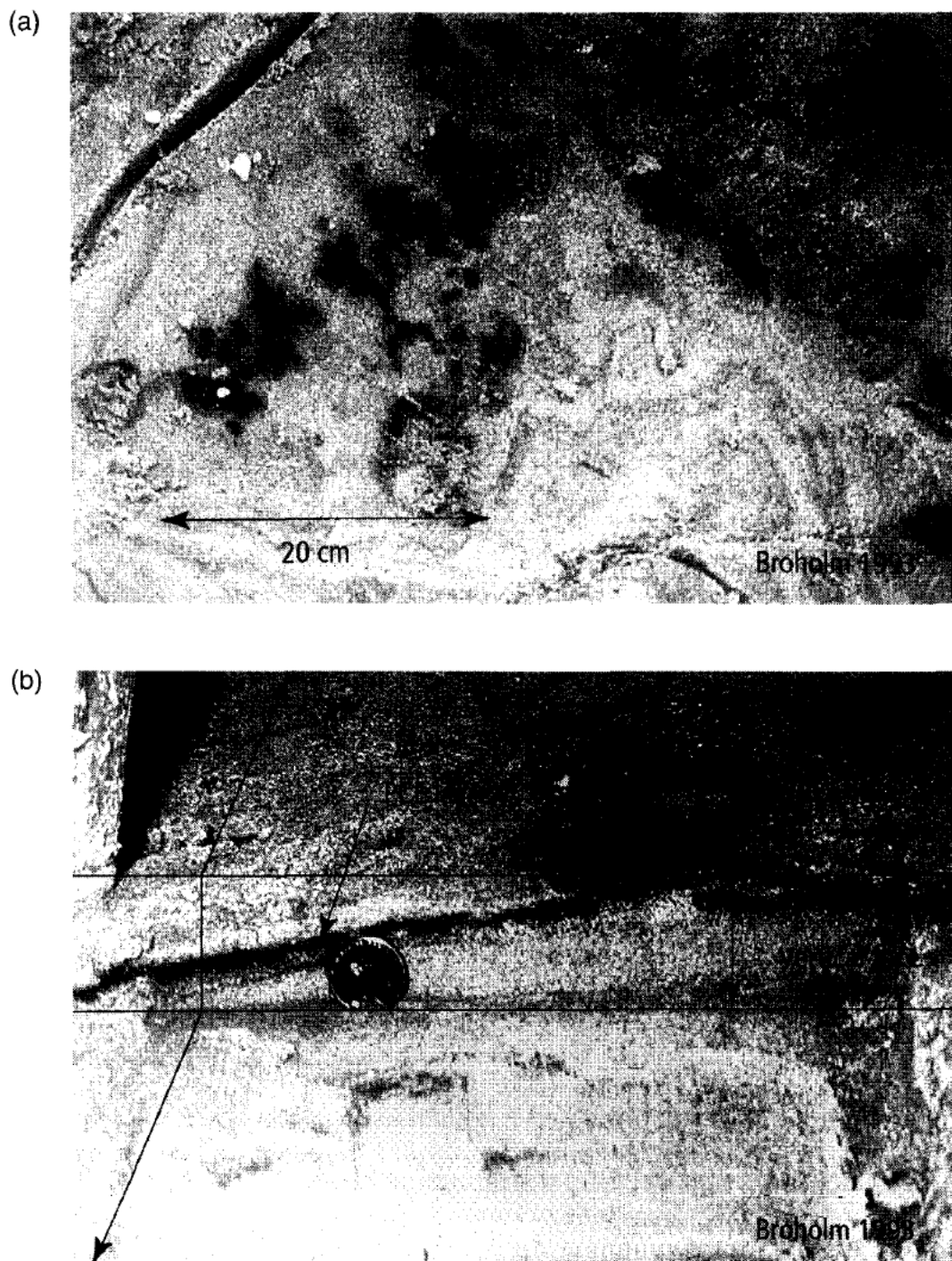


Figura 13.5 Ejemplo de la escala de variabilidad en la distribución de DNAPL como resultado de vertidos experimentales de PCE en la zona del agua subterránea. El PCE está teñido de rojo usando colorante Sudan IV (fotos por Kim Broholm) a) vista horizontal de la capa superior; b) sección vertical de la capa con PCE.

Los cálculos y la modelización realizados por Kueper y McWhorter (1991) indican que los DNAPL pueden penetrar fracturas con aberturas tan pequeñas como de 10 a 20 μm bajo los tipos probables de presión hidráulica causados por el DNAPL en emplazamientos de disposición de residuos o de vertido de sustancias químicas. Estudios detallados de estratos arcillosos realizados por Rudolph *et al.* (1991) y McKay

et al. (1993) han descubierto que las fracturas verticales con esta abertura están comúnmente presentes en estratos normalmente considerados acuitardos competentes. Aunque se podría anticipar que las fracturas verticales deberían cerrarse a una poca distancia por debajo del nivel freático como resultado de la tensión de confinamiento impartida por el material geológico suprayacente, los estudios de campo han demostrado que pueden existir fracturas abiertas en muchos tipos de depósitos arcillosos a profundidades en el orden de muchas decenas de metros, en algunos casos. Estas fracturas verticales pueden proporcionar vías importantes para el desplazamiento del DNAPL hacia abajo a través de estratos de limo y arcilla. De manera similar, las orientaciones de fracturas verticales, las zonas de fractura y las zonas de falla en los estratos rocosos pueden proporcionar vías para el desplazamiento hacia abajo del DNAPL. La variabilidad en las características de las fracturas, la dificultad de medir en campo las características de las fracturas y la complejidad de las redes de fracturas limitan cualquier evaluación de la profundidad de penetración del DNAPL en medios fracturados. En la mayoría de los casos, esas evaluaciones se limitarán a simples determinaciones de si el desplazamiento descendente es "*probable*" o "*improbable*".

Como ejemplo, consideremos una situación en la que una capa de esquisto separa dos acuíferos de carbonatos. Se ha encontrado PCE líquido acumulado en la base del acuífero superior y se ha encontrado PCE disuelto en el acuífero inferior. La cuestión que debe abordarse es si el PCE líquido ha penetrado en el acuífero inferior o si el PCE en el acuífero inferior se debe únicamente a la infiltración de PCE disuelto desde el acuífero superior. Hidráulicamente, la unidad de esquisto se comporta como un acuitardo con una diferencia de carga consistente y significativa entre los acuíferos. Una prueba de bombeo del acuífero inferior y un seguimiento del acuífero superior sugieren una conductividad hidráulica general de 2×10^{-7} cm/s para el esquisto. La exposición del esquisto en un afloramiento cercano exhibe fracturas verticales continuas espaciadas entre 2 y 5 m, aproximadamente. Se puede utilizar una relación simplificada entre la conductividad hidráulica general y la frecuencia de fractura para fracturas planas lisas (ver Figura 12.2.a) para estimar un rango de aberturas de fractura, y el resultado es de 20 a 30 μm . Utilizando una relación disponible entre la abertura de fractura y la carga hidráulica del DNAPL (ver Figura 11.2), sería necesaria una carga hidráulica de sólo 0,1 a 0,7 m, dependiendo de la tensión interfacial, para permitir que el PCE líquido penetre en estas fracturas. Por lo tanto, dado que el PCE líquido acumulado está presente en la parte superior de la unidad de esquisto, estos cálculos sugieren que es probable que el PCE líquido haya penetrado en el acuífero inferior y allí podría estar el foco de PCE disuelto.

Fiabilidad de las estimaciones

Las distribuciones variables de DNAPL que se esperan dentro de la zona vadosa y la zona del agua subterránea hacen que las estimaciones simples de las profundidades

de penetración del DNAPL no sean confiables. Sin embargo, siempre que se reconozcan estas incertidumbres, dichos cálculos pueden ser útiles para evaluar el espectro de posibilidades en un emplazamiento con DNAPL. Cálculos más rigurosos del desplazamiento del DNAPL son posibles utilizando técnicas de modelización numérica del flujo de dos y tres fases para medios geológicos homogéneos y para sistemas heterogéneos simples. Sin embargo, observamos que la escala de la variabilidad geológica que puede influir en el desplazamiento del DNAPL es mucho menor que la que, a la fecha, tanto se puede caracterizar en campo como tomar en cuenta en modelos numéricos.

13.3 Determinación de la Presencia de DNAPL a Partir de Observaciones de Campo

13.3.1 Observaciones durante la Realización del Sondeo

Evidencia visual

Se pueden obtener pruebas directas e indirectas valiosas de la presencia y distribución de DNAPL mediante una observación cuidadosa y mediante pruebas de campo durante el sondeo y recuperación de muestras de suelo y de roca. Hay algunas circunstancias en las que la presencia de un DNAPL es obvia. En los testigos de suelo suele ser fácilmente visible abundante DNAPL de color oscuro en alta saturación residual, o en capas y acumulaciones. Este es frecuentemente el caso del alquitrán de hulla y la creosota, que son muy oscuros y en ocasiones se han liberado al subsuelo en cantidades muy grandes (véase los Apartados 13.2.1 y 13.2.2). Es menos común encontrar evidencia visual clara de solventes organoclorados líquidos ya que las cantidades del foco suelen ser más pequeñas y las zonas foco son más variables; en la mayoría de los casos, un análisis cuidadoso centímetro a centímetro de los testigos de suelo es esencial para cualquier identificación visual de la presencia de DNAPL.

En la zona vadosa somera, comúnmente puede haber manchas oscuras en el suelo, pero no hay evidencia visual de DNAPL. En el caso en que el DNAPL original fuera una mezcla de compuestos volátiles y menos volátiles, dicha coloración puede deberse a la presencia de residuos menos volátiles después de la vaporización de los volátiles. Tales observaciones sugerirían que el DNAPL había estado presente en el pasado y se había desplazado al menos hasta la profundidad de la coloración observada. La evidencia visual de DNAPL o la coloración en muestras de suelo pueden proporcionar información clara sobre la distribución vertical del DNAPL porque se puede definir la profundidad de las observaciones.

Pruebas de campo

Identificación Visual Mejorada. La identificación visual de DNAPL en muestras de suelo se puede mejorar utilizando métodos como la fluorescencia ultravioleta (UV) y varios tipos de pruebas de agitación de agua y suelo. Estos métodos aún no se habían utilizado ampliamente, pero habían sido evaluados en estudios de laboratorio controlados por Cohen *et al.* (1992). El método de fluorescencia UV implica el análisis de muestras de suelo bajo una luz ultravioleta portátil. Dado que muchos hidrocarburos aromáticos y policíclicos emiten fluorescencia, la fluorescencia UV se ha utilizado durante décadas en la industria petrolera para identificar petróleo crudo en testigos, recortes de perforación y lodos de perforación. Muchos hidrocarburos alifáticos no saturados como el TCE y el PCE también son fluorescentes. El análisis por fluorescencia UV se puede realizar en bolsas de plástico transparentes para que las muestras puedan manipularse sin pérdida excesiva de volátiles. También se deben analizar como controles muestras de suelo que se sabe que no están contaminadas, porque algunos minerales y fragmentos de conchas también presentan fluorescencia.

La prueba de agitación de suelo y agua implica la transferencia de una muestra de suelo a un tubo de centrífuga transparente con un volumen igual de agua. Se tapa el tubo y se agita la mezcla a mano. El DNAPL se identifica mediante el análisis de las paredes y el fondo del tubo. Esta prueba se puede mejorar mediante centrifugación de la mezcla para facilitar la acumulación del DNAPL en el fondo del tubo. También se puede mejorar añadiendo a la mezcla una pequeña cantidad de tinte hidrófobo como el Sudan IV rojo o el Oil Red O (estos tintes son insolubles en agua, pero son solubles en muchos líquidos orgánicos). Cualquier DNAPL presente en la muestra adquiere un color rojo. Estos métodos se pueden realizar fácilmente en campo durante las actividades de sondeo y muestreo del suelo.

Cohen *et al.* (1992) compararon los resultados de la identificación visual sin ayuda de NAPL en muestras de suelo frente a la ayuda con fluorescencia UV y cuatro tipos de pruebas de agitación de suelo/agua. Los métodos se compararon utilizando muestras de suelo preparadas. Utilizando tres tipos de suelo diferentes, se mezclaron 78 muestras con cantidades variables de queroseno, clorobenceno y PCE. Las saturaciones residuales de NAPL oscilaron entre 1 y 23% del espacio poroso del suelo; 22 de las 78 muestras de suelo eran blancas. Cada muestra fue evaluada utilizando cada método de prueba por examinadores que desconocían su contenido. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Figura 13.6. El análisis visual sin ayuda identificó correctamente la presencia de NAPL solo el 30% de las veces, mientras que las mejoras permitieron una identificación correcta entre el 55 y el 90% de las veces. La fluorescencia UV y la adición del tinte a la prueba de agitación de suelo/agua proporcionaron una identificación correcta de NAPL el 80% de las veces. Estas pruebas de laboratorio

sugieren que existen medios simples y eficaces para mejorar la identificación visual directa de algunos DNAPL en muestras de suelo.

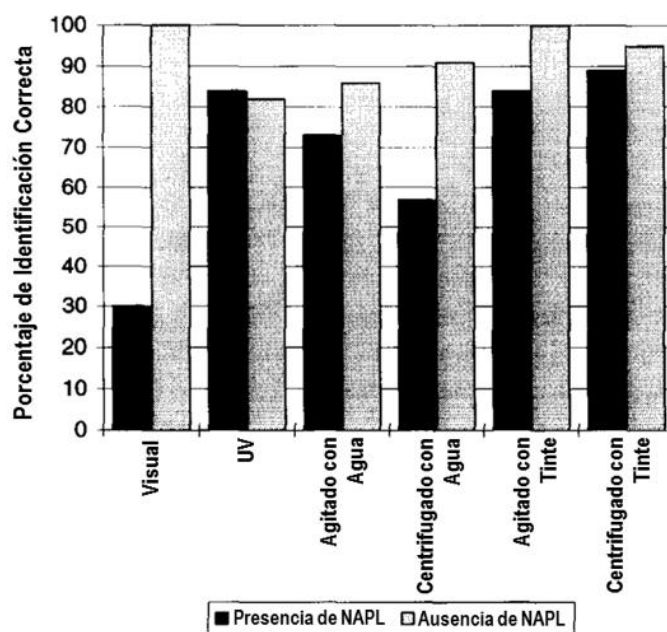


Figura 13.6 Comparación de los efectos de varios métodos de campo para identificar NAPL en muestras de suelo. Resultados de laboratorio artificialmente contaminados según Cohen *et al.* (1992).

Análisis de Vapores. La determinación de las concentraciones de vapores orgánicos se realiza comúnmente durante el sondeo y la recolección de muestras para determinar el cumplimiento de las condiciones de salud y seguridad en el entorno de trabajo, y para la detección de muestras de suelo en busca de contaminación por compuestos orgánicos volátiles. Estos análisis suelen realizarse utilizando un analizador de vapores orgánicos (OVA, por sus siglas en inglés) portátil y pueden resultar útiles para evaluar la presencia de DNAPL.

Muchas sustancias químicas DNAPL tienen altas presiones de vapor y, en consecuencia, altas concentraciones de vapor saturado (ver Tabla 13.4). La concentración de vapor saturado de cada componente individual de un DNAPL de múltiples componentes será menor que su concentración de vapor saturado en fase pura. Las concentraciones individuales de vapor saturado de una mezcla se pueden estimar utilizando la Ley de Raoult

$$S_{g,i} = X_i S_{g,i}^0 \quad (13.2)$$

donde $S_{g,i}$ es la concentración de vapor saturado del componente i en equilibrio con el DNAPL de múltiples componentes, X_i es la fracción molar de i en la mezcla, y $S_{g,i}^0$ es la concentración de vapor saturado de una fase pura del componente i . Por ejemplo, a 20 °C, el TCE tiene una concentración de vapor saturado de 76.000 ppmV. Así, para una

mezcla que contiene un 5% de concentración molar de TCE en un aceite mineral ($X_{\text{TCE}} = 0,05$), la concentración de vapor saturado del TCE sería de ~3.800 ppmV.

Los datos de presión de vapor de los compuestos puros se suelen reportar para temperaturas de 20 o 25 °C. Sin embargo, la presión de vapor de cualquier compuesto determinado disminuirá fuertemente a medida que disminuya la temperatura. A 0 °C, las presiones de vapor de los solventes organoclorados comunes son inferiores en un factor de 1/3 a 1/4 de lo que son a 20 o 25 °C. Este efecto debe tenerse en cuenta al interpretar los datos de concentración de vapor. Por su naturaleza y uso, y por la compleja composición química de vapores esperados en la mayoría de los emplazamientos, los instrumentos OVA generalmente proporcionan solo una medida semicuantitativa de las concentraciones de vapor orgánico en la mayoría de los emplazamientos de campo. Los instrumentos OVA pueden utilizar detectores de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) o detectores de fotoionización (PID, por sus siglas en inglés) para la determinación de concentraciones de vapor orgánico. Los instrumentos FID y PID tienen diferentes sensibilidades para un compuesto orgánico determinado. Los instrumentos PID tienen diferentes sensibilidades dependiendo de la energía de ionización de la lámpara utilizada en el detector. Los instrumentos OVA suelen ser capaces de indicar concentraciones de vapor desde aproximadamente 1 ppmV hasta una lectura de escala completa de 1.000 o 2.000 ppmV. Además, los instrumentos OVA normalmente están calibrados con un patrón de gas que contiene un único compuesto que puede o no ser un compuesto de interés. En consecuencia, para una mezcla compleja de vapores orgánicos, la concentración total indicada por una medición del OVA puede ser sustancialmente diferente de la concentración total real. En la mayoría de las circunstancias, se debe considerar que una medición del OVA es una estimación del "orden de magnitud" de la concentración total real. Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, las mediciones del OVA aún pueden proporcionar información útil sobre la presencia de un DNAPL porque las mediciones del OVA se pueden realizar fácilmente en el campo y porque los instrumentos OVA pueden medir concentraciones de vapor relativamente bajas en comparación con las concentraciones de vapor emitidas por muchos DNAPL.

Tabla 13.4 Concentraciones de vapor saturado a 20 °C de algunos compuestos DNAPL.

	Presión de vapor	Concentración de vapor en el aire	Concentración de vapor en el aire
Compuesto	(torr)	(mg/L)	(ppmV)
tetracloroetileno	14	127	19.300
tricloroetileno	58	417	76.700
1,1,1-tricloroetano	100	730	132.000
diclorometano	349	1.620	459.000
tetracloruro de carbono	90	758	118.000
cloroformo	151	987	199.000
clorobenceno	12	74	15.700
1,2-diclorobenceno	2,3	19	3.100
1,2 -dicloroetano	61	331	80.400

La detección en campo de concentraciones de vapor emitidas por muestras de suelo se puede realizar de varias maneras. Una forma es retirar un testigo de suelo del muestreador y pasar la punta de entrada de vapores del OVA lentamente a lo largo del testigo mientras se observan las concentraciones de vapor indicadas. Observamos que las concentraciones observadas pueden reducirse mediante la dilución en el aire y mediante la lenta liberación de vapores desde las muestras. Los efectos de la dilución se pueden reducir transfiriendo la muestra a una bolsa o frasco equipado con acceso para la punta de entrada OVA. La liberación de vapores es lenta en muestras a bajas temperaturas y/o con altos contenidos de agua. La transferencia y el almacenamiento temporal de muestras en una bolsa o frasco pueden minimizar estos efectos al permitir que la muestra se caliente y los vapores se acumulen en el recipiente.

Cohen *et al.* (1992) han demostrado en estudios de laboratorio que las concentraciones de vapor emitidas por una muestra de suelo que contiene un DNAPL puro y volátil pueden ser sustancialmente más bajas que la correspondiente concentración de vapor saturado. Se prepararon un total de 56 muestras de suelo de tres tipos de suelo diferentes. Las saturaciones en el espacio poroso de PCE y clorobenceno oscilaron entre el 1% y el 23%. Las concentraciones de vapor saturado del PCE y del clorobenceno a 20 °C son de 19.300 ppmV y 15.700 ppmV, respectivamente. De las 56 muestras, 11 eran blancos y 7 contenían sólo sustancias químicas disueltas en el agua de los poros. Cada una de estas muestras se preparó en una bolsa de polietileno sellada y se analizó insertando en la bolsa la punta de entrada de vapores del OVA con un FID. Los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 13.7. Las lecturas del OVA para los blancos oscilaron entre 1 ppmV y 20 ppmV. Las lecturas de las muestras que contenían sólo sustancias químicas disueltas oscilaron entre 1,5 ppmV y 30 ppmV. Para las muestras que contenían PCE y clorobenceno en forma de DNAPL, las mediciones del OVA fueron mucho más altas, pero variables, desde 80 ppmV hasta la lectura de escala completa de 1.000 ppmV. Estas pruebas ilustran la dificultad de relacionar las lecturas del OVA con la presencia de DNAPL de manera cuantitativa. Sin embargo,

como "regla general", las lecturas del OVA a gran escala de 1.000 a 2.000 ppmV son probablemente un indicador razonable de la presencia de DNAPL cuando el DNAPL está compuesto por uno o más solventes organoclorados.

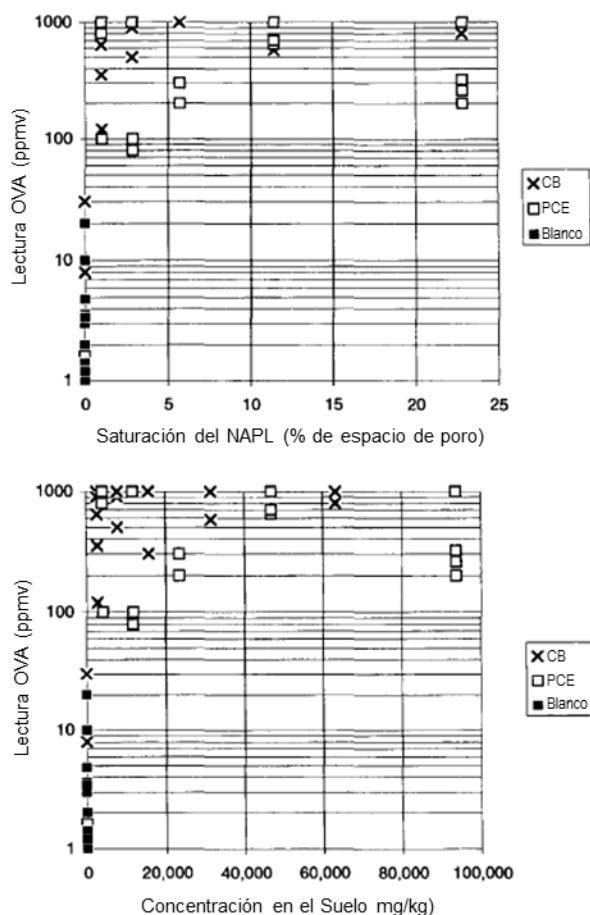


Figura 13.7 Efectividad del analizador de vapor orgánico (OVA, por sus siglas en inglés) para identificar NAPL en muestras de suelo. Los resultados provienen de pruebas de laboratorio con muestras contaminadas artificialmente por Cohen *et al.* (1982).

Muestreo de Agua Durante el Sondeo. El muestreo, examinado y análisis del agua del sondeo puede ser útil en la identificación de una fase DNAPL durante la ejecución del sondeo. Como se describirá más adelante, este tipo de inspección puede ser necesario para evitar perforar a través de zonas con DNAPL y causar contaminación de zonas más profundas por "cortocircuito". La presencia de una fase DNAPL se puede inferir a partir de observaciones de películas aceitosas y brillos en el agua de perforación que regresa a la superficie del suelo. La determinación de químicos indicadores apropiados en el agua de perforación o el uso de métodos como la cromatografía de gases de campo pueden proporcionar información en tiempo real durante la realización del sondeo.

Lamentablemente, no todos los métodos de perforación son compatibles con el muestreo y el análisis durante la ejecución del sondeo. Los métodos que emplean lodo o que agregan agua a la formación durante la perforación hacen poco probable que la operación produzca muestras de agua que reflejen la composición del agua subterránea. De manera similar, los métodos que emplean flujo de aire no son compatibles con la determinación de COV en el agua de retorno debido a las pérdidas en la corriente de aire. Es posible tomar muestras y analizar el aire de retorno utilizando un OVA o cromatografía de gases, pero el grado de dilución resultante del alto flujo de aire dificulta la detección de COV.

Una alternativa al muestreo del agua de perforación durante la realización del sondeo es detener la perforación a intervalos frecuentes, purgar el agua de la sarta de perforación y recolectar una muestra para análisis o inspección. Esto es posible cuando se utilizan métodos de perforación que hacen avanzar una sarta de perforación hueca o una tubería de revestimiento. Taylor y Serafini (1988) describen el uso de una barrena de vástago hueco especialmente diseñada para delimitar los penachos de contaminantes disueltos. El primer tramo de barrena se construyó con una rejilla ranurada para permitir la recolección de agua subterránea para su análisis en campo.

13.3.2 Observaciones en Piezómetros

En algunos emplazamientos, se puede encontrar DNAPL en uno o más piezómetros o pozos de bombeo y tratamiento. Aunque este hallazgo confirma que el emplazamiento constituye un emplazamiento con DNAPL, generalmente es imposible relacionar el espesor del DNAPL en dichos piezómetros con el volumen de DNAPL en el subsuelo. Además, generalmente no es posible relacionar el hallazgo de DNAPL en los piezómetros con la distribución vertical de DNAPL en el subsuelo. La única circunstancia en la que podría ser posible relacionar el espesor de DNAPL en los piezómetros con el espesor de los depósitos de DNAPL en el subsuelo es cuando el DNAPL se encuentra en grandes acumulaciones discretas en medios granulares. Esto se ha encontrado en algunos emplazamientos de creosota y de alquitrán de hulla donde se han liberado grandes volúmenes de producto al subsuelo, pero es raro en emplazamientos con DNAPL de solventes organoclorados. Incluso cuando se encuentran grandes acumulaciones de solvente, los piezómetros deben instalarse con precisión para atravesar todo el espesor vertical de la acumulación. Si los piezómetros no atraviesan todo el espesor de la acumulación, el espesor de DNAPL observado será erróneamente pequeño. Si los piezómetros se extienden más profundamente que la base de la acumulación, el espesor de DNAPL observado será erróneamente grande. E, incluso cuando los piezómetros se instalan apropiadamente dentro de la acumulación, el espesor de DNAPL en el piezómetro sólo puede relacionarse con el espesor de la acumulación mediante el uso de información sobre las propiedades capilares de la

formación y del material en el piezómetro, junto con las propiedades del DNAPL. Este tipo de información rara vez se encuentra disponible.

Por supuesto, si no se ha detectado DNAPL en fase libre en los piezómetros, no se puede concluir que no hay DNAPL presente en el acuífero. En muchos emplazamientos, las zonas con DNAPL como producto libre pueden tener una extensión de área muy pequeña en relación con los espaciamientos de los sondeos. En consecuencia, las zonas con DNAPL sólo pueden ser intersectadas con poca frecuencia por los sondeos. Incluso cuando se cruzan zonas con DNAPL, existen numerosas circunstancias en las que es posible que no se encuentre DNAPL en el piezómetro. Por ejemplo, una zona con DNAPL puede tener una extensión vertical delgada y puede no entrar en contacto con el intervalo abierto de un piezómetro que la atraviesa. Además, la mayor parte del DNAPL en el subsuelo puede estar presente sólo a saturación residual, y dicho DNAPL no podrá ingresar al sondeo o al piezómetro.

La Figura 13.8 ilustra varias circunstancias que inhibirán la identificación de la presencia y distribución de un DNAPL mediante observaciones en piezómetros. En la mayoría de las circunstancias, el empaque de arena, o el material de empaque del filtro utilizado en la construcción del piezómetro, es más permeable que el medio geológico y debe permitir la entrada sin restricciones del DNAPL al piezómetro. Sin embargo, el DNAPL siempre se desplazará a lo largo de las vías más permeables y generalmente se acumulará en zonas relativamente permeables que están delimitadas por zonas de menor permeabilidad. Si el DNAPL se encuentra en capas delgadas o en pequeñas acumulaciones, es posible que no haya suficiente carga hidráulica en el DNAPL para superar la resistencia capilar del empaque de arena y permitir la entrada al sondeo (consulte la Figura 13.8.a). Para minimizar esta posibilidad, el material del empaque de arena se puede dimensionar para promover la entrada de DNAPL.

Las capas y acumulaciones de DNAPL son generalmente delgadas en comparación con el intervalo abierto de un sondeo y es posible que no se identifiquen durante las operaciones de perforación. Si el DNAPL ingresa a un sondeo, se hundirá hasta el fondo (ver Figura 13.8.b). Si la acumulación de DNAPL es lo suficientemente grande, penetrará las ranuras del piezómetro y se podrá encontrar mediante una sonda o muestreo. Sin embargo, no será posible relacionar la elevación del DNAPL en el piezómetro con la elevación de las zonas con DNAPL en la formación porque el DNAPL podría haber ingresado desde cualquier lugar a lo largo del intervalo abierto del sondeo.

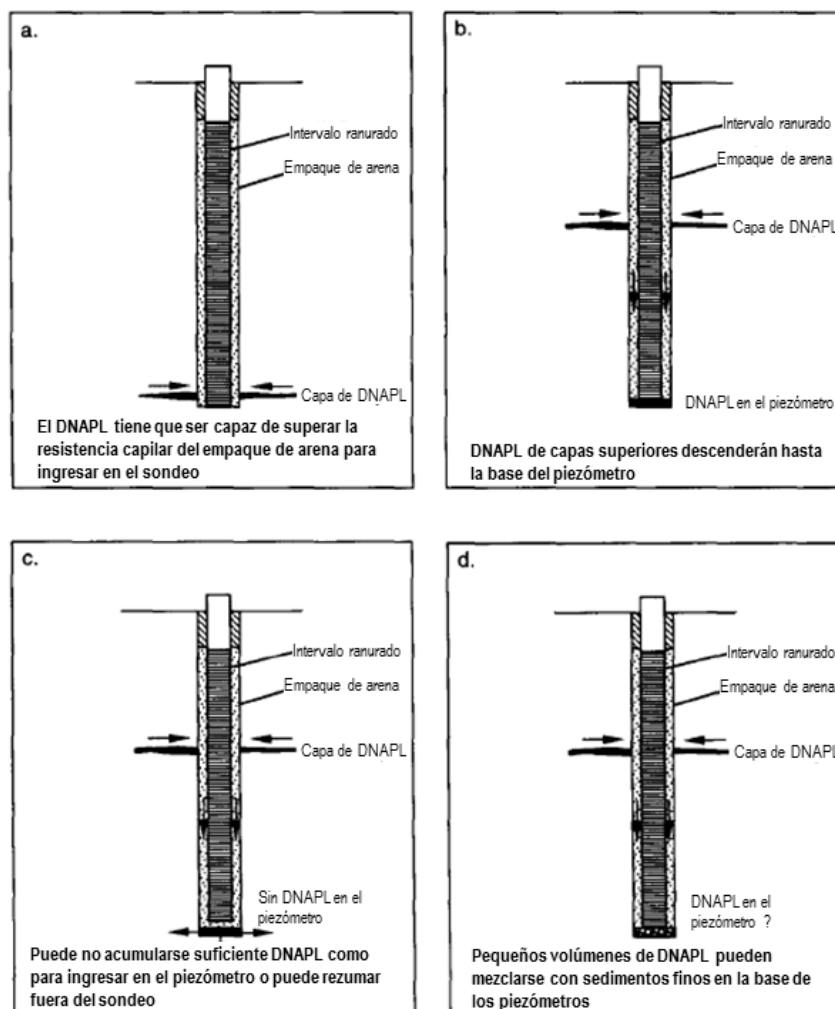


Figura 13.8 Diversas condiciones requeridas para la acumulación e identificación de DNAPL en un piezómetro.

El DNAPL que ingresa en el sondeo y se hunde hasta el fondo no ingresará a través del ranurado del piezómetro a menos que el DNAPL se acumule tan alto como el fondo del intervalo ranurado del piezómetro. Los piezómetros comúnmente se construyen de modo que el ranurado del piezómetro esté a cierta distancia por encima del fondo del empaque de arena. Si el volumen de DNAPL que ingresa a un sondeo es pequeño, puede que no sea suficiente para subir hasta el ranurado del piezómetro. Si la formación que rodea el fondo del sondeo es relativamente permeable, también es posible que el DNAPL salga del sondeo antes de que pueda acumularse lo suficiente como para ingresar a través del ranurado del piezómetro (ver Figura 13.8.c). En este caso, el DNAPL no sólo quedará sin ser detectado en el piezómetro, sino que el sondeo se convertirá en un conducto para el desplazamiento del DNAPL a mayor profundidad en el subsuelo. Niemeyer *et al.* (1992) propusieron que estas situaciones pudiesen evitarse mediante el uso de una **canasta de cemento con sumidero** fijados a la base del ranurado del piezómetro (ver Figura 13.9). La canasta de cemento es un dispositivo similar a un embudo que se utiliza para colocar sellos de lechada en la construcción de

pozos. Cualquier DNAPL que migre hacia abajo por el empaque de arena es desviado por la canasta de cemento a través de la rejilla del piezómetro y se acumula en el sumidero. Aunque este tipo de construcción puede evitar que los sondeos sean una vía para el desplazamiento descendente de DNAPL, no evitará el desplazamiento que podría ocurrir durante la ejecución del sondeo y la instalación del piezómetro.

La acumulación de DNAPL en la base de un piezómetro se puede determinar de manera más efectiva mediante el uso de sondas de interfaz o mediante el muestreo en el fondo del piezómetro. Las **sondas de interfaz** son sensores que se tienden a lo largo de un piezómetro a través de un cable o cinta graduada. Normalmente utilizan un sensor óptico para detectar la interfaz aire-agua y un sensor de conductividad para detectar una interfaz agua/DNAPL (en los piezómetros que también contienen un LNAPL, el sensor óptico detectaría la interfaz aire/LNAPL y el sensor de conductividad detectaría la interfaz LNAPL/agua). En condiciones ideales, se puede detectar un espesor de DNAPL de aproximadamente 0,5 cm o más. Sin embargo, un DNAPL puede ser difícil de detectar por estos medios cuando se mezcla con sedimento fino en el fondo del piezómetro, cuando es conductor o cuando preferentemente humecta los materiales que componen la sonda.

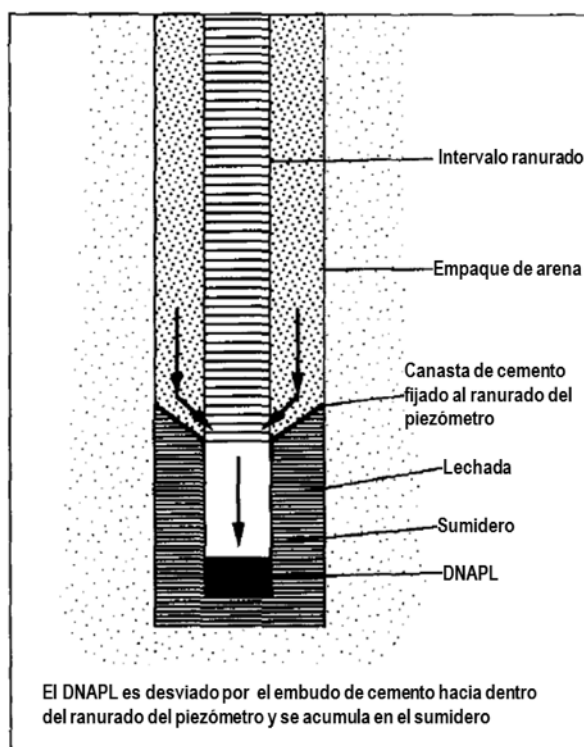


Figura 13.9 Esquema de un dispositivo colector de canasta para favorecer la acumulación e identificación de DNAPL en un piezómetro. Concepto de Niemeyer *et al.* (1992).

El **muestreo del fondo de un piezómetro** puede proporcionar evidencia visual directa de la presencia de un DNAPL. También puede proporcionar muestras para medir la composición química y las propiedades de fluido del DNAPL. Las muestras se pueden recolectar utilizando bombas, *bailers* desechables y muestreadores de recipientes a profundidades discretas. En general, los muestreadores extraídos de profundidades discretas proporcionan el método más confiable con el menor grado de alteración de la muestra. Las sustancias químicas DNAPL comunes pueden degradar muchos materiales de las bombas. Para un DNAPL con una densidad relativamente alta, la profundidad desde la cual se pueden operar bombas de succión, bombas de elevación inercial o bombas de desplazamiento positivo puede ser limitada. Cuando se utiliza un *bailer* para extraer DNAPL con densidades superiores a aproximadamente 1,3 g/cm³, el PVC y el teflón no proporcionarán un asiento adecuado para la válvula y el DNAPL puede filtrarse a medida que se extrae el *bailer* (el PVC tiene una densidad de aproximadamente 1,4 g/cm³ y el teflón tiene una densidad de aproximadamente 2,2 g/cm³). Por lo tanto, para el muestreo de un DNAPL de alta densidad, se debe utilizar una válvula de bola de acero para asegurar un asiento adecuado de la válvula.

Aunque se pueden acumular cantidades significativas de DNAPL en algunos piezómetros, frecuentemente el DNAPL está presente sólo como capas delgadas o glóbulos en el fondo de los piezómetros. En los casos en los que también se recupera una gran cantidad de sedimento de grano fino del fondo de un piezómetro, es posible que se requiera algún tipo de separación de fases o de análisis químico para identificar la presencia del DNAPL. La separación puede ser tan simple como mezclar el sedimento con agua limpia y buscar el DNAPL. También se pueden utilizar los métodos de agitación suelo-agua y la adición de colorantes hidrofóbicos descritos en el Apartado 13.3.1.2 para suelos (Cohen *et al.*, 1992).

En emplazamientos donde se ha encontrado DNAPL en uno o más piezómetros, es común que muchos de los piezómetros se hayan instalado antes de que un solo pozo exhibiera DNAPL. Luego, en algunos casos, fue necesario instalar muchos más piezómetros antes de que ocurriera un segundo hallazgo. En la mayoría de los emplazamientos, una vez que se instalan muchos piezómetros sin un solo hallazgo de DNAPL, no es razonable continuar instalando piezómetros para determinar definitivamente que el emplazamiento es un emplazamiento con DNAPL. La recopilación y utilización de otras líneas de evidencia puede ser un enfoque más eficaz.

13.3.3 “Cortocircuito” del DNAPL durante la Realización del Sondeo y del Muestreo

Vías de cortocircuito

Cuando un sondeo o un piezómetro intersecta y además se extiende más profundamente de una capa o acumulación de DNAPL, existe la posibilidad de un

mayor desplazamiento hacia abajo del DNAPL y de una expansión de la zona de contaminación. Esta situación a veces se denomina "cortocircuito" y, obviamente, debe evitarse. La posibilidad de cortocircuito también es motivo de preocupación en la interpretación de los resultados de muestreo de la mayoría de los piezómetros.

El DNAPL puede moverse hacia abajo dentro de un sondeo a lo largo del pozo abierto durante la perforación y el muestreo antes de la instalación del piezómetro, a lo largo del empaque de arena de una instalación de un pozo terminado y a lo largo de un sondeo no sellado. El potencial de causar cortocircuito es mayor cuando los sondeos atraviesan el DNAPL acumulado en lentes gruesos o en acumulaciones, especialmente cuando el DNAPL posee una baja viscosidad y/o una alta densidad. En la Figura 13.8.c se ilustra un ejemplo de cortocircuito a lo largo del empaque de arena de un pozo terminado. La liberación experimental seguida de la excavación de un vertido de PCE en un acuífero arenoso estratificado (Broholm *et al.*, 1994) ha proporcionado evidencia visual clara del cortocircuito del DNAPL. La Figura 13.10 proporciona una ilustración de la filtración descendente de PCE a lo largo de un sondeo no sellado y a lo largo del exterior del centro de un tubo de revestimiento que intersecta una acumulación delgada (de 1 cm a 2 cm) de DNAPL. Podemos concluir que puede ocurrir un cortocircuito del DNAPL a lo largo del contacto entre la formación y: 1) el tubo de revestimiento de la perforación; y/o 2) las barrenas o tubos con testigos durante las operaciones de perforación y muestreo.

Dada la naturaleza del comportamiento de los DNAPL, es probable que muchos de los sondeos y piezómetros instalados anteriormente en emplazamientos con DNAPL hayan causado cortocircuitos del DNAPL, llevando así a conclusiones engañosas sobre la morfología original del DNAPL en el subsuelo. En algunos casos, los cortocircuitos durante las perforaciones pueden haber contribuido significativamente a la ampliación de las zonas de contaminación.

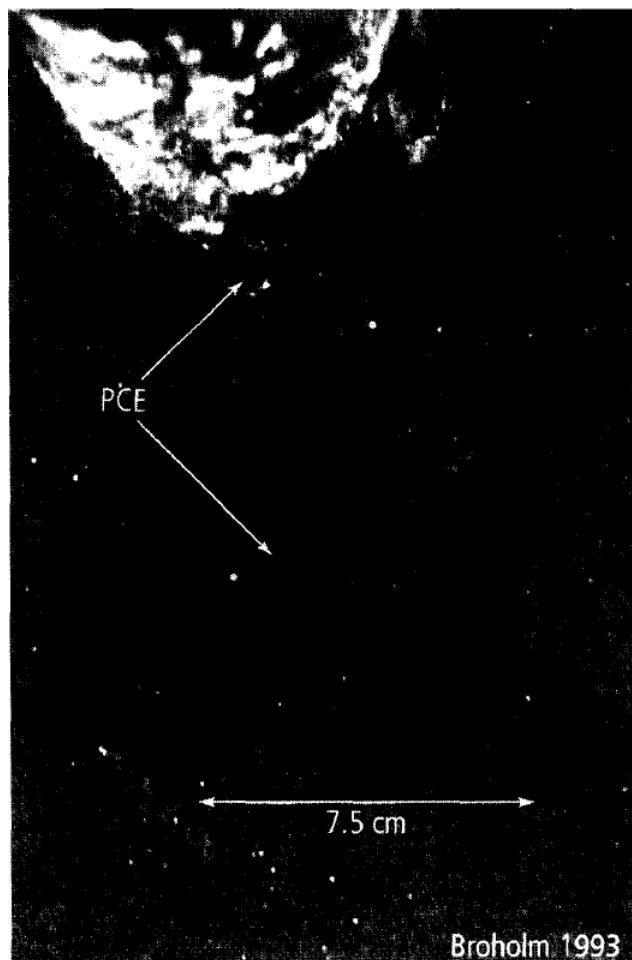


Figura 13.10 Ejemplo de cortocircuito del DNAPL hacia abajo a lo largo de un sondeo no sellado (área circular) y a lo largo del exterior de un tubo central. Tanto el tubo de perforación como el central intersectaron la delgada capa de PCE que se muestra en la Figura 13.5 y permitieron que el PCE se desplazara a niveles más profundos. El PCE es teñido de rojo con tinte Sudán IV (fotografía de Kim Broholm).

Investigación utilizando el enfoque "de afuera hacia adentro"

Obviamente, el potencial de removilización del DNAPL a lo largo de los sondeos se puede reducir más fácilmente si no se ejecutan en áreas que se sabe o se sospecha que son zonas foco de DNAPL. Sin embargo, las investigaciones de emplazamientos a menudo se centran primero en la zona foco y sólo después se expanden para incluir el o los penachos disueltos. En el contexto de una estrategia de investigación de un emplazamiento, a menudo se debe hacer hincapié en definir primero la extensión de penachos disueltos y luego trabajar hacia atrás hacia la zona foco. Esto se conoce como enfoque "de afuera hacia adentro". Este enfoque también es atractivo porque el desplazamiento de los penachos disueltos casi siempre representa la vía más importante que conduce a la exposición a sustancias químicas en el subsuelo y, por lo tanto, debería

ser el centro de las investigaciones de emplazamientos y de las evaluaciones de riesgos, en cualquier caso.

En muchas circunstancias, incluso la evaluación y el diseño de las medidas correctivas del DNAPL no requieren trabajos que impliquen perforar directamente a través de zonas foco. Como se describirá en apartados posteriores, la información sobre la distribución espacial general de las zonas con DNAPL a menudo se puede inferir de estudios de gases del suelo y de la monitorización de los penachos disueltos en el agua subterránea fuera de las zonas foco. Este nivel de caracterización de la zona foco es generalmente suficiente para el diseño de medidas correctivas como la contención hidráulica de las zonas foco mediante bombeo y tratamiento del agua subterránea.

Al emprender soluciones que impliquen el tratamiento *in situ* de una zona foco de DNAPL, puede ser necesario perforar directamente en la zona foco para obtener información sobre las características físicas y químicas del DNAPL, así como información detallada sobre la naturaleza y forma del foco. Debido a la probabilidad de cortocircuito, dicho sondeo debe realizarse tomando las precauciones adecuadas y sólo cuando sea absolutamente necesario.

Precauciones durante la realización del sondeo y del muestreo

Se pueden tomar varias precauciones para minimizar la posibilidad de cortocircuitos al perforar zonas con DNAPL. En la mayoría de los entornos geológicos, aunque es posible minimizarlo, probablemente nunca se pueda eliminar cualquier posibilidad de cortocircuito. Es especialmente difícil prevenir cortocircuitos en formaciones rocosas fracturadas que poseen redes de fracturas complejas. Sin embargo, en todos los casos en los que se realicen sondeos a través de zonas con DNAPL conocidas o presuntas, se deben hacer esfuerzos para reducir la duración del intervalo de perforación que permanece abierto, así como el tiempo que los sondeos permanecen abiertos durante la perforación, el muestreo y la instalación del piezómetro. En algunos casos, las precauciones tomadas para minimizar el cortocircuito del DNAPL pueden limitar la utilidad de los sondeos para la recopilación de otros tipos de información hidrogeológica.

La entrada de DNAPL en un sondeo puede inhibirse mediante altos niveles de agua de perforación dentro del sondeo o mediante el uso de lodos de perforación de alta densidad. En estratos relativamente permeables, lo primero resultará en una pérdida sustancial de agua de perforación en la formación. Grandes volúmenes de agua de perforación en la formación alrededor del piezómetro pueden interferir con la interpretación de los datos de la fase disuelta de las muestras de agua subterránea recolectadas poco después de la instalación del piezómetro. El uso de lodos de perforación de alta densidad puede formar una torta de filtración en las paredes del sondeo que es difícil de eliminar durante el desarrollo del pozo. Esta torta de filtración

que queda puede interferir con la interpretación de compuestos inorgánicos y metálicos en el agua subterránea, y con la medición de la conductividad hidráulica mediante pruebas de respuesta de un solo pozo. La torta de filtración también podría inhibir el desplazamiento del DNAPL hacia los piezómetros terminados.

Una estrategia para minimizar el cortocircuito del DNAPL durante el sondeo es terminar el sondeo ante la primera evidencia de DNAPL. Sin embargo, este método requiere la capacidad de obtener evidencia precisa del DNAPL mediante inspección visual, monitorización de vapores o pruebas de campo en el sondeo. Sin embargo, es posible que dichas técnicas no sean lo suficientemente precisas para eliminar la posibilidad de perforar a través de zonas con DNAPL. Otra estrategia de perforación que se puede utilizar para minimizar el cortocircuito del DNAPL es terminar los sondeos en la parte superior de barreras geológicas, como en la parte superior de un importante estrato acuitardo. De esta manera, cualquier cortocircuito de DNAPL que se produjera se detendría en el estrato barrera. Sin embargo, la aplicación de esta estrategia se limita a aquellos emplazamientos donde sondeos previos han determinado la presencia y la ubicación de las principales barreras geológicas locales; esta información no existe en muchos emplazamientos.

Una estrategia de perforación comúnmente empleada para minimizar el cortocircuito de DNAPL es el uso de un revestimiento telescópico para aislar un intervalo de profundidad específico de la zona superior. Esta estrategia implica la colocación del revestimiento y el avance con diámetros progresivamente más pequeños hasta la profundidad requerida del intervalo de monitorización (ver Figura 13.11). Esta estrategia será eficaz en un sistema multicapa de acuíferos y acuitardos donde el extremo de cada segmento de revestimiento se puede sellar en un estrato de acuitardo. De esta manera, cualquier DNAPL móvil que exista en los acuíferos superiores no puede moverse hacia abajo a través del sondeo abierto o a lo largo del empaque de arena hacia acuíferos más profundos (en situaciones en las que no se pueden definir los estratos con acuitardos, las profundidades de los intervalos de revestimiento deben seleccionarse arbitrariamente). Esta estrategia de perforación es lenta y más costosa que el sondeo convencional. También existe un límite práctico para el número de segmentos de revestimiento que pueden ser telescópicos dentro de un sondeo, y ese límite dependerá de la plataforma de perforación empleada y del diámetro requerido para el intervalo de monitorización. Estas instalaciones rara vez emplean más de tres o cuatro segmentos de revestimiento.

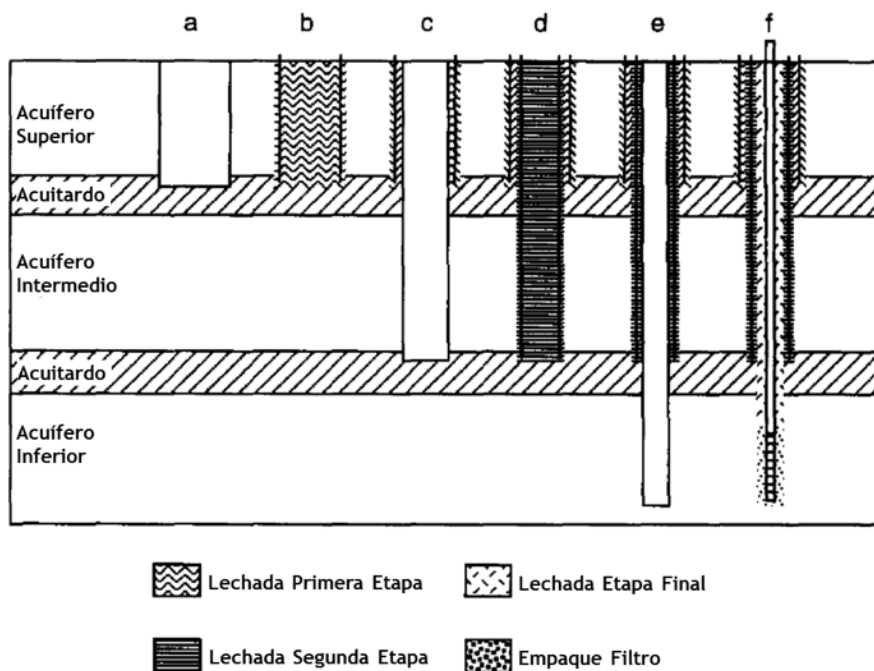


Figura 13.11 Ilustración del uso de múltiples revestimientos en el sondeo para evitar cortocircuitos de DNAPL en áreas donde se sospecha que existen zonas foco de DNAPL. Este método es más adecuado para emplazamientos donde las unidades de acuitardos se pueden definir con precisión. a. Extensión de un revestimiento de gran diámetro hacia la parte superior de la unidad de acuitardo. b. Inyección de lechada del sondeo de gran diámetro hasta la parte superior del acuitardo. c. Extensión del revestimiento de diámetro más pequeño a través del revestimiento inyectado y a través de la formación hasta la siguiente unidad de acuitardo. d. Inyección de lechada en la parte superior del acuitardo. e. Extensión del sondeo de diámetro más pequeño a través del revestimiento inyectado y a través de la formación hacia la unidad del acuífero. f. Piezómetro terminado.

La estrategia de perforación descrita anteriormente se puede modificar en roca fracturada con el uso de inyección de lechada a presión en el sondeo en intervalos consecutivos hasta que se alcance la profundidad requerida del intervalo de monitorización (ver Figura 13.12). De esta manera, el DNAPL móvil que se encuentra en las fracturas en las porciones superiores de la roca no puede entrar en el sondeo ni desplazarse hacia abajo a lo largo del sondeo abierto.

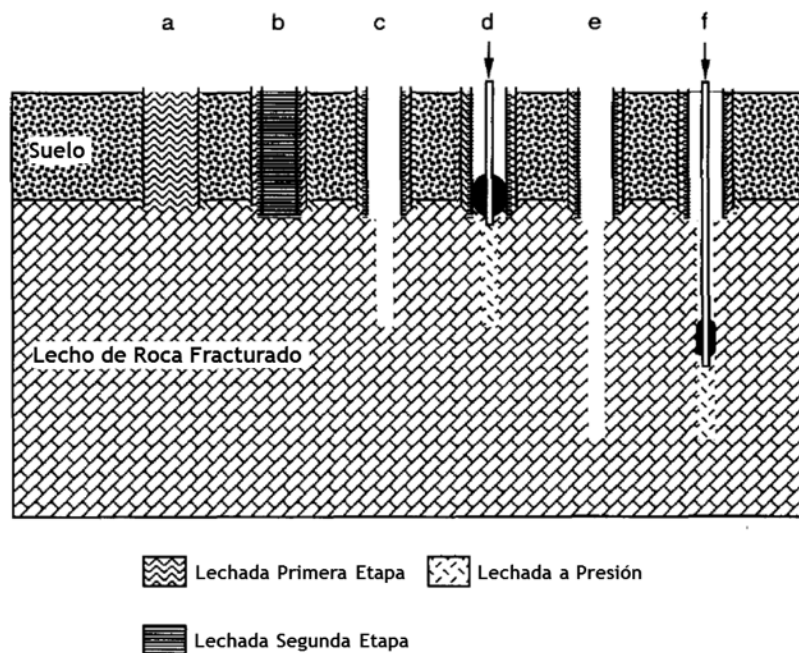


Figura 13.12 Ilustración del uso de lechada secuencial durante la perforación para evitar cortocircuitos de DNAPL en áreas donde se sospecha que existen focos de DNAPL en roca fracturada. a. Coloque el revestimiento de gran diámetro hasta la parte superior de la roca y aplique lechada. b. En donde la parte superior del lecho de roca esté muy erosionada y fracturada, coloque el segundo revestimiento hasta llegar a la roca intacta y aplique lechada. c. Extienda la perforación de diámetro más pequeño a través del revestimiento inyectado y a través de la formación hasta la profundidad objetivo. d. Aplique lechada a presión en el intervalo abierto en la roca para sellar las fracturas en la formación alrededor de la perforación. e. Escarie el intervalo inyectado y extienda la perforación hasta la siguiente profundidad objetivo. f. Inyecte lechada a presión al intervalo más bajo para sellar las fracturas en este intervalo. Los pasos e y f se repiten hasta la profundidad final.

13.3.4 Alternativas a los Sondeos y Piezómetros

Zanjas de prueba

Las zanjas de prueba (*test pits*) en los materiales que componen la cubierta cuaternaria pueden proporcionar información valiosa que no se puede obtener fácilmente mediante sondeos. Las zanjas de prueba se pueden excavar utilizando una retroexcavadora o una pala mecánica, y pueden excavar a profundidades de aproximadamente 5 a 8 m. La profundidad de las zanjas de prueba estará limitada por el equipo utilizado, la estabilidad de las paredes laterales y las normas de seguridad de los trabajadores. Las zanjas de prueba ofrecen la oportunidad de realizar un análisis visual directo de la estratigrafía y de la estructura geológica. En particular, en las zanjas de prueba se pueden identificar fracturas verticales en estratos arcillosos y la continuidad lateral de capas de grano fino. Estas características son difíciles de identificar en los sondeos tradicionales. Las zanjas de prueba también permiten el análisis visual de la distribución del DNAPL y de la relación entre la estructura geológica y la distribución de DNAPL. Debido a que la distribución del DNAPL y la

estructura geológica pueden ser visibles en las zanjas de prueba en al menos dos dimensiones, las muestras de suelo seleccionadas para el análisis químico tienen la posibilidad de ser mucho más representativas que las recolectadas en los sondeos.

Investigaciones con dispositivos *drive-point*

Los piezómetros y los puntos de muestreo se pueden construir utilizando dispositivos *drive-point* o punteras. Los piezómetros *drive-point* constan de una punta cónica en el extremo. Un tubo o tubería se extiende desde la punta hasta la superficie del suelo. El ensamble del *drive-point* se hince a través del suelo con barras de hincado hasta la profundidad deseada usando un ariete hidráulico o un martillo vibratorio. Las instalaciones de *drive-point* son adecuadas en la mayoría de los estratos de arena, limo y arcilla hasta profundidades de aproximadamente 30 a 40 m en condiciones ideales. La profundidad de penetración estará limitada por la densidad del suelo y la presencia de grava, cantos o peñascos. La mayoría de los dispositivos *drive-point* tienen intervalos de entrada relativamente cortos ($< 0,5$ m) y la probabilidad de intersectar y recuperar DNAPL directamente es probablemente baja, a menos que las acumulaciones de DNAPL sean gruesas. Las instalaciones de *drive-point* se utilizan más comúnmente como instalaciones permanentes en la zona vadosa para muestreo de gases del suelo y en la zona del agua subterránea para muestreo de agua subterránea. Aunque las instalaciones de *drive-point* evitan el cortocircuito del DNAPL a lo largo de un pozo abierto, aun así, se pueden producir cortocircuitos de DNAPL a lo largo de los laterales de las barras de hincado o del revestimiento.

Existen varios tipos de dispositivos *drive-point* removibles disponibles comercialmente para obtener muestras de gas del suelo o de agua subterránea (Edge y Cordry, 1989). Estos dispositivos se hincan en el subsuelo y se recolectan muestras de gas del suelo o de agua subterránea a una profundidad específica. Los dispositivos como HydroPunch® se retiran después de recolectar una muestra de una sola profundidad. Otros dispositivos como el muestreador BAT® permiten la recolección de muestras en serie a incrementos de profundidad dentro del mismo agujero; una vez finalizado el muestreo, se retira el dispositivo y se puede rellenar el orificio con lechada de cemento. Se pueden utilizar dispositivos de muestreo similares en combinación con un penetrómetro de cono (Litherland *et al.*, 1985; Smolley y Kappmeyer, 1991; Chiang *et al.*, 1992). Los penetrómetros de cono se han utilizado durante muchos años en investigaciones geotécnicas para interpretar perfiles verticales continuos del tipo de suelo, estratigrafía y propiedades geotécnicas. Un penetrómetro de cono consiste en una punta cónica de tamaño y forma estandarizados que se hince en el suelo a un ritmo constante mediante un ariete hidráulico. El cono posee sensores electrónicos para medir la resistencia a la penetración en la punta y a lo largo de los lados del cono. La magnitud de la resistencia de la punta y la resistencia a la fricción lateral y la relación de las resistencias se utilizan para evaluar el tipo de suelo. Por ejemplo, las arenas exhibirán

una alta resistencia en las puntas y una baja fricción lateral, mientras que las arcillas exhibirán una baja resistencia en las puntas y una alta fricción lateral. Una combinación de penetrómetro de cono y muestreador puede proporcionar una variedad de información. En cuanto a las instalaciones permanentes de dispositivos drive-point, la probabilidad de intersección directa y la recuperación de DNAPL son bajas. La información a partir de un penetrómetro de cono es muy valiosa para interpretar la estructura geológica que puede controlar el desplazamiento del DNAPL.

Los dispositivos drive-point tienen una ventaja sobre los piezómetros convencionales porque son menos costosos y no generan recortes ni agua de perforación contaminados que requieran un manejo y eliminación especial. Además, los dispositivos drive-point se pueden instalar manualmente o con equipos livianos para permitir el acceso a espacios restringidos (por ejemplo, dentro de edificios). Sin embargo, el uso de dispositivos drive-point no elimina la posibilidad de cortocircuito de DNAPL cuando se trabaja directamente dentro de zonas con DNAPL. Cuando se utilizan dispositivos drive-point permanentes, sigue existiendo la posibilidad de desplazamiento hacia abajo a lo largo del contacto entre el revestimiento y la formación, como se muestra en la Figura 13.10. En el caso de los dispositivos drive-point removibles, existe la posibilidad adicional de que se produzca un cortocircuito del DNAPL en el agujero abierto después de retirar el dispositivo, incluso si el agujero se inyecta posteriormente.

El uso de dispositivos drive-point es probablemente más útil en la delineación detallada de penachos de contaminantes disueltos liberados desde las zonas foco de DNAPL que en la investigación directa de las zonas foco de DNAPL. Se pueden utilizar dispositivos drive-point que permiten la recolección de muestras secuenciales con profundidades crecientes para recabar perfiles verticales detallados de concentraciones de contaminantes disueltos. La información sobre la distribución vertical de las concentraciones disueltas puede proporcionar información sobre la ubicación y la naturaleza de las zonas con DNAPL debajo del nivel freático. En el Apartado 13.6 se describen ejemplos del uso de perfiles verticales de concentraciones disueltas en la interpretación de zonas con DNAPL. Los resultados de dichos perfiles de concentraciones verticales de un solo momento pueden luego usarse para determinar los intervalos de muestreo óptimos si se requieren piezómetros permanentes.

Geofísica

La testificación de resistividad electromagnética (EM) se puede ejecutar junto con testificación gamma para ayudar a la interpretación de la estratigrafía y de las zonas foco en las que más probabilidad de acumulación de DNAPL se sospecha. Sin embargo, aunque los métodos geofísicos de superficie y de sondeos, como la refracción y reflexión sísmica, la resistividad EM y el radar de penetración terrestre (GPR, por sus siglas en inglés), pueden proporcionar información valiosa sobre la estructura geológica del

subsuelo, aún no es clara la capacidad de la geofísica para detectar DNAPL en el subsuelo.

Los experimentos de campo que incluyeron la liberación de PCE en un acuífero de arena de 3 m de espesor mostraron que los métodos geofísicos eléctricos en sondeos, la permitividad dieléctrica en sondeos y los métodos GPR de superficie fueron capaces de detectar el desplazamiento y la distribución final del DNAPL (Schneider y Greenhouse, 1992; Brewster *et al.*, 1992). Estos métodos eléctricos tuvieron éxito porque la mayoría de los DNAPL poseen una conductividad eléctrica mucho menor que la de los medios geológicos. Sin embargo, estos experimentos se llevaron a cabo en condiciones ideales a poca profundidad en una arena relativamente homogénea y con mediciones de fondo tomadas exactamente en los mismos lugares antes de la liberación. Schneider y Greenhouse (1992) y Brewster *et al.* (1992) concluyeron que, si bien estos métodos fueron eficaces para evaluar cambios en la distribución del DNAPL, es posible que no hubieran podido detectar la presencia y correspondiente distribución de DNAPL sin la ventaja de contar con mediciones de fondo precisas. Este es especialmente el caso porque la distribución del DNAPL estuvo en gran medida afectada por capas horizontales de sólo unos pocos centímetros de espesor, con continuidades laterales de tan solo un metro o menos. Aún continuaron las investigaciones sobre el uso de estos métodos.

Para intentar monitorizar la ocurrencia de DNAPL o el posible desplazamiento del DNAPL, las herramientas de testificación de resistividad EM en sondeos (por ejemplo, Geonics EM39) estaban disponibles comercialmente y podían ser aplicables. Estas herramientas enfocan la energía EM fuera del radio de un sondeo típico (> 10 a 150 cm) para medir la conductividad de la formación fuera del sondeo. Las mediciones se pueden tomar dentro de un sondeo abierto inmediatamente después de la perforación, dentro de un piezómetro de PVC o dentro de un revestimiento de PVC sellado. Se pueden tomar medidas dentro de terminaciones con diámetros tan pequeños como de 5 cm. Una posible aplicación de este método podría implicar la identificación de capas de DNAPL con altas saturaciones en los poros que se han acumulado sobre lechos de grano fino en acuíferos. Se podrían realizar estudios en piezómetros existentes, arrojando datos de toda la profundidad vertical, no sólo de los intervalos ranurados de los piezómetros. Las zonas de acumulación de DNAPL exhibirían conductividades eléctricas más altas que las de los materiales del acuífero subyacente. La resolución vertical mínima de tales testificaciones es probablemente de unos 0,5 m. Como advertencia, observamos que: 1) las acumulaciones de DNAPL de menos de 0,5 m probablemente no serán detectables; 2) cuando el cambio en la respuesta de la conductividad eléctrica de una zona con acumulación de DNAPL es pequeño en relación con las variabilidades naturales en la conductividad eléctrica, las acumulaciones de DNAPL serán difíciles de identificar; 3) las zonas con DNAPL *residual*

probablemente no exhibirán conductividades eléctricas suficientemente diferentes a las del medio.

Se estuvieron realizando trabajos experimentales para analizar la combinación de pruebas de penetrómetro de cono con mediciones de resistividad *in situ* para la detección de DNAPL (Westinghouse Savannah River Company, 1992). El objetivo de este método era obtener un perfil de las condiciones geológicas junto con un perfil de resistividad. Al igual que con la testificación EM en sondeos, las acumulaciones de DNAPL deberían exhibir conductividades bajas. Las pruebas de campo de esta técnica en un emplazamiento que se espera que tenga grandes cantidades de DNAPL en el subsuelo no han demostrado que las acumulaciones de DNAPL puedan identificarse de esta manera. Sin embargo, no estaba seguro si la técnica no era efectiva o simplemente si no había acumulaciones significativas de DNAPL en los lugares analizados. Se han realizado más trabajos experimentales en este emplazamiento para evaluar el uso de una sonda de penetrómetro de cono con una sonda de espectroscopia Raman de fibra óptica para el análisis directo *in situ* de la presencia de DNAPL.

En el campo de las ciencias del suelo, la testificación de neutrones se emplea para medir el contenido de humedad *in situ* en los suelos, y en el campo de la exploración petrolera para determinar el contenido de agua en los poros de un yacimiento. Una herramienta de testificación de neutrones se compone de una fuente de neutrones rápidos (normalmente americio-berilio) con un detector de neutrones y/o gamma. Los neutrones rápidos emitidos por la fuente ingresan a la formación y son frenados (moderados) por el hidrógeno en el agua. Los neutrones ralentizados o térmicos son entonces susceptibles de ser capturados por otros testigos atómicos en la formación con la consiguiente emisión de rayos gamma. El detector mide neutrones o rayos gamma. Los recuentos de neutrones térmicos medidos aumentan al aumentar el contenido de agua de la formación. Dado que el cloro posee una sección transversal alta de captura de neutrones, reduce el recuento de neutrones; también provoca emisiones gamma. Por lo tanto, en la testificación de yacimientos de petróleo, se deben hacer correcciones en los registros de neutrones para tener en cuenta el cloruro de las salmueras de los yacimientos. Dado que muchos DNAPL son compuestos clorados, muchos DNAPL son eficaces para capturar neutrones térmicos. Por lo tanto, una zona en la que un DNAPL ocupa una proporción sustancial del espacio poroso exhibirá un recuento de neutrones menor que la formación circundante donde el espacio poroso está lleno de agua o de aire. Aunque una zona de bajo recuento de neutrones también puede deberse a una menor porosidad o a un menor contenido de humedad, la presencia de un DNAPL puede reducir el recuento de neutrones más allá del rango de variaciones probables en la porosidad o en el contenido de humedad. Los experimentos de campo de liberación de PCE analizados por Schneider y Greenhouse (1992) y Brewster *et al.* (1992) han

ilustrado que la testificación de neutrones en sondeos puede ser un método eficaz para la detección directa de DNAPL de compuestos organoclorados.

13.4 Estudios de Gases del Suelo

13.4.1 Descripción

Los **estudios de gases del suelo** para delinear las zonas foco y los penachos de fase disuelta en el agua subterránea son ahora un componente común de las investigaciones de los emplazamientos. Marrin y Thompson (1987) y Marrin y Kerfoot (1988) describen los principios generales de los estudios de gases en el suelo y varios casos de estudio. Marrin (1988) analiza algunas de las limitaciones de este método. Los estudios de gases del suelo implican la recolección de muestras de gases del subsuelo poco profundo en puntos distribuidos a lo largo de un emplazamiento. El muestreo aleatorio del gas del suelo se puede lograr mediante sondas permanentes o removibles instaladas debajo de la superficie del suelo. Los estudios suelen emplear sondas instaladas a una profundidad constante de 0,3 a 3 m por debajo de la superficie del suelo, pero en algunos casos también emplean grupos de sondas instaladas a varias profundidades a través de la zona vadosa. Las muestras de gas del suelo se capturan en contenedores adecuados o se pasan a través de cartuchos absorbentes. Las muestras se pueden analizar utilizando equipos en el emplazamiento o en instalaciones analíticas externas. Los estudios de gases del suelo que emplean puntos de muestreo tanto distribuidos lateralmente como verticalmente son los que tienen más probabilidades de proporcionar información útil para la identificación de DNAPL en la zona vadosa. Sin embargo, investigaciones posteriores del gas del suelo a partir de experimentos de campo controlados realizados por Rivett (1995) indicaron que era poco probable que los estudios de gas del suelo fuesen capaces de identificar la ubicación de penachos disueltos presentes a más de uno o dos metros por debajo del nivel freático.

Se espera que los estudios de gases del suelo reflejen sólo los efectos del desplazamiento de vapores lejos de las zonas foco y el efecto del desplazamiento ascendente de los vapores desde penachos de fase disuelta muy poco profundos en la interfaz entre la zona vadosa y la zona del agua subterránea. Si hay zonas residuales o acumulaciones de DNAPL volátiles en la zona vadosa, emitirán vapores en concentraciones de vapor saturado. El hallazgo de concentraciones de vapor que se acerquen a las concentraciones de vapor saturado esperadas (según los compuestos presentes, la composición del DNAPL y la temperatura) produciría evidencia convincente de que el DNAPL está presente en la zona vadosa. La evidencia de DNAPL profundo en la zona vadosa sería valiosa para una evaluación adicional del potencial de que el DNAPL haya penetrado en la zona del agua subterránea. Sin embargo, existen muchos procesos que actuarán para reducir las concentraciones de vapores en la zona vadosa, de modo que, en la mayoría de las circunstancias, sólo se deben esperar

concentraciones de vapores cercanas a la saturación directamente dentro o muy cerca de las zonas foco de DNAPL. Dado el espaciamiento de los puntos de las muestras en la mayoría de los estudios de gases en el suelo y las posibles variabilidades espaciales en la distribución del DNAPL, la falta de concentraciones de vapores a niveles saturados en el gas del suelo no puede interpretarse como ausencia de DNAPL.

13.4.2 Factores que Influyen en las Concentraciones de Vapores

El patrón de concentraciones de vapores que emana de una zona foco de DNAPL dependerá de muchos factores relacionados con la naturaleza de la zona foco de DNAPL y de la zona vadosa. En la mayoría de las circunstancias, la difusión será el proceso de desplazamiento dominante y hará que los vapores migren hacia afuera en todas direcciones y creen un halo de concentraciones bajas de vapor alrededor de la zona DNAPL. Muchos solventes organoclorados poseen presiones de vapor lo suficientemente altas como para hacer que el aire contaminado tenga una densidad mucho mayor que la del aire no contaminado circundante. Esta alta densidad relativa de vapor puede inducir una advección descendente de vapores que es mucho más rápida que el desplazamiento descendente por difusión. El descenso advectivo de vapores puede ser importante en medios que tienen conductividades hidráulicas superiores a aproximadamente 10^{-2} cm/s. En medios con conductividades hidráulicas más bajas, la difusión será el proceso de desplazamiento dominante.

La comprensión hasta la fecha del tamaño del halo de vapores que puede formarse alrededor de una zona foco de DNAPL y la persistencia de un foco de DNAPL en la zona vadosa en diferentes circunstancias se basa en lo que hasta el momento es un número limitado de estudios experimentales y de modelización por ordenador. En condiciones favorables, el desplazamiento de vapores a través de la zona vadosa puede ser rápido y el tamaño del halo de vapores alrededor de una zona foco de DNAPL puede ser relativamente grande. Se llevaron a cabo experimentos de campo controlados con zonas foco de TCE residual en la zona vadosa de un acuífero de arena (Hughes, 1991; Hughes *et al.*, 1992; Mendoza *et al.*, 1992). Los perfiles laterales de las concentraciones de vapor de TCE frente a la distancia desde la zona foco se muestran en las Figuras 13.13 y 13.14. Las concentraciones de vapor que se acercan a la concentración de vapor saturado (88.000 ppmV a temperatura ambiente) se encuentran sólo cerca de la zona foco. Las concentraciones disminuyen exponencialmente con la distancia, lo que sugiere un perfil de difusión transitorio. Se encontraron concentraciones detectables (> 10 ppmV) a una distancia de aproximadamente 7 m de la zona foco después de sólo 18 días, aunque se debe reconocer que la tasa de difusión lateral hacia afuera desde una zona foco de DNAPL disminuirá con el tiempo debido a que el gradiente de concentraciones alrededor de la zona foco disminuirá con el tiempo. También observamos que el ejemplo anterior refleja las condiciones más favorables para un rápido desplazamiento de los vapores: la porosidad total era relativamente alta (0,4), el contenido de humedad era

relativamente bajo (25% de la saturación) y el coeficiente de sorción del TCE en el material del acuífero era bajo. Contenidos de humedad más altos reducirán sustancialmente el coeficiente de difusión efectiva de los vapores orgánicos (ver Figura 13.15) y reducirán la velocidad y la distancia de desplazamiento de los vapores.

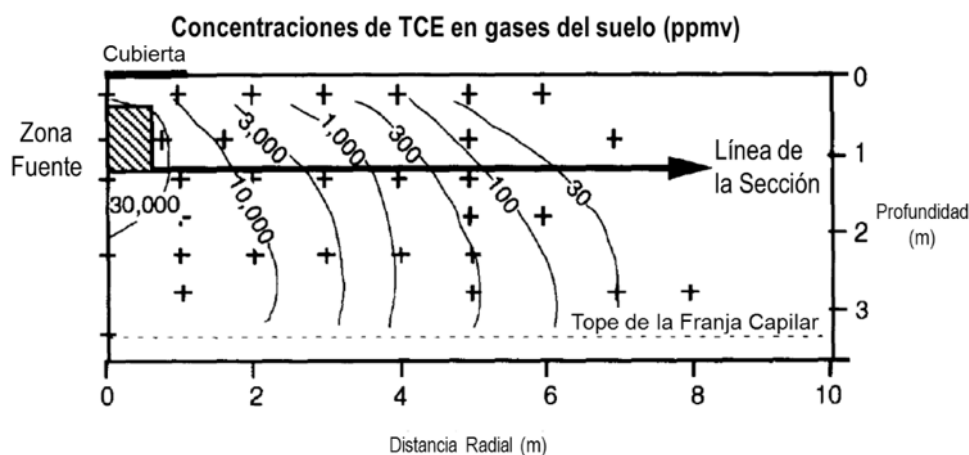


Figura 13.13 Ejemplo del transporte lateral de vapores de TCE en un acuífero arenoso como resultado de una liberación experimental de un foco de DNAPL en la zona vadosa. Esta distribución de vapores se desarrolló 18 días después de la colocación de la zona foco que contenía 42 L de TCE. Adaptado con autorización de Hughes *et al.* (1991); descrito con más detalle en Hughes *et al.* (1992).

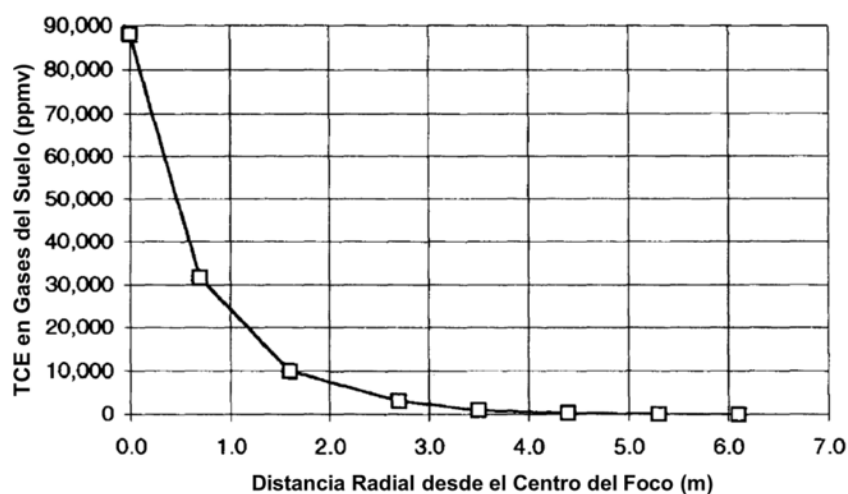


Figura 13.14 Ejemplo de la disminución de las concentraciones de vapores de TCE con la distancia desde el foco de DNAPL en la zona vadosa. Este perfil corresponde a la línea de sección que se muestra en la Figura 13.13. Datos de Hughes *et al.* (1992).

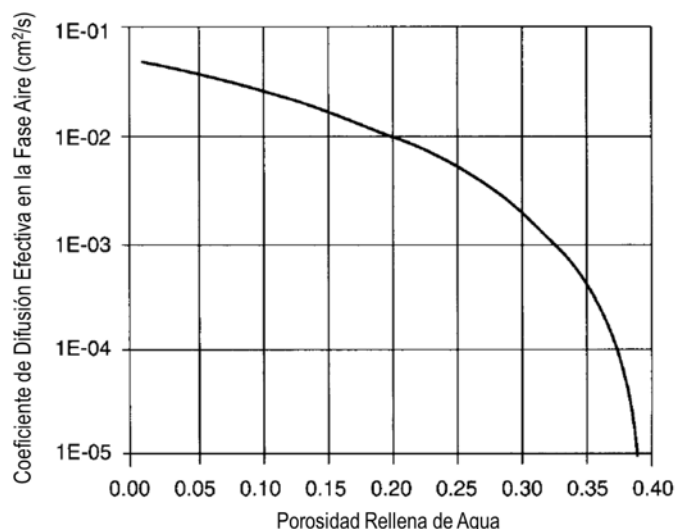


Figura 13.15 Relación entre el coeficiente de difusión efectiva en la fase aérea (D_e) y el porcentaje de saturación de agua en el suelo. Se calcula el coeficiente de difusión efectiva en la fase aérea según $D_e = D_{0t}$, donde la tortuosidad $\tau = \theta_a^{2.33} / \theta_t^2$, como lo definen Karimi *et al.* (1987); θ_a es la porosidad rellena de aire y θ_t la porosidad total.

Los efectos de la variabilidad en la distribución espacial de la zona foco de DNAPL, la variabilidad espacial de las propiedades de la zona vadosa y los escenarios de desplazamiento de los vapores a través de medios de baja permeabilidad o de alto contenido de humedad aún no se han evaluado, ni experimentalmente ni mediante modelos informáticos. Aunque ha habido intentos de relacionar las concentraciones medidas de los gases en el suelo con las concentraciones medidas en el suelo en emplazamientos de campo reales (por ejemplo, Siebenmann, 1993; Sohn *et al.*, 1993; Einberger *et al.*, 1993), existe una dispersión considerable en la mayoría de los datos y las correlaciones cuantitativas son deficientes. Sin embargo, con respecto a la delimitación de focos de DNAPL en la zona vadosa, podemos concluir que: 1) el hallazgo de concentraciones de vapor que se aproximan a la concentración de vapor saturado para el compuesto de interés se puede considerar como evidencia de la posible presencia de DNAPL cerca del punto de muestreo; y 2) debido a que las zonas foco de DNAPL pueden ser pequeñas en relación con el espaciamiento lateral y vertical de los puntos de muestreo y debido a la rápida disminución de las concentraciones de vapor que puede resultar del transporte de vapores por difusión, la ausencia de concentraciones de vapor saturado no es necesariamente evidencia de que el DNAPL está ausente. En apartados posteriores se analizan conclusiones similares con respecto a las concentraciones en el agua subterránea.

13.5 Análisis Químico de Suelos y Rocas

13.5.1 Muestras de Suelo

Toma de muestras

Los análisis químicos de muestras de suelo pueden ser útiles para determinar la presencia y distribución de DNAPL tanto en la zona vadosa como en la del agua subterránea. Sin embargo, dichos análisis pueden resultar ineficaces a menos que los métodos utilizados de análisis y muestreo del suelo sean adecuados para la tarea específica en cuestión. Los asuntos críticos relacionados con la recolección de muestras de suelo son: 1) los espaciamientos laterales y verticales de las muestras; 2) la contaminación cruzada durante la recolección de muestras; y 3) la selección de porciones de submuestras para su análisis. El factor crítico relacionado con el análisis químico de muestras de suelo es la pérdida de volátiles durante la recolección, manipulación y almacenamiento de las muestras.

Como se ha comentado anteriormente, las rutas de desplazamiento y la distribución de los DNAPL en el subsuelo están fuertemente influenciadas por variaciones en la estructura geológica tanto a pequeña como a gran escala. En consecuencia, en la mayoría de las situaciones, la distribución espacial de una DNAPL será muy irregular. En depósitos estratificados no consolidados, gran parte de la masa de DNAPL puede estar presente como delgadas acumulaciones horizontales en estratos menos permeables. Dependiendo de la variabilidad geológica, estas acumulaciones pueden ser tan delgadas como unos pocos centímetros (ver Figuras 13.4 y 13.5). La identificación fiable de tales acumulaciones sólo puede realizarse mediante la recolección de **muestras de suelo verticalmente continuas**. Por lo tanto, la práctica común de recuperar una sola muestra de tubo partido de 2 pies cada 5 pies de sondeo probablemente no será efectiva para comprender la distribución de DNAPL en el subsuelo.

Las muestras de suelo verticalmente continuas se pueden recolectar de varias maneras. Se pueden recolectar muestras convencionales de 2 pies de largo con un tubo partido o con un *tubo Shelby* de forma continua, aunque dicho muestreo puede ser laborioso y costoso. Alternativamente, existe una variedad de dispositivos de muestreo de suelo disponibles que permitirán la recuperación de testigos continuos de 5 pies de largo o más. Algunos de estos dispositivos permiten la recolección de muestras mientras se avanza un sondeo con barrenas de vástago hueco (Central Mine Equipment Co.; George E. Fallo Co.). Otros dispositivos son muestreadores de tubo delgado tipo pistón que se hacen avanzar por separado o delante del revestimiento o de las barrenas de perforación (Zapico *et al.*, 1987; Starr e Ingleton, 1992). La recuperación de muestras de arena no cohesiva debajo del nivel freático generalmente no es confiable con dispositivos que dependen de trampas mecánicas o de captadores para mantener el

suelo en el cañón de muestreo. Esto se puede resolver con el uso de muestreadores tipo pistón.

Pueden surgir problemas especiales al recolectar muestras de suelo que contienen DNAPL móvil. Durante la recuperación de la muestra, es posible que el DNAPL móvil de una capa o acumulación específica **contamine de forma cruzada** otras porciones de la muestra. En la Figura 13.16 se muestra un ejemplo de esta forma de contaminación cruzada. En este caso, se utilizó un tubo para testigos de aluminio de paredes delgadas para recuperar muestras de suelo de un vertido experimental de PCE. Debido a que el PCE se tiñó de rojo, está claro que el DNAPL se desplazó a lo largo de la interfaz entre la muestra y el cilindro central. La posibilidad de este tipo de contaminación cruzada es particularmente alta en los casos en los que el DNAPL tiene una alta densidad y una baja viscosidad, como suele ser el caso de los solventes organoclorados. El efecto de dicha contaminación cruzada en los resultados de los análisis de suelo se puede reducir recolectando submuestras del interior de un testigo de suelo. La eliminación de la contaminación cruzada y la recuperación eficaz de los fluidos de los poros con DNAPL también se pueden lograr utilizando muestreadores de testigos criogénicos que congelan la muestra en su lugar en el tubo central. Durnford *et al.* (1991) demostraron la eficacia de un muestreador de este tipo para la recuperación de un producto de LNAPL en el nivel freático, y a lo mejor sería igualmente eficaz para los DNAPL que residen en acumulaciones potencialmente móviles.

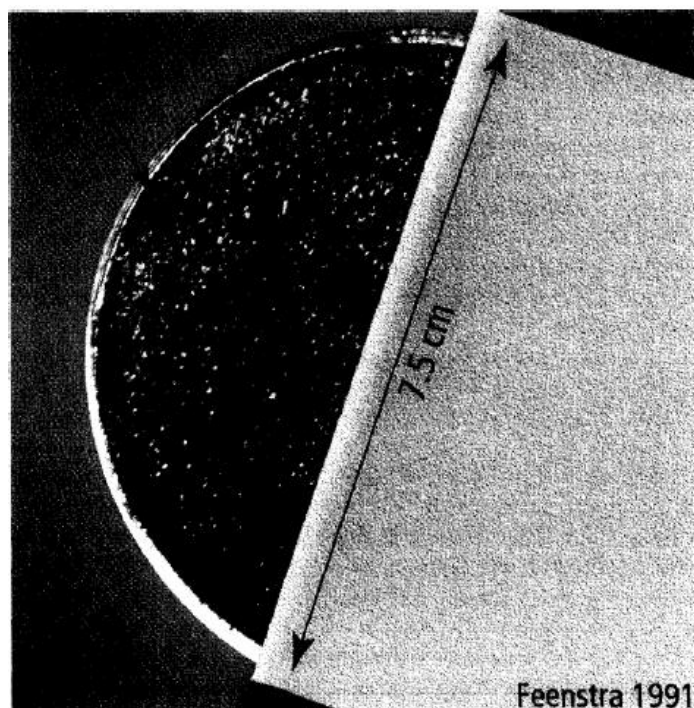


Figura 13.16 Ejemplo de contaminación cruzada de un testigo de suelo como resultado del desplazamiento de PCE en forma de DNAPL a lo largo del interior de un tubo de testigos. El PCE es teñido de rojo con tinte Sudán IV (fotografía de Stan Feenstra).

El volumen de suelo necesario para un análisis químico es generalmente mucho menor que el volumen de suelo recuperado durante el muestreo. Los métodos usuales de análisis de suelo requieren sólo de 5 a 20 g de suelo, aunque algunos métodos pueden acomodar hasta 250 g de suelo. Un muestreador de tubo partido de 24 pulgadas contiene de 2.100 a 2.500 g de suelo, y los programas de muestreo usuales solo producirían una muestra de suelo por tubo partido. Debido a que la distribución espacial de un DNAPL puede variar en la escala de centímetros, incluso dentro de una sola muestra de tubo partido, el DNAPL puede estar presente en algunas porciones, pero no en otras. En consecuencia, los resultados del análisis químico dependerán en gran medida de dónde se recolecten las submuestras, y resulta difícil decidir dónde deben tomarse las submuestras para reflejar mejor las concentraciones químicas en todo el segmento del testigo.

Si uno de los objetivos es determinar la presencia/ausencia de DNAPL, el submuestreo debe dirigirse a las zonas más contaminadas y las submuestras de los testigos de suelo no necesitan ser grandes. Si el objetivo es intentar estimar la masa de sustancia química en el subsuelo, el enfoque de submuestreo debe ser más complejo. Si el DNAPL está presente en zonas localizadas en los testigos, el submuestreo de sólo las zonas con DNAPL dará como resultado una sobreestimación importante de la masa de sustancia química. Al mismo tiempo, si el submuestreo omite las zonas con DNAPL, la masa de sustancia química en el testigo se subestimarán seriamente. Debido a la posible variabilidad a escala de centímetros en la distribución del DNAPL, el submuestreo desde múltiples puntos dentro de un testigo seguido de la mezcla puede resultar ventajoso. Sin embargo, el submuestreo compuesto requiere un mayor manejo de la muestra y, por lo tanto, corre el riesgo de pérdidas por volatilización. Otro enfoque podría ser recolectar y analizar submuestras relativamente grandes del testigo para "promediar" los efectos de las variabilidades a pequeña escala. Estas cuestiones se analizan con más detalle en el siguiente apartado.

Análisis de las muestras

Los resultados de análisis químicos de muestras de suelo para detectar COV, como solventes organoclorados, pueden verse muy afectados por los métodos utilizados para la manipulación, la conservación y el análisis de las muestras. Los métodos convencionales adecuados para la determinación de sustancias químicas inorgánicas y compuestos orgánicos semivolátiles no son adecuados para los COV debido a la posibilidad de que se produzcan **pérdidas por volatilización** desde la muestra antes de que se pueda completar el análisis.

Los métodos para el muestreo y la determinación de COV en el suelo han incluido los siguientes pasos: 1) recolección de testigos de suelo utilizando muestreadores de tubo partido o similares; 2) análisis de las muestras en el campo; 3)

transferencia de una pequeña submuestras a un vial de 40 ml o a un frasco más grande; 4) almacenamiento a 4 °C durante el envío y almacenamiento antes del análisis; 5) apertura del frasco en el laboratorio para extraer una pequeña porción para su análisis; y por último 6) extracción de los COV con metanol para muestras con altas concentraciones, o con agua seguida de purga y trampa para muestras con bajas concentraciones. El análisis directo del espacio de cabeza (aire) en contacto con la muestra puede ser posible ya sea en el vial original de la muestra o después de transferir la muestra a un recipiente adecuado en el laboratorio.

Voice y Kolb (1993) compararon los métodos de purga y trampa, espacio de cabeza directo y la extracción con metanol en el laboratorio bajo condiciones controladas. Se agregaron cantidades conocidas de diversos COV a muestras de tres suelos naturales diferentes y se analizaron mediante los tres métodos. Los resultados para los COV clorados se muestran en la Tabla 13.5. Se encontró que todos los métodos subestimaban las concentraciones reales en el suelo, es decir, las recuperaciones fueron inferiores al 100%. Los análisis directos del espacio de cabeza fueron más efectivos que los análisis de purga y trampa. El método de extracción con metanol no fue consistente, siendo tan efectivo como el espacio de cabeza directo para algunos compuestos, pero menos efectivo para otros compuestos.

Tabla 13.5 Comparación de laboratorio de los porcentajes de recuperación mediante los métodos de purga y trampa, espacio de cabeza directo y extracción con metanol para la determinación de COV en el suelo (los datos provienen de Voice y Kolb (1993). Los porcentajes de recuperación son promedios de 8 a 10 picos replicados cada uno en 1 a 3 tipos de suelo diferentes).

Compuesto	Purga y trampa	Espacio de cabeza directo	Extracción con metanol
diclorometano	35%	71%	44%
1,1,1-tricloroetano	25%	72%	57%
tricloroetileno	35%	73%	61%
tetraclometileno	33%	76%	72%

Aunque existen diferencias entre los resultados obtenidos utilizando diferentes métodos de análisis de suelo, estas diferencias son relativamente pequeñas en comparación con las diferencias que pueden resultar de la manipulación de muestras. Siegrist y Jenssen (1990) estudiaron el efecto de diferentes métodos de manipulación de muestras en condiciones controladas de laboratorio. Se recolectaron muestras simultáneamente de una columna de suelo utilizando varios métodos de manipulación. De particular interés es su comparación del efecto de usar una cuchara o un tubo para obtener una submuestra del suelo y transferirla al recipiente de muestra, y si luego la muestra se sumergió en metanol. En todos los casos, las muestras estaban contenidas en viales de 40 mL. Para el muestreo por cuchareo, el suelo se recogió de la columna de suelo con una cuchara de acero inoxidable y se transfirió al vial; para el muestreo con tubo, se utilizó un pequeño tubo de acero inoxidable para eliminar la suciedad de la

columna y la submuestra fue directamente expulsada en el vial. Posteriormente, los viales se volvieron a abrir para retirar una porción para su análisis mediante extracción con isopropanol-pentano. Para la inmersión en metanol, se utilizó un tubo de muestreo para expulsar la submuestra directamente dentro del metanol en el vial. Los resultados para los COV clorados utilizando estos métodos se muestran en la Tabla 13.6. Las concentraciones más altas, y presumiblemente las más precisas, se obtuvieron cuando se utilizó el método de inmersión en metanol. El uso del muestreo con cuchara generalmente arrojó las concentraciones más bajas. Las concentraciones obtenidas mediante inmersión en metanol varían de 1,2 a 6,7 veces mayores que las obtenidas mediante muestreo con cuchara.

Tabla 13.6 Comparación de laboratorio de concentraciones de suelo en mg/kg luego de la manipulación de muestras mediante muestreo con cuchara, muestreo en tubo e inmersión en metanol (los datos provienen de Seigrist y Jenssen (1990). Los resultados son promedios de muestras duplicadas).

Compuesto	Muestreo con cuchara	Muestreo con tubo	Inmersión en metanol
diclorometano	6,1	4,9	7,2
1,1,1-tricloroetano	0,28	0,36	1,9
tricloroetileno	0,42	0,55	2,3
clorobenceno	0,58	0,69	0,76

Urban *et al.* (1989) proporcionaron una comparación de campo de diferentes métodos de manipulación de muestras de suelo. Se analizaron porciones de la misma muestra de tubo partido mediante inmersión/extracción con metanol en campo y mediante muestreo con cuchara seguido de análisis utilizando extracción con metanol o purga y trampa en el laboratorio, según el nivel de concentraciones. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 13.7. Se encontró que las concentraciones de TCE obtenidas usando el método de inmersión/extracción con metanol en campo fueron consistentemente las más altas, oscilando entre 2,5 y 45 veces más altas que las obtenidas usando los otros métodos. A diferencia de los estudios de laboratorio controlados descritos anteriormente, no se pudieron recolectar muestras por duplicado válidas de campo. En consecuencia, algunas de las diferencias entre los métodos de muestreo pueden haberse debido a diferencias reales entre las muestras.

Tabla 13.7 Comparación de los métodos de inmersión/extracción con metanol en campo con la extracción en el laboratorio con metanol y con purga y trampa para la determinación de TCE en el suelo (todos los valores están en mg/kg. Los datos son de Urban *et al.* (1989). El sufijo "J" designa muestras en las que el TCE se detectó por debajo del límite de cuantificación).

Código de la muestra	Inmersión/extracción con metanol en campo	Extracción con metanol en el laboratorio	Purga y trampa
A. 2,0 pies a 4,0 pies	124	2,7	-
6,0 pies a 7,8 pies	79,9	5,5	-
B. 1,95 pies a 4,0 pies	212	47,2	-
D. 1,0 pies a 3,0 pies	5,31	0,27	-
E. 3,0 pies a 5,0 pies	0,81	0,32	-
I. 1,5 pies a 3,5 pies	0,66	-	0,015 J
3,5 pies a 5,5 pies	0,28	-	0,035
5,5 pies a 7,0 pies	0,096 J	-	0,065 J
M. 2,0 pies a 4,0 pies	0,34	-	0,015 J
H. 2,0 pies a 3,5 pies	0,11 J	-	< 0,025

Hasta el momento, no existía ningún método estandarizado reconocido para la manipulación y análisis de muestras de suelo en busca de COV (Lewis *et al.*, 1991). Los métodos más fiables son aquellos que minimizan la pérdida de volátiles durante la manipulación. Se ha demostrado que la inmersión/extracción con metanol en el campo es eficaz a este respecto. El método de campo con metanol será particularmente útil en

la recolección y análisis de muestras grandes (> 100 g) o muestras compuestas usando múltiples submuestras del mismo testigo. La inmersión en metanol proporciona un mecanismo para la homogeneización de dichas muestras que es más eficaz que la mezcla mecánica y también reduce las pérdidas por volatilización.

La inmersión/extracción con metanol en campo tiene la desventaja de tener un límite de detección relativamente alto (~0,1 mg/kg) en comparación con: 1) el espacio de cabeza directo o purga y trampa (~0,01 mg/kg); y 2) los objetivos de limpieza de suelos definidos para diversos emplazamientos. Esta limitación no es significativa al diagnosticar la presencia de DNAPL, ya que entonces son de interés concentraciones mucho más altas. Sin embargo, los grandes programas de muestreo de suelos o la recolección de grandes volúmenes de muestras pueden requerir cantidades importantes de metanol. En consecuencia, el uso del método de campo con metanol requerirá precauciones especiales por parte del personal de campo para protegerse contra la toxicidad y el riesgo de incendio, tanto antes como después de la extracción; también puede crear un problema de eliminación del metanol contaminado.

Una alternativa al método de campo con metanol sería cualquier técnica que no requiera manipulación o exposición de la muestra a la atmósfera una vez recolectada. Por ejemplo, se pueden realizar análisis directos del espacio de cabeza en muestras de suelo recolectadas en viales de 40 ml con tapas con septum (en este caso, la única vía para la pérdida de volátiles es la difusión a través de los septum de teflón/silicona durante el almacenamiento). De manera similar, se pueden usar tapas modificadas en viales de 40 ml para que se pueda realizar el análisis de purga y trampa sin tener que abrir el vial en el laboratorio. Se debe considerar la posible pérdida de COV de las muestras de suelo al interpretar datos históricos de análisis de suelo.

13.5.2 Cálculos de Partición

Generalidades

El muestreo de suelo desde las zonas vadosa y del agua subterránea para determinaciones químicas cuantitativas ha sido un procedimiento común durante las investigaciones del emplazamiento durante muchos años. El análisis de muestras de suelo proporciona una medida de la masa de sustancia química total en el suelo. Los resultados de los análisis del suelo se pueden utilizar de manera cuantitativa para evaluar la posible presencia de contaminación residual por DNAPL cuando no existe evidencia visual de la presencia de DNAPL. Feenstra *et al.* (1991) describen un método para evaluar la posible presencia de DNAPL en muestras de suelo basándose en los resultados de análisis químicos y físicos, y los principios fundamentales de la partición química en el suelo.

Descripción del método

Este método constituye una herramienta semicuantitativa simple que permite a los investigadores de emplazamientos de disposición de residuos y vertidos químicos evaluar si los análisis químicos del suelo indican la presencia de DNAPL residual en el subsuelo. La información que se necesita para este método incluye: 1) concentraciones químicas totales; 2) contenido de humedad; 3) porosidad; 4) parámetros de sorción para las sustancias químicas de interés; y 5) propiedades físicas y químicas de las sustancias químicas de interés.

El análisis químico de una muestra de suelo en busca de compuestos orgánicos puede realizarse mediante la extracción de la muestra mediante lixiviación con agua, lixiviación con solventes o calentamiento. El análisis generalmente proporciona una medida de la cantidad total de la sustancia química de interés en la muestra, expresada generalmente como masa de la sustancia química por unidad de peso seco de suelo. El resultado incluye la sustancia química que está: 1) disuelta en el agua de los poros de la muestra; 2) sorbida por los sólidos del suelo; 3) en los gases del suelo; y 4) en cualquier fase DNAPL. El análisis no puede indicar directamente cómo se distribuye la sustancia química entre estas fases, ni si está presente alguna fase DNAPL. El método se puede utilizar para calcular si es probable que exista una fase DNAPL presente en la muestra.

La concentración hipotética en el agua de poro del constituyente de interés se calcula a partir de la concentración total medida del suelo asumiendo una partición química en equilibrio entre la fase sólida, el agua de poro y los gases del suelo, y suponiendo que no hay fase DNAPL presente. Esta concentración en el agua de poro C_w (mg/L, o $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ equivalente) se puede expresar en términos de la concentración total del suelo C_t ($\mu\text{g}/\text{g}$ de peso seco) como

$$C_w = \frac{C_t \rho_b}{K_d \rho_b + \theta_w + H_c \theta_a} \quad (13.3)$$

donde: ρ_b = densidad aparente seca de la muestra de suelo (g/cm^3); θ_w = porosidad llena de agua (fracción de volumen); θ_a = porosidad llena de aire (fracción de volumen); K_d = coeficiente de partición entre el agua en los poros y los sólidos del suelo para el compuesto y la temperatura de interés (cm^3/g); y H_c = constante adimensional de la Ley de los Gases de Henry para el compuesto y la temperatura de interés.

Si no hay DNAPL presente, hay una cantidad máxima de sustancia química que puede estar contenida en una muestra de suelo que contiene sólidos del suelo, agua en los poros y gases del suelo. Esta concentración máxima total en el suelo está determinada por: 1) la concentración de solubilidad S_w de la sustancia química en agua; 2) la concentración en los gases del suelo que estaría en equilibrio con S_w ; y 3) la concentración sorbida en los sólidos que estarían en equilibrio con S_w . La única manera de que la sustancia química en forma de fase DNAPL pueda estar presente en una muestra sería que el valor de C_w calculado mediante la Ecuación (13.3) sea mayor que S_w . En ese caso,

sabemos que, en equilibrio, algo de fase DNAPL está presente, y como verdadera concentración en el agua tenemos que $C_w = S_w$.

Los parámetros ρ_b , θ_w y θ_a se pueden determinar a partir de mediciones estándares de densidad del suelo y de contenido de agua que se realizan con frecuencia. Incluso cuando estos parámetros deben estimarse en lugar de medirse, los rangos de valores posibles son relativamente estrechos, y la incertidumbre impartida a un valor de C_w calculado por la Ecuación (13.3) será proporcionalmente pequeña. Si es posible, los valores medidos de K_d deben obtenerse de experimentos por lotes o en columnas. Sin embargo, en muchas situaciones, será necesario estimar los valores de K_d utilizando valores de K_{oc} y f_{oc} (ver Capítulo 8). Aunque factores como las diferencias en la naturaleza de la materia orgánica del suelo, la sorción sobre las superficies minerales, la difusión intergranular, las concentraciones muy altas de sustancias químicas disueltas y la presencia de materia orgánica disuelta o de cosolventes en el agua subterránea pueden causar que los valores de K_d obtenidos sean erróneos, este método es la única manera indirecta de obtener un valor general de K_d . Para la mayoría de los compuestos de interés aquí, los valores de H_c se pueden obtener a partir de datos publicados (por ejemplo, Montgomery y Welkom, 1990; Howard, 1989; Howard, 1990; y del Apéndice I de este libro). En general, la mayor incertidumbre en los valores de C_w calculados utilizando la Ecuación (13.3) se deberá a la incertidumbre en K_d . La Figura 13.17 presenta algunos ejemplos de cálculos de la proporción de TCE (como componente único) en las fases gaseosa, disuelta, sorbida y DNAPL para un suelo arenoso característico. A concentraciones en el suelo superiores a varios miles de mg/kg, estos resultados muestran que la mayor parte del TCE se encuentra en la fase DNAPL.

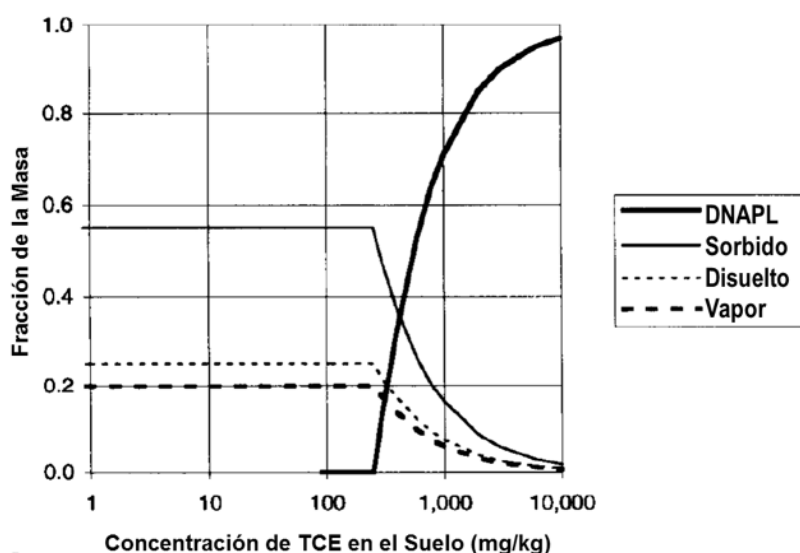


Figura 13.17 Proporción relativa de TCE en las fases gaseosa, agua y sólida del suelo para un suelo arenoso característico. Calculado según las relaciones de partición descritas en Feenstra *et al.* (1991) asumiendo una porosidad total θ_t de 0,4, una porosidad rellena de agua θ_w de 0,1, una constante adimensional de la Ley de los Gases de Henry de 0,27 y un K_d de 0,12.

Para un DNAPL de *múltiples componentes*, el valor de C_w calculado según la Ecuación (13.3) para uno de los componentes de interés debe compararse no con la solubilidad de la fase pura S_w de ese componente, sino más bien con la solubilidad efectiva estimada de ese componente a partir de la mezcla. Si el valor de C_w calculado excede la solubilidad estimada, entonces se puede concluir que la fase DNAPL de múltiples componentes podría estar presente. Si se dispone de una muestra de DNAPL de múltiples componentes, entonces la solubilidad en agua del componente de interés se puede medir directamente. Alternativamente, de una manera totalmente análoga a la Ecuación (13.2), la solubilidad efectiva de un componente del DNAPL requiere información sobre la composición química del DNAPL y el uso de la Ley de Raoult (ver Capítulo 7). La composición química del DNAPL puede determinarse mediante el análisis de muestras de DNAPL recuperadas del subsuelo; en algunos casos, puede existir información adecuada sobre la composición química del producto liberado en el emplazamiento. Desafortunadamente, observamos que en muchos emplazamientos de disposición de residuos y vertidos químicos: 1) el DNAPL contiene una importante proporción de compuestos orgánicos que no pueden identificarse ni cuantificarse fácilmente mediante métodos analíticos estándar; o 2) las muestras de DNAPL simplemente no están disponibles para su análisis. En estas situaciones, se deben hacer suposiciones sobre la composición del DNAPL. O bien, puede ser posible utilizar los resultados del análisis químico para muestras de suelo que muestren evidencia visual de DNAPL, o que estén claramente muy contaminadas (miles de mg/kg o más): en concentraciones de suelo muy altas, casi toda la masa de la sustancia química estará en la fase DNAPL.

En algunas situaciones, será útil tener una estimación de la porosidad rellena de DNAPL θ_{DNAPL} para evaluar la movilidad potencial del DNAPL. Esta estimación se puede hacer usando la ecuación

$$\theta_{DNAPL} = \frac{C_t \rho_b - S_e (K_d \rho_b + \theta_w + H_e \theta_a)}{C_{DNAPL}} \quad (13.4)$$

donde S_e es la solubilidad efectiva del compuesto de interés de la fase DNAPL ($= S_w$ en el caso de un DNAPL de un solo componente), y C_{DNAPL} ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) es la concentración del componente de interés en la fase DNAPL.

Cálculo de ejemplo: contaminación con TCE

Se recolectaron muestras de suelo de sondeos alrededor de una instalación industrial para evaluar el foco de contaminación por TCE en el agua subterránea debajo del emplazamiento. Varios de estos resultados se muestran en la Tabla 13.8. Las concentraciones de TCE en estas muestras oscilaron entre 210 y 3.100 mg/kg. No hubo evidencia visual de DNAPL en ninguna de las muestras. Todas las muestras se recolectaron cerca o debajo del nivel freático. El valor de ρ_b se estimó en $\sim 1,86 \text{ g}/\text{cm}^3$, la porosidad total se estimó en 0,3 y θ_a se consideró cero. El valor de K_{oc} del TCE a $\sim 20^\circ \text{C}$

es 126, y se consideró un valor de f_{oc} de 0,001. Utilizando estos parámetros y los valores medidos de C_t , se encontró que los valores de C_w calculados oscilaban entre 730 y 11.000 mg/L.

Tabla 13.8 Resultados de los análisis de tricloroetileno en el suelo y cálculo de concentraciones hipotéticas en el agua de poro (parámetros utilizados para los cálculos: $\theta_w = 0,3$; $\theta_a = 0$; $\rho_b = 1,86$ g/cm³; $K_{oc} = 126$; $f_{oc} = 0,001$).

Profundidad de la muestra	Niveles de TCE medidos en el suelo	Concentración del agua de poro calculada	Saturación de NAPL
(m)	(mg/kg)	(μ g/L)	(% vol. total)
2,13	3.100	11.000	0,3
6,10	420	1.500	-
9,14	210	730	-

En este emplazamiento se utilizó TCE como disolvente desengrasante; no se detectaron otras sustancias químicas en las muestras de suelo en concentraciones significativas. No se sabe si el TCE liberado al subsuelo era disolvente puro o disolvente usado que puede haber contenido proporciones sustanciales de compuestos de aceites y grasas. La solubilidad efectiva del TCE en una mezcla de disolventes usados a 20 °C sería algo menor que la solubilidad de 1.400 mg/L del TCE en fase pura a 20 °C.

La concentración en el agua de poro calculada para la muestra de 2,13 m de profundidad es mucho mayor que la solubilidad en fase pura del TCE de 1.400 mg/L. Por lo tanto, podemos concluir que había TCE líquido en esta muestra. Las concentraciones en el agua de poro calculadas en las muestras de 6,10 m y 9,14 m de profundidad son ligeramente mayores y menores, respectivamente, que la solubilidad de la fase pura del TCE. Dado que la solubilidad efectiva del TCE en el disolvente usado sería menor que la del TCE en fase pura, estos resultados sugieren que pequeñas cantidades de TCE líquido también pueden haber estado presentes en ambas muestras. En resumen, para estas muestras, cualquier concentración en el suelo superior a ~300 mg/kg sería consistente con la presencia de TCE líquido residual.

En la Figura 13.18 se muestra un gráfico genérico que relaciona los valores de C_t en el suelo con los valores de C_w calculados. Este gráfico se basa en un suelo característico saturado de agua con $\theta_w = 0,3$ y $\rho_b = 1,86$ g/cm³. Se muestran cuatro líneas que representan cuatro sustancias químicas con niveles relativamente bajos de K_d de 0,0; 0,1; 1,0 y 10, el rango esperado para los solventes organoclorados en la mayoría de los suelos. Para el ejemplo anterior con TCE, K_d fue ~0,1. Por lo tanto, los resultados de la Tabla 13.8 se pueden obtener a partir de este gráfico ubicando la intersección de un valor de C_t medido con la curva K_d adecuada para obtener el valor de C_w calculado.

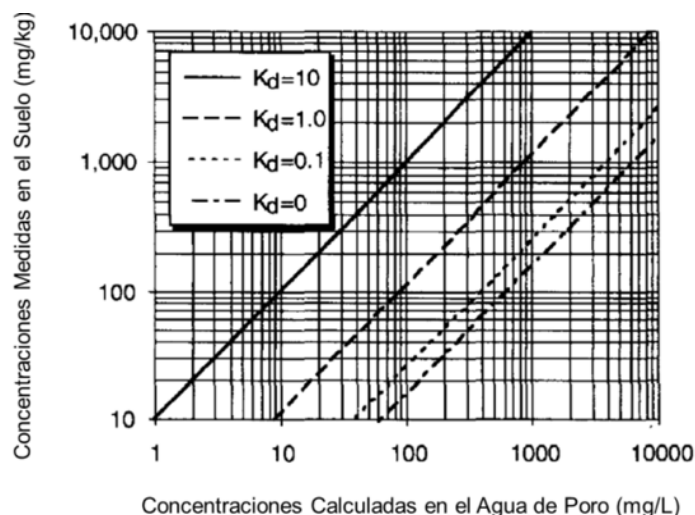


Figura 13.18 Gráfico genérico de la relación entre el agua en los poros y las concentraciones en el suelo para contaminantes débilmente sorbidos en un acuífero arenoso característico. Calculado según las relaciones de partición descritas en Feenstra *et al.* (1991) asumiendo una porosidad total θ_t de 0,3 y una porosidad rellena de agua θ_w de 0,3.

Cálculo de ejemplo: contaminación con PCB en hidrocarburos

Se recogieron muestras de suelo de sondeos situados alrededor de fosas de disposición en los que se habían liberado líquidos de hidrocarburos contaminados con PCB. Los resultados de algunos de los análisis de suelo se muestran en la Tabla 13.9. Las concentraciones totales de PCB en estas muestras oscilaron entre 71 y 590 mg/kg, y el patrón del compuesto de PCB se parecía al de la mezcla Aroclor 1248. Todas las muestras se recolectaron cerca o debajo del nivel freático. Se supuso que el valor de ρ_b era $\sim 1,86$ g/cm³, la porosidad total se consideró 0,3, y θ_i se tomó como cero. El valor promedio de K_{oc} para el Aroclor 1248 reportado por Chou y Griffin (1986) es de 54.626, y se consideró una f_{oc} de 0,003. Utilizando estos valores de parámetros, se encontró que los valores de C_w calculados oscilaron entre 430 y 3.600 μ g/L.

Tabla 13.9 Resultados de los análisis de PCB en el suelo y cálculo de concentraciones hipotéticas en el agua de poro (parámetros utilizados para los cálculos: $\theta_w = 0,3$; $\theta_a = 0$; $\rho_b = 1,86$ g/cm³; $K_{oc} = 54.626$; $f_{oc} = 0,003$).

Profundidad de la muestra	Niveles de PCB medidos en el suelo	Concentración del agua de poro calculada	Saturación de NAPL
(m)	(mg/kg)	(μ g/L)	(% vol. total)
0,63	590	3.600	2,0
0,91	310	1.900	1,0
1,04	170	1.000	0,6
1,77	71	430	0,2

Los PCB eran contaminantes en los líquidos de hidrocarburos liberados al subsuelo en este emplazamiento y se creía que estaban presentes en concentraciones de hasta el 5% en peso. Se desconoce la composición química general de la mezcla de

hidrocarburos, por lo que hemos asumido que la fracción molar de PCB en la mezcla de hidrocarburos también era aproximadamente del 5%. La solubilidad efectiva estimada de los PCB en una mezcla de hidrocarburos sería del 5% de la solubilidad total en fase pura de $54 \mu\text{g/L}$ para el Aroclor 1248 (Chou y Griffin, 1986), o $2,7 \mu\text{g/L}$. Todos los valores de C_w calculados exceden con creces tanto la solubilidad efectiva estimada como la fase pura de Aroclor 1248, lo que indica la presencia de residuos líquidos que contienen PCB en todas las muestras analizadas.

En la Figura 13.19 se proporciona un gráfico genérico que relaciona las concentraciones totales medidas en el suelo con los valores de C_w calculados para sustancias químicas que se sorben mucho más fuertemente en el suelo que las consideradas en la Figura 13.18. Este gráfico se basa en un suelo característico saturado de agua que tiene una θ_w de 0,3 y un ρ_b de $1,86 \text{ g/cm}^3$. Se muestran tres líneas, que representan compuestos que tienen valores de K_d de 100, 1.000 y 10.000, el rango que se esperaría en suelos típicos para compuestos como los de las mezclas comunes de PCB y para muchos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).

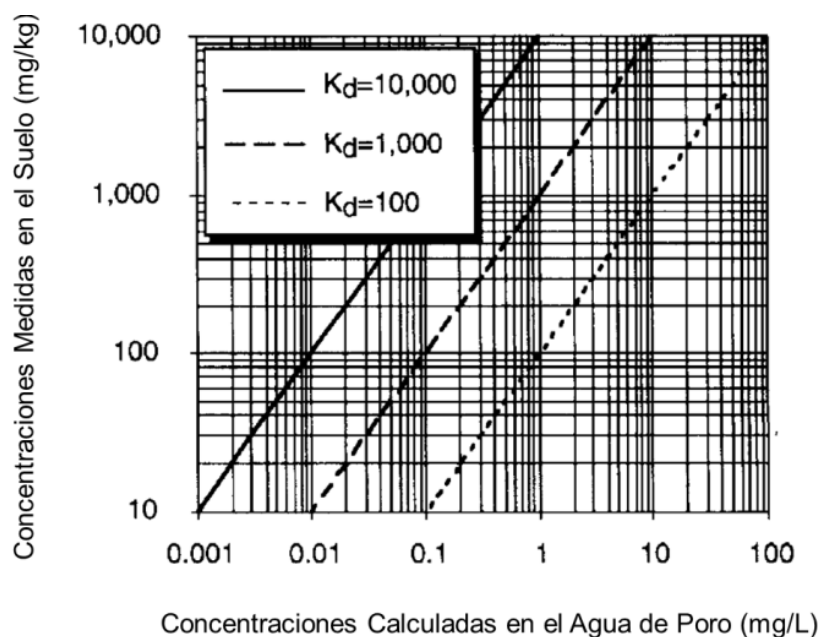


Figura 13.19 Gráfico genérico de la relación entre el agua en los poros y las concentraciones en el suelo para contaminantes fuertemente sorbidos en un acuífero arenoso característico. Calculado según las relaciones de partición descritas en Feenstra *et al.* (1991) asumiendo una porosidad total θ_t de 0,3 y una porosidad rellena de agua θ_w de 0,3.

Fiabilidad

El método representado por la Ecuación (13.3) pretende ser una herramienta semicuantitativa simple que permita a los investigadores de emplazamientos de disposición de residuos y vertidos químicos evaluar si los análisis químicos del suelo indican la presencia de DNAPL residual. Hasta la fecha, estos cálculos eran la única

forma de evaluar la presencia de DNAPL residual en muestras de suelo utilizando métodos de análisis de suelo simples y convencionales. Además, hasta el momento resultaba difícil confirmar directamente en el laboratorio la presencia de niveles bajos de DNAPL mediante cualquier método.

Las conclusiones sobre la presencia de DNAPL en muestras de suelo son más confiables para los casos en que: 1) los valores de C_t o son muy altos ó muy bajos; 2) los valores de K_d suelo / agua de los poros se pueden medir para los compuestos y suelo de interés; 3) se comprende bien la composición y la solubilidad de la fase DNAPL. Las conclusiones sobre la presencia de una fase DNAPL son menos confiables cuando se deben estimar parámetros como K_d y la solubilidad efectiva.

13.5.3 Determinación Directa de los DNAPL

Como se ha descrito en el Apartado 13.3.1.2 en cuanto a las pruebas en campo, para la identificación visual cualitativa, se pueden utilizar métodos como la fluorescencia UV, pruebas de agitación de suelo/agua y pruebas de agitación con la adición de un tinte hidrofóbico (Cohen *et al.*, 1992). Estos análisis proporcionan sólo una determinación de la presencia o ausencia de NAPL. Aunque una determinación de presencia/ausencia para una NAPL puede ser suficiente en muchas situaciones, también habrá situaciones en las que se desee una medida cuantitativa del grado de saturación de NAPL. Cary *et al.* (1991) propusieron un método para determinar el contenido de NAPL en un suelo agitando una suspensión de suelo y agua con una tira de **polietileno poroso** tratada con un aceite de hidrocarburo ligero. El NAPL que se libera del suelo a la suspensión se absorbe sobre el polietileno. La tira de polietileno se pesa antes y después de la prueba para determinar el contenido de NAPL. Aunque este método no se había utilizado con muestras de emplazamientos reales en campo, pruebas de laboratorio con arenas, suelos franco-arenosos y suelos franco-limosos habían mostrado recuperaciones del 82 al 99% para dos LNAPL, un aceite mineral y un destilado ligero de petróleo. Por tanto, este método también podía ser útil en la cuantificación del contenido de DNAPL en muestras de suelo.

13.5.4 Muestreo y Análisis en Medios Fracturados

Determinar la presencia de DNAPL en rocas o arcillas fracturadas es considerablemente más complejo que en suelos. En los casos de DNAPL que involucran medios fracturados, el DNAPL solo penetrará en la matriz porosa de la roca entre las fracturas si la matriz de la roca es en sí misma altamente permeable, o si las presiones que controlan el desplazamiento del DNAPL son muy altas; el DNAPL se acumulará en las fracturas en zonas donde las fuerzas capilares resisten un mayor desplazamiento.

Como se analiza en detalle en el Capítulo 12, el DNAPL en las fracturas se disolverá lentamente en el agua subterránea circundante, incluida la de la matriz. Los estudios de modelización discutidos en el Capítulo 12 muestran que gran parte o toda

la masa de DNAPL original puede disolverse y difundirse hacia dentro de la matriz en un período de tiempo relativamente corto cuando: 1) los componentes de DNAPL son relativamente solubles; 2) la masa de DNAPL en las fracturas es suficientemente pequeña; y/o 3) la porosidad de la matriz de la roca es suficientemente grande. Estos estudios han demostrado que en muchos sistemas de rocas sedimentarias y de arcillas fracturadas, los DNAPL compuestos por solventes organoclorados comunes pueden desaparecer de la mayoría o de todas las fracturas en unos pocos años; la fase DNAPL puede persistir más tiempo si está compuesta de componentes de baja solubilidad como PCB y HAP.

DNAPL en fracturas

En una situación en la que el DNAPL persiste en las fracturas, el desafío es obtener muestras de testigo de roca o de suelo sin pérdida de DNAPL. En arcillas fracturadas, el DNAPL viscoso y de color oscuro puede ser visible dentro de las fracturas o en las superficies de fracturas en testigos de suelo convencionales (ver Figura 13.20). Por otro lado, en los testigos de roca, aunque puede ser visible el DNAPL viscoso y de color oscuro, manchas o brillos aceitosos en las superficies de fractura, en la mayoría de las situaciones, los fluidos de perforación de agua, aire o lodo eliminarán cualquier evidencia de DNAPL que se haya encontrado presente dentro de las fracturas. En circunstancias en las que los componentes principales del DNAPL son relativamente no volátiles (como ocurre con los PCB y los HAP), una **“prueba de bastoncillo”** (*“swab test”*, en inglés) de la superficie de una fractura puede ser útil para evaluar si el DNAPL había estado presente en la fractura.

Se utilizan habitualmente estas pruebas de bastoncillos higiénicos en las superficies de interiores de edificios y en equipos en el campo de la salud ocupacional e higiene industrial. Para una prueba sobre una fractura geológica, se limpian ambos lados de la fractura con una gasa de algodón quirúrgica empapada en un solvente como el decano. Cualquier cantidad pequeña, pero invisible, de DNAPL que quede en la superficie de la fractura se disuelve con el solvente del bastoncillo. Luego, el bastoncillo se coloca en un frasco y se envía al laboratorio para su análisis, donde se extrae con solventes y se analiza. El análisis se reporta en términos de masa del compuesto de interés por bastoncillo. Luego se puede determinar la concentración por unidad de área de fractura. Aunque los resultados de las pruebas con bastoncillos son cualitativos, pueden proporcionar información sobre la presencia de DNAPL que tal vez no se pueda obtener por otros medios.

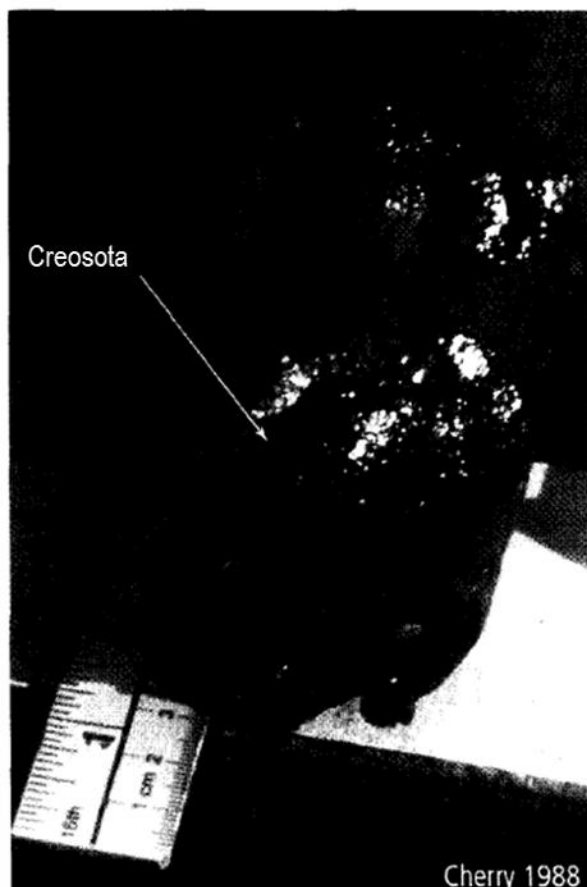


Figura 13.20 Ejemplo de creosota en forma de DNAPL observada a lo largo de una fractura en una muestra de testigo desde debajo del nivel freático hasta una profundidad de aproximadamente 10 m en una formación arcillosa lacustre (fotografía de John A. Cherry).

Los resultados de los análisis con bastoncillo de una investigación de contaminación con PCB en esquisto fracturado se muestran en la Tabla 13.10. Se encontró que las concentraciones de PCB oscilaban entre menos de 0,05 y 1.300 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$. La dificultad en la interpretación de las pruebas de bastoncillo es determinar qué concentración podría reflejar la presencia de una fase de DNAPL antes de la realización del sondeo. A modo de comparación, incluso en condiciones naturales, el contenido residual de DNAPL dentro de una fractura probablemente será bastante bajo. Por ejemplo, los estudios de laboratorio de solventes organoclorados en fracturas simuladas realizados por Schwille (1988) sugirieron un contenido residual de 0,05 L/m^2 ($= 0,5\text{ ml}/100\text{ cm}^2$). En el ejemplo anterior, se creía que el DNAPL vertido estaba compuesto por aproximadamente un 10% de PCB. Si todo el DNAPL residual hubiera quedado retenido en la superficie de la fractura durante el sondeo y luego se hubiera extraído con el bastoncillo, la concentración de PCB habría sido de 45.000 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$. Sin embargo, la mayoría del DNAPL residual probablemente habría sido eliminado de la fractura durante la ejecución del sondeo. Debido a esto, concentraciones en el rango de varios

cientos a varios miles de $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ probablemente reflejaría la presencia anterior de DNAPL. En este emplazamiento, entonces, esta fase DNAPL probablemente existió en las fracturas hasta una profundidad de 5,0 m, pero no más allá de 9,5 m.

Tabla 13.10 Resultados de los análisis de PCB de la prueba de bastoncillo en una formación de lutita fracturada.

Profundidad de la muestra	Prueba de bastoncillo para PCB
(m)	($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)
2,5	1.300
4,2	160
5,0	170
6,0	90
9,5	< 0,05

La **extracción de muestras con esponja** es una tecnología de la industria de ingeniería de yacimientos de petróleo que puede ser aplicable a la investigación de DNAPL en roca fracturada. La extracción de muestras con esponja permite recolectar testigos de roca no perturbados y fluidos del testigo. La broca de perforación y el cañón del testigo están especialmente diseñados para evitar la intrusión de fluidos de perforación en el cañón con el testigo. El cañón contiene una funda interior esponjosa de poliuretano absorbente "oleofílica" que rodea el testigo de roca cuando ingresa al cañón. Cualquier NAPL orgánico presente en las fracturas de la roca o en la matriz de la roca es atraído y atrapado por el revestimiento esponjoso. Tras la recuperación, los revestimientos de esponja se retiran, se dividen longitudinalmente y se analizan bajo luz ultravioleta. Cualquier área de la esponja que haya absorbido un NAPL fluorescente será evidente. Este método se utiliza en el estudio de yacimientos de petróleo para estimar la saturación de petróleo, ya que muchos HAP presentan una fuerte fluorescencia. En el estudio de un emplazamiento de LNAPL contaminado, Hardisty y Johnson (1993) utilizaron muestras de esponja para investigar la distribución de LNAPL debajo del nivel freático en una arenisca fracturada. Se encontró evidencia de LNAPL en algunas fracturas, pero no en otras. Las zonas con presencia de LNAPL basadas en la extracción de muestras con esponja se correlacionaron bien con las observaciones de LNAPL en los piezómetros. Se requerían investigaciones sobre los testigos de esponja para evaluar su potencial de uso en investigaciones de DNAPL.

Componentes del DNAPL en la matriz

En situaciones en las que el DNAPL se ha disuelto y se ha difundido significativamente hacia una matriz de roca o de arcilla, puede ser posible determinar la presencia anterior de DNAPL mediante el **análisis del material que compone la matriz**. Esto también puede ser importante en los casos en los que no se dispone de otras

pruebas de la presencia de DNAPL en las fracturas. El muestreo y el análisis químico de COV, como los solventes organoclorados en testigos de roca o de arcilla, son propensos a sufrir los mismos errores que las muestras de suelo: los métodos de manipulación y de análisis deben reducir la posibilidad de pérdidas antes del análisis. También observamos que la manipulación y la transferencia de muestras a los recipientes son más difíciles para muestras de roca consolidada o de arcilla cohesiva que para muestras de suelo. El método de inmersión/extracción con metanol en campo es probablemente el método más adecuado para el análisis de segmentos de testigos de roca. Triturar la roca en trozos pequeños para que quepan en un vial de 40 ml para su análisis mediante espacio de cabeza o purga y trampa probablemente provocaría pérdidas significativas de COV.

Si el propósito del análisis de testigos de roca es determinar si hay DNAPL presente, las muestras del testigo deben recolectarse inmediatamente adyacentes a las fracturas, ya que es allí donde se producirán las concentraciones más altas en la matriz. Dependiendo de la naturaleza del material que compone la matriz y del tiempo que el DNAPL pudo haber residido en la fractura, la difusión puede haber causado la contaminación de la matriz a distancias de hasta un metro o más durante un período de años. Sin embargo, las concentraciones pueden disminuir muy rápidamente con la distancia desde la fractura.

El análisis de testigos de roca o de arcilla arrojará la concentración total en la matriz. Este total será la suma de la masa de sustancia química disuelta en el agua de los poros y la sorbida a los sólidos geológicos (en la mayoría de las situaciones, no habrá una cantidad significativa de aire o de fase DNAPL en la matriz). Los mismos cálculos de partición descritos en los apartados anteriores para suelos se pueden usar para estimar la concentración de agua intersticial en la matriz en función de la concentración total de la matriz. En este caso, si la concentración de agua de poro calculada es una fracción importante de la solubilidad efectiva del componente de interés, entonces es probable que hubiera presencia de DNAPL en la fractura adyacente antes de la difusión hacia dentro de la matriz.

Lawrence *et al.* (1990) utilizaron el análisis de muestras de matriz para evaluar la presencia y distribución de DNAPL en el acuífero fracturado Chalk en el este de Inglaterra. Esta es una formación de roca caliza microporosa blanda que constituye un importante acuífero para el abastecimiento de agua. La matriz del Chalk posee una porosidad del 25% al 45% y una baja conductividad hidráulica. Las redes de fractura primaria y secundaria proporcionan vías de flujo del agua subterránea en el acuífero. Las fracturas primarias comprenden un conjunto regular de fracturas ortogonales espaciadas entre 0,05 y 0,2 m. Las fracturas secundarias están espaciadas a intervalos de 5 a 10 m y representan fracturas primarias que se han agrandado por procesos de disolución y meteorización.

Lawrence *et al.* (1990) recolectaron testigos de un sondeo de 55 m de profundidad en el acuífero Chalk en una zona donde se había descubierto que el agua subterránea estaba gravemente contaminada por PCE. Del sondeo se recolectaron un total de 21 testigos, cada uno de 0,5 m de longitud (el Chalk es lo suficientemente blando como para permitir la extracción de testigos utilizando un muestreador de tubo de paredes delgadas). En un laboratorio de campo, se expulsó cada testigo y se recogieron 6 submuestras a lo largo de su longitud. Cada submuestra constaba de aproximadamente 2 g de material y se transfirió a un vial de 8 ml previamente pesado que contenía 6 ml de agua y 0,5 ml de pentano. Los viales se agitaron en un mezclador de vórtice para desagregar el material y luego se centrifugaron para separar el sedimento del pentano. Luego se analizó el pentano usando un cromatógrafo de gases con detector de fotoionización (GC/PID). La concentración de PCE en el agua de los poros se calculó a partir de la masa de PCE medida, y del peso y contenido de humedad de la muestra.

El perfil de las concentraciones de PCE en el agua de los poros de la matriz del acuífero Chalk se muestra en la Figura 13.21. Para cada intervalo de muestra, las barras sólidas muestran el rango de concentraciones del agua de poro en las seis submuestras. En el intervalo entre 10 y 20 m de profundidad, las concentraciones de PCE en la matriz alcanzaron hasta 40 mg/L (~20% de la saturación). Se encontraron concentraciones en el agua de poro de hasta 5 mg/L (~2% de la saturación) a una profundidad de 50 m. Como se describirá en el siguiente apartado, las concentraciones disueltas de esta magnitud generalmente indican proximidad a una zona con DNAPL. Basándose en estas concentraciones, Lawrence *et al.* (1990) concluyeron que el DNAPL había penetrado a una profundidad de ~50 m. Las concentraciones más altas encontradas entre 10 y 20 m coinciden con una transición de un estrato erosionado a un estrato menos erosionado y menos permeable. En esta zona, el DNAPL puede haberse acumulado, ocupando más fracturas y permitiendo una mayor difusión hacia la matriz. A mayores profundidades, el DNAPL pudo haber penetrado menos fracturas o las fracturas importantes estaban más espaciadas. En consecuencia, se encontró que las concentraciones en el agua de poro de la matriz a estas profundidades eran más bajas.

Además de los testigos, se obtuvieron muestras de agua subterránea a medida que avanzaba el sondeo dentro del Chalk. Las concentraciones de PCE en estas muestras se presentan en la Figura 13.21. Las concentraciones del agua en el sondeo oscilaron entre 10 y 25 mg/L (5 a 10% de la saturación) es decir, lo suficientemente altas como para llevar a la conclusión de que había DNAPL presente en las proximidades del sondeo. Sin embargo, aunque las concentraciones más altas en el agua del sondeo coincidieron con las concentraciones más altas en el agua de poro de la matriz a una profundidad de 10 a 20 m, las concentraciones en el agua del sondeo a mayor profundidad fueron mucho más altas que las concentraciones en el agua de poro. Esto es probablemente el resultado del desplazamiento de agua desde las partes superiores del sondeo hacia las partes

inferiores del sondeo durante la perforación. Si no se reconoce, esta contaminación cruzada llevaría a la interpretación de que había penetrado abundante DNAPL hasta una profundidad total de 50 m, mientras que el perfil de concentraciones en el agua de poro de la matriz sugiere que la mayor acumulación de DNAPL puede ocurrir en el intervalo de profundidad de 10 a 20 m. Estos hallazgos ilustran la potencial eficacia del uso del análisis del agua de los poros de la matriz para evaluar las distribuciones de DNAPL.

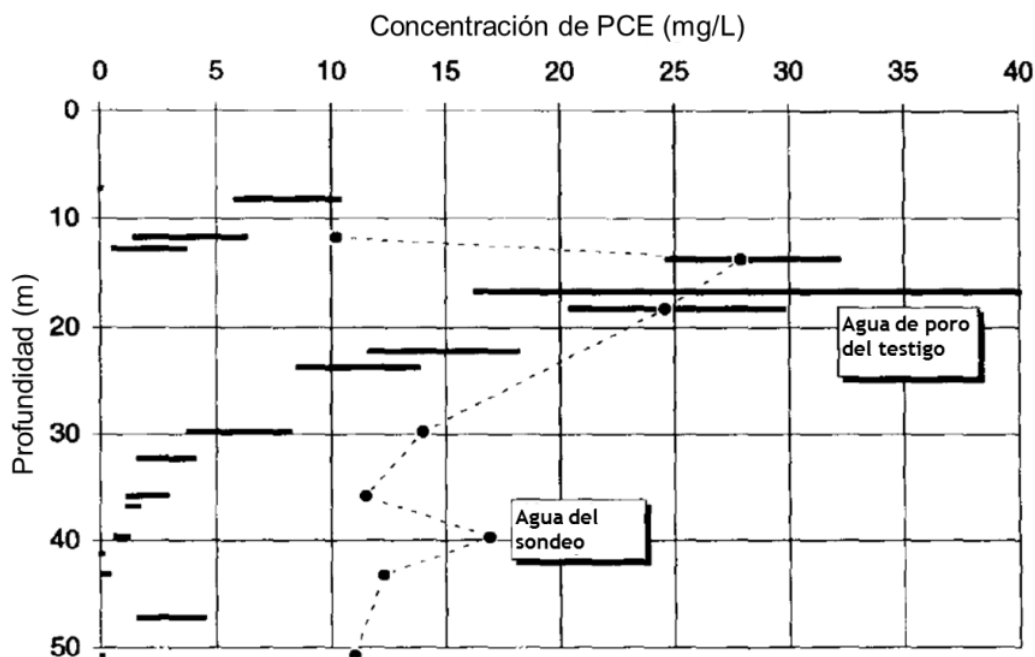


Figura 13.21. Perfil vertical de concentraciones de PCE en el agua de poro de muestras de testigos del acuífero Chalk en el este de Inglaterra. Las barras muestran los rangos de concentraciones de seis submuestras recolectadas de cada segmento de 0,5 m del testigo. Las curvas discontinuas muestran las concentraciones de PCE en el agua subterránea recolectada en el sondeo durante el muestreo de testigos. Datos de Lawrence *et al.* (1990).

13.6 Naturaleza de los Penachos Disueltos

13.6.1 Generalidades

La distribución espacial de los penachos de contaminantes disueltos en la zona del agua subterránea puede proporcionar información valiosa al evaluar la presencia y distribución espacial de DNAPL en el subsuelo. La distribución espacial de los penachos disueltos dentro de un acuífero, la magnitud de las concentraciones disueltas, la variabilidad temporal de las concentraciones disueltas y la respuesta de las concentraciones disueltas a las operaciones de bombeo y tratamiento del agua subterránea pueden verse influenciados por la naturaleza de las zonas foco de DNAPL en el subsuelo. Este apartado considera la evidencia teórica y experimental sobre la naturaleza de los penachos disueltos desde focos de DNAPL y luego describe un estudio de caso que ejemplifica muchos de estos hallazgos.

13.6.2 Distribución Espacial de los Penachos Disueltos

La distribución espacial del penacho disuelto que se desarrolla en un emplazamiento con DNAPL en el subsuelo puede ser única en varios sentidos. Muchas sustancias químicas que son DNAPL, incluidas los solventes organoclorados, poseen altas presiones de vapor. La liberación de una cantidad significativa de DNAPL puede crear un gran penacho o halo de contaminación en la zona vadosa como resultado de la difusión de los vapores. La contaminación del agua subterránea se desarrollará entonces en el nivel freático como resultado de la infiltración en el agua a través del halo de vapores y de las zonas con DNAPL en la zona vadosa. En la mayoría de las situaciones, el halo de vapores será mucho más grande que la zona con DNAPL y dará como resultado un penacho disuelto mucho más grande que la propia zona con DNAPL. Los experimentos de campo y los modelos informáticos han demostrado que la contaminación del agua subterránea que resulta de este tipo de liberación permanece como un penacho delgado cerca del nivel freático.

En contraste con el caso anterior, cuando existen residuos y/o acumulaciones de DNAPL presentes en la zona del agua subterránea, los penachos disueltos reflejarán el tamaño y la profundidad de las zonas foco. Los penachos disueltos pueden encontrarse muy por debajo del nivel freático, pero no serán significativamente más extensos que las zonas foco de DNAPL de las cuales se derivan debido a débiles procesos de dispersión transversal. Como se discutió en el Apartado 13.3.3, los intentos de determinar la extensión lateral y la profundidad a la que el DNAPL ha penetrado debajo del nivel freático mediante la ejecución de sondeos dentro de la zona del DNAPL no son confiables y generalmente indeseables debido a la posibilidad de cortocircuito a lo largo de los sondeos. En la mayoría de las situaciones, la delimitación lateral y vertical de los penachos disueltos aguas debajo de la zona foco de DNAPL es la forma más eficaz y segura de evaluar la distribución vertical de los focos de DNAPL.

El contraste entre los penachos disueltos derivados de focos de DNAPL en la zona vadosa y los derivados de focos de DNAPL en la zona del agua subterránea se ilustra mediante experimentos de campo controlados que se han llevado a cabo en el emplazamiento experimental de Borden. Los experimentos en la zona vadosa están descritos por Conant *et al.* (1995), y el experimento en la zona del agua subterránea está descrito por Rivett *et al.* (1995). La monitorización detallada utilizando cientos de puntos de muestreo espaciados verticalmente a intervalos de 0,2 a 0,3 m ha permitido una comprensión detallada de los penachos en el agua subterránea creados en el emplazamiento. En los experimentos en la zona vadosa, se crearon zonas foco cilíndricas en la zona no saturada mezclando 42 L de TCE con arena. Una zona foco medía 1,2 m de diámetro y 0,8 m de altura. Las concentraciones de TCE en los gases del suelo medidos 18 días después de la colocación del primer foco se muestran en la Figura 13.13; las concentraciones de TCE superiores a 30 ppmV (aproximadamente 170 µg/L) se

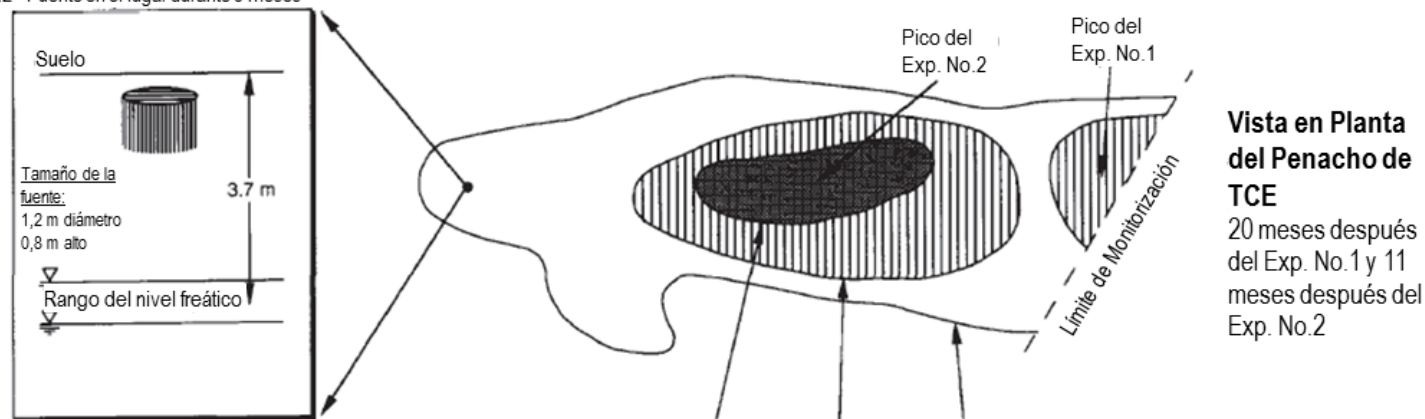
extendieron hasta 7 m desde la zona foco. Este foco permaneció colocado durante 1 mes y luego fue retirado. Luego se trató el área del halo de vapores mediante extracción de vapores del suelo. Un experimento similar se llevó a cabo en el mismo lugar 20 meses después. En este caso, la zona foco de TCE permaneció en su lugar durante 3 meses antes de ser eliminada y el área tratada mediante extracción de vapor del suelo. A pesar de que las zonas foco de DNAPL permanecieron en la zona vadosa sólo por períodos cortos de tiempo, se creó un penacho de TCE disuelto muy importante en la interfaz entre la zona vadosa y la del agua subterránea. Este penacho en la zona de interfaz se muestra en vista en planta en la Figura 13.22 y su corte en la Figura 13.23. El penacho en la interfaz en estas figuras tiene hasta 40 m de ancho, pero sólo 1 a 2 m de espesor. El ancho del penacho disuelto refleja el tamaño del halo de vapor, no el tamaño de la zona con DNAPL. Las concentraciones disueltas en el corazón del penacho alcanzaron los 6 mg/L, lo que refleja el pico del Experimento #2, pero se extendieron sólo a través de intervalos verticales muy cortos (<0,5 m).

El penacho disuelto creado por el foco en la zona del agua subterránea en Borden fue sustancialmente diferente del generado por los focos en la zona vadosa. En este experimento, se creó una zona foco rectangular que medía 1,5 m de largo, 1 m de alto y 0,5 m de espesor 1 m por debajo del nivel freático bajo estacional. La zona foco contenía 14,8 litros de una mezcla de solventes compuesta por 6% de cloroformo (triclorometano o TCM), 39% de TCE y 55% de PCE. Después de 11 meses, los penachos de TCM y de TCE se habían desplazado unos 40 m aguas abajo. Debido a los procesos de ralentización, el penacho de PCE se había desplazado sólo unos 30 m aguas abajo. El penacho de TCE del experimento en la zona del agua subterránea se muestra en vista de planta en la Figura 13.22 y en vista en corte en la Figura 13.23. El ancho máximo de el penacho en la zona del agua subterránea a los 11 meses fue de aproximadamente 5 m, lo que refleja un pequeño grado de dispersión lateral. Esto ocurrió a pesar de que la dirección del flujo de agua subterránea variaba estacionalmente en un arco de hasta 30 grados. Sin la fluctuación estacional en la dirección del flujo, el ancho del penacho habría sido aún menor. El espesor vertical máximo del penacho fue de unos 3 m. La dispersión hacia abajo probablemente se debió al descenso del penacho inducido por la densidad en respuesta a concentraciones disueltas de hasta 1 g/L en el testigo del penacho cerca de la zona foco, y a variaciones en la conductividad hidráulica. Las concentraciones máximas de TCE en el penacho cercano al foco alcanzaron hasta 600 mg/L, que era la solubilidad efectiva del TCE en la mezcla de la zona foco; las concentraciones disueltas aguas abajo de la zona foco fueron considerablemente más bajas como resultado de la dispersión.

Experimentos en la Zona Vadosa:

No.1 - Fuente en el lugar durante 1 mes

No.2 - Fuente en el lugar durante 3 meses



Experimento en la Zona del Agua Subterránea:

Fuente continua

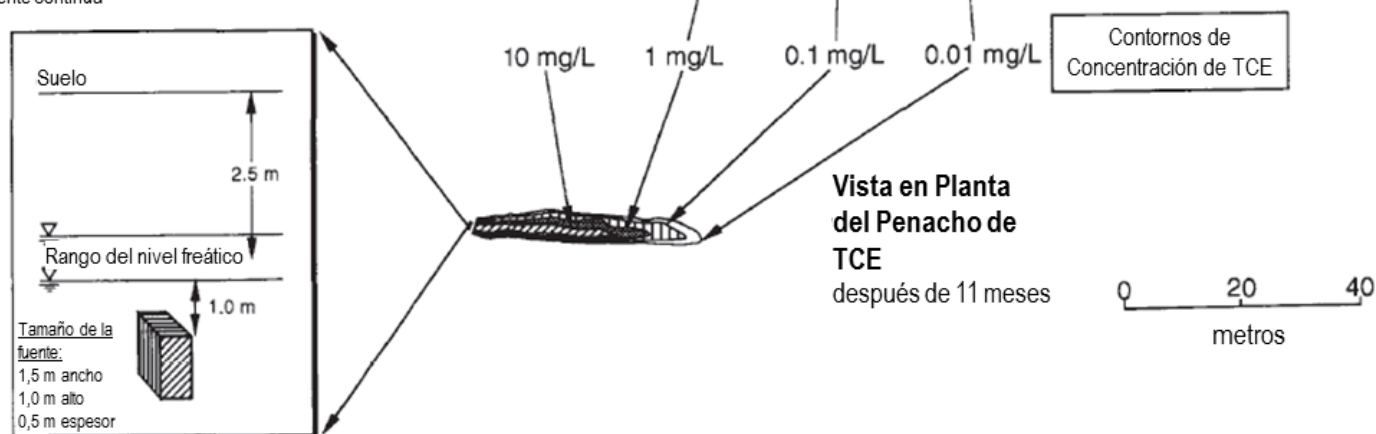


Figura 13.22 Vistas en planta de penachos disueltos derivados de focos experimentales en la zona vadosa y en la zona del agua subterránea en el acuífero de Borden. El experimento en la zona vadosa fue realizado por Conant *et al.* (1995) y el experimento en la zona del agua subterránea fue realizado por Rivett *et al.* (1995).

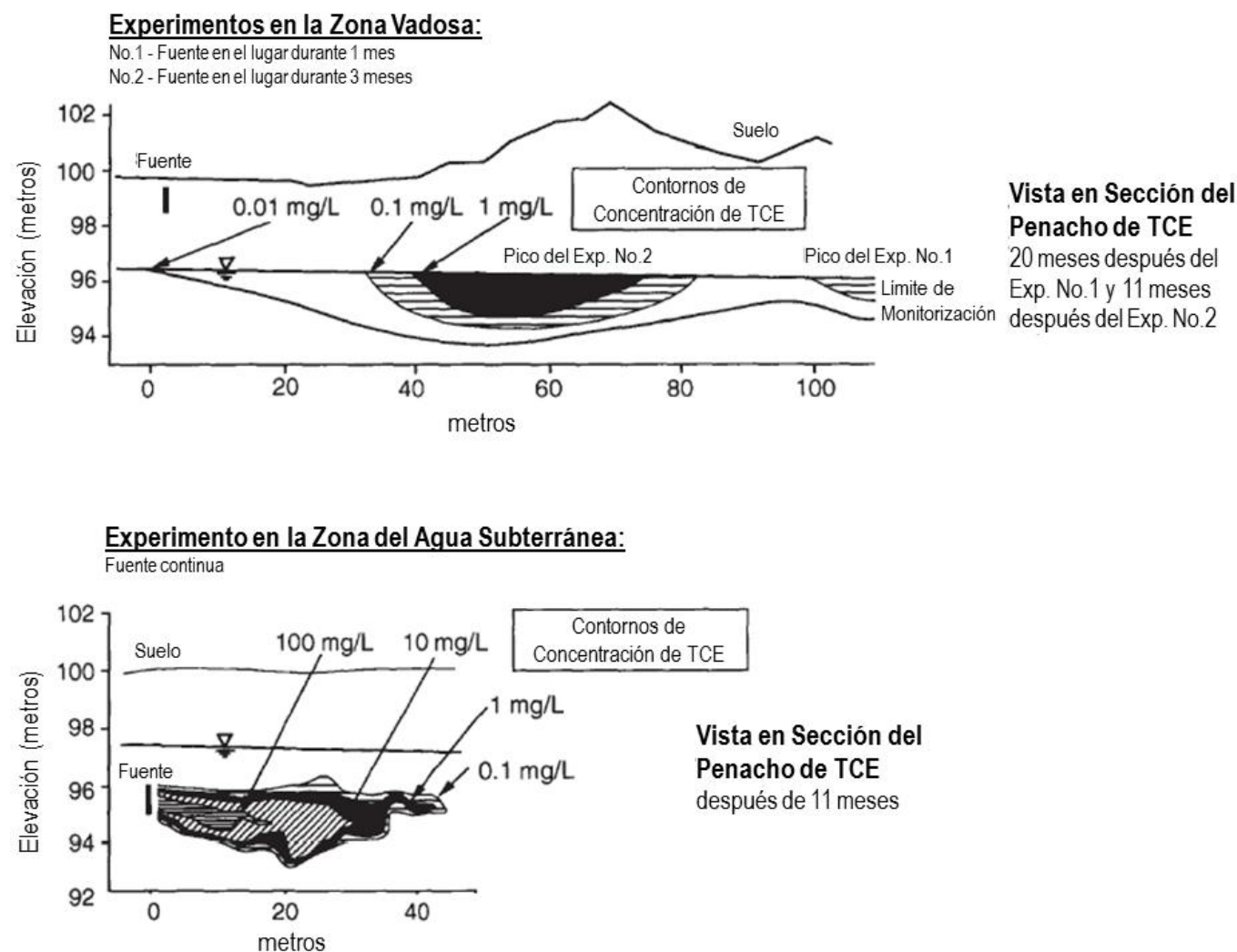


Figura 13.23 Vistas en sección de penachos disueltos derivados de focos experimentales en la zona vadosa y en la zona del agua subterránea en el acuífero de Borden. El experimento en la zona vadosa fue realizado por Conant *et al.* (1994) y el experimento en la zona del agua subterránea fue realizado por Rivett *et al.* (1994).

Aunque los experimentos de Borden representan casos ideales, reflejan las características generales de los penachos disueltos que se anticiparían en un emplazamiento donde se liberó DNAPL volátil al subsuelo y entró en la zona del agua subterránea. En comparación con la zona con DNAPL original en la zona vadosa, se esperaría que el penacho en la interfaz creado por un halo de vapores en la zona vadosa fuese ancho, pero verticalmente delgado. Dentro de este tipo de penachos de interfaz delgada, las concentraciones disueltas generalmente serán mucho más bajas que las concentraciones de saturación. Por el contrario, se esperaría que un penacho creado por un DNAPL en la zona del agua subterránea reflejara el tamaño y la ubicación vertical de la zona con DNAPL. Si la zona con DNAPL es estrecha, el penacho disuelto resultante será estrecho. Si la zona con DNAPL se extiende a una profundidad importante en el acuífero, el penacho disuelto se extenderá a una profundidad similar.

Debido a la limitada extensión vertical de los penachos en la interfaz, las muestras de agua subterránea obtenidas de dichos penachos usando piezómetros convencionales generalmente exhibirán bajas concentraciones disueltas debido a la dilución con el agua no contaminada desde debajo del penacho: los intervalos de entrada de los piezómetros suelen ser largos en relación con el espesor de un penacho en la interfaz. La monitorización utilizando piezómetros convencionales no logrará identificar el penacho si el intervalo de entrada del piezómetro no se extiende a ambos lados del nivel freático. Para los penachos derivados de focos de DNAPL en la zona del agua subterránea, debido a las extensiones verticales y laterales limitadas de dichos penachos, la monitorización del agua subterránea en este caso puede: 1) también producir bajas concentraciones disueltas como resultado de la dilución con agua no contaminada desde arriba o debajo del penacho cuando los intervalos de entrada de los piezómetros son largos; o 2) no identificar el penacho si el intervalo de entrada del piezómetro no atraviesa el penacho. La manera en que un penacho en la zona de interfaz y penachos más profundos derivados de DNAPL en la zona del agua subterránea pueden afectar los resultados de la monitorización del agua subterránea en un emplazamiento real en campo se analiza en el Apartado 13.6.5 a partir de la monitorización del agua subterránea a tres profundidades diferentes dentro del acuífero.

Se puede obtener una buena resolución en profundidad y, por lo tanto, información sobre la distribución vertical del DNAPL debajo del nivel freático utilizando dispositivos drive-point para obtener un perfil vertical del penacho disuelto aguas debajo de una zona foco de DNAPL. Clausen *et al.* (1993) utilizaron un dispositivo drive-point para recolectar muestras de agua subterránea de profundidades discretas para evaluar la presencia de TCE líquido dentro de un acuífero confinado de arena y grava. El acuífero tenía unos 9 m de espesor y la parte superior del acuífero se encontraba a una profundidad de unos 13 a 20 m bajo la superficie del suelo. Se

recolectaron cuatro muestras de agua subterránea a intervalos de aproximadamente 2 m a través del acuífero. Las concentraciones de TCE fueron 4,1 mg/L en la parte superior, ~8,2 mg/L en el medio y 16 mg/L en el fondo del acuífero. El aumento de TCE con la profundidad y las concentraciones relativamente altas llevaron a Clausen *et al.* (1993) a concluir que el TCE líquido probablemente había penetrado hasta la base del acuífero, hasta una profundidad total de unos 30 m.

Pitkin *et al.* (1994) utilizaron perfiles verticales detallados para delinear el penacho disuelto en un acuífero de arena creado por una liberación de PCE desde un comercio de lavado al seco. Se utilizó un dispositivo drive-point para recolectar muestras de agua subterránea a intervalos verticales de 0,1 a 0,25 m, hasta profundidades de hasta 15 m. Se recolectaron un total de 23 perfiles verticales en 3 transectas a lo largo del penacho disuelto. En la Figura 13.24 se muestra un ejemplo de dos de los perfiles verticales. Los perfiles B1 y B2 estaban ubicados a unos 20 y 50 m aguas abajo, respectivamente, de la presunta zona foco. Los perfiles indican que el penacho disuelto se produce debajo del nivel freático en la zona entre 7 y 10 m de profundidad. Las concentraciones disueltas en el centro del penacho llegan a 40 mg/L. Las concentraciones más altas de PCE se encontraron en una zona de arena fina limosa dentro del acuífero de arena, que puede representar el estrato en el que reside el foco de DNAPL. No está claro por qué se encontró que las concentraciones de PCE eran muy bajas por encima de la capa de limo y turba. Es posible que la dirección lateral del flujo de agua subterránea en esta zona superior difiera de la zona inferior, y aún no se había encontrado el penacho disuelto en esta zona. Debajo del corazón del penacho disuelto en el perfil B2, se encontró que las concentraciones disminuían rápidamente a 0,01 mg/L o menos dentro de una distancia vertical de sólo 1 a 2 m. En el perfil B1, las concentraciones por debajo del corazón del penacho declinaban menos rápidamente. Se encontraron concentraciones de PCE en el rango de 0,1 a 0,01 mg/L a una distancia de aproximadamente 4 m por debajo del penacho. Debido a su ubicación más cercana a la presunta zona foco, no se sabía si este perfil disuelto reflejaba la presencia de cantidades menores de DNAPL a mayor profundidad, o el efecto de la contaminación cruzada de las muestras más profundas por el agua subterránea del corazón penacho. Si en este caso se hubieran utilizado piezómetros convencionales con intervalos de entrada de 3 a 10 m de largo, se habrían encontrado concentraciones disueltas mucho más bajas y la naturaleza localizada de la zona foco no habría sido evidente. Tal resultado puede haber llevado a una interpretación errónea de que no había DNAPL presente en este emplazamiento.

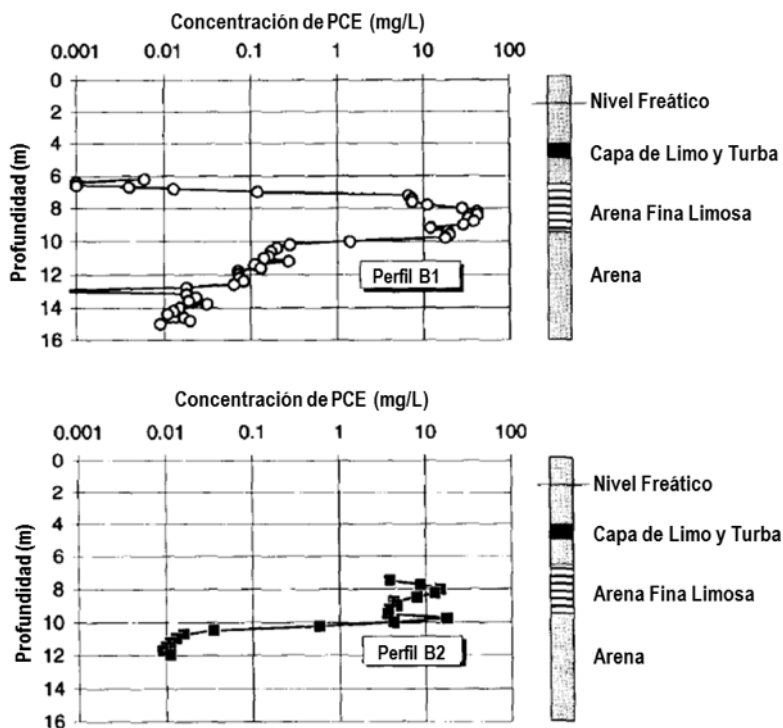


Figura 13.24 Perfiles verticales de un penacho de PCE obtenidos utilizando un dispositivo drive-point. Datos de Pitkin *et al.* (1994).

13.6.3 Magnitud de las Concentraciones Disueltas

Una de las tareas más simples que se pueden realizar para evaluar la probabilidad de que una fase DNAPL esté presente en el subsuelo en un emplazamiento determinado incluye la **comparación de las concentraciones disueltas en el agua subterránea con las solubilidades como fase pura o con las solubilidades efectivas estimadas**. El Capítulo 7 describe la comprensión a la fecha de los mecanismos de disolución del DNAPL de acuerdo con estudios teóricos, experimentales y a la modelización por ordenador. Este entendimiento indica que cuando el agua subterránea se mueve a menos de ~1 m/día a través de al menos algunos centímetros desde una zona foco de DNAPL que se encuentra a una saturación residual característica, entonces el agua subterránea saldrá de esa zona saturada (a la solubilidad efectiva) con compuestos en la fase DNAPL. En consecuencia, si las muestras de agua subterránea se recolectan muy cerca de la zona con DNAPL y la longitud del intervalo de entrada de los piezómetros es similar al tamaño de la zona residual de DNAPL, se pueden esperar concentraciones disueltas casi saturadas. Por otro lado, si la zona residual de DNAPL es pequeña en relación con el espaciamiento de los piezómetros o en relación con la longitud del intervalo de entrada de los piezómetros, entonces se esperarán concentraciones menores a la saturada: ocurrirá la dilución por agua subterránea menos contaminada y no contaminada.

Los estudios de la disolución de las acumulaciones de DNAPL indican que las concentraciones saturadas en el agua subterránea se encontrarán únicamente: 1)

inmediatamente encima de una acumulación; y 2) en una capa delgada a la altura de la acumulación en el área cercana aguas abajo. Esto es el resultado de los hechos de que: 1) una acumulación horizontal presenta poca sección transversal al flujo de agua subterránea horizontal que se aproxima; y 2) los altos niveles de saturación del DNAPL dentro de una acumulación inhiben el flujo de agua subterránea directamente a través de la acumulación misma. Estos efectos se ilustran en la Figura 13.25, para la cual las concentraciones disueltas sobre una acumulación hipotética de DNAPL en un acuífero arenoso característico se calcularon utilizando una solución analítica de Johnson y Pankow (1992). La acumulación de 10 m por 10 m estaba ubicada en la base de un acuífero de 15 m de espesor. La velocidad lineal del agua subterránea se fijó en 0,5 m/d y la dispersividad vertical se fijó en 0,001 m. En el frente aguas abajo de la acumulación, la contaminación se limita a elevaciones inferiores a 1,0 m por encima de la acumulación. Cada uno de los cinco piezómetros hipotéticos ahora considerados está ubicado aguas debajo de la acumulación. Para un piezómetro que está ranurado sobre los 3 m inferiores del acuífero, la concentración disuelta es sólo el 4,6% de la concentración de saturación, independientemente del compuesto. Para una longitud mayor del intervalo de entrada del piezómetro, la concentración exhibida en el piezómetro sería aún menor; para una longitud de intervalo de entrada igual al espesor total del acuífero, la concentración disuelta sería inferior al 1% de la saturación. Si se termina el intervalo de entrada a 0,3 m por encima de la acumulación, la concentración disuelta en el piezómetro sería sólo del 0,1% de la saturación; Si el intervalo de entrada se termina a 0,5 m por encima de la acumulación, la concentración disuelta en el piezómetro sería del 0,001% de la saturación, o apenas por encima de los límites de detección normales para la mayoría de los solventes organoclorados.

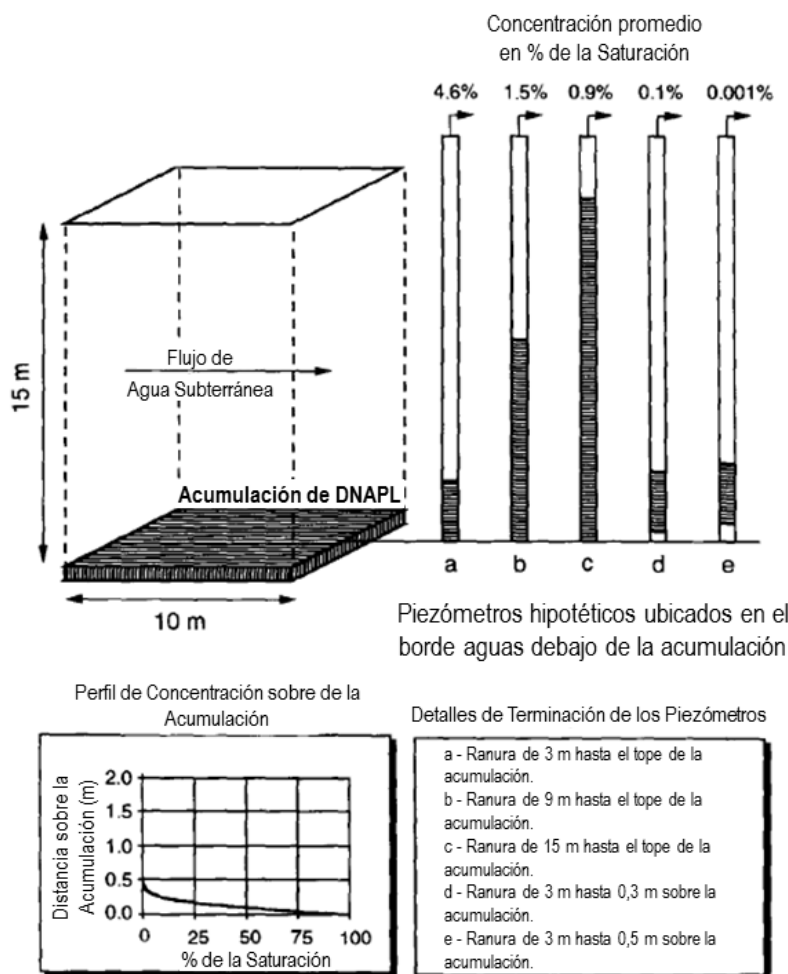


Figura 13.25 Concentraciones disueltas observadas en cinco piezómetros hipotéticos en el borde aguas abajo de una acumulación de DNAPL. Cada piezómetro está ubicado en el mismo lugar, pero está ranurado en un intervalo diferente. Las concentraciones disueltas se calcularon utilizando la solución analítica de Johnson y Pankow (1992).

Basándose en estudios de modelización por ordenador del desplazamiento de DNAPL en medios heterogéneos y en experimentos de campo controlados en depósitos estratificados horizontalmente, es probable que gran parte de la masa de DNAPL presente en el subsuelo de un emplazamiento se distribuya en capas horizontales o en acumulaciones que se ha producido sobre zonas de menor permeabilidad. Las zonas en las que el DNAPL está presente en forma residual serían las columnas verticales o "dedos" que conectan las capas horizontales. Anderson *et al.* (1992) utilizaron un modelo analítico en 3 dimensiones para simular los penachos disueltos que se desarrollarían en un acuífero arenoso de 15 m de espesor a partir de una zona foco compleja de DNAPL compuesta por múltiples acumulaciones horizontales y zonas residuales verticales. La Figura 13.26 es una vista en sección de la zona foco simulada, con vista aguas arriba. La Figura 13.27 muestra las concentraciones disueltas que se exhibirían en los piezómetros aguas abajo de la zona foco. Cada uno de los piezómetros hipotéticos tenía intervalos de entrada de 2 m de largo ubicados en las porciones superior, media e inferior del acuífero.

La mayor concentración disuelta exhibida en un piezómetro fue del 12% de la saturación y se encontraba en la base del acuífero cerca de la zona foco. A pesar de que los piezómetros estaban ubicados relativamente cerca y directamente debajo de una zona foco relativamente grande, la mayoría de las concentraciones eran solo de un pequeño porcentaje de la saturación. Los penachos disueltos se describen en secciones longitudinales y transversales en la Figura 13.28. La contaminación que se extiende más abajo es la derivada de las acumulaciones. Sin embargo, la contaminación de una acumulación determinada es relativamente escasa; incluso los piezómetros con intervalos de entrada relativamente cortos situados directamente frente a dichos penachos exhibirían concentraciones disueltas de sólo un pequeño porcentaje de la saturación, como máximo.

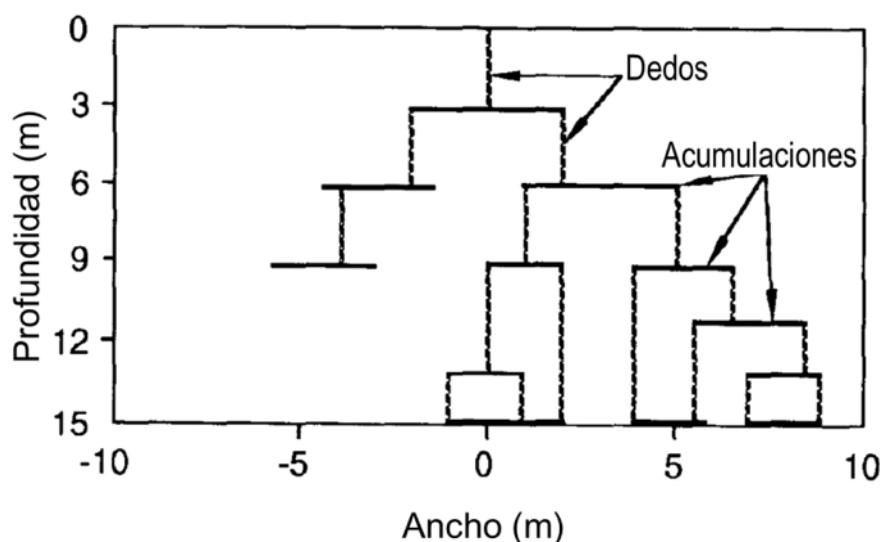


Figura 13.26 Configuración de una zona foco de DNAPL compleja para la modelización de penachos disueltos. Adaptado con autorización de Anderson (1988); descrito con más detalle en Anderson *et al.* (1992).

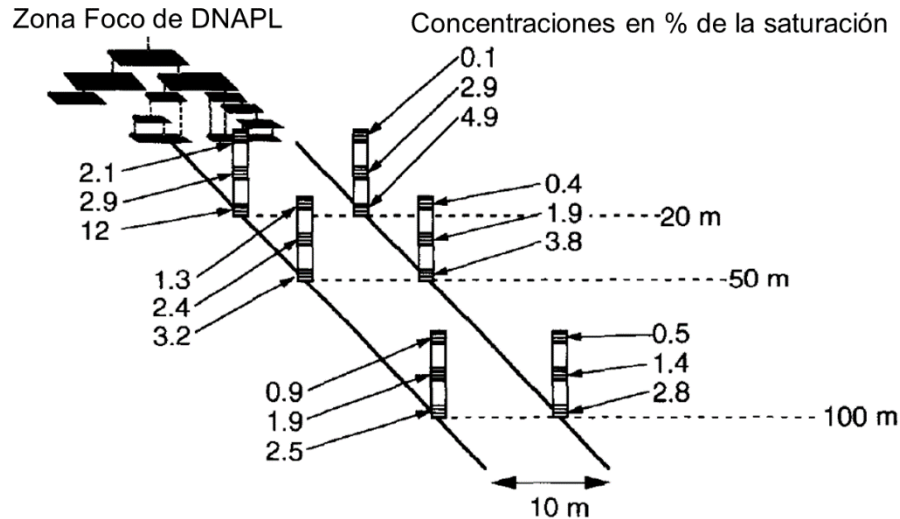


Figura 13.27 Concentraciones disueltas en piezómetros hipotéticos aguas abajo de la zona foco de DNAPL compleja. Los intervalos ranurados de los piezómetros tienen 2 m de longitud y están situados en la parte superior, media e inferior del acuífero. Las concentraciones se muestran como porcentaje de la saturación. Adaptado de Anderson *et al.* (1992).

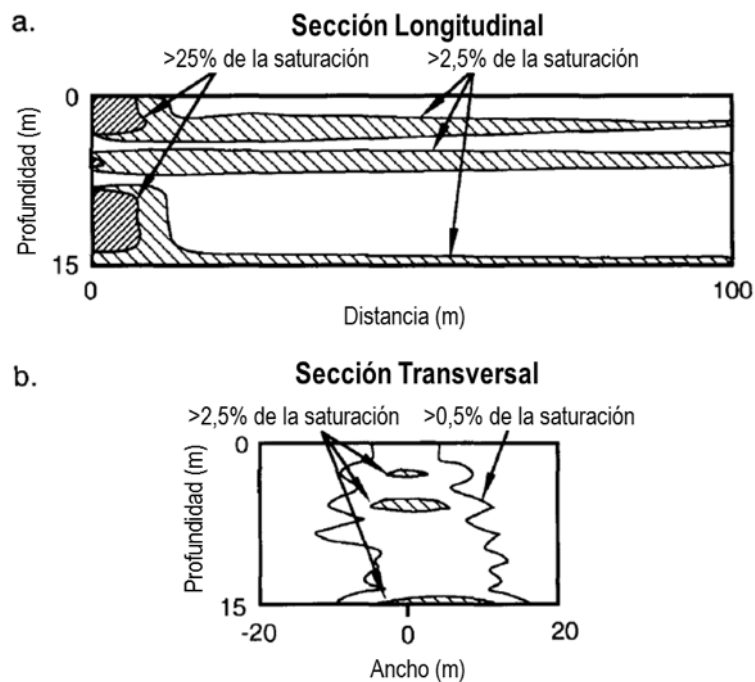


Figura 13.28 Secciones longitudinales y transversales aguas abajo de la zona foco de DNAPL compleja. La sección longitudinal (a) se extiende desde el centro de la zona foco. La sección transversal (b) está situada a 100 m aguas abajo de la zona foco. Adaptado de Anderson *et al.* (1992).

Podemos concluir que no es probable que los piezómetros convencionales permitan la detección de concentraciones máximas disueltas en los emplazamientos con DNAPL porque: 1) los intervalos de entrada son generalmente demasiado largos; y/o 2) se utiliza una cantidad insuficiente de piezómetros en cada grupo o nido de

piezómetros. Los dispositivos drive-point utilizados para recopilar perfiles verticales detallados de las concentraciones disueltas proporcionan la mayor probabilidad de detectar concentraciones máximas. Estos dispositivos hacen posible recolectar muestras de agua subterránea a intervalos verticales de 0,5 m o menos (Pitkin *et al.*, 1994), y los datos resultantes son de gran ayuda en la evaluación de la ubicación y de la morfología de las zonas foco de DNAPL.

En rocas fracturadas, no se conocía muy bien la distribución del DNAPL y su disolución en el agua subterránea. Sin embargo, desde un punto de vista conceptual, podemos esperar que el DNAPL esté presente en algunas fracturas y ausente en otras. Por lo tanto, el agua subterránea captada en un piezómetro en roca fracturada puede comprender parte del agua que ha estado en contacto con DNAPL y otra agua que no. No es posible predecir las concentraciones disueltas resultantes, pero en general serán mucho más bajas que la de saturación. Como ejemplo, la Tabla 13.11 muestra las concentraciones disueltas en un piezómetro y en un pozo de bombeo en un acuífero de arenisca fracturado (EPA, 1992). Se recuperó DNAPL de cada uno de estos sondeos. El componente principal del DNAPL era 1,2,3-tricloropropano que posee una solubilidad efectiva de aproximadamente 1.400 mg/L. Ambos sondeos están situados directamente dentro de una gran zona de lecho rocoso que se sabe que contiene DNAPL a una profundidad considerable. La concentración disuelta en el piezómetro W-81 fue aproximadamente del 11% de la saturación. La concentración disuelta en el pozo EW-4 fue del 17% de la saturación al inicio del bombeo, pero disminuyó durante el bombeo a aproximadamente el 3,5% de la saturación. Aunque este pozo se instaló directamente dentro de una gran zona con DNAPL, esta reducción probablemente se debió a la dilución por agua subterránea menos contaminada. Por lo tanto, los piezómetros instalados aguas abajo de una zona foco de DNAPL en un acuífero fracturado pueden exhibir concentraciones mucho más bajas que la saturación.

Tabla 13.11 Concentraciones de 1,2,3-tricloropropano disuelto encontradas en sondeos desde los cuales se recuperó DNAPL en una formación de arenisca fracturada.

	Piezómetro W-81	Pozo de bombeo EW-4
Intervalo de Entrada	35 m a 41 m	9 m a 55 m
Solubilidad Efectiva (mg/L)	1.400	1.400
Concentración Inicial (mg/L)	150	240
Concentración Durante el Bombeo (mg/L)	-	50

Estos hallazgos tienen implicaciones cruciales para la interpretación de los datos de monitorización del agua subterránea. Antes de que se reconociera cómo se pueden comportar los DNAPL en el subsuelo, no se consideraba la presencia de una fase DNAPL en el subsuelo a menos que el DNAPL se recuperara directamente o que las concentraciones en el agua subterránea en los piezómetros se acercaran a niveles de

saturación. Ahora está claro que se producirán concentraciones inferiores a las saturadas en los piezómetros en muchos, o incluso en la mayoría de los casos de contaminación por DNAPL. A mediados de la década de 1980, el hallazgo de concentraciones disueltas del **10% de la saturación** se sugirió como una "**regla de oro**" para inferir la presencia de una fase DNAPL (Feenstra y Cherry, 1988). Posteriormente, se ha sugerido que esta concentración, como regla general, se reduzca al **1% de la saturación** (Newell y Ross, 1991). Creemos que esto es razonable. Este valor, sin embargo, no debe verse como un criterio estricto ya que, de acuerdo con la discusión anterior, sabemos que la magnitud de las concentraciones disueltas observadas en un piezómetro dependerá de otros factores además de la presencia o ausencia de zonas foco de fase DNAPL (como la ubicación del pozo y la longitud del intervalo de entrada del piezómetro, y el tamaño y naturaleza de la zona foco). El uso de una regla de oro del 1% en cualquier evaluación de la distribución espacial de las zonas con DNAPL debe realizarse con cautela, particularmente en la dirección aguas abajo. Por ejemplo, el penacho disuelto liberado desde una zona con DNAPL muy grande puede exhibir concentraciones disueltas superiores al 1% de la saturación a una distancia significativa aguas abajo de la zona foco. La conclusión de que el tamaño de la zona con DNAPL corresponde al tamaño del penacho disuelto que excede el 1% de la saturación, en tal caso, podría ser una sobreestimación extrema.

13.6.4 Persistencia y Variabilidad Temporal de las Concentraciones Disueltas

La fase DNAPL en las zonas vadosa y del agua subterránea en muchos emplazamientos probablemente representa suficiente masa de sustancia química como para causar que los penachos disueltos **persistan durante siglos** o más (ver también el Capítulo 7). Muchos penachos disueltos en emplazamientos con DNAPL han sido monitorizados durante más de una década y no muestran indicios de una disminución de la concentración o del tamaño del penacho. Durante la etapa inicial (quizás las primeras décadas) de disolución de una zona con DNAPL, las concentraciones disueltas encontradas en el agua subterránea pueden permanecer relativamente constantes, encontrándose las concentraciones más altas cerca de la zona foco. Por el contrario, los penachos derivados de la lixiviación de la contaminación desde la fase sorbida al suelo probablemente exhibirán concentraciones disueltas cada vez menores. De manera similar, los penachos disueltos derivados de liberaciones anteriores de contaminantes en fase acuosa probablemente exhibirán concentraciones máximas regionales, o picos, en algún lugar aguas abajo del área de liberación. Por lo tanto, la persistencia de concentraciones elevadas en el agua subterránea durante períodos de monitorización de 5 a 10 años, particularmente cerca de presuntas áreas foco, es generalmente indicativo de una zona foco de DNAPL.

En el caso de arcilla o roca sedimentaria fracturada, pueden persistir concentraciones disueltas significativas en el agua subterránea incluso mucho después

de que el DNAPL haya desaparecido. Como se describe en el Capítulo 12, la disolución del DNAPL en fracturas en un medio poroso fracturado se verá incrementada por la difusión de los contaminantes disueltos hacia dentro de la matriz. Cuando el DNAPL desaparece y el agua subterránea menos contaminada fluye a través de las fracturas, los contaminantes disueltos se difundirán nuevamente hacia fuera de la matriz y hacia el agua que fluye a través de las fracturas. Como se muestra en la Figura 13.21 para el acuífero Chalk en el este de Inglaterra, el agua de los poros en la matriz entre las fracturas puede contener altas concentraciones disueltas que representan un foco continuo significativo de contaminantes para el agua subterránea.

Las **variaciones temporales extremas de las concentraciones disueltas** observadas en los piezómetros pueden ser otro indicio de una zona foco de DNAPL. Debido a que el penacho disuelto derivado de un foco de DNAPL en la zona del agua subterránea reflejará el tamaño de la zona con DNAPL, dichos penachos pueden tener una extensión lateral limitada con gradientes de concentración muy pronunciados entre los márgenes y el corazón del penacho (ver Figuras 13.22 y 13.23). Si un piezómetro está situado cerca del margen de un penacho, las fluctuaciones en la dirección del flujo del agua subterránea pueden hacer que el penacho se mueva hacia dentro o fuera de la zona de captación del piezómetro, lo que resulta en grandes variaciones en las concentraciones disueltas observadas en el piezómetro; los penachos disueltos derivados de zonas foco más grandes y menos locales tendrían menos probabilidades de causar este tipo de efecto.

13.6.5 Respuesta de las Concentraciones Disueltas durante el Bombeo y Tratamiento

El **comportamiento dependiente del tiempo de las concentraciones disueltas** en los pozos de bombeo de agua subterránea puede proporcionar evidencia sobre la presencia/ausencia de DNAPL en la zona del agua subterránea. Durante la década de 1980, se instalaron sistemas de bombeo y tratamiento de acuíferos en muchos emplazamientos con contaminación en el agua subterránea. El aparente fracaso de muchos de estos sistemas a la hora de lograr la restauración completa del acuífero es el resultado de que quedan zonas con DNAPL en el subsuelo (EPA, 1992). Un patrón característico en las concentraciones disueltas en un pozo de bombeo que está influenciado por la presencia de una zona foco de DNAPL es una **rápida disminución** de la concentración como resultado de los efectos de la dilución seguido de una **estabilización** con concentraciones significativas. Efectos como la desorción lenta desde los sólidos del acuífero y la difusión hacia afuera desde capas de grano más fino pueden inhibir la restauración mediante la técnica de bombeo y tratamiento, pero es más probable que estos efectos causen caídas muy graduales de la concentración en lugar de estabilizarse a una concentración elevada.

En la Figura 13.29 se muestra un ejemplo de Rivett (1993) para un sistema de bombeo y tratamiento aplicado al penacho experimental de las Figuras 13.22 y 13.23. En este caso, se instalaron tres pozos de bombeo a lo largo del eje del penacho; PW-2 está más cerca de la zona foco, PW-4 está ubicado en la frontera anterior del penacho y PW-3 está ubicado entre los otros dos. Cada uno de los pozos se bombeó a una tasa de 5 L/min. Según los datos de la red de monitorización, se encontró que el penacho de TCE entre los pozos era sustancialmente eliminado, con concentraciones reducidas desde niveles iniciales de 1 a 10 mg/L hasta 0,01 a 0,1 mg/L. Las mayores concentraciones se mantuvieron en las zonas de estancamiento hidráulico entre los pozos y en las capas de grano más fino del acuífero. En el pozo ubicado en la frontera del penacho (PW-4), la concentración aumentó inicialmente a medida que el penacho fue atraído hacia el pozo, luego la concentración disminuyó a menos de 0,01 mg/L. En el pozo medio (PW-3), las concentraciones iniciales fueron de aproximadamente 3 mg/L, luego disminuyeron a menos de 0,01 mg/L después de aproximadamente 100 días. La zona lateral de captación de cada uno de los pozos de bombeo era varias veces mayor que el ancho del penacho. Por lo tanto, gran parte de la rápida disminución inicial de las concentraciones en los pozos de bombeo se debió a la dilución del agua fuera del penacho. La respuesta en las concentraciones en PW-2 fue considerablemente diferente. Las concentraciones fueron inicialmente de aproximadamente 5 mg/L y luego disminuyeron rápidamente durante aproximadamente 100 días, después de lo cual las concentraciones se estabilizaron entre 0,5 mg/L y 1 mg/L; estas concentraciones elevadas y estabilizadas reflejan la continua contribución desde la disolución de la zona foco a PW-2

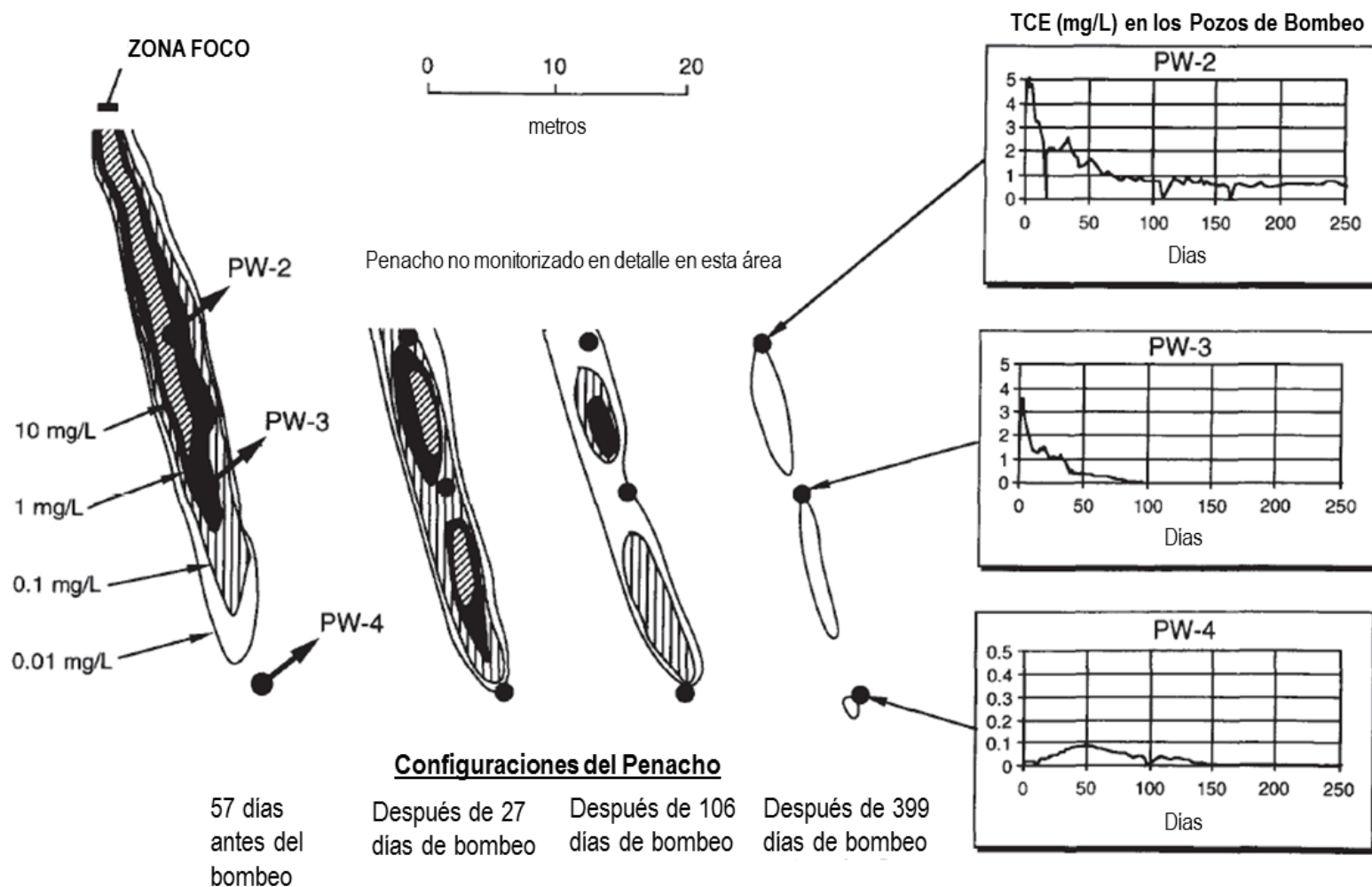


Figura 13.29 Respuesta en las concentraciones disueltas en los pozos de bombeo de la remediación por bombeo y tratamiento del penacho generado desde la zona foco experimental en el acuífero de Borden. Datos de Rivett (1993).

13.6.6 Penacho de Solvente Organoclorado como Estudio de Caso, Dayton, Nueva Jersey

Contexto

Varios de los factores importantes relacionados con el diagnóstico de DNAPL en el subsuelo pueden ilustrarse analizando la contaminación del agua subterránea y las medidas correctivas tomadas en una planta industrial cerca de Dayton, Nueva Jersey (EPA, 1989). La planta se utilizaba para la fabricación de cintas entintadas para impresoras y tarjetas perforadas para ordenadores. El acuífero consta de unos 15 m de arena gruesa y grava recubierto por una capa discontinua de arena y arcilla intercaladas de aproximadamente 1 a 3 m de espesor. El nivel freático se encuentra a una profundidad de aproximadamente 6 a 7 m debajo de la superficie del suelo, y la conductividad hidráulica promedio es de aproximadamente 8×10^{-2} cm/s. En diciembre de 1977, se descubrieron PCE y 1,1,1-TCA en concentraciones de aproximadamente 0,2 y 0,6 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, en un pozo de abastecimiento de agua municipal situado a unos 500 m al este de la planta. El pozo municipal se cerró y las investigaciones del emplazamiento de la planta comenzaron a principios de 1978. La contribución real de este emplazamiento a la contaminación del pozo municipal no se puede determinar con precisión porque hay otros emplazamientos con contaminación del agua subterránea en el vecindario.

Extensión de la contaminación en el agua subterránea

En el emplazamiento de la planta se encontró un penacho de PCE y 1,1,1-TCA que se movía hacia el este, hacia el pozo municipal. Las concentraciones en el agua subterránea alcanzaron hasta 6,1 mg/L para PCE y 9,5 mg/L para 1,1,1-TCA (ver Figura 13.30). Estas concentraciones máximas representan el 2,5% de la saturación para el PCE en fase pura y el 0,8% de la saturación para el 1,1,1-TCA en fase pura. Sin embargo, cuando se realizaron estos estudios en 1978, los profesionales de las aguas subterráneas no comprendían el comportamiento del DNAPL en el subsuelo. Por lo tanto, la magnitud de estas concentraciones no llevó a la conclusión de que hubiera DNAPL presente en el acuífero.

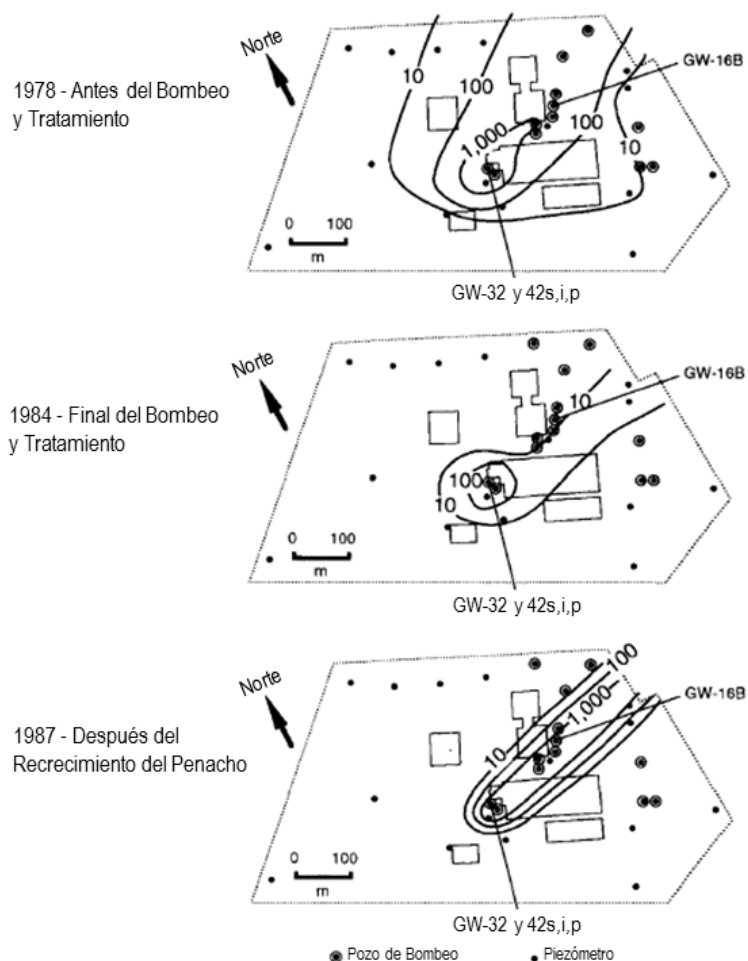


Figura 13.30 Configuración del penacho de PCE en el emplazamiento de Dayton en 1978 antes de la implementación de la remediación por bombeo y tratamiento, en 1984 al final del trabajo inicial de bombeo y tratamiento, y en 1987 después del recrecimiento del penacho.

En la planta se habían utilizado disolventes organoclorados y se creía que la contaminación del agua subterránea se originaba por liberaciones de productos disolventes desde las áreas de descarga y almacenamiento de las sustancias químicas. Los registros de la planta indicaron que sólo se había comprado PCE. Durante un tiempo se pensó que el 1,1,1-TCA podría haberse originado en otro emplazamiento. Posteriormente, un análisis del disolvente utilizado en la planta reveló que el PCE contenía aproximadamente un 15% de 1,1,1-TCA. Esto ilustra las dificultades que pueden surgir al evaluar la composición química de las liberaciones de DNAPL. La composición sugiere que las solubilidades efectivas del PCE y del 1,1,1-TCA en el emplazamiento son de aproximadamente 200 y 190 mg/L, respectivamente. Como resultado, las concentraciones máximas observadas en el agua subterránea mencionadas anteriormente representan ~3% de la saturación para el PCE y ~5% de la saturación para el 1,1,1-TCA. A la luz de nuestro conocimiento a la fecha, encontrar concentraciones disueltas de esta magnitud nos llevaría a considerar la presencia de DNAPL debajo del

nivel freático. De hecho, las concentraciones máximas en el agua subterránea se observaron en piezómetros analizados en todo el espesor del acuífero. Con la dilución que se espera en estos pozos largamente ranurados, las concentraciones disueltas de estas magnitudes son una evidencia muy fuerte de la presencia de DNAPL en el acuífero.

No se realizó ningún muestreo/análisis del suelo para detectar volátiles hasta 1985-1986. En aquella época, el mayor nivel de contaminación del suelo se encontraba a una profundidad de unos 7 m, cerca del nivel freático. La concentración total de COV de 13 mg/kg es considerablemente menor que los niveles que sugerirían la presencia de DNAPL según los cálculos de partición (es decir, de la Ecuación (13.3)). Sin embargo, al evaluar estos datos históricos, debemos recordar que estos datos más antiguos de concentraciones en el suelo probablemente sufrieron pérdidas por volatilización debido a los métodos de análisis y de manipulación de muestras utilizados en ese momento.

Se descubrió que el penacho era ancho en comparación con el tamaño de la presunta área de liberación. Hay varias explicaciones posibles para esta observación: 1) las variaciones dependientes del tiempo en el bombeo fuera del emplazamiento en el pozo municipal al este y otros pozos privados al norte pueden haber actuado para desplazar el penacho hacia adelante y hacia atrás; 2) un amplio penacho con concentraciones relativamente bajas (10 a 100 $\mu\text{g/L}$) en el agua subterránea podría haber resultado del transporte inicial de vapores a través de la zona vadosa radialmente hacia afuera del área de liberación; y/o 3) el extenso penacho disuelto era un penacho compuesto causado por varios focos diferentes en el emplazamiento. Con respecto a la segunda posibilidad, observamos que los vapores en la zona vadosa habrían dado como resultado un delgado penacho en el agua subterránea con concentraciones relativamente altas inmediatamente en el nivel freático; cualquier penacho delgado en el nivel freático se habría diluido significativamente durante el muestreo de piezómetros completamente ranurados.

Medidas correctivas

Las medidas correctivas en el emplazamiento comenzaron en Dayton a mediados de 1978 con la eliminación de los tanques de almacenamiento de sustancias químicas, la excavación de varias decenas de metros cúbicos de suelo alrededor de los tanques y la instalación de una red de pozos de bombeo de agua subterránea en el emplazamiento de la planta. Dado que en ese momento se creía que los penachos disueltos se debían a la lixiviación de contaminantes desde la zona de suelo poco profundo, se esperaba que la eliminación de los tanques y del suelo poco profundo junto con la eliminación de el penacho disuelto mediante bombeo y tratamiento del agua subterránea proporcionaran una restauración total y permanente del acuífero en unos pocos años. Sin embargo, no se reconoció que el solvente en fase DNAPL había

penetrado por debajo del nivel freático, donde constituiría un foco continuo de contaminación durante muchos años.

Las medidas correctivas para el penacho en general incluyeron pozos de bombeo dentro y fuera del emplazamiento, y la reanudación del bombeo del pozo de abastecimiento de agua municipal. Ahora consideramos sólo los resultados del bombeo en el emplazamiento porque esta área incluye la zona foco y porque la monitorización en el emplazamiento fue mucho más detallada que la monitorización fuera del emplazamiento. Para simplificar, sólo se considerará el penacho de PCE. El sistema de bombeo *in situ* constaba de hasta 13 pozos. Siete de los pozos operaron casi continuamente desde mediados de 1978 hasta finales de 1984, cuando cesó el bombeo en el emplazamiento. Los otros pozos operaron durante intervalos más cortos durante este período. Tres de los pozos de bombeo produjeron de 250 a 390 L/min, y los 10 pozos restantes produjeron de 20 a 40 L/min. Una tasa de bombeo generalizada para todo el sistema fue de aproximadamente 1.100 L/min. Los efluentes del sistema de bombeo fueron tratados mediante extracción de aire y recarga al acuífero mediante riego por aspersión a lo largo del lado oeste del emplazamiento de la planta.

A finales de 1984, las concentraciones disueltas en el acuífero se habían reducido significativamente desde niveles tan altos como varios miles de $\mu\text{g/L}$ hasta 10 $\mu\text{g/L}$ o menos (ver Figura 13.30). Durante este período, el sistema de bombeo *in situ* eliminó un total de 3.400 millones de litros de agua subterránea y un equivalente de 7.500 litros de solventes. Se produjeron reducciones hasta concentraciones en el orden de pocos $\mu\text{g/L}$ en los piezómetros y pozos de bombeo en toda la zona del penacho, excepto en el área cercana a la presunta zona de vertido. En esa zona foco, las concentraciones de solvente en dos pozos de bombeo se redujeron significativamente, pero disminuyeron solo a concentraciones de 300 a 500 $\mu\text{g/L}$. Las diferencias en la respuesta entre la zona del penacho y la zona foco durante el bombeo de 1978 a 1984 se muestran en la Figura 13.31 para los pozos de bombeo GW-32 y GW-16B, respectivamente. Aunque no se reconocieron en ese momento, las concentraciones elevadas y estabilizadas en los pozos de bombeo cerca de la presunta zona foco indicaron un foco continuo de contaminación, probablemente DNAPL debajo del nivel freático. La reducción de las concentraciones en los pozos de bombeo en esa zona que se observó probablemente se debió a la dilución por agua bombeada desde fuera de la zona foco.

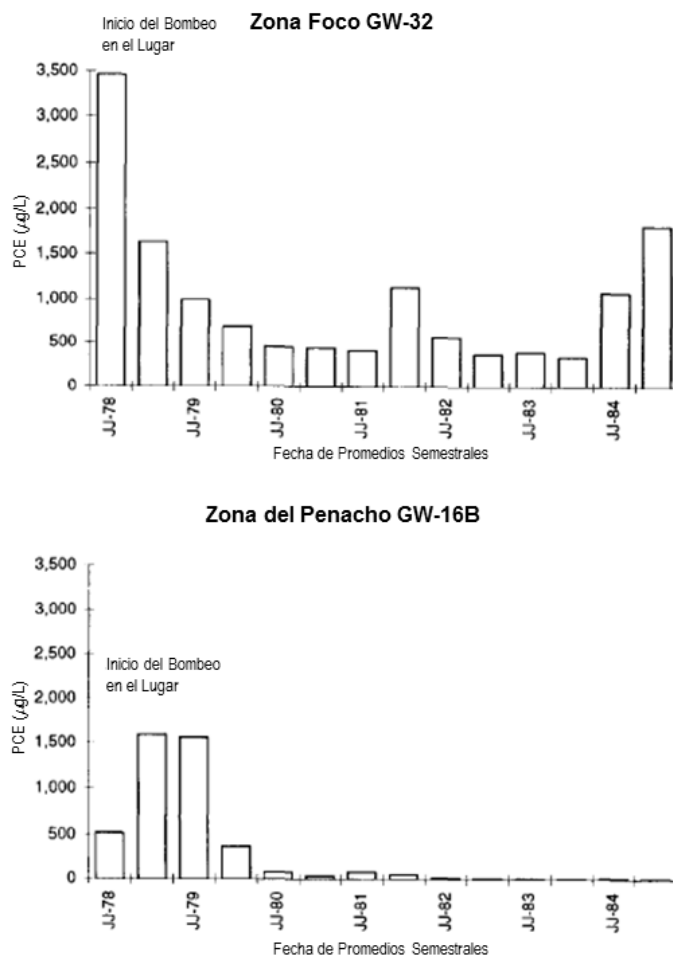


Figura 13.31 Respuesta en las concentraciones disueltas en los pozos de bombeo durante la remediación mediante bombeo y tratamiento en el emplazamiento de Dayton. GW-32 está situado entre 20 y 40 m desde la presunta zona foco. GW-16B está situado a unos 200 m aguas abajo de la zona foco.

Aunque los solventes organoclorados son sólo débilmente sorbidos a los medios geológicos y, por lo tanto, pueden producir grandes penachos contaminantes, su recuperación mediante el bombeo y tratamiento del agua subterránea se ve facilitada por su débil sorción. En el emplazamiento de Dayton, el bombeo y tratamiento de agua subterránea dio como resultado una reducción muy significativa en el tamaño del penacho disuelto al eliminar ~7 volúmenes de penacho de agua subterránea en 6,5 años. El bombeo y tratamiento del agua subterránea también proporcionó contención de la zona foco, al evitar una mayor liberación de solventes disueltos al penacho.

Regeneración del penacho

Aunque no se reconoció en ese momento, el bombeo y tratamiento del agua subterránea no permitió restaurar la zona foco. A finales de 1984, la agencia reguladora ambiental estatal determinó que las medidas correctivas habían alcanzado el objetivo de limpieza apropiado para la mayor parte del área del penacho y habían alcanzado el

punto de rendimiento decreciente del área de liberación. Con esta conclusión, se detuvo el bombeo y tratamiento del agua subterránea. Al cabo de aproximadamente 6 a 9 meses, la monitorización indicó que las concentraciones habían comenzado a aumentar en los pozos cercanos a la zona foco (por ejemplo, GW-32). Con el tiempo, las concentraciones en varios de los piezómetros aumentaron a niveles superiores a los observados en 1978 (ver Figura 13.32). A mediados de 1987, aproximadamente dos años y medio después de que cesara el bombeo, el penacho de solvente disuelto había crecido hasta el límite este de la planta (Figura 13.30). El nuevo crecimiento del penacho fue, en sí mismo, una prueba irrefutable de la existencia de una zona foco de DNAPL debajo del nivel freático.

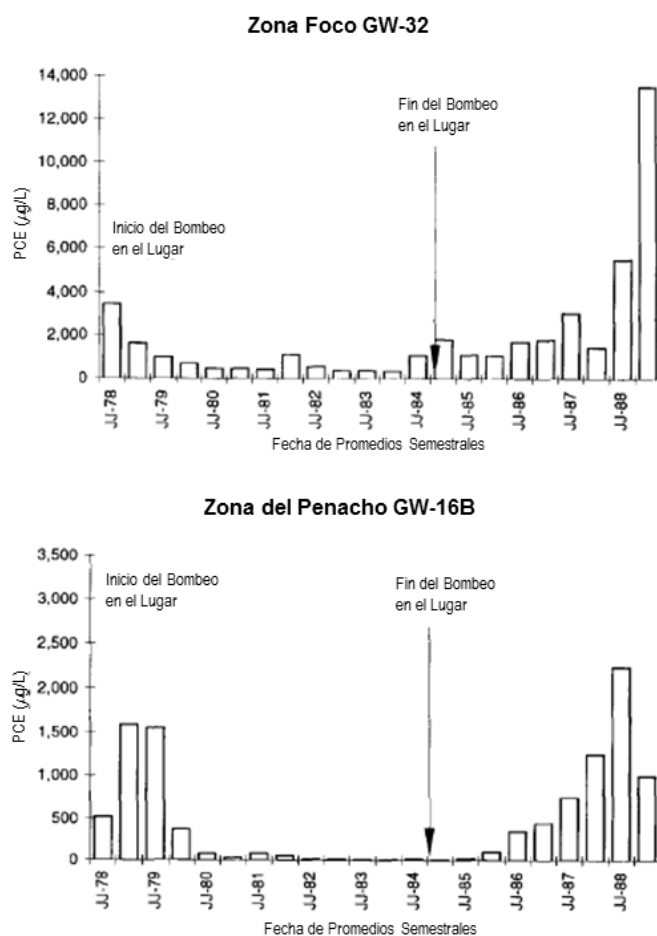


Figura 13.32 Recrecimiento del penacho disuelto luego del cese del bombeo y tratamiento en el emplazamiento de Dayton, como se refleja en el aumento de las concentraciones en el pozo GW-32 cerca del foco y en GW-16B aguas abajo del foco.

Otra evidencia de la naturaleza de la zona foco en el acuífero se derivó de piezómetros de múltiples niveles. La mayor parte de la monitorización en el emplazamiento se realizó en piezómetros analizados en todo el espesor saturado del acuífero. En 1985, se instalaron tres pozos multinivel (42s, 42i y 42d) en las porciones

superior, media e inferior del acuífero, a unos 20 m de la presunta zona foco. Estos puntos de muestreo fueron monitorizados periódicamente durante el período posterior al cese de las operaciones de bombeo y tratamiento del agua subterránea; los resultados se muestran en la Figura 13.33. A principios de 1985, la contaminación disuelta se encontró sólo en la base del acuífero. Sin embargo, con el nuevo crecimiento del penacho, se desarrollaron concentraciones moderadas durante 1985 y 1986 en la parte superior del acuífero, se encontraron concentraciones muy bajas en la parte media del acuífero y las concentraciones más altas se desarrollaron en la base del acuífero. Estos hallazgos sugieren que existía una importante acumulación de solvente en forma de DNAPL en la base del acuífero. La zona foco en el acuífero probablemente consiste en múltiples acumulaciones o capas de DNAPL a varias profundidades dentro del acuífero, así como en una acumulación en la base del acuífero. Estas capas y acumulaciones estuvieron conectadas, en algún momento, por vías verticales ("dedos") que probablemente drenaron hasta una saturación residual. Sin embargo, después de diez o veinte años de disolución por el agua subterránea, no se podía saber si todavía existían en el acuífero zonas significativas de DNAPL residual en forma de dedos.

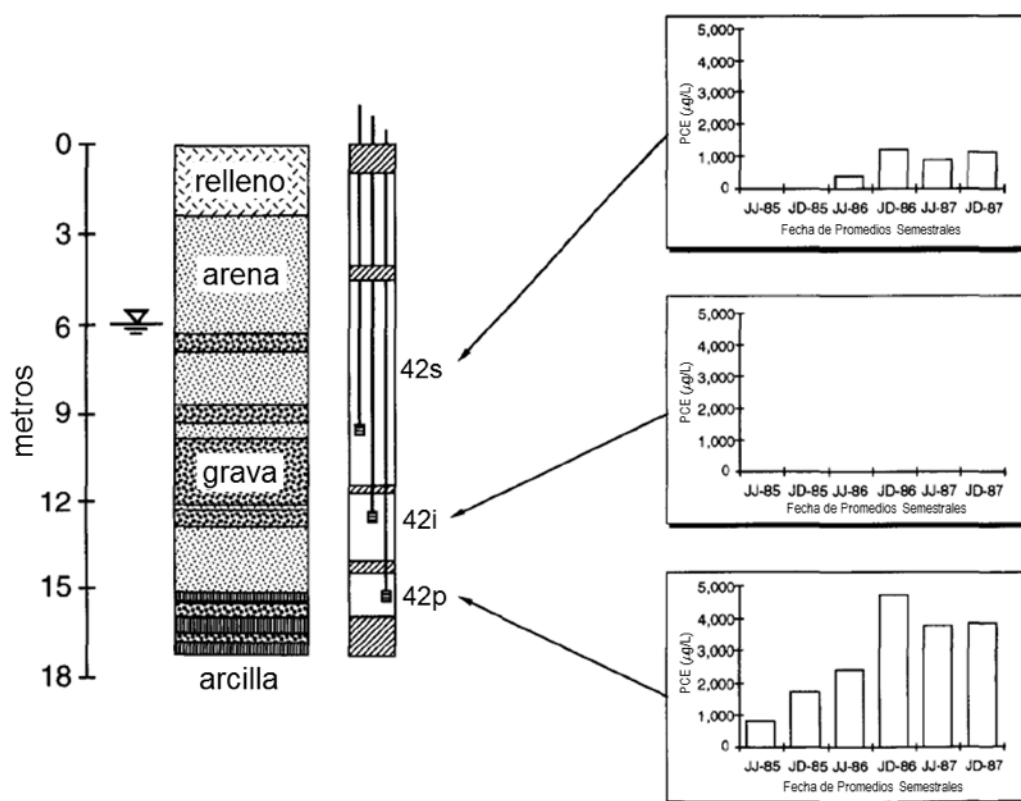


Figura 13.33 Distribución vertical de las concentraciones disueltas en el acuífero del emplazamiento de Dayton tras el cese del bombeo y tratamiento.

En 1990, el sistema de bombeo y tratamiento del agua subterránea se reactivó con una red de cuatro pozos de bombeo: uno cerca del foco, otro cerca de la mitad del

penacho (cerca de GW-16B) y dos en el límite este del emplazamiento de la planta. Los objetivos de este sistema eran la contención del penacho para evitar un mayor desplazamiento fuera del emplazamiento y la restauración del acuífero en la zona del penacho en ese momento. Se esperaba que dentro de varios años el penacho disuelto se eliminara nuevamente y que un solo pozo de bombeo pudiese contener la zona foco.

13.7 Conclusiones

Para desarrollar planes racionales y económicamente rentables de remediación por la contaminación del suelo y del agua subterránea en muchos emplazamientos industriales y de disposición de residuos, un primer objetivo en el diagnóstico y la evaluación es determinar si existe DNAPL presente en el subsuelo, particularmente si existe debajo del nivel freático. Las líneas de evidencia preliminares que deben analizarse en cualquier posible emplazamiento con DNAPL incluyen los tipos y volúmenes de las sustancias químicas que pueden haberse liberado al subsuelo. En una instalación industrial, esto incluiría un análisis de cómo y dónde se usaron, almacenaron y eliminaron las sustancias químicas en el emplazamiento.

Existen muchos tipos de información sobre el emplazamiento que pueden contribuir al diagnóstico y a la evaluación de la presencia y distribución de DNAPL en el subsuelo. En muchos emplazamientos, no hay evidencia visual directa, a partir de testigos de suelo o de muestras de piezómetros, de que exista DNAPL en cantidades significativas en la zona del agua subterránea. Sin embargo, debido a la variabilidad potencial en la distribución espacial de los DNAPL y a los métodos de investigación comúnmente utilizados, esto no significa necesariamente que no haya DNAPL presente.

Los métodos de investigación que se pueden utilizar para mejorar la probabilidad de que se identifique DNAPL si se encuentra en sondeos y piezómetros incluyen observaciones cuidadosas durante la ejecución del sondeo mediante inspección visual, inspección visual mejorada usando tintes o luz ultravioleta, análisis de vapores, análisis químico de muestras de suelo y roca, y el uso de geofísica en los sondeos. La identificación de DNAPL en los piezómetros se puede hacer más confiable mediante el uso de procedimientos adecuados de construcción y de muestreo de piezómetros. También es necesario tener especial cuidado durante la ejecución del sondeo y la construcción de piezómetros en zonas con DNAPL para evitar "cortocircuitos" de niveles de DNAPL más profundos hacia el subsuelo. En muchas situaciones, se debe evitar la ejecución de sondeos directamente en presuntas zonas con DNAPL en favor de medios indirectos que no pongan en riesgo la removilización de los DNAPL. En muchos emplazamientos, los niveles de incertidumbre en la ubicación de cualquier zona foco de DNAPL son lo suficientemente grandes como para que sea muy posible la perforación accidental a través de zonas con DNAPL. Por lo tanto, ha existido la necesidad de

métodos mejorados para la ejecución de sondeos, de muestreos y para análisis *in situ* que permitan la detección de DNAPL mientras se realiza el sondeo.

Existen muchos métodos de investigación que pueden utilizarse para evaluar indirectamente la presencia y distribución de DNAPL en el subsuelo. Estos métodos incluyen estudios de gases del suelo y la evaluación de la naturaleza de los penachos disueltos liberados desde el área del foco. Con apoyo de estos métodos, se había logrado una comprensión suficientemente buena de los patrones de desplazamiento de los DNAPL, de los procesos de disolución, de los procesos de desplazamiento de contaminantes disueltos, así como de los métodos de monitorización adecuados que permitan una evaluación importante de la posible presencia de DNAPL de muchos emplazamientos en campo.

La conclusión de que haya DNAPL presente en la zona del agua subterránea influirá en la selección de medidas correctivas. Por ejemplo, la mera existencia de una zona foco de DNAPL generalmente eliminará cualquier probabilidad de restauración completa del acuífero en el futuro previsible y obligará a depender de medidas correctivas que proporcionen contención de la zona foco. El reconocimiento de que existe DNAPL presente en algún lugar de la zona del agua subterránea no será suficiente para permitir un análisis detallado del desplazamiento anterior o futuro del DNAPL. Dichos análisis requieren información sobre las cantidades y tipos de DNAPL liberados al subsuelo, y sobre la distribución espacial de los DNAPL en el subsuelo en el caso de predicciones de desplazamientos futuros. La selección y el diseño de medidas correctivas que impliquen la contención y/o el tratamiento *in situ* de las zonas foco de DNAPL también requerirán este nivel de información. Desafortunadamente, en la mayoría de los emplazamientos, dicha información es difícil o imposible de adquirir.

Concluimos que muchas líneas de evidencia pueden contribuir potencialmente al diagnóstico de emplazamientos con DNAPL, pero normalmente, solo unas pocas contribuyen fuertemente en un emplazamiento en particular. El desafío es evaluar las diversas líneas de evidencia y luego emitir un juicio basado en la preponderancia de todas las pruebas disponibles.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación de Solventes en Aguas Subterráneas del Consorcio Universitario. Los patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 incluyeron: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Ambiental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo de Investigación de Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo de Incentivos a la Investigación para Universidades de Ontario.

14 Conceptos para la Remedación de Emplazamientos Contaminados con Líquidos Densos en Fase No Acuosa (DNAPL)

Resumen

En cada emplazamiento donde un líquido denso en fase no acuosa (DNAPL) ha contaminado el agua subterránea local, hay dos componentes principales del problema: una zona foco subsuperficial y un penacho en el agua subterránea. Normalmente, la mayor parte de la masa contaminante se encuentra en la zona foco, pero en los emplazamientos con solventes, el penacho suele ocupar una porción mucho mayor del acuífero. Por lo tanto, para la mayoría de los emplazamientos, a menos que se elimine esencialmente toda la masa contaminante (> 99,9%) de la zona foco, la restauración permanente del acuífero a estándares del agua potable no será alcanzable a corto plazo. Las metodologías de bombeo y tratamiento eliminan la masa contaminante con demasiada lentitud, y la excavación no suele ser práctica debido a las profundidades a las que se ha desplazado el DNAPL.

Las tecnologías que se han estado desarrollando para la restauración de la zona foco son de dos tipos: las que llevan la masa contaminante a la superficie para su tratamiento o eliminación (por ejemplo, las tecnologías de inyección que utilizan vapor, aire, surfactantes o cosolventes) y las que eliminan los DNAPL *in situ* (por ejemplo, la oxidación química, la dechloración reductiva química y la dechloración reductiva catalizada por enzimas). La eficacia de las tecnologías *in situ* aún no se había evaluado sobre el terreno. Es probable que las heterogeneidades en la geología y en la distribución del DNAPL a menudo limiten de manera crítica el comportamiento de las tecnologías de remedación, especialmente las tecnologías de lavado por inyección (*flushing*).

El bombeo y tratamiento, y los cerramientos con muros impermeables utilizados solos o en combinación con otras medidas de descontaminación, son tecnologías probadas para la contención de zonas foco. Sin embargo, aunque el bombeo y tratamiento puede utilizarse para contener o eliminar penachos, sus costes a largo plazo suelen ser elevados debido a las estrictas normas de tratamiento del agua que suelen aplicarse. Además, en los casos en los que la difusión desde muchas zonas de baja permeabilidad restringe de manera crítica la velocidad de eliminación de la masa, la eliminación del penacho mediante agresivos bombeos y tratamiento puede llevar muchas décadas o aún más tiempo.

El tratamiento *in situ* junto con los muros impermeables y los sistemas “*funnel-and-gate*” (de embudo y compuertas) constituyeron nuevos sistemas para controlar la contaminación disuelta. El flujo de masa contaminante en la mayoría de los penachos es lo suficientemente pequeño como para que estos sistemas de tratamiento *in situ* ofrezcan

un buen potencial para la contención de penachos en casos de contaminación en acuíferos de medios porosos poco profundos. En cambio, para la mayoría de los emplazamientos en roca fracturada y para emplazamientos en medios porosos con DNAPL profundo, no existían tecnologías de restauración permanente y el bombeo y tratamiento seguía siendo la única opción de contención probada hasta la fecha.

14.1 Introducción

La comprensión de que los **líquidos densos en fase no acuosa (DNAPL)** son comunes en emplazamientos industriales y militares y que plantean problemas excepcionales en estos emplazamientos se produjo gradualmente, y evolucionó desde el reconocimiento de algunos científicos especializados en aguas subterráneas a principios de la década de 1980 hasta un amplio reconocimiento por parte de la profesión asociada a las aguas subterráneas a principios de la década de 1990 (véase la discusión relacionada en el Capítulo 1). La contaminación del subsuelo en emplazamientos con DNAPL plantea problemas técnicos y costos económicos mucho mayores que los existentes en emplazamientos contaminados con otros materiales. La mayoría de los emplazamientos de Norteamérica en los que se habían realizado o se realizarían pronto importantes trabajos de remediación estaban afectados por DNAPL, siendo los más comunes los solventes organoclorados y los residuos industriales líquidos orgánicos mezclados que son bastante similares a los solventes organoclorados. Cumplir los criterios de limpieza especificados por los organismos reguladores había sido y sigue siendo difícil en la mayoría de los emplazamientos con DNAPL. Los avances hacia la gestión sostenible de este inmenso problema de las aguas subterráneas han sido lentos. Uno de los principales obstáculos al progreso ha sido la dificultad de ir más allá de los conceptos y estrategias convencionales para la recuperación del subsuelo y adoptar nuevos enfoques que se adapten mejor a las características particulares de los problemas del DNAPL. Los planteamientos que habían servido durante mucho tiempo para la rehabilitación de emplazamientos contaminados con **líquidos ligeros en fase no acuosa (LNAPL)** y para la rehabilitación de emplazamientos sin LNAPL suelen ser ineficaces para los emplazamientos con DNAPL. Urgen avances tecnológicos para la rehabilitación de emplazamientos con DNAPL.

La inmensa necesidad de estrategias eficaces de remediación del subsuelo sea para el confinamiento o para la restauración de emplazamientos con DNAPL ha dado lugar a la aplicación acelerada de tecnologías novedosas y emergentes sin atención a la evaluación independiente y rigurosa de los resultados que normalmente requieren los desarrollos tecnológicos. En este capítulo no pretendemos describir las tecnologías en detalle ni evaluarlas. Más bien, nuestro objetivo es describir conceptualmente la naturaleza de los problemas de remediación del subsuelo en emplazamientos con DNAPL, así como los enfoques y tecnologías de remediación disponibles a la fecha o

que se están desarrollando. Para descripciones más detalladas de muchas de las tecnologías, se remite al lector al informe de Grubb y Sitar (1994).

Para nuestros debates sobre la rehabilitación de emplazamientos con DNAPL, es importante establecer las siguientes definiciones para el desarrollo tecnológico:

- **Tecnología Probada:** Una tecnología para la que: 1) existe actualmente una base considerable de experiencia y éxito *in situ*; 2) organizaciones comerciales ofrecen la tecnología en el mercado; y 3) los resultados de la tecnología son razonablemente predecibles.
- **Tecnología Emergente:** Tecnología para la que se han llevado a cabo considerables actividades de investigación y desarrollo en laboratorio y que se ha utilizado con resultados alentadores en uno o más emplazamientos sobre el terreno. La tecnología está disponible en el mercado comercial, pero su comportamiento real en emplazamientos y los costes del comportamiento especificados presentan una incertidumbre considerable. Se necesita más investigación y desarrollo y evaluaciones detalladas de las pruebas de campo.
- **Tecnología Experimental:** Una tecnología que es nueva y prometedora, pero que todavía se está investigando principalmente en el laboratorio y que ha tenido pocos o ningún prototipo exitoso o pruebas de campo a escala piloto.

La Figura 14.1 describe las etapas según las cuales las tecnologías de remediación pueden evolucionar desde la etapa experimental inicial, pasando por la etapa emergente, hasta la etapa de tecnología probada. Para que una tecnología se convierta en probada, debe evolucionar desde la parte inferior del triángulo de la Figura 14.1, donde pueden existir numerosas tecnologías como conceptos o en la fase experimental inicial, hasta la parte superior del triángulo, donde llegan pocas debido al fracaso técnico o al coste excesivo. Para aumentar las perspectivas comerciales, los vendedores de tecnología suelen afirmar que sus tecnologías ocupan un lugar más alto en la progresión de categorías del triángulo de lo que garantizan los datos reales de desempeño. Además, hasta entonces hay muy poca bibliografía publicada y revisada por expertos sobre tecnologías nuevas y emergentes que se hayan aplicado con éxito en emplazamientos con DNAPL



Figura 14.1 Etapas en la evolución de una nueva tecnología de remediación de emplazamientos; existen muchas tecnologías en fase de concepto, pero pocas sobreviven hasta alcanzar la etapa probada.

14.2 Características de los Emplazamientos con DNAPL

En la Figura 14.2 se muestran las principales diferencias entre la contaminación del agua subterránea en emplazamientos sin LNAPL, con LNAPL y con DNAPL. Los emplazamientos con DNAPL suelen diferenciarse de los de LNAPL y los que no contienen NAPL por la **posición vertical** del foco principal de contaminación dentro del sistema hidrogeológico. En particular, en la mayoría de los emplazamientos con DNAPL, gran parte o toda la masa del foco contaminante causante del penacho es DNAPL situado por debajo del nivel freático. Por lo general, gran parte de la masa se encuentra muy por debajo del nivel freático, donde provoca la contaminación del agua subterránea profunda. Por el contrario, en los emplazamientos sin NAPL, el material con residuos o el suelo contaminado que causan la contaminación del agua subterránea suelen estar situados totalmente por encima del nivel freático. En la mayoría de los emplazamientos con LNAPL, el material del foco es hidrocarburo líquido que puede encontrarse en la zona del suelo, en la franja capilar y en la parte superior de la zona del agua subterránea.

Muchos emplazamientos industriales se caracterizan por una combinación de dos o tres de los modelos conceptuales que se muestran en la Figura 14.2. Por ejemplo, en algunos emplazamientos sin NAPL, una parte de los residuos puede estar por debajo del nivel freático. El flujo horizontal del agua subterránea a través de los residuos contribuye entonces con masa contaminante al penacho de forma muy parecida a como lo hace el flujo a través de un DNAPL por debajo del nivel freático. En algunos emplazamientos, están presentes tanto LNAPL como DNAPL, aunque observamos que

el DNAPL suele ser la causa de la contaminación más grave o extensa del agua subterránea.

La **restauración permanente del subsuelo** en un emplazamiento característico no afectado por NAPL es relativamente sencilla, aunque no necesariamente económica. Las posibilidades de restauración incluyen 1) eliminar el suelo contaminado o los residuos mediante excavación; o 2) eliminar la masa contaminante de suelo o residuos mediante métodos *in situ* de forma que se elimine el "foco", y a continuación extraer el penacho mediante **bombeo y tratamiento**, o dejar que se disipe por lavado natural del agua subterránea. Alternativamente, si no hay contaminantes volátiles, y si los contaminantes se encuentran sólo en la zona vadosa, la capacidad del foco para generar un penacho puede ser eliminada mediante la colocación de una cubierta impermeable sobre la zona foco. Los beneficios para el entorno de las aguas subterráneas proporcionados por las cubiertas impermeables en emplazamientos sin NAPL del tipo mostrado en la Figura 14.2.a son evidentes. Sin embargo, los beneficios para las aguas subterráneas de las cubiertas impermeables en los emplazamientos con DNAPL son generalmente mucho menos evidentes. En muchos emplazamientos con DNAPL, dichas cubiertas no proporcionarán ninguna reducción medible de la contaminación del agua subterránea.

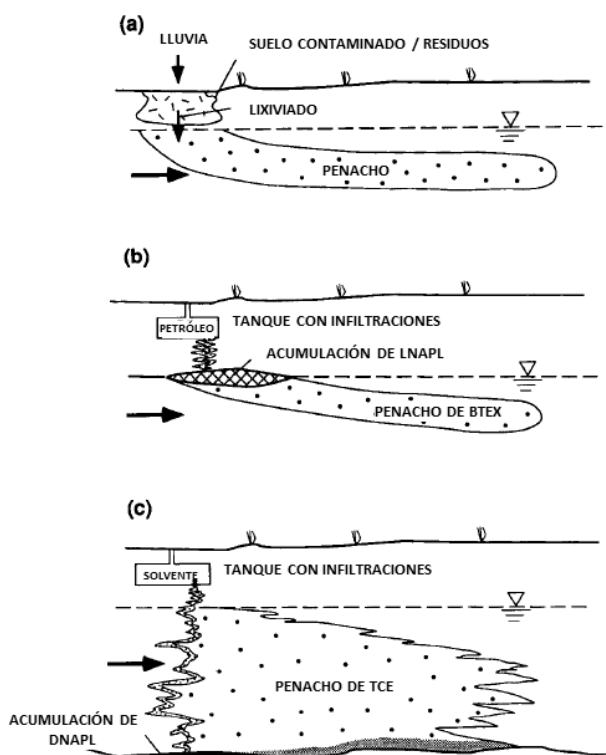


Figura 14.2 Representaciones esquemáticas de casos sencillos de contaminación puntual del agua subterránea: a) caso sin NAPL; b) caso con LNAPL; y c) caso con DNAPL.

En los emplazamientos con LNAPL, la masa contaminante significativa suele extenderse hasta la capa freática, lo que dificulta o encarece excesivamente la excavación y hace que las cubiertas impermeables del suelo sean menos eficaces para el control del foco. Afortunadamente, la mayoría de los LNAPL están compuestos por hidrocarburos de petróleo para los que los procesos microbiológicos naturales causan una destrucción gradual pero efectiva del penacho y, en última instancia, de la **zona foco**[†]. Como resultado de la biodegradación, un penacho no remediado desde un foco de LNAPL rara vez se extiende más de unos pocos cientos de metros de la zona foco. El suministro de oxígeno a una zona foco de LNAPL y/o a su penacho a menudo aumentará la velocidad de restauración del subsuelo.

En la mayoría de los emplazamientos con DNAPL, la zona foco tiene **múltiples puntos o áreas de entrada de DNAPL** donde el DNAPL se vertió sobre el suelo o se infiltró en el suelo (Figura 14.3). Las zonas foco pueden contener barriles enterrados, lodos u otros materiales de residuo situados principal o exclusivamente en la zona vadosa, así como DNAPL por debajo del nivel freático. Si el DNAPL se encuentra por debajo del nivel freático, esa parte del foco ha contribuido normalmente con la mayor parte de la masa al penacho y presenta los mayores obstáculos para su remediación. La contribución de contaminantes al agua subterránea procedente del DNAPL en la zona vadosa provoca penachos poco profundos en algunos emplazamientos. Es probable que estos penachos poco profundos terminen en barreras hidrológicas naturales locales, como arroyos, mientras que es más probable que la contaminación por DNAPL por debajo del nivel freático alimente penachos que sigan **trayectorias de flujo regionales del agua subterránea** que se extiendan a ríos, lagos o pozos importantes más allá de las barreras hidrológicas locales. Por lo tanto, la remediación de las zonas foco de DNAPL profundas puede ser especialmente importante pero difícil.

[†] En este capítulo, usamos el término *zona foco* para referirnos a toda la zona del subsuelo en donde existe contaminación con DNAPL, incluyendo las zonas tanto vadosa y como del agua subterránea.

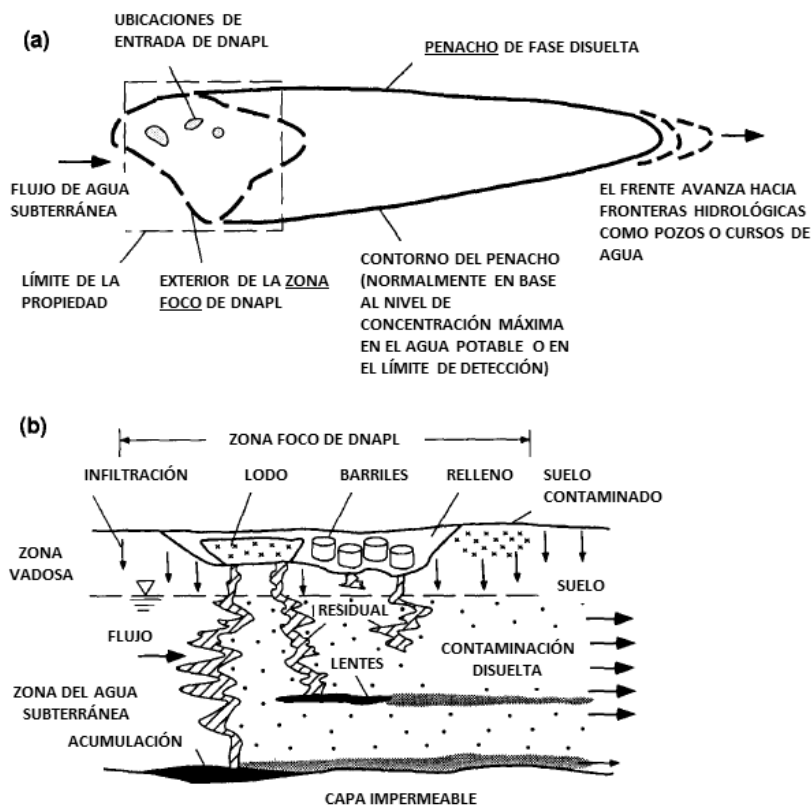


Figura 14.3 Anatomía de un emplazamiento con DNAPL en depósitos no consolidados: a) vista en planta; y b) vista transversal.

En los emplazamientos con DNAPL en **medios porosos** como arena o grava, la zona foco incluye todo el volumen en el que se encuentra el DNAPL. Sin embargo, las comunidades reguladora y legal han percibido de forma más general que el "foco significativo" en una propiedad industrial son los barriles enterrados o el suelo o lodo contaminados que se encuentran cerca de la superficie del suelo y, normalmente, por encima del nivel freático. Dado que los puntos de vista normativo y jurídico han regido la mayoría de las medidas correctoras, en muchos emplazamientos con DNAPL los grandes esfuerzos correctores se han dirigido normalmente a la parte del foco que corresponde a los barriles o lodos, con pocos esfuerzos dirigidos a los DNAPL situados por debajo del nivel freático. En muchos emplazamientos con DNAPL, esta confusión en el concepto de foco ha dado lugar a esfuerzos de remediación que, aunque muy costosos, han proporcionado una reducción mínima del riesgo o de la protección del agua subterránea.

La definición de la zona foco en emplazamientos con DNAPL de solventes en **medios porosos fracturados** (por ejemplo, depósitos arcillosos fracturados o areniscas o pizarras porosas fracturadas) es complicada porque la masa de DNAPL inicialmente en las fracturas puede haberse agotado con bastante rapidez por transferencia difusiva a las fases disueltas y sorbidas en la matriz (véanse los Capítulos 2 y 12, así como Parker *et al.*, 1994). Por lo tanto, en un medio poroso fracturado, el tamaño de la zona del

subsuelo en la que existe DNAPL puede disminuir con el tiempo. En algunos casos, el DNAPL puede desaparecer por completo. Sin embargo, incluso con la desaparición total del DNAPL, la zona inicial contendrá esencialmente toda la masa contaminante y, por tanto, representará una zona foco a largo plazo, ya que los contaminantes se liberan lentamente por difusión desde la matriz al agua subterránea que fluye a través de la red de fracturas. Como se ha indicado anteriormente, en los emplazamientos con DNAPL en medios porosos como arena o grava, la "zona foco" incluye todo el volumen en el que se encuentra el DNAPL. En cambio, en los emplazamientos con DNAPL en medios porosos fracturados, utilizamos el término "zona foco" para referirnos a la zona que contiene la masa de contaminante relativamente grande e inmóvil o casi inmóvil, independientemente de si todavía existe DNAPL en las fracturas.

Los penachos en el agua subterránea poseen dos componentes de masa contaminante, la componente disuelta y la sorbida. Las estimaciones de la masa del contaminante disuelto en grandes penachos de acuíferos de arena y grava en emplazamientos con DNAPL de solventes oscilan entre 0,5 y 70 barriles (55 galones estadounidenses) de DNAPL equivalente (véase el Capítulo 2). Los flujos anuales de la masa del penacho suelen ser una décima parte o menos de la masa total disuelta. En general, se desconoce la cantidad de masa sorbida en estos penachos; en el caso de los DNAPL moderadamente hidrofóbicos, como el tricloroetileno (TCE), el tetracloroetileno (PCE) y el 1,1,1-tricloroetano (1,1,1-TCA), se espera que sea del mismo orden de magnitud que la masa disuelta. Para limpiar permanentemente un penacho, debe eliminarse suficiente masa disuelta y sorbida para que puedan cumplirse los criterios de restauración del acuífero, incluso si parte de la masa restante desorbe al agua subterránea.

14.3 Objetivos de la Remediación

14.3.1 Contención del Penacho

Los riesgos derivados de la contaminación de las aguas subterráneas pueden reducirse o eliminarse controlando el desplazamiento de los penachos en fase acuosa y de vapor para lograr la **contención del penacho**. Por definición, cuando se consigue la contención completa o total de un penacho, el volumen afectado del acuífero deja de aumentar. En algunos casos, la condición de contención completa viene impuesta de forma natural por los límites hidrológicos. Un ejemplo sería un penacho que desemboca en un arroyo cercano (Figura 14.4.a). Aunque un penacho de este tipo puede contaminar las aguas superficiales, la zona de contaminación del acuífero no se expande. En muchos emplazamientos con DNAPL, no se puede lograr una contención completa a menos que se apliquen controles de ingeniería (por ejemplo, bombeo y tratamiento) mientras persista el foco de DNAPL (Figura 14.4.b). En muchos emplazamientos, se espera que esto dure varias décadas o más.

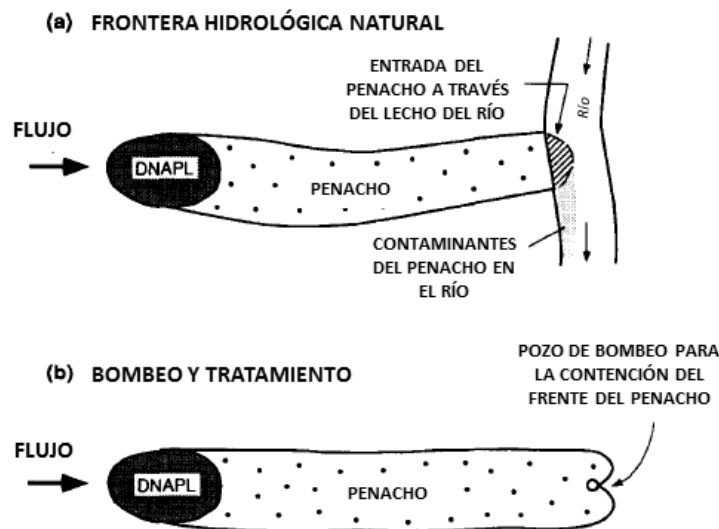


Figura 14.4 Contención de un penacho: a) río como frontera hidrológica natural; y b) bombeo y tratamiento captando el frente de un penacho.

14.3.2 Restauración del Acuífero

La **restauración del acuífero** es muy diferente de la contención del penacho. La restauración completa de un acuífero requiere de la eliminación del foco subterráneo, así como la eliminación del penacho en un grado suficiente para permitir el uso beneficioso original del acuífero, que suele ser como fuente de agua potable. Un acuífero completamente restaurado es aquel que no requiere ninguna actividad reparadora en curso. Para lograr la restauración completa del acuífero en un emplazamiento con DNAPL, el penacho debe eliminarse, ya sea por extracción del agua subterránea, mediante tratamiento *in situ* o mediante lavado natural.

También debe eliminarse suficiente masa contaminante de la zona foco para que el agua subterránea que fluye a través de la zona foco ya no cree un penacho aguas abajo de la zona foco con niveles de concentración superiores a los límites reglamentarios. De los miles de emplazamientos contaminados con DNAPL en Norteamérica, aunque se han estado aplicando con éxito medidas para la contención de la zona foco o del penacho, ninguno ha sido completamente restaurado a estándares del agua potable. Por lo general, las afirmaciones de restauración completa de acuíferos o bien no se han confirmado mediante pruebas adecuadas, o bien los requisitos de limpieza se han relajado hasta valores por encima de los estándares del agua potable (National Research Council, 1994).

14.3.3 Contención de la Zona Foco / Eliminación del Penacho

Aunque la restauración completa del acuífero es un objetivo difícil de alcanzar, existen mejores perspectivas para restaurar partes de los acuíferos eliminando todo o parte del penacho y aislando al mismo tiempo la zona foco. Para que una parte del

acuífero permanezca restaurada, no debe permitirse que la contaminación de la zona foco entre en esa parte: por lo tanto, se necesita de la **contención de la zona foco** utilizando tecnologías probadas. La zona foco puede aislarse del flujo de agua subterránea mediante una barrera de baja permeabilidad o mediante captación hidráulica utilizando pozos de extracción de agua subterránea (Figura 14.5.a,b). Una vez efectuada la contención de la zona foco, la **eliminación del penacho** puede llevarse a cabo de forma natural, ya que el penacho acabará desapareciendo al ser lavado por el agua subterránea dentro del acuífero hacia una barrera hidrológica natural o hacia pozos de abastecimiento de agua. Una vez aislada la zona foco, el bombeo y tratamiento puede desempeñar uno de los dos papeles siguientes: 1) captación del frente del penacho, hasta que el lavado natural elimine la contaminación que se extiende desde la zona foco hasta el frente del penacho; o 2) eliminación agresiva del penacho utilizando más pozos de bombeo situados a lo largo del penacho (Figura 14.6). En el segundo caso, la eliminación del penacho se consigue antes, pero con un esfuerzo mayor. Además, el bombeo agresivo hace que se extraiga mucha agua no contaminada del acuífero y se mezcle con el agua del penacho. Esto puede representar un desperdicio sustancial del recurso hídrico si el agua tratada se vierte al alcantarillado o a las aguas superficiales en lugar de utilizarse o reinyectarse en el acuífero.

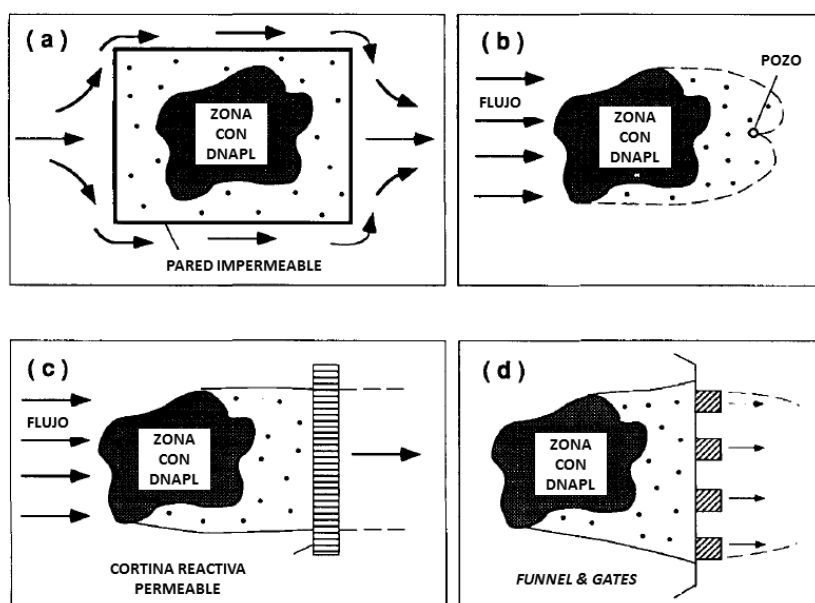


Figura 14.5 Aislamiento de la zona foco de DNAPL proporcionado por: a) un cerramiento de baja permeabilidad; b) contención hidráulica mediante bombeo y tratamiento; c) una cortina reactiva permeable; y d) un sistema *funnel-and-gate*.

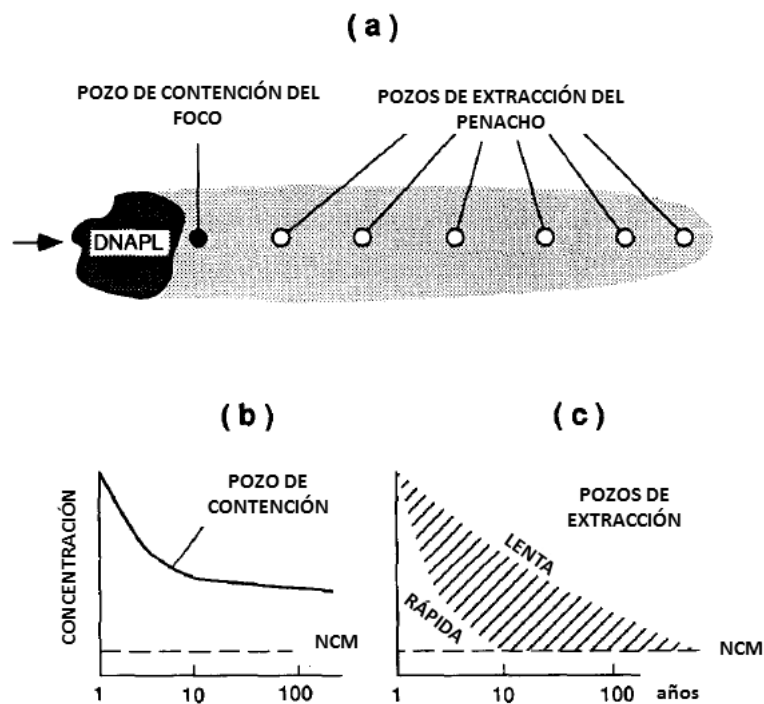


Figura 14.6 Remedación de una zona foco y de su penacho mediante bombeo y tratamiento: a) pozo de contención en la zona foco y múltiples pozos en el penacho para una eliminación agresiva del penacho; b) respuesta del pozo de contención; y c) envolvente de respuesta de los pozos de extracción del penacho. NCM = Nivel de Concentración Máximo para su uso como agua potable.

14.4 Cerramientos de Baja Permeabilidad

Un cerramiento de baja permeabilidad colocado alrededor de una zona foco de DNAPL desviará gran parte del flujo de agua subterránea alrededor del cerramiento. Cuanto menor sea la permeabilidad de las paredes del cerramiento, menor será el flujo a través de la zona con DNAPL dentro del cerramiento (Figura 14.7). Si se desea, pueden construirse paredes de muy baja permeabilidad. Existen muchos tipos de tecnologías de barreras de ingeniería para crear **cerramientos de baja permeabilidad** alrededor de zonas foco de DNAPL (Tabla 14.1). Mutch y Ash (1993) describen varias de estas tecnologías. La mayoría de los tipos de barreras son **tecnologías probadas** en el sentido de que, cuando se construyen con estrictos procedimientos de control de calidad, se puede confiar en que proporcionen cerramientos de muy baja permeabilidad durante mucho tiempo. Hasta la fecha existen dos opciones principales de diseño de cerramientos alrededor de zonas foco: **cerramiento anclado** y **cerramiento colgado** (Figura 14.8). El cerramiento anclado tiene la pared asentada sobre una capa de baja permeabilidad (acuitardo) en el fondo del acuífero, mientras que la base del cerramiento colgado no termina en una zona de baja permeabilidad. El cerramiento colgado tiene la pared situada a cierto nivel por encima de la base del acuífero. Para proporcionar un alto grado de contención de la zona foco, el cerramiento sólo necesita extenderse algo más profundo que la base de la zona foco de DNAPL, especialmente en los casos en que

el bombeo dentro del cerramiento se utiliza para provocar un flujo ascendente en la base del cerramiento. Sin embargo, se necesitarán mayores tasas de bombeo del agua subterránea dentro de un cerramiento colgado para proporcionar una contención eficaz en la base del cerramiento. En algunos emplazamientos, la zona con DNAPL no alcanza la base del acuífero y, por lo tanto, el coste del cerramiento puede minimizarse porque no es necesario que el cerramiento penetre hasta la base del acuífero.

Los cerramientos no son una opción práctica en muchos emplazamientos. En los casos en los que la base de la zona con DNAPL es muy profunda, la construcción del cerramiento a profundidades por debajo de la zona con DNAPL no es factible. En otros emplazamientos, las dificultades para determinar de forma concluyente la profundidad máxima del DNAPL provocan una incertidumbre inaceptable para la especificación de la profundidad del cerramiento. De las tecnologías enumeradas en la Tabla 14.1, sólo la inyección de lechada de cemento en perforaciones es capaz de crear cerramientos en lechos rocosos duros. Cuando los DNAPL se encuentran en lechos rocosos fracturados, el elevado coste de la creación de cerramientos mediante la inyección de lechada en pozos suele hacer que los cerramientos sean poco prácticos, en cuyo caso la única opción disponible para la contención de la zona foco es el bombeo y tratamiento del agua subterránea.

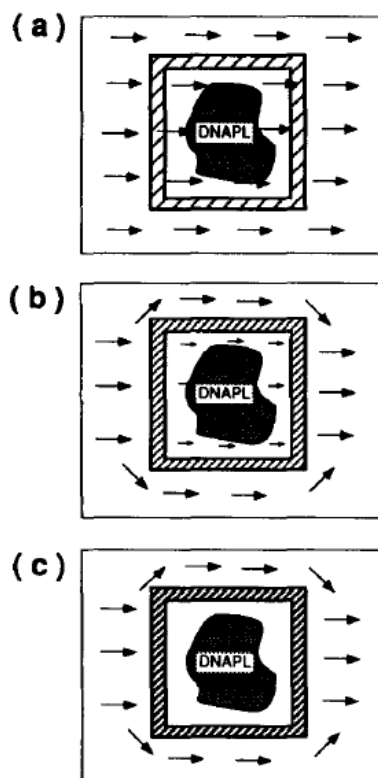


Figura 14.7 Disminución del flujo de agua subterránea a través de un cerramiento de la zona foco junto con la disminución de la conductividad hidráulica de las paredes del cerramiento.

En situaciones en las que no hay bombeo en un cerramiento de baja permeabilidad o cerca de él, el flujo de agua subterránea hacia el interior se produce a través de la cara de la pared del cerramiento situada más arriba; el flujo hacia el exterior transporta la contaminación a través de la cara de la pared situada más abajo (Figura 14.7). Las caras laterales pueden tener zonas de flujo hacia dentro y hacia fuera. Las partes de flujo hacia el exterior del cerramiento provocan la formación de un **penacho aguas abajo del cerramiento** (Figura 14.9).

Tabla 14.1 Principales tipos de muros de baja permeabilidad para cerramientos de zonas foco y sistemas *funnel-and-gate* en depósitos no consolidados y lechos de roca blanda.

Tipo general	Opciones de materiales	Construcción	Comentarios
1. Zanja con Lechada	• tierra/bentonita • tierra/cemento • tierra/atapulgita	• retroexcavadora • retroexcavadora y cuchara hidráulica	pared gruesa (de 0,5 a 1 m), gran volumen de tierra retirada para su eliminación
2. Pared de Barras Vibradas	• bentonita • bentonita/cemento • mezclas asfálticas	barra insertada con inyección en el anillo de la barra	pared delgada (0,1 m), sin retirada de tierra para su eliminación en superficie
3. Láminas de Plástico en Zanjas de Lechada	• láminas de polietileno de alta densidad (HDPE) o de PVC	láminas introducidas en zanjas de lechada; con juntas de sellado entre las láminas	finas láminas de plástico en la zanja (0,3 a 1 m), gran volumen de tierra retirada para su eliminación, permeabilidad excepcionalmente baja
4. Paredes de Lechada bajo Presión	• mezcla de bentonita/cemento	inyección de lechada a alta presión por barras de perforación; perforaciones separadas entre sí de 0,3 a 0,1 m	retirada mínima de tierra al retornar a la superficie del exceso de lechada de los sondeos
5. Pared de Mezcla con Barreno	• tierra/bentonita • bentonita/cemento	inyección de sellante en la zona de mezcla del barreno	pared gruesa, mínimo de tierra removida
6. Tablestacas de Acero: Convencional	chapas de acero; opciones de grosor de 4 a 15 mm	hincado directo en tierra mediante vibración de martillos eléctricos o con martillos a diésel	no se retira material del suelo; no se puede hincar a través de cantos rodados grandes, suelo duro o roca
7. Tablestacas de Acero: Juntas Sellables	igual que en el tipo 6, excepto que las juntas poseen un anillo más grande que se rellena con bentonita, cemento, epoxi u otros sellantes	igual que en el tipo 6	igual que en el tipo 6; el espacio anular en las juntas puede inspeccionarse antes de la inyección; permeabilidad excepcionalmente baja

El objetivo del diseño general de los cerramientos es conseguir una permeabilidad extremadamente baja para que la advección de contaminantes a través de la barrera sea insignificante. Sin embargo, la **difusión molecular** es otro mecanismo de desplazamiento de contaminantes a través de las paredes de los cerramientos. Los solventes organoclorados pueden difundirse a través de los muros de lechada e incluso

a través de muros de polietileno de alta densidad (HDPE). Devlin y Parker (1995) han demostrado que la difusión molecular puede causar la difusión hacia el exterior a través de paredes de baja permeabilidad incluso cuando el gradiente hidráulico se dirige hacia el interior debido al bombeo dentro del cerramiento. De hecho, una conductividad hidráulica muy baja aumenta la importancia de la difusión hacia el exterior al reducir la advección hacia el interior. Para cualquier conjunto de condiciones, existe una **conductividad hidráulica óptima** de la pared del cerramiento para la que tanto los valores más altos como los más bajos dan lugar a un mayor flujo de masa contaminante a través de la pared. Los muros de tablestacas de acero (*steel sheet pile walls*) con juntas de lechada pueden evitar tanto el flujo de masa advectivo como el difusivo a través de los muros del cerramiento.

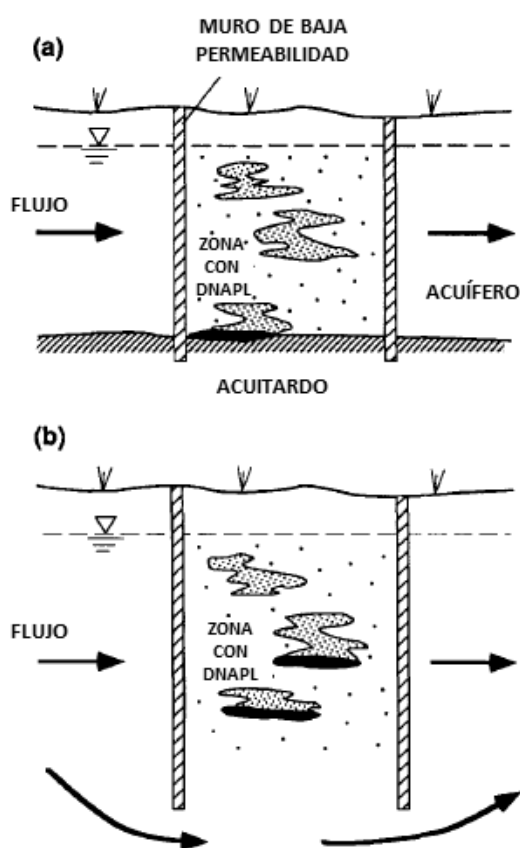


Figura 14.8 Cerramiento con muros impermeables: a) cerramiento anclado: el agua subterránea se desvía lateralmente alrededor del cerramiento; y b) cerramiento colgado: el agua subterránea se desvía lateral y verticalmente (hacia abajo) alrededor del cerramiento.

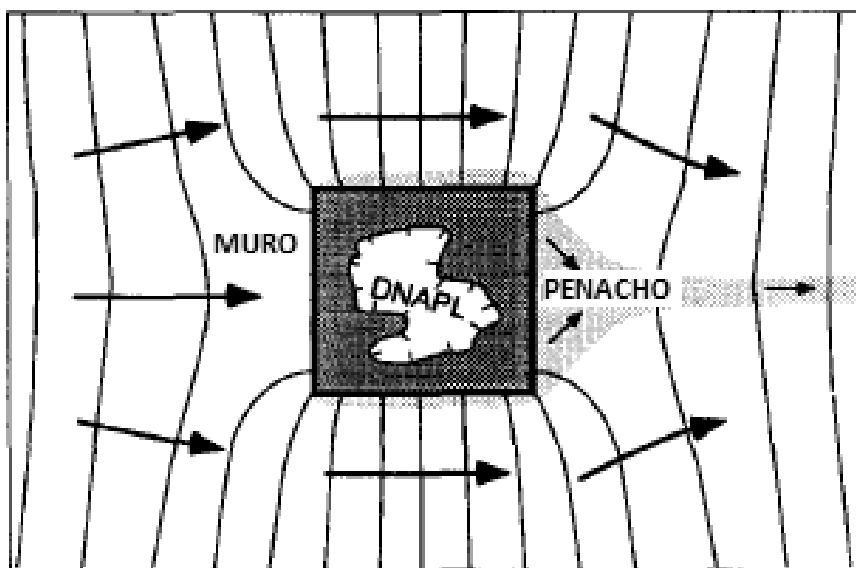


Figura 14.9 Penacho de contaminación disuelta aguas abajo de un cerramiento de la zona foco. Los contaminantes disueltos se difunden a través de las paredes y originan el penacho (adaptado de Devlin y Parker, 1994).

No es necesario que los cerramientos alrededor de las zonas foco proporcionen un flujo de masa cero de contaminantes hacia el exterior para aislar eficazmente el foco. El cerramiento sólo debe limitar el flujo de masa hacia el exterior lo suficiente como para dar lugar a concentraciones que cumplan con las normas reglamentarias en un lugar específico fuera del cerramiento, por ejemplo, en los límites del emplazamiento aguas abajo. La Figura 14.9 ilustra la formación de un penacho a partir de un cerramiento en un campo de flujo uniforme de un acuífero arenoso moderadamente permeable. La contaminación se difunde hacia el exterior a través de las paredes del cerramiento, donde es transportada aguas abajo, formando un estrecho penacho, casi lineal, que sigue el curso del agua subterránea. Que este penacho supere o no los criterios de calidad de agua depende de muchos factores específicos del emplazamiento, como la concentración o las concentraciones en el foco, la dispersividad del acuífero, las normas reglamentarias para el contaminante o los contaminantes y la escala espacial de muestreo del agua subterránea.

En condiciones de lavado natural del agua subterránea, muchas zonas foco de DNAPL necesitarán probablemente **siglos** o más para su restauración natural (véanse los Capítulos 2 y 7). Cuando están rodeadas por un cerramiento, los DNAPL persistirán mucho más tiempo. Por lo tanto, surgen preguntas sobre la **longevidad de los cerramientos**. Las predicciones son inciertas, pero las expectativas para la mayoría de los materiales de los muros son de un siglo o más si los muros se diseñan inicialmente para ser químicamente compatibles con su entorno subsuperficial. Es razonable esperar que el lento deterioro a lo largo de cientos de años haga necesaria la sustitución del

cerramiento, a menos que se disponga de nuevas tecnologías para destruir o eliminar el DNAPL en ese momento o antes.

En muchos emplazamientos, la zona foco de DNAPL no presenta límites fácilmente definibles, especialmente cuando el DNAPL es un solvente organoclorado, ya que el DNAPL móvil o incluso residual rara vez se encuentra directamente en sondeos o piezómetros. La **presencia y distribución espacial aproximada del DNAPL** debe deducirse normalmente a partir de **evidencias indirectas** (véase el Capítulo 13). Obviamente, para que un cerramiento de baja permeabilidad sea lo más eficaz posible, el cerramiento debe rodear todo el DNAPL. Para ello, no es necesario localizar con precisión los residuos o acumulaciones de DNAPL. Basta con perforar en el límite exterior de la zona sospechosa de DNAPL o más allá para establecer un perímetro que el DNAPL no haya cruzado. Sin embargo, el cerramiento diseñado sobre esta base sería más grande de lo que se necesitaría si se conociera la morfología exacta de la zona con DNAPL. Llegará un punto en el que el coste acumulado de determinar la extensión exacta de la zona con DNAPL supere el coste gradual de un cerramiento más grande.

Tanto el bombeo y tratamiento como los cerramientos de baja permeabilidad son tecnologías probadas para la contención de la zona foco. El bombeo y tratamiento puede utilizarse en cualquier entorno hidrogeológico, mientras que los cerramientos son más prácticos en emplazamientos en donde la zona con DNAPL no es profunda y no se encuentra en el lecho rocoso. En los emplazamientos en los que es técnicamente factible instalar cerramientos alrededor de las zonas foco de DNAPL, el coste suele ser la razón por la que se selecciona un cerramiento en lugar de un sistema de bombeo y tratamiento como tecnología principal para la contención de la zona foco. Los cerramientos tienen un mayor costo inicial (capital), pero menor costo a largo plazo de operación y de mantenimiento que el bombeo y tratamiento. En función del costo capital, los costos de operación y mantenimiento y los tipos de interés, el coste acumulado previsto (valor actual) del cerramiento puede ser inferior en algunos casos al coste acumulado previsto del bombeo y tratamiento para períodos de funcionamiento superiores a cierta duración crítica (T crítico en la Figura 14.10). También puede elegirse un cerramiento de baja permeabilidad porque puede facilitar el uso de tecnologías de eliminación o destrucción del DNAPL dentro del cerramiento, o porque la ciudadanía lo percibiría como un cerramiento más seguro.

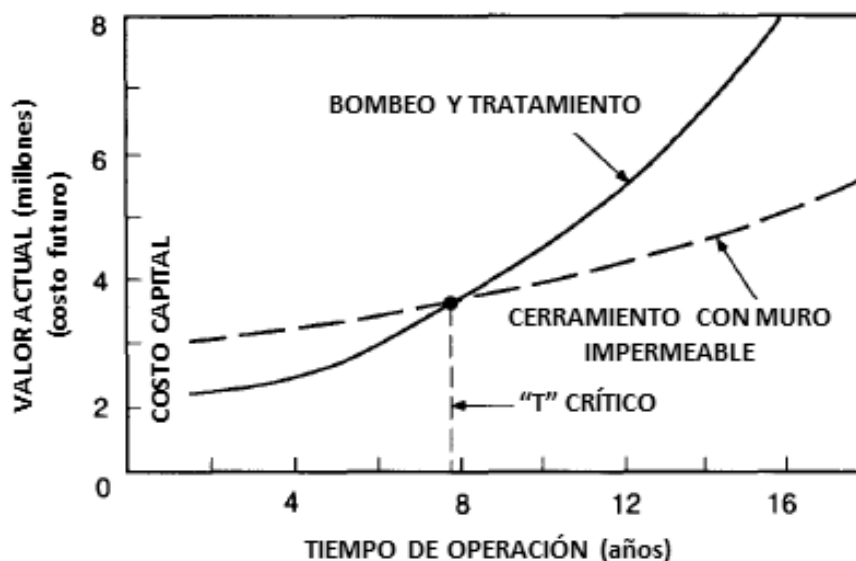


Figura 14.10 Comparación de las hipotéticas relaciones de costos futuros del sistema de bombeo y tratamiento frente a un cerramiento de baja permeabilidad para el aislamiento de una zona foco de DNAPL.

14.5 Bombeo y Tratamiento

Ha habido numerosos intentos en Norteamérica de restaurar zonas foco de DNAPL mediante bombeo y tratamiento. La Figura 14.6 muestra la respuesta típica de las concentraciones en un pozo de bombeo cerca de una zona foco comparada con la respuesta en pozos del penacho luego de que la zona foco haya sido contenida mediante bombeo y tratamiento. Al principio, los pozos de la zona foco de DNAPL muestran un descenso de las concentraciones debido principalmente a la **dilución** causada por la captación de agua limpia junto con agua de la zona foco. La reducción posterior de las concentraciones es escasa o nula, salvo durante un tiempo muy prolongado. Las concentraciones en los pozos de bombeo en una zona foco pueden ser superiores a las observadas en piezómetros cercanos porque el bombeo extrae las líneas de flujo de la zona foco.

Los pozos de bombeo situados en zonas foco de DNAPL de solventes o cerca de ellas suelen presentar concentraciones del orden de 1 ppm (mg/L) a 100 ppm de solventes totales disueltos. Los pozos con este rango de concentraciones que bombean a una tasa relativamente alta de, por ejemplo, 1000 L/min (250 gpm), extraerían el equivalente de entre 2 y 200 barriles de masa de DNAPL al año. Evidentemente, el hecho de que esta tasa de extracción de masa anual permita o no un progreso significativo hacia la restauración de la zona foco, depende de la masa total de solvente presente en la zona foco. Desgraciadamente, **la masa en la zona foco rara vez se conoce**, ni siquiera dentro de orden de magnitud. El hecho de que los sistemas de bombeo y tratamiento hayan estado funcionando durante más de una década en muchos emplazamientos con DNAPL sin que se produjera un descenso apreciable de las concentraciones demuestra

que en los emplazamientos con DNAPL es habitual que exista una elevada ratio de eliminación entre la masa presente en la zona foco y la masa anual eliminada. La tasa de eliminación de masa en algunos emplazamientos puede aumentarse añadiendo más pozos de bombeo en la zona foco o cerca de ella. Sin embargo, el aumento de la eliminación de masa no será proporcional al aumento de la tasa de bombeo del agua subterránea debido a limitaciones en la cinética de disolución del DNAPL, y debido a la mayor dilución con el agua limpia extraída de fuera de la zona foco (Figura 14.11.c).

Como se ha indicado anteriormente, el principal potencial que ofrece el bombeo y tratamiento en emplazamientos con DNAPL es la contención del penacho o de la zona foco. Por lo tanto, la táctica debe ser bombear a la tasa más baja necesaria para lograr la captación deseada del flujo de masa contaminante de la zona foco. En la mayoría de los emplazamientos, este bombeo debe producir un flujo de masa contaminante disuelta inferior al equivalente a unos pocos barriles de DNAPL al año para lograr la captación completa del penacho o la contención completa de la zona foco. La tasa de eliminación de masa contaminante es entonces igual o sólo ligeramente superior al flujo de masa desde la zona foco en condiciones naturales (Figura 14.11.b).

La porción del acuífero ocupada por el penacho en algunos emplazamientos es lo suficientemente grande y el recurso de agua subterránea lo suficientemente valioso como para justificar la eliminación del penacho mediante un "**bombeo y tratamiento agresivo**" (Figura 14.6). Con este fin, se distribuyen pozos por todo el penacho para eliminar múltiples volúmenes de poro (es decir, volúmenes del penacho) con agua contaminada mucho más rápidamente de lo que ocurre por lavado natural. El agua limpia de fuera del penacho se introduce en la zona del penacho a medida que éste se elimina. Si la zona foco se ha aislado previamente, el sistema de bombeo y tratamiento sólo tiene que funcionar hasta que se haya lavado la zona del penacho con agua suficiente para que las concentraciones de los contaminantes disminuyan y se mantengan por debajo del valor reglamentario. Luego pueden apagarse los pozos. El acuífero situado más allá de la zona foco permanecerá restaurado mientras se mantenga la contención de la zona foco.

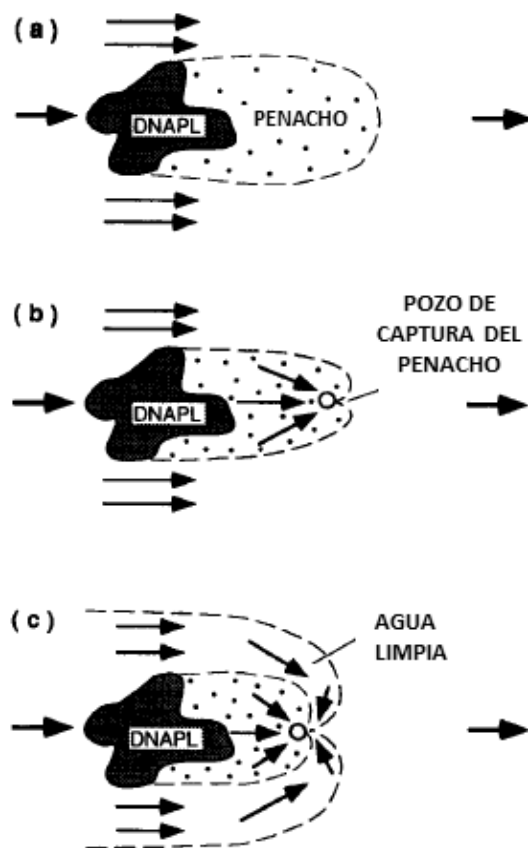


Figura 14.11 Captación de la zona foco con pozos que ilustran: a) un penacho no controlado; b) un pozo captando a una tasa mínima de bombeo; y c) bombeo en exceso que provoca la captación de agua subterránea contaminada junto con agua limpia.

La restauración del penacho mediante un agresivo proceso de bombeo y tratamiento tras el aislamiento de la zona foco es sencilla en cuanto al concepto, pero en la práctica existen varios factores que suelen alargar el periodo de tiempo necesario para alcanzar los límites reglamentarios en todo el penacho, especialmente si los límites especificados están en niveles de ppb ($\mu\text{g/L}$) de las normas de agua potable comentadas en el Capítulo 2. Estos factores incluyen la **ubicación no óptima** de los pozos de extracción, la **lenta desorción** de los contaminantes desde las partículas del suelo y la **lenta liberación** de contaminantes por difusión desde estratos o lentes de baja permeabilidad, o desde la matriz de baja permeabilidad en un medio poroso fracturado. En una situación en la que gran parte de la masa contaminante se almacena en las porciones de menor permeabilidad de un acuífero, la lenta difusión hacia fuera de estas zonas hace que el descenso de las concentraciones del penacho se acerque muy lentamente al nivel de restauración requerido (Figura 14.6.c). En ciertos acuíferos granulares heterogéneos y en muchos acuíferos porosos fracturados, las perspectivas de

alcanzar en algunas décadas los niveles de restauración mediante un agresivo bombeo y tratamiento son inciertas, incluso si la zona foco ha sido aislada con éxito.

14.6 Tratamiento In Situ para el Control del Desplazamiento

La Figura 14.5 ilustra cuatro enfoques para la contención de zonas foco de DNAPL. Dos de los cuatro son los enfoques probados a la fecha que se han discutido anteriormente (Figuras 14.5.a,b). Los otros dos (Figuras 14.5.c,d) son tecnologías emergentes para entonces, conocidas como **cortina de tratamiento in situ** y sistema *funnel-and-gate*. En estos dos últimos sistemas, el penacho se desplaza debido al gradiente hidráulico natural a través de una zona permeable instalada (cortina o compuerta). La zona puede diseñarse para 1) destruir o inmovilizar los contaminantes utilizando medios reactivos; 1) volatilizar los contaminantes (Pankow *et al.* 1993); o 3) añadir enmiendas al agua para favorecer la biodegradación aguas abajo (véase también más abajo).

La permeabilidad de la cortina o de la compuerta debe ser igual o mayor que la permeabilidad natural del material del acuífero circundante. En principio, el agua contaminada que atraviesa la cortina o la compuerta forma un penacho diferente en la parte agua abajo del acuífero, en el que la calidad química del agua cumple en algún punto las normas reglamentarias, aunque la composición química del agua pueda diferir de la del agua natural del acuífero. En la práctica, el uso de cortinas de tratamiento se limitará a los penachos poco profundos debido al coste y a las dificultades de instalación.

En algunos emplazamientos en donde los penachos son anchos y/o profundos, los sistemas *funnel-and-gate* ofrecen ventajas económicas. El embudo (*funnel*) es una pared de baja permeabilidad colocada transversal al penacho con una o más aberturas o compuertas (*gate*) a través de las cuales fluye el agua del penacho mientras recibe tratamiento. Las barreras disponibles para formar la parte de baja permeabilidad de un embudo son las enumeradas en la Tabla 14.1. Las cortinas de tratamiento y los sistemas *funnel-and-gate* eran tecnologías emergentes para la época en el sentido de que los materiales de tratamiento y los diseños de las compuertas seguían siendo objeto de intensa investigación y, en 1995, sólo se habían instalado unos pocos en emplazamientos de campo.

La investigación sobre cortinas de tratamiento y sistemas *funnel-and-gate* para contaminantes orgánicos comenzó a finales de la década de 1980 y las primeras publicaciones aparecieron unos años más tarde (Burris y Cherry, 1992; Pankow *et al.*, 1993; Starr y Cherry, 1994). En principio, las cortinas o compuertas de tratamiento pueden penetrar todo el acuífero, o pueden penetrar parcialmente o "colgarse" a una profundidad suficiente para tratar todo el penacho (Figura 14.12). Un sistema *funnel-and-gate* provoca una **elevación del nivel freático aguas arriba** que luego induce un

flujo hacia abajo en la compuerta. Por lo tanto, la base del *funnel-and-gate* debe penetrar hasta una capa impermeable o hasta una profundidad adecuada por debajo del penacho, de modo que ninguna parte del penacho pase por debajo de la compuerta.

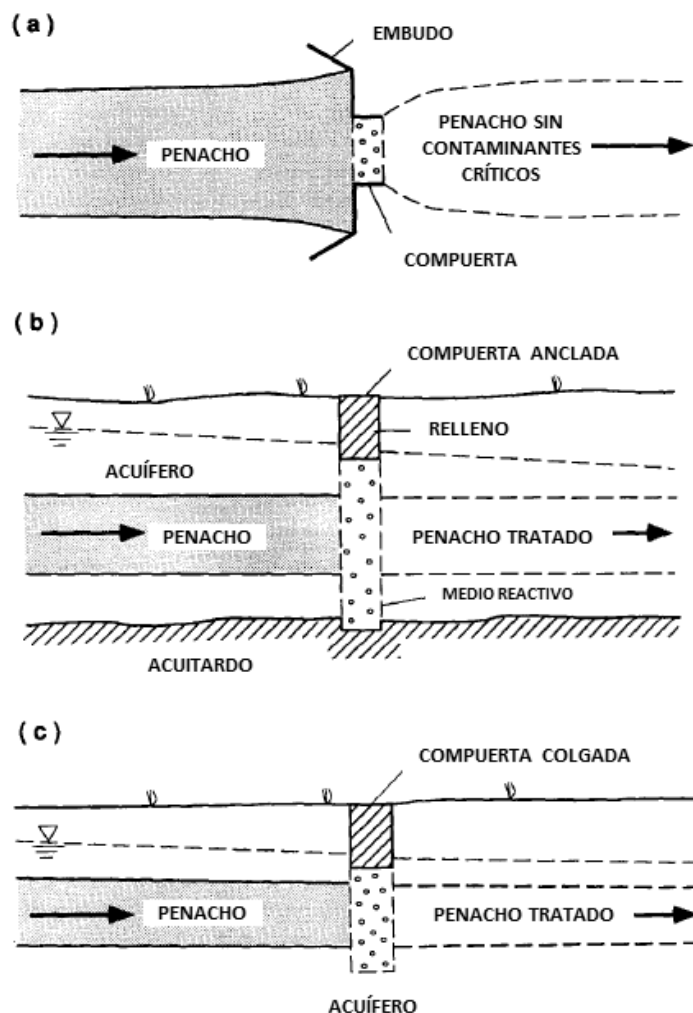


Figura 14.12 Ilustración esquemática de un sistema *funnel-and-gate*: a) vista en planta; b) vista transversal, modo anclado; y c) vista transversal, modo colgado.

Las cortinas de tratamiento y los sistemas *funnel-and-gate* tienen el mismo objetivo: tratar el penacho *in situ* de forma que se requiera poca o ninguna extracción de agua, uso de energía o mantenimiento. El sistema de tratamiento *in situ* más **pasivo** no requiere aporte externo de energía o de productos químicos, ni extracción o circulación forzada de fluidos, ni mantenimiento o sustitución de los materiales reactivos. Se pueden colocar muchos tipos diferentes de materiales reactivos en una cortina o compuerta, dependiendo de la composición química del penacho. La investigación y el desarrollo estaban para entonces más avanzados en el caso de los compuestos solventes organoclorados. Gillham y O'Hannesin (1993, 1994) describen ensayos de laboratorio y prototipos de campo de un material de tratamiento en fase sólida (**limaduras de hierro**

elemental cero-valente) para la destrucción *in situ* de solventes organoclorados. El hierro ofrecía buenas perspectivas para conseguir un tratamiento pasivo de los penachos de solventes durante largos periodos de tiempo.

Para entonces, estaban surgiendo enfoques para el control de penachos *in situ* que eran menos pasivos que el hierro elemental, especialmente para su uso en compuertas. Por ejemplo, una alternativa al uso de partículas sólidas en una compuerta era la liberación lenta y la mezcla de productos químicos disueltos en una compuerta. Estas sustancias químicas reaccionan con los componentes del penacho provocando la **destrucción de los contaminantes** durante su paso a través de la compuerta, o en una zona de reacción que se desarrolla en el acuífero aguas abajo de la compuerta. Así, la compuerta o la cortina puede funcionar como fuente de los **productos químicos de tratamiento** y como **zona de tratamiento**, o simplemente como fuente química que induce el tratamiento en una zona del acuífero situada aguas abajo de la compuerta.

Se estaban investigando sistemas microbiológicos para su uso con cortinas (Devlin y Barker, 1994) y con compuertas (Wilson y Mackay, 1995). Se estaban investigando dos vías: 1) la liberación de nutrientes al acuífero para potenciar la **biodegradación natural** de los solventes organoclorados por las bacterias del acuífero; o 2) la colocación de **bacterias cultivadas o modificadas genéticamente** en la compuerta. Todos los enfoques microbianos *in situ* requieren del suministro de nutrientes (y en algunos casos de otras sustancias químicas) durante largos periodos (ya sea de forma continua o en pulsos) para mantener los procesos de biodegradación necesarios. El reto técnico de los enfoques microbianos *in situ* consistía en desarrollar sistemas de liberación de nutrientes y de otras sustancias químicas de apoyo a la vida microbiana que puedan funcionar de un modo relativamente pasivo durante largos periodos de tiempo con mínimo mantenimiento y supervisión.

En un sistema *funnel-and-gate* en el que se utilizan partículas de hierro para la dechloración de solventes organoclorados, las partículas pueden mezclarse con arena y/u otros medios y depositarse en una compuerta. Si surge la necesidad de sustituir el medio reactivo, éste puede excavararse mediante una barrena. Se han desarrollado otros diseños de compuertas en los que el medio de tratamiento está contenido en un cerramiento ranurado o cribado (**casete de tratamiento**) que se inserta en la compuerta. El casete puede extraerse de la compuerta cuando sea necesario sustituirlo. Los casetes extraíbles resultan prácticos para los sistemas de tratamiento microbiano cultivados o modificados genéticamente, en los que probablemente será necesaria una regeneración periódica de los microbios.

Los conceptos presentados aquí se refieren específicamente a emplazamientos con DNAPL, aunque también son relevantes para muchos emplazamientos con LNAPL y sin NAPL. Estos proporcionan una gama de enfoques para la contención de penachos que van desde una opción activa, como el bombeo y tratamiento, hasta la más pasiva,

que incluye la cortina reactiva y el *funnel-and-gate* (Figura 14.13). Las cortinas de tratamiento *in situ* y los sistemas *funnel-and-gate* han avanzado rápidamente, pasando por pruebas a escala piloto hasta sistemas a escala real. El flujo de masa contaminante que estas tecnologías deben eliminar de los penachos no es grande, por lo que era probable que los retos técnicos pendientes pudieran superarse. Sin embargo, incluso cuando estas nuevas tecnologías estuviesen plenamente desarrolladas, las condiciones hidrogeológicas de muchos emplazamientos, en particular de aquellos con penachos profundos o en rocas fracturadas, las harían inadecuadas, dejando sólo el bombeo y tratamiento como la opción técnica y económicamente viable para el control de la zona foco o del penacho.

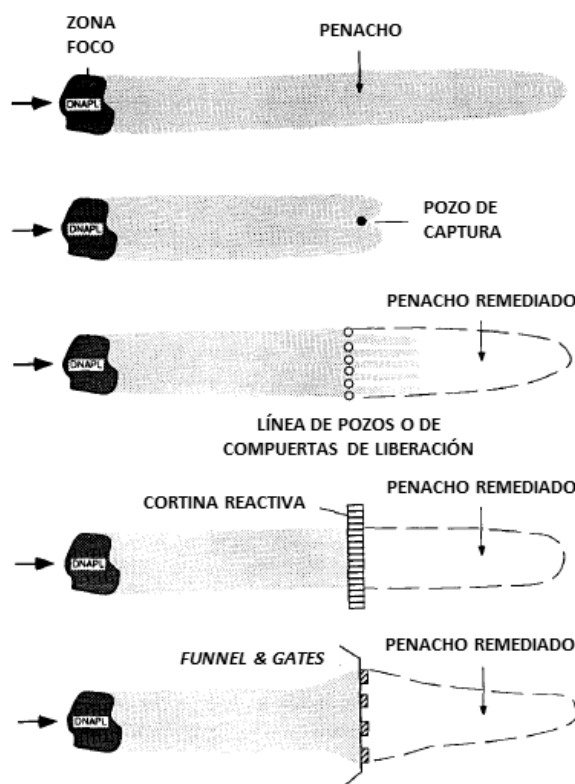


Figura 14.13 Abanico de opciones para la contención de penachos, desde ninguna acción en el caso superior hasta un embudo con múltiples compuertas (sistema *funnel-and-gate*) en el caso inferior.

14.7 Restauración de la Zona Foco

14.7.1 Restauración de la Zona Foco en la Zona Vadosa

En muchos emplazamientos con DNAPL, los esfuerzos de remediación para reducir o prevenir la contaminación de las aguas subterráneas se han concentrado en la zona vadosa. Como ya se ha explicado en el Apartado 14.2, la remediación en la zona vadosa de la zona foco suele tener prioridad por encima de la remediación más

profunda en la zona del agua subterránea, a pesar de que la contaminación en la zona vadosa suele causar una degradación mucho menor de la calidad de las aguas subterráneas que la del DNAPL más profundo.

La selección generalizada de la zona vadosa como prioridad de remediación en emplazamientos con DNAPL se deriva, al menos inicialmente, de la creencia común de que una zona vadosa restaurada disminuirá apreciablemente la contaminación del agua subterránea y, por supuesto, de la creencia de que es factible restaurar con éxito la zona vadosa. Aunque la restauración de la zona vadosa será necesaria en última instancia para lograr la restauración completa del acuífero, por sí misma el beneficio será generalmente mínimo o indetectable mientras persista una masa significativa de DNAPL por debajo del nivel freático. Además, cuando los contaminantes primarios son productos químicos orgánicos volátiles como los solventes organoclorados, la transferencia de estos contaminantes desde la zona del agua subterránea hacia arriba a la zona vadosa restaurada ofrece la posibilidad en muchos emplazamientos de hacer que partes de la zona vadosa se vuelvan a contaminar (Feenstra y Conant, 1994). Por lo tanto, si la zona del agua subterránea sigue contaminada, gran parte de los beneficios de la restauración de la zona vadosa pueden ser temporales.

En 1986, la EPA de los Estados Unidos promulgó una normativa que imponía **severas restricciones** a la excavación de suelos contaminados si éstos iban a depositarse fuera del emplazamiento. Estas restricciones y el elevado coste del tratamiento de los suelos excavados en el emplazamiento impulsaron el rápido desarrollo de nuevas tecnologías *in situ* para la zona vadosa. A finales de los ochenta y principios de los noventa, la tecnología preferida en los emplazamientos con DNAPL de solventes fue la **extracción a vacío del suelo (SVE, por sus siglas en inglés)**. Desgraciadamente, había habido pocos ejemplos de restauración a los estándares normales de limpieza. La SVE consiste en la aplicación de vacío en tubos ranurados dentro de la zona vadosa para extraer aire a través del material contaminado del suelo. El flujo de aire volatiliza los contaminantes de las fases DNAPL, suelo y/o acuosa. Los pozos de inyección de aire pueden utilizarse en combinación con pozos de extracción de aire para mejorar el flujo de aire. En algunos emplazamientos, la profundidad a la que puede aplicarse la SVE puede aumentarse abatiendo el nivel freático con pozos de bombeo en el agua subterránea.

El objetivo último de la mayoría de las operaciones de SVE en emplazamientos con DNAPL de solventes es eliminar la masa contaminante hasta el punto en que el agua que se infiltre a través de la zona vadosa ya no genere concentraciones de contaminantes por encima de los estándares de agua potable. La SVE tiene el mejor potencial para alcanzar estos estrictos estándares en arenas o gravas relativamente homogéneas donde un rápido flujo de aire puede circular por toda la zona contaminante. Sin embargo, incluso en una zona vadosa ideal, la SVE no es eficaz en la franja capilar. Las capas o

lentes de grano fino en depósitos heterogéneos también limitan la eficacia de la SVE porque tanto los altos contenidos de agua como las bajas permeabilidades intrínsecas del suelo limitarán el flujo de aire. La lenta difusión de los contaminantes hacia fuera de estas zonas limitará la tasa de restauración y puede hacer que el tiempo necesario para lograr la restauración completa de la zona vadosa se extienda a décadas o más.

La SVE suele eliminar rápidamente una masa considerable de contaminantes en la fase inicial de las operaciones. A esto le sigue una rápida disminución de las tasas de eliminación de masa que se aproximan a **tasas asintóticas de eliminación de masa**, o casi asintóticas. Cuando se alcanza la condición asintótica, suele quedar mucha masa contaminante en la zona vadosa, y el uso continuado de SVE proporciona un beneficio mínimo. En los emplazamientos con DNAPL, la historia de la SVE para la restauración de la zona vadosa es similar a la del bombeo y tratamiento del agua subterránea para la restauración de zonas foco. De hecho, en la década de los ochenta había un gran optimismo respecto a estos dos enfoques, pero en la década de los noventa, las aplicaciones solían revelar que el desempeño estaba muy por debajo de las expectativas iniciales.

A la fecha se había estado investigando el calor y el vapor como medios para lograr **mejoras en la SVE**. También se había estado probando otras adaptaciones para depósitos de baja permeabilidad. Entre ellas se encontraban las tecnologías de inyección en perforaciones capaces de crear fracturas artificiales para mejorar el flujo de aire. Aunque estas mejoras ofrecían la posibilidad de aumentar la eficacia de la eliminación de masas, las restricciones causadas por la heterogeneidad de la geología y la distribución del DNAPL seguirían imponiendo limitaciones críticas en la mayoría de los emplazamientos.

14.7.2 Restauración de la Zona Foco en la Zona del Agua Subterránea

Generalidades

Como se ha señalado anteriormente, en el momento de redactar este capítulo, en muchos emplazamientos con DNAPL se había llevado a cabo un proceso agresivo de bombeo y tratamiento durante diez años, y en unos pocos emplazamientos durante casi veinte años. Desgraciadamente, se ha demostrado que la **restauración de la zona foco es ineficaz** en gran medida. Un análisis de los registros de concentraciones en función del tiempo de pozos en emplazamientos con DNAPL de larga duración usando bombeo y tratamiento indica que el progreso hacia la restauración del acuífero es lento y que las perspectivas de alcanzar la calidad del agua potable en décadas (o incluso mucho más) son mínimas. El único otro enfoque que se había utilizado en muchos emplazamientos con DNAPL era la excavación, pero rara vez se extiende a una profundidad suficiente para eliminar todo el DNAPL conocido o sospechado.

Bombeo de acumulaciones

Se han encontrado grandes acumulaciones de DNAPL en algunos emplazamientos con DNAPL de solventes organoclorados. Algunas acumulaciones son lo suficientemente grandes como para permitir el **bombeo de DNAPL como producto libre desde pozos** cribados en la base de la acumulación. Se han bombeado muchos miles de galones de DNAPL de algunas acumulaciones excepcionalmente grandes situadas en la base de acuíferos granulares. El bombeo de producto libre puede incrementarse mediante pozos de bombeo dobles, uno en la acumulación de DNAPL y otro en el agua subterránea por encima de la acumulación. El flujo de agua a través de la acumulación aumenta el flujo de DNAPL hacia los pozos de bombeo con DNAPL. En las circunstancias más favorables, el bombeo de producto libre elimina como máximo la mitad o dos tercios del DNAPL, dejando abundante DNAPL para servir como foco a largo plazo.

La eliminación del producto libre desde una acumulación provoca una disminución en la saturación de parte de la acumulación con respecto al DNAPL, dejando DNAPL residual donde existía la acumulación anterior. Esto provoca un aumento de la permeabilidad al agua de esta zona y, en consecuencia, un mayor flujo unitario de agua subterránea a través de la zona. Esto conlleva el potencial de empeorar la calidad del agua en el penacho (Figura 14.14). En última instancia, este mayor flujo de masa contaminante desde la zona de la antigua acumulación disminuirá y el DNAPL de esta zona desaparecerá antes de lo que lo haría si no se hubiera bombeado. Por lo tanto, en este caso, para conseguir una mejor calidad de agua subterránea en el futuro, es necesario tener una contaminación más severa durante un periodo inicial; la duración de ese periodo es difícil de predecir.

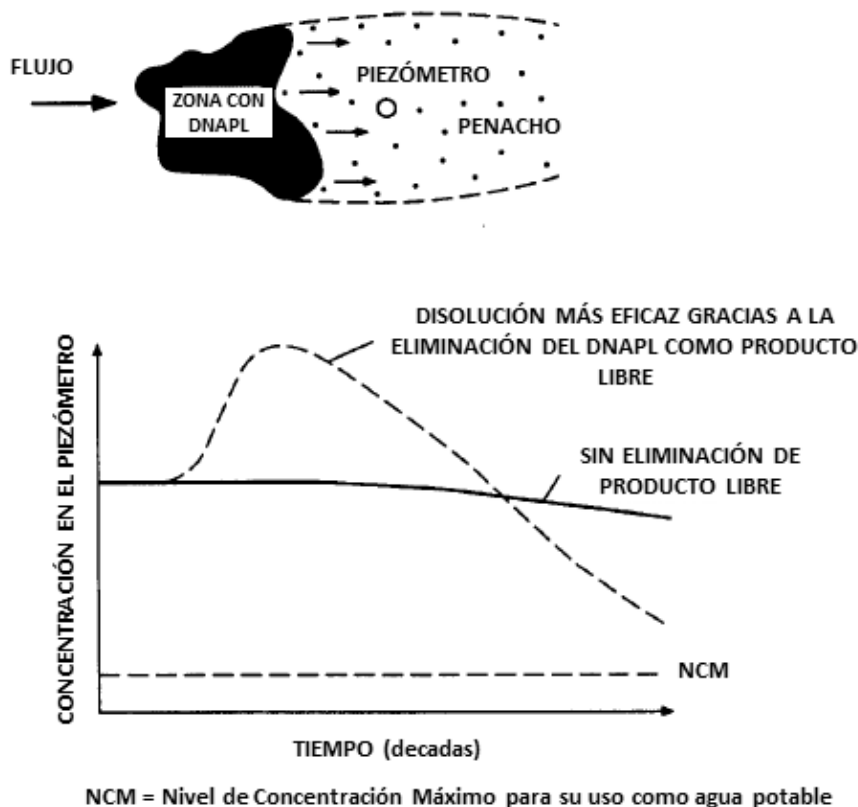


Figura 14.14 Ilustración esquemática del efecto de eliminación de DNAPL en fase libre sobre la concentración del penacho aguas abajo. Después de eliminar el DNAPL en fase libre desde las acumulaciones, la disolución del DNAPL remanente (residual) produce un flujo de masa contaminante temporalmente mayor.

La decisión de bombear DNAPL desde una gran acumulación descubierta durante el curso normal de la investigación de un emplazamiento es fácil de tomar, ya que dicho bombeo minimizará el potencial de reaparición del flujo de DNAPL. De hecho, el movimiento del DNAPL podría iniciarse de otro modo por el cambio en las condiciones del agua subterránea alrededor de la acumulación, como podría ser causado por el bombeo y tratamiento u otras influencias en el sistema de flujo del agua subterránea. La decisión de buscar de manera agresiva acumulaciones más pequeñas para poder bombearlas es mucho más difícil porque 1) los costes de búsqueda pueden ser elevados; 2) las perspectivas de extracción de masa significativa desde acumulaciones pequeñas y mal delimitadas son mínimas; y 3) existe un riesgo considerable de removilización de del DNAPL a través de la perforación.

Eliminación de masa *in situ*

El fracaso del bombeo y tratamiento y la imposibilidad de excavar para restaurar las zonas foco de DNAPL motivaron el desarrollo de nuevas tecnologías *in situ* para esta tarea. Consideraremos estas tecnologías experimentales para entonces en dos categorías: 1) **eliminación de masa**; y 2) **destrucción de masa** (Figura 14.15). Las tecnologías de

eliminación (remoción) de masa incluyen la circulación de vapor o de agua con aditivos químicos a través de la zona con DNAPL. El flujo va de los pozos de inyección a los pozos de extracción, donde el fluido es bombeado a instalaciones para el tratamiento de agua en superficie (Figura 14.16). Estas tecnologías constituyen un tipo de **bombeo y tratamiento mejorado**. Los **surfactantes** y los **cosolventes**, como los alcoholes, estaban recibiendo en ese momento la mayor parte de la atención de la investigación. Se utilizan para aumentar en gran medida la solubilidad efectiva de los componentes DNAPL, de modo que la circulación de la mezcla de agua y de productos químicos a través de la zona con DNAPL elimine la masa contaminante mucho más rápidamente que el bombeo y tratamiento convencional. Para evitar un coste prohibitivo, el aditivo químico (surfactante o cosolvente) debe reciclarse normalmente. Por lo tanto, los contaminantes deben eliminarse del efluente en la superficie. La eliminación eficaz de los contaminantes del efluente puede resultar difícil. Y, una vez eliminados, los contaminantes deben eliminarse o destruirse.

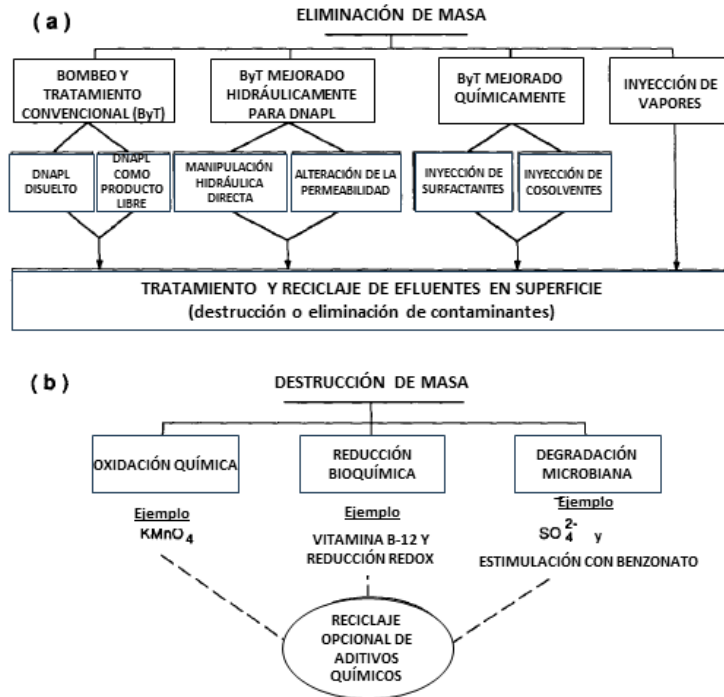


Figura 14.15 Categorías de tecnologías experimentales para la restauración de una zona foco de DNAPL con ejemplos: a) tecnologías de eliminación de masa; y b) tecnologías de destrucción de masa *in situ*.

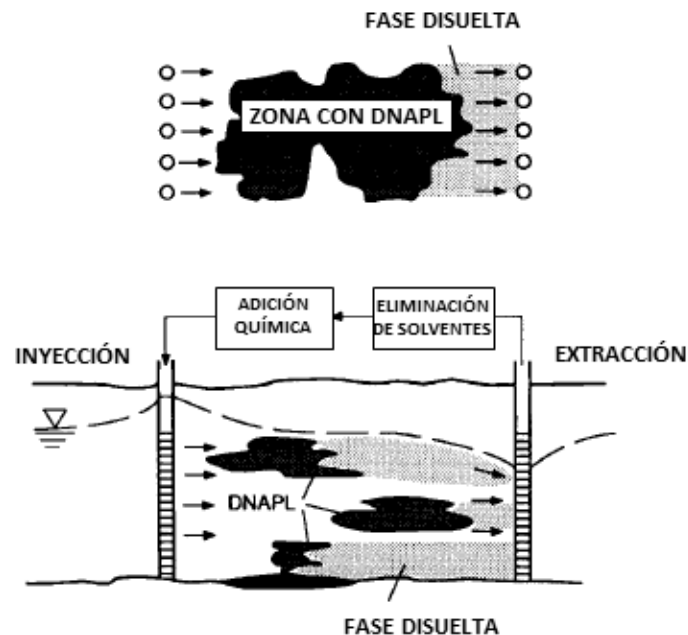


Figura 14.16 Ilustración esquemática de un sistema de lavado por inyección de surfactantes o de alcohol para la eliminación de DNAPL: a) vista en planta; y (b) vista transversal.

La inyección de vapor combinada con la extracción al vacío es otra forma de eliminar DNAPL de las zonas vadosa y del agua subterránea. Cuando se inyecta vapor

saturado en un acuífero, los solventes organoclorados con puntos de ebullición inferiores al del agua se vaporizan eficazmente. Para eliminar el vapor se utilizan pozos de extracción al vacío. A medida que el vapor barre a través del acuífero, el condensado en el frente de vapor se moviliza y empuja el DNAPL en fase libre hacia los pozos de extracción (Stewart y Udell, 1992). Sin embargo, la zona movilizada de DNAPL en el frente de vapor puede hacer que el DNAPL escape hacia zonas más profundas donde no será captado por los pozos de extracción. Existen otros enfoques descritos por Grubb y Sitar (1994) que utilizan calor, vapor de baja calidad o agua caliente para la eliminación de DNAPL. Quedaba por determinar si estos otros enfoques ofrecían ventajas claras sobre la inyección de vapor con extracción al vacío.

El uso de surfactantes, cosolventes y de vapor para la restauración de zonas foco de DNAPL está asociado a **tres tipos de dificultades técnicas**. Al igual que ocurre con otros métodos, la *primera* se debe a las heterogeneidades en la permeabilidad y en las distribuciones de DNAPL. Para que la zona con DNAPL se restaure hasta el punto en que el agua subterránea lavada a través de la zona cumpla o se aproxime a las normas de agua potable, debe eliminarse casi toda la masa DNAPL. La delimitación de la totalidad o incluso de la mayor parte del DNAPL en la zona foco no suele ser factible en los emplazamientos con solventes. Por lo tanto, la solución surfactante, la solución de alcohol o el vapor deben inyectarse a través de toda la zona en la que se espera la presencia de DNAPL. Tras una inyección inicial, un control detallado puede proporcionar una delimitación más específica de la distribución de DNAPL, de modo que la inyección pueda centrarse en estos lugares. Para que la inyección con surfactantes, cosolventes o vapor elimine eficazmente el DNAPL, el fluido de inyección debe entrar en contacto directo con el DNAPL para provocar su movilización y, a continuación, transportar la masa contaminante a los pozos de extracción. Uno de los principales impedimentos para la restauración completa de una zona con DNAPL es, por tanto, el contacto inadecuado del fluido de inyección con el **DNAPL en zonas de baja permeabilidad**.

Las acumulaciones de DNAPL que yacen en depresiones en la base de un acuífero o en depresiones en lentes de baja permeabilidad dentro de un acuífero son particularmente difíciles de eliminar. Los medios fracturados y los medios porosos fracturados presentan limitaciones aún más críticas para las tecnologías de inyección porque, mientras que el fluido de inyección fluirá principalmente a través de las fracturas conectadas más grandes, puede existir una masa considerable de DNAPL en fracturas pequeñas y sin salida. En los medios porosos fracturados (por ejemplo, arcilla o arenisca fracturadas), es probable que gran parte de la masa de DNAPL presente inicialmente en las fracturas, en el momento en que se inicie la remediación, exista en forma disuelta o sorbida en la matriz de baja permeabilidad en donde la inyección es ineficaz. En tales casos, un lavado químico elimina la masa contaminante de las zonas

de inyección activa, provocando gradientes de concentración química desde las zonas estancadas. La difusión desde estas zonas a las zonas de inyección produce una eliminación de masa continua pero lenta.

El *segundo* tipo de dificultad técnica que plantea el uso de surfactantes o de cosolventes es la posibilidad de que la **mayor movilidad** de la fase DNAPL repercuta negativamente en la calidad del agua subterránea. Por ejemplo, los surfactantes y los cosolventes suelen provocar una disminución de las tensiones interfaciales de los DNAPL de solventes, lo que puede movilizar DNAPL en las zonas residuales o de acumulación. La movilización puede hacer que el DNAPL se desplace a zonas más profundas que antes no estaban contaminadas, agravando así el problema. El hecho de que la movilización del DNAPL pueda producirse en un grado inaceptable dependerá del emplazamiento. La investigación sobre el lavado por inyección de surfactantes y cosolventes para la restauración de emplazamientos con DNAPL se encontraba todavía en una fase temprana para entonces; aún no era posible realizar predicciones fiables de los efectos de movilización de DNAPL.

La *tercera* dificultad que plantea el uso de surfactantes o de cosolventes se deriva de la necesidad de captar el agua subterránea contaminada con los productos químicos inyectados. Los pozos de inyección provocarán una distorsión del patrón de flujo del agua subterránea y es necesario que los pozos de extracción **captan completamente la nueva zona de contaminación resultante**. Para minimizar el riesgo potencial de movilización de DNAPL, las tecnologías de desarrollo de lavado con surfactantes o cosolventes deben utilizarse primero en emplazamientos donde una penetración del DNAPL a mayor profundidad sería aceptable, como en emplazamientos donde el agua subterránea más profunda es demasiado salina para su consumo, o donde simplemente no existen acuíferos más profundos.

La **inyección de aire** (*air sparging*) es otro método para restaurar focos de DNAPL de solventes. En este método, se inyecta aire en el acuífero por debajo o dentro de la zona con DNAPL. A medida que el aire se desplaza por la zona con DNAPL, la masa contaminante pasa de la fase DNAPL al agua circundante, volatilizándose después en el aire. Luego el aire asciende por la zona del agua subterránea hasta la zona vadosa, donde generalmente se recoge en pozos de extracción al vacío. A mediados y finales de la década de 1980, cuando se aplicó por primera vez la inyección de aire en acuíferos, se pensaba que el aire viajaba en forma de burbujas dispersas por la zona contaminada y que las burbujas provocaban una transferencia de masa eficiente de la fase DNAPL al aire. Sin embargo, posteriormente investigaciones de laboratorio y de modelización matemática demostraron que el aire viaja en forma de tubos o filamentos de corrientes de aire (Ahlfeld *et al.*, 1993; Goodman *et al.*, 1993; Unger *et al.*, 1995; véase también la Figura 1.b de Pankow *et al.*, 1993). La bibliografía no recoge ningún caso bien documentado de restauración con éxito de una zona foco de DNAPL mediante esta

tecnología hasta entonces. Se habían estado realizando estudios para determinar la eficacia de la inyección de aire en medios porosos heterogéneos. Los indicios hasta el momento apuntaban a que la inyección de aire era más prometedora para la remediación de zonas foco de LNAPL derivadas de productos del petróleo. En este caso, el suministro de aire al subsuelo aporta oxígeno que permite la biodegradación aeróbica de los hidrocarburos del petróleo. Desafortunadamente, la oxigenación de zonas con DNAPL de solventes no es probable que estimule una biodegradación aeróbica significativa a menos que se proporcionen otros compuestos orgánicos (por ejemplo, BTEX, fenol) para apoyar la degradación cometabólica.

Tecnologías de destrucción de masa

Para la **destrucción de masa *in situ***, los productos químicos se mezclan con el agua que se inyecta en la zona con DNAPL. Los aspectos hidráulicos de estas tecnologías son similares en términos generales a las tecnologías de lavado químico descritas en el apartado anterior. La mezcla de productos químicos y agua se hace fluir a través de la zona con DNAPL hacia pozos de extracción que captan la solución de tratamiento. En la mayoría de los casos, la destrucción no suele ser completa en su primer paso por la zona con DNAPL. También hay que tener en cuenta que el efluente de los pozos de extracción contendrá concentraciones alteradas de aditivos químicos. Por lo tanto, por lo general se necesita de una instalación en superficie para ajustar la química de la solución de lavado antes de la reinyección y recirculación.

Varias tecnologías de destrucción de masa se encontraban en fase experimental a la fecha. Hemos seleccionado dos métodos prometedores de entre un amplio abanico de nuevas posibilidades para discutirlos aquí. El primero consiste en la oxidación química; el segundo, en la reducción química. El uso de **permanganato** (MnO_4^-) para eliminar y oxidar los contaminantes orgánicos tiene una larga historia en el sector del agua y las aguas residuales. Adaptando esta historia a la remediación de DNAPL, Gonullu *et al.* (1994) y Truax *et al.* (1995) demostraron que las soluciones de KMnO_4 son eficaces para destruir DNAPL de solventes, tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (PCE). Este oxidante rompe el doble enlace en estos compuestos, formando CO_2 , Cl_2 , Cl^- , y $\text{MnO}_{2(s)}$, ninguno de los cuales constituye un problema en las aguas subterráneas a los niveles comúnmente implicados. Estos investigadores llevaron a cabo pruebas de laboratorio por lotes y de columna, así como dos pequeños experimentos de campo, así como dos pequeños experimentos de campo. En este último, el agua que contenía KMnO_4 disuelto cerca del límite de solubilidad de 30 g/L se inyectó a través de zonas con DNAPL de TCE y PCE con 1,0 y 8,0 L de volumen, situadas en un acuífero arenoso moderadamente heterogéneo (el acuífero de Borden).

Después de inyectar seis volúmenes de poro a través de las zonas con DNAPL, los efluentes de los pozos de extracción estaban cerca o por debajo del límite de agua

potable para TCE y PCE (5 µg/L). El KMnO_4 restante en el acuífero se eliminó haciendo pasar agua limpia a través de la zona de inyección una vez completada la destrucción del DNAPL. Se habían diseñado pruebas a escala piloto en emplazamientos reales con DNAPL de PCE/TCE a realizarse en 1995. El KMnO_4 mostraba un buen potencial para su uso en la destrucción *in situ* de otros alquenos clorados, pero no para alcanos clorados como el 1,1, 1-tricloroetano (1,1,1-TCA). Se estaban evaluando las perspectivas de otros oxidantes químicos para destruir alcanos y otros DNAPL.

Lesage y Brown (1993) utilizaron experimentos de laboratorio por lotes y de columna para demostrar la eficacia de **enzimas** en la destrucción de solventes alcanos y alquenos organoclorados mediante dechloración reductiva. El proceso de dechloración está catalizado por la vitamina B12, pero necesita condiciones muy reductoras para ser eficaz. Al igual que en las otras tecnologías químicas descritas anteriormente, se preveía que la destrucción de DNAPL podría lograrse mediante el lavado de una zona foco con agua con la vitamina B12 disuelta más productos químicos para el control de la química redox y del pH. Esta tecnología de dechloración reductiva ofrecía más versatilidad que la oxidación con KMnO_4 en la restauración de emplazamientos con DNAPL de solventes, ya que tiene potencial para la destrucción de una mayor variedad de sustancias químicas DNAPL. Sin embargo, su aplicación sobre el terreno se complica por la necesidad de controlar las condiciones redox y de pH del subsuelo. El coste de los productos químicos por unidad de masa de DNAPL destruida también sería probablemente mayor que con la oxidación con KMnO_4 . La investigación sobre el proceso de la vitamina B12 había avanzado hasta la fase de ensayo de prototipos sobre el terreno.

De los diversos enfoques que se estaban explorando para la restauración de acuíferos contaminados por solventes organoclorados, los procesos microbiológicos *in situ* eran los más investigados. Una categoría de enfoque **microbiológico** consiste en hacer pasar aditivos químicos por una zona con DNAPL para estimular los procesos de degradación reductiva (Beeman *et al.*, 1993) u oxidativa llevados a cabo por bacterias inherentes en el acuífero (bacterias intrínsecas). En una segunda categoría, se inyectan bacterias cultivadas o modificadas genéticamente en una zona con DNAPL junto con productos químicos para mantener la vida bacteriana. Sin embargo, las elevadas concentraciones de contaminantes en el agua en una zona con DNAPL y cerca de ella son tóxicas para las bacterias, lo que reduce considerablemente la probabilidad de que los métodos microbiológicos *in situ* resulten eficaces para la restauración de las zonas foco de DNAPL. Los métodos microbiológicos ofrecerían mejores posibilidades de ayudar en la restauración de la zona foco cuando se aplican en una fase posterior, después de que otros métodos hayan reducido las concentraciones por debajo de los límites de toxicidad microbiana.

Expectativas para la restauración de la zona foco

Como se ha comentado anteriormente, la tarea de eliminar o destruir suficiente masa contaminante para lograr la restauración de una zona foco de DNAPL suele ser difícil. La industria petrolera ha gastado miles de millones de dólares en investigaciones y ensayos de campo para mejorar la recuperación de los LNAPL de petróleo de sus campos de producción. La industria petrolera consideraba que había logrado un éxito excepcional en situaciones geológicas favorables cuando la eficiencia de la recuperación de petróleo aumenta del 5 al 15% habitual en la extracción convencional de petróleo al rango del 30 a 40% de lo que a veces puede lograrse utilizando tecnologías de recuperación mejorada de petróleo (la industria petrolera había probado muchas tecnologías en estos esfuerzos pioneros para extraer LNAPL de medios porosos y fracturados, incluido el uso de polímeros, surfactantes y vapor). Por el contrario, al rehabilitar una zona foco de DNAPL, normalmente debemos aspirar a una **eliminación de contaminantes > 99,9%** si queremos acercarnos a los niveles de restauración necesarios para permitir el uso de un acuífero como fuente de abastecimiento de agua potable.

Las limitaciones en la eliminación y la destrucción *in situ* de la masa de DNAPL impuestas por los efectos combinados de las heterogeneidades en la geología, las heterogeneidades en la distribución del DNAPL y las mezclas de DNAPL ocasionalmente complejas quieren decir que sólo existen **expectativas muy limitadas** para la restauración completa de las zonas foco de DNAPL. Este juicio sigue siendo razonable incluso si asumimos que los esfuerzos de investigación y desarrollo en este campo se intensificarían a finales de la década de los 90. Conceptualmente, las tecnologías que destruyen el DNAPL *in situ* deberían ser preferibles por encima de las que eliminan el DNAPL para su tratamiento y eliminación en superficie. Las tecnologías *in situ* en las que los aditivos químicos destructores de DNAPL son capaces de buscar DNAPL sin tener que ser arrastrados hasta el DNAPL poseen ventajas inherentes. La oxidación de TCE y PCE por KMnO_4 es un ejemplo.

El KMnO_4 en solución oxida el TCE y el PCE en solución. Así, cuando la solución de KMnO_4 llega a las proximidades del DNAPL de TCE o PCE, aumenta el gradiente de concentración del KMnO_4 hacia el DNAPL y aumenta el gradiente de concentración de los solventes disueltos hacia la solución de KMnO_4 . Por lo tanto, los productos químicos que provocan la destrucción *in situ* del DNAPL pueden necesitar sólo inyecciones periódicas u ocasionales para reponer al suministro de los productos químicos reactivos. Estas tecnologías ofrecen buenas posibilidades por ser relativamente pasivas si el período de tiempo permitido para lograr la restauración es de muchos años. Por el contrario, los métodos de eliminación de masa que utilizan surfactantes o alcohol dependen del lavado advectivo para la eliminación de masa, y requieren de una

inyección continua o casi continua y de tratamiento en superficie del efluente para la restauración a largo plazo.

14.8 Conclusiones

Un emplazamiento con DNAPL tiene dos componentes principales, una zona foco subsuperficial y un penacho en el agua subterránea. Se espera que la mayor parte de la masa contaminante en un emplazamiento con DNAPL se encuentre en la zona foco, pero el penacho suele ocupar una porción mucho mayor del acuífero. Para conseguir la restauración completa de un acuífero a estándares de agua potable, debe eliminarse esencialmente toda la masa contaminante tanto de la zona foco como del penacho. Si se restaura el penacho, pero no el foco, el penacho se restablecerá a menos que se detenga el flujo de masa contaminante desde la zona foco. El bombeo y tratamiento, y los cerramientos de baja permeabilidad, eran tecnologías probadas a la fecha para la contención de zonas foco. El bombeo y tratamiento también puede utilizarse para captar o eliminar penachos. Las tecnologías emergentes para entonces, conocidas como cortinas de tratamiento *in situ* y *funnel-and-gate*, habían estado empezando a estar disponibles para la contención de zonas foco y el control de penachos. Dado que el flujo anual de masa contaminante en los penachos suele ser pequeño, el reto técnico de estas tecnologías de contención *in situ* no era considerado insuperable, excepto en emplazamientos en los que el DNAPL se encuentra a gran profundidad o en rocas fracturadas.

Hasta el momento de la publicación de este libro (1996) no existían tecnologías probadas para la restauración de zonas foco de DNAPL. La dificultad de este reto técnico no tenía precedentes en el campo de la ingeniería de las aguas subterráneas. Ilustramos este reto mediante diagramas conceptuales. La Figura 14.17 describe las vías de progreso hacia la restauración de las zonas foco de DNAPL expresadas como masa contaminante acumulada eliminada frente al tiempo. En el caso de las técnicas entonces experimentales de eliminación de masa descritas anteriormente en este capítulo, esta **relación masa-eliminación** suele mostrar una disminución exponencial de la eliminación cuando el nivel de esfuerzo de eliminación por unidad de tiempo se mantiene constante. Finalmente, en el caso ideal (Figura 14.17.a), la línea de eliminación de masa se cruza con la línea de restauración completa, momento en el que se consigue la restauración de la zona foco. Las situaciones reales difieren mucho de la ideal. En primer lugar, el desempeño de la tecnología es inferior al ideal debido a los efectos de la heterogeneidad. En segundo lugar, la posición de la línea de restauración completa es incierta. Por lo tanto, a medida que avanza el esfuerzo de restauración, se desconoce el ritmo de aproximación al punto final deseado. Por consiguiente, el beneficio en la reducción del riesgo derivado de la continuación del esfuerzo de restauración durante

un intervalo de tiempo definido no puede predecirse ni determinarse posteriormente de forma cuantitativa.

Como se ha indicado anteriormente, las tecnologías disponibles para la eliminación de DNAPL de la zona del agua subterránea a tasas apreciables eran todavía experimentales, y ninguna zona foco de DNAPL de tamaño significativo se había restaurado completamente utilizando alguna de ellas. Por lo tanto, existían controversias sobre las razones o circunstancias que justificarían el uso de estas tecnologías experimentales. Un argumento técnico para utilizar una tecnología experimental se deriva de la necesidad de realizar ensayos en los emplazamientos como medio para avanzar en el conocimiento y en la eficacia de las nuevas tecnologías. Sin embargo, la escala y el seguimiento de estos ensayos en los emplazamientos deben ser proporcionales al objetivo de evaluación de sus resultados y a la explicación de los procesos. El grado de complejidad de la mayoría de los emplazamientos con DNAPL suele requerir de un seguimiento intenso para permitir una evaluación rigurosa de su comportamiento. Un seguimiento y un análisis de datos insuficientes hacen que los ensayos resulten inútiles y, a menudo, confusos. Cuando el ensayo está financiado exclusivamente por la organización responsable de la limpieza del emplazamiento en cuestión, los elevados costes de seguimiento para la evaluación de los resultados a menudo se consideran injustificados porque no se garantiza un resultado adecuado o, en algunos casos, no se espera obtenerlo. En muchos casos, los principales beneficios de un seguimiento intenso recaen en la industria y en el gobierno en general, y no en la organización responsable de la limpieza de un emplazamiento en concreto.

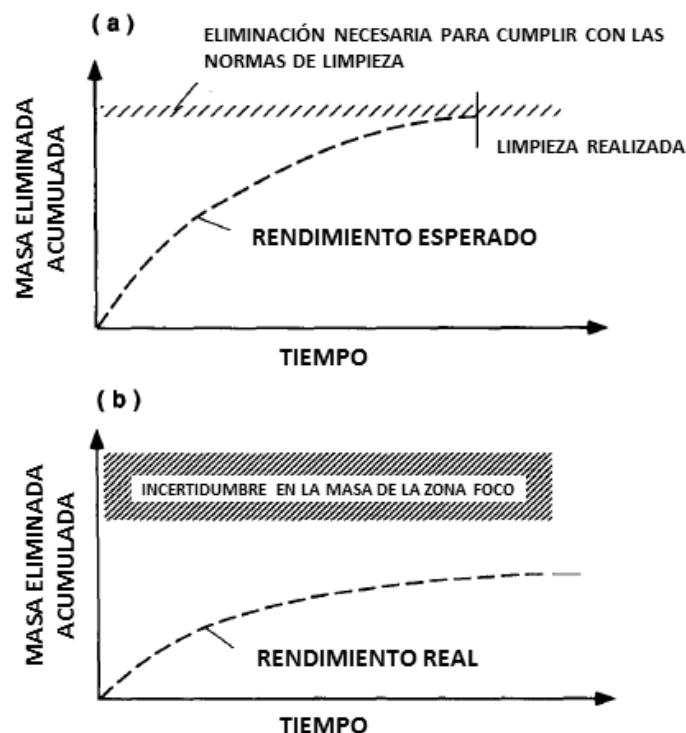


Figura 14.17 Conceptos gráficos de las vías de progreso hacia la restauración de la zona foco de DNAPL: a) caso ideal: se conoce la masa contaminante en la zona foco y la eliminación o destrucción de la masa es completamente eficaz; y b) caso general en campo: se desconoce la masa del contaminante y el resultado de la tecnología de eliminación de masa no es 100% eficaz.

Un argumento filosófico a favor de la aplicación de tecnologías experimentales de eliminación o de destrucción de masa en emplazamientos reales se deriva de la premisa de que cualquier cantidad de masa eliminada es beneficiosa porque acerca el emplazamiento a la restauración y, por tanto, proporciona algún beneficio futuro inherente. Un argumento de percepción ciudadana para la aplicación de tecnologías experimentales de eliminación de masa se basa en la premisa de que el apoyo ciudadano a la recuperación o a la protección de las aguas subterráneas puede disminuir a menos que se lleven a cabo acciones de recuperación observables y bien intencionadas que impliquen la reducción de la masa, independientemente de las escasas posibilidades de beneficios medibles o predecibles en la calidad de las aguas subterráneas en los próximos años o décadas. En el caso de un emplazamiento con DNAPL en concreto, las partes financieramente responsables suelen oponerse a este tipo de medidas de eliminación de masa de duración indefinida, basando sus argumentos en principios económicos genéricos o en análisis de costes y beneficios específicos del emplazamiento.

El dilema para los responsables de la toma de decisiones en relación con la eliminación de masa de las zonas foco de DNAPL se centra en la relevancia y en el valor atribuido a los posibles beneficios futuros, como el aumento de la disponibilidad de

agua potable o la reducción del riesgo medioambiental. En muchos casos, no se espera que los beneficios sean significativos o incluso medibles hasta que hayan pasado muchas décadas, y las estimaciones de estos beneficios futuros no son fiables. El grado en que la sociedad actual debe asignar recursos financieros a los esfuerzos de eliminación de masa para lograr beneficios indefinibles para la sociedad futura es la esencia de un debate que está ligado tanto a cuestiones financieras como éticas. Las decisiones asociadas a la contención de zonas foco o de penachos, ya sea mediante captación hidráulica, cerramientos con muros impermeables, cortinas reactivas *in situ* o *funnel-and-gate*, son mucho menos problemáticas porque existen menos dificultades técnicas y porque la reducción de riesgos o los beneficios económicos pueden conseguirse rápidamente.

Agradecimientos

El apoyo financiero para esta investigación fue proporcionado en parte por el Programa de Investigación sobre Solventes en el Agua Subterránea del Consorcio Universitario. Los Patrocinadores del Programa entre 1988 y 1994 han incluido: The Boeing Company, Ciba-Geigy Corporation, Dow Chemical Canada/USA, Eastman Kodak Co., General Electric Co., Laidlaw Environmental Systems Ltd., Mitre Corporation, el Consejo para la Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá y el Fondo para el Incentivo a la Investigación en Universidades de Ontario.

15 Apéndice

Tabla A1 Resumen de las propiedades físicas y químicas de los compuestos DNAPL a 25 °C.

		Presión de Vapor	Solubilidad Calculada	Solubilidad de la Literatura	Constante de Henry	Vapor Relativo	Punto de Ebullición	K_{oc}	Densidad	Viscosidad Absoluta	Viscosidad Cinemática
Compuesto	$PM^†$	(p^0 , torr)	(S, mg/L)	(S, mg/L)	(H, atm·m ³ /mol)	Densidad	(°C)	(mL/g)	(g/cm ³)	(cP)	(cS)
diclorometano	84,9	415	21.867	20.000	0,00212	2,05	41	8,8	1,33	0,44	0,32
cloroformo	119,4	194	8.513,5	8.000	0,00358	1,80	62	44	1,49	0,56	0,38
bromodiclorometano	163,8	64,2	6.716,9	4.500	0,00206	1,39	90	61	1,97	1,71	0,87
dibromoclorometano	208,3	17	4.051,6	4.000	0,00115	1,14	119	84	2,38		
bromoformo	282,8	6,21	4.360,0	3.000	0,000530	1,07	149	116	2,89	2,07	0,72
triclorofluorometano	137,4	796	1.620,6	1.100	0,0888	4,91	23,8	159	1,49		
tetracloruro de carbono	153,8	109	740,21	825	0,0298	1,62	76,7	439	1,59	0,97	0,61
1,1-dicloroetano	99	221	5.301,7	5.100	0,00543	1,70	57,3	30	1,17	0,5	0,43
1,2-dicloroetano	99	82,1	7.129,7	8.500	0,0015	1,26	83,5	14	1,25	0,84	0,67
1,1,1- tricloroetano	133,4	124,6	1.309,6	1.300	0,0167	1,59		152	1,35	0,84	0,62
1,1,2-tricloroetano	133,4	24,4	3.965,6	4.400	0,00108	1,12	113,7	56	1,44	1,19	0,83
1,1,2,2-tetracloroetano	167,9	6,36	3.061,1	2.900	0,000459	1,04	146,4	118	1,6	1,76	1,12
1,1-dicloroetileno	97	603	3.018,1	3.350	0,0255	2,86	31,9	65	1,22	0,36	0,3
1,2-dibromoetano (DBE)	187,9	13,8	5.017,5	4.200	0,000680	1,10	131,6	92	2,18	1,72	0,79
cis-1,2-dicloroetileno	97	205	6.995,8	3.500	0,00374	1,63	60	86	1,28	0,48	0,38
trans-1,2-dicloroetileno	97	315	4.389,1	6.300	0,00916	1,97	48	59	1,26	0,4	0,32
tricloetileno (TCE)	131,5	75	1.384,9	1.100	0,00937	1,35	86,7	126	1,46	0,57	0,39
tetracloroetileno (PCE)	165,8	18,9	236,96	200	0,0174	1,12	121,4	364	1,63	0,9	0,54
1,2-dicloropropano	113	52,3	2.968,0	2.800	0,00262	1,20	96,8	51	1,16	0,87	0,75

<i>trans</i> -1,3-dicloropropileno	110	34	2.994,9	2.800	0,0013	1,10	112	48	1,22		
bis(cloro)metil éter	115	30	16.572,0	22.000	0,00021	1,09	104	1,2	1,32		
bis(2-cloroetil) éter	143	1,11	1.139,1	10.200	0,00013	1,004	178	14	1,22	2,41	1,98
bis(2-cloroisopropil) éter	171	0,73	1.049,3	1.700	0,00011	1,003	189	61	1,11		
2-cloroetil vinil éter	106,6	34,3	15.148,0	15.000	0,00025	1,010	108	6,6	1,05		
clorobenceno	112,6	11,7	444,52	500	0,00390	1,04	132	330	1,11	0,8	0,72
<i>o</i> -diclorobenceno	147	1,39	135,84	140	0,00198	1,01	179	1700	1,31	1,41	1,28
<i>m</i> -diclorobenceno	147	2,25	133,91	119	0,00325	1,01	172	1700	1,29	1,08	0,84

†Notas a pie de página:

Solubilidad (S, mg/L = ppm). Hay muchos artículos en la literatura que analizan las mediciones de las solubilidades de compuestos solventes halogenados. Lamentablemente, no todos están de acuerdo. Por lo tanto, se hizo un esfuerzo por seleccionar los mejores valores para incluirlos en la columna cinco de esta tabla. La fuente principal utilizada en este esfuerzo fue Horvath (1982). Mabey *et al.* (1982) se utilizó para obtener valores de S para los compuestos de éter clorados.

Para un compuesto dado, de los tres parámetros p° (presión de vapor, torr = mm Hg), la constante de la Ley de los Gases de Henry H (atm-m³/mol) y S, el conocimiento de dos cualesquiera permite calcular el tercero. Por lo tanto, para proporcionar un conjunto de valores de p° , H y S que sean consistentes entre sí, además de dar los valores publicados de las solubilidades, los valores de S se calcularon a partir de p° y H de acuerdo con la ecuación

$$S(\text{mg/L}) = p^\circ MW / (760H)$$

donde PM (g/mol) es el peso molecular. Estas solubilidades calculadas se dan con cinco cifras significativas para aquellos que deseen emplear los valores de p° , H y S en trabajos de modelización por ordenador.

Presión de Vapor (p° , torr). La fuente principal de datos de presión de vapor fue West y Astle (1979). Los valores de p° indicados allí se interpolaron y extrapolaron según fue necesario a la temperatura deseada de 25°C. Las interpolaciones y extrapolaciones se realizaron en formato log p° frente a $1/T$, donde T es la temperatura en grados Kelvin. Mabey *et al.* (1982) se utilizó para obtener valores de p° de los compuestos de éter clorados.

Constantes de la Ley de los Gases de Henry (H). Se utilizaron varias referencias diferentes para obtener los valores de H en función de la temperatura. Se utilizó Gossett (1987) para 10 compuestos, a saber: diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloroetileno, *cis*-dicloroetileno, *trans*-dicloroetileno, tricloroetileno, y tetracloroetileno. Howe *et al.* (1987) se utilizó para 8 compuestos, a saber: 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-dibromoetano (DBE), 1,2-dicloropropano, clorobenceno, *o*-diclorobenceno y *m*-diclorobenceno. Nicholson *et al.* (1984) se utilizó para el bromodichlorometano. Los valores de H para el dibromodichlorometano se obtuvieron promediando los valores de Howe *et al.* (1987) y Nicholson *et al.* (1984). Para el bromoformo se utilizó Munz y Roberts (1987). Hunter-Smith *et al.* (1983) se utilizó para el triclorofluorometano. Mabey *et al.* (1982) se utilizó para 5 compuestos, a saber: *trans*-1,2-dicloropropileno, bis(clorometil)éter, bis(2-cloroetil)éter, bis(2-cloroisopropil)éter y 2-cloroetil vinil éter.

Coeficientes de Partición Agua / Carbono Orgánico (K_{oc}). La fuente principal de valores de K_{oc} fue Mabey *et al.* (1982).

Valores de Densidad de Vapor Relativa (DVR). Como lo analizó Pankow (1988), los valores de DVR se calcularon aquí como la ratio entre la densidad del aire seco que está saturado (a 25°C y 1 atm de presión total) con el compuesto de interés, y la densidad del aire seco. La ecuación utilizada fue

$$RVD = \frac{\frac{p^\circ}{760} MW + \frac{(760 - p^\circ) 29.0}{760}}{29}$$

donde p° es la presión de vapor saturado, PM (g/mol) es el peso molecular del compuesto de interés y 29,0 es el peso molecular medio del aire seco. Este método de calcular la DVR es más significativo que el enfoque más común de tomar la DVR como la densidad relativa del vapor en el *punto de ebullición*. Esa DVR es igual a la ratio entre el PM del compuesto y 29,0, que es el peso molecular medio del aire seco.

Tabla A2 Presión de Vapor (p° , torr), Constantes de la Ley de los Gases de Henry (H , atm-m³/mol) y Solubilidades (S , mg/L) en función de la Temperatura[†]. Valores de S calculados a partir de los valores de p° y H .

Compuesto	PM		5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
diclorometano	84,9	p°	173	218	272	337	415	507
		H	0,00084 4	0,00108	0,00136	0,0017	0,00212	0,00262
		S	22898	22549	22342	22145	21868	21617
cloroformo	119,4	p°	76,3	98,0	124	156	194	240
		H	0,00117	0,00157	0,00209	0,00274	0,00358	0,00462
		S	10245	9806,6	9321,1	8944,7	8513,5	8161,3
bromodiclorometano	163,8	p°	23,8	30,9	39,8	50,8	64,2	80,7
		H	0,00058 6	0,00081 7	0,00112	0,00153	0,00206	0,00275
		S	8753,5	8151,5	7658,9	7156,0	6716,9	6324,7
dibromoclorometano	208,3	p°	5,72	7,62	10,0	13,1	17,0	21,8
		H	0,00028 4	0,00041	0,00058 5	0,00082 4	0,00115	0,00159
		S	5520,2	5093,9	4685,1	4357,3	4051,6	3757,8
bromoformo	282,8	p°	1,93	2,63	3,53	4,71	6,21	8,12
		H	0,00017 1	0,00023	0,00030 7	0,00040 5	0,00053	0,00068 7
		S	4199,8	4254,9	4278,6	4327,4	4359,9	4398,1
triclorofluorometano	137,4	p°	371	454	551	664	796	948
		H	0,0467	0,0553	0,0651	0,0762	0,0888	0,103
		S	1436,3	1484,2	1530,2	1575,4	1620,6	1663,9
tetracloruro de carbono	153,8	p°	41,5	53,6	68,6	87,0	109	136
		H	0,0103	0,0136	0,0178	0,0232	0,0298	0,0381
		S	815,37	797,57	779,91	758,88	740,21	722,36
1,1-dicloroetano	99	p°	89,6	115	143	179	221	272
		H	0,00201	0,00261	0,00336	0,00429	0,00543	0,00683
		S	5806,8	5739,6	5543,9	5435,2	5301,7	5187,6
1,2-dicloroetano	99	p°	30,4	40,0	51,3	65,1	82,1	103
		H	0,00079 7	0,00094 1	0,00111	0,00129	0,0015	0,00173
		S	4968,6	5537,2	6020,3	6573,7	7129,7	7755,6
1,1,1-tricloroetano	133,4	p°	47,8	61,7	78,9	100	124,6	154
		H	0,00616	0,00801	0,0103	0,0132	0,0167	0,021
		S	1362,0	1352,1	1344,6	1329,7	1309,6	1287,2
1,1,2-tricloroetano	133,4	p°	8,1	11,0	14,5	18,9	24,4	31,2
		H	0,00065 7	0,00074 9	0,00084 9	0,00095 9	0,00108	0,00121
		S	2164,0	2577,8	2997,8	3459,3	3965,6	4526,0
1,1,2,2-tetracloroetano	167,9	p°	1,83	2,54	3,49	4,74	6,36	8,46
		H	0,00022 5	0,00027 1	0,00032 5	0,00038 7	0,00045 9	0,00054
		S	1796,8	2070,6	2372,4	2705,9	3061,1	3461,1
1,1-dicloroetileno	97	p°	262	326	403	495	603	730
		H	0,0104	0,0131	0,0165	0,0206	0,0255	0,0314
		S	3215,3	3176,2	3117,3	3066,9	3018,1	2967,2
1,2-dibromoetano	187,9	p°	5,45	6,85	8,56	10,8	13,8	17,7

(DBE)		<i>H</i>	0,00026 6	0,00034	0,00043 2	0,00054 4	0,00068	0,00084 3
		<i>S</i>	5065,6	4981,1	4898,9	4908,4	5017,5	5191,1
<i>cis</i> -1,2-dicloroetileno	97	<i>p</i> ^o	79,8	102	130	164	205	255
		<i>H</i>	0,00136	0,00178	0,0023	0,00294	0,00374	0,00472
		<i>S</i>	7489,0	7313,7	7213,9	7119,6	6995,8	6895,4
<i>trans</i> -1,2-dicloroetileno	97	<i>p</i> ^o	129	163	205	255	315	387
		<i>H</i>	0,00334	0,00436	0,00563	0,00721	0,00916	0,0116
		<i>S</i>	4929,5	4771,5	4647,3	4514,0	4389,1	4258,1
tricloroetileno	131,5	<i>p</i> ^o	27,6	36,2	46,7	59,4	75,0	94,0
(TCE)		<i>H</i>	0,00296	0,004	0,00537	0,00713	0,00937	0,0122
		<i>S</i>	1613,3	1565,9	1504,7	1441,5	1384,9	1333,2
tetracloroetileno	165,8	<i>p</i> ^o	5,86	7,97	10,7	14,3	18,9	24,7
(PCE,PER)		<i>H</i>	0,0053	0,00724	0,00979	0,0131	0,0174	0,0228
		<i>S</i>	241,21	240,15	238,44	238,14	236,96	236,34
1,2-dicloropropano	113	<i>p</i> ^o	18,9	24,7	32,0	41,2	52,3	66,0
		<i>H</i>	0,00084 1	0,00113	0,00151	0,002	0,00262	0,0034
		<i>S</i>	3341,4	3250,0	3150,9	3062,9	2968,0	2886,2
<i>trans</i> -1,3-dicloropropileno	110	<i>p</i> ^o				26,9		
		<i>H</i>				0,0013		
		<i>S</i>				2994,9		
bis(cloro)metiléter	115	<i>p</i> ^o				23		
		<i>H</i>				0,00021		
		<i>S</i>				16572		
bis(2-cloroetil)éter	143	<i>p</i> ^o				0,787		
		<i>H</i>				0,00013		
		<i>S</i>				1139,1		
bis(2-cloroisopropil)éter	171	<i>p</i> ^o				0,513		
		<i>H</i>				0,00011		
		<i>S</i>				1049,3		
2-cloroetilviniléter	106,6	<i>p</i> ^o				27		
		<i>H</i>				0,00025		
		<i>S</i>				15148		
clorobenceno	112,6	<i>p</i> ^o	3,49	4,8	6,54	8,8	11,7	15,2
		<i>H</i>	0,00209	0,00242	0,00285	0,00334	0,0039	0,00452
		<i>S</i>	247,40	293,87	339,98	390,36	444,47	498,23
<i>o</i> -dieclorobenceno	147	<i>p</i> ^o	0,348	0,501	0,712	1,00	1,39	1,91
		<i>H</i>	0,00109	0,00127	0,00148	0,00172	0,00198	0,00227
		<i>S</i>	61,752	76,302	93,051	112,40	135,78	162,75
<i>m</i> -dieclorobenceno	147	<i>p</i> ^o	0,619	0,87	1,21	1,66	2,25	3,03
		<i>H</i>	0,00183	0,00213	0,00246	0,00284	0,00325	0,00372
		<i>S</i>	65,429	79,003	95,138	113,06	133,91	157,54

†Notas a pie de página:

Presión de Vapor (*p*^o, torr). La fuente principal de datos de presión de vapor fue West y Astle (1979). Los valores de *p*^o aquí indicados se interpolaron y extrapolaron según fue necesario a las temperaturas deseadas de 5, 10, 15, 20, 25 y 30°C. Las interpolaciones y extrapolaciones se realizaron en formato log *p*^o frente a 1/*T*, donde *T* es la temperatura en grados Kelvin. Mabey *et al.* (1982) se utilizó para obtener los valores de *p*^o de los compuestos de éter clorados.

Constantes de la Ley de los Gases de Henry (H , atm-m³/mol). Se utilizaron varias referencias diferentes para obtener valores de H en función de la temperatura. Se utilizó Gossett (1987) para 10 compuestos, a saber: diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloroetileno, *cis*-dicloroetileno, *trans*-dicloroetileno, tricloroetileno y tetracloroetileno. Howe *et al.* (1987) se utilizó para 8 compuestos, a saber: 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,2-dibromoetano (DBE), 1,2- dicloropropano, clorobenceno, *o*-diclorobenceno y *m*-diclorobenceno. Nicholson *et al.* (1984) se utilizó para el bromodiclorometano. Los valores de H para el dibromoclorometano se obtuvieron promediando los valores de Howe *et al.* (1987) y de Nicholson *et al.* (1984). Para el bromoformo se utilizó Munz y Roberts (1987). Hunter-Smith *et al.* (1983) se utilizó para el triclorofluorometano. Mabey *et al.* (1982) se utilizó para 5 compuestos, a saber: *trans*-1,2-dicloropropileno, bis(clorometil)éter, bis(2-cloroetil)éter, bis(2-cloroisopropil)éter y 2-cloroetilovinil éter.

Solubilidad (S , mg/L = ppm). Para un compuesto dado, de los tres parámetros p° (presión de vapor, torr = mm Hg), la constante de la Ley de los Gases de Henry H (atm-m³/mol) y S , el conocimiento de dos cualesquiera permite calcular el tercero. Los valores de S se calcularon a partir de p° y H según la ecuación $S \text{ (mg/L)} = p^\circ PM / (760H)$ donde PM (g/mol) es el peso molecular. Estas solubilidades calculadas se dan con cinco cifras significativas para quienes deseen emplear los valores de p° , H y S en trabajos de modelización por ordenador.

16 Bibliografía

- Abdul, A. S. and T. L. Gibson (1991) "Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 665-671.
- Abdul, A. S., T. L. Gibson, and D. N. Rai (1990) "Laboratory studies of the flow of some organic solvents and their aqueous solutions through bentonite and kaolin clays", *Ground Water*, 28, 524-533.
- Abdul, A. S., T. L. Gibson, C. C. Ang, J.C. Smith, and R. E. Sobczynski (1992). "In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site", *Ground Water*, 3, 219-231.
- Abelson, P.H. (1990) "Volatile contaminants of drinking water", *Science*, 247, 141.
- Abriola, L. M. (1989) "Modeling multiphase migration of organic chemicals in groundwater systems - A review and assessment", *Environ. Health Perspectives*, 83, 117-143.
- Abriola, L. M. and G. F. Pinder (1985a) "A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds. 1. Equation development", *Water Resources Research*, 21, 11-18.
- Abriola, L. M. and G. F. Pinder (1985b) "A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds. 2. Numerical simulation", *Water Resources Research*, 21, 19-28.
- Acar, Y. B. and E. D'Hollosy (1987) "Assessment of pore fluid effects using flexible wall and consolidation permeameters". In: *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, 1987, R. D. Woods (Ed.), Geotechnical Special Publication No. 13. American Society of Civil Engineers, 231-245.
- Acar, Y. B. and R. K. Seals (1984) "Clay barrier technology for shallow land waste disposal facilities", *Hazardous Waste*, 1, 167-181.
- Acar, Y. B., A. Hamidon, S. P. Field, and L. Scott (1985) "The effect of organic fluids on the hydraulic conductivity of compacted kaolinite". In: *Hydraulic Barriers in Soil and Rock*, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication 874, A. I. Johnson, R.K. Frobels, N.J. Cavalli, and C.B. Pettersson (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 171-187.
- Acton, D. W. (1990) "Enhanced in situ biodegradation of aromatic and chlorinated aliphatic hydrocarbons in anaerobic, leachate-impacted groundwaters. M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Adam, N. K. (1968) *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover Publications, N.Y., Unabridged and corrected republication of the third (1941) edition.
- Ahlfeld, D., A. Dahami, E. Hill, J. Lin, and J. Wei (1993) "Laboratory study of air sparging: Air flow visualization", *Ground Water Monitoring and Remediation*, 4, 115-126.
- Alexander, M. (1985) "Biodegradation of organic chemicals", *Environ. Sci. Technol.* 18, 106-111.

- Allen, M. B. (1985) "Numerical modelling of multiphase flow in porous media", *Advances in Water Resources*, 8, 162-187.
- Allen-King, R. M., L. M. McKay, and M. R. Trudell (1995) "Organic-carbon dominated trichloro- ethene sorption in a clay-rich glacial deposit", in preparation.
- Alvarez-Cohen, L. and P. L. McCarty (1991) "Product toxicity and cometabolic competitive inhibition modeling of chloroform and trichloroethylene transformation by methanotrophic resting cells", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 1031-1037.
- American Insurance Association (1967) Chemical Hazards Bulletin, Engineering and Safety Dept., 85 John St., New York, NY, October 1967.
- American Insurance Association (1972) Chemical Hazards Bulletin, Revised, Engineering and Safety Service, 85 John St., New York, NY, March 1972.
- Anderson, D. C., K. W. Brown, and J. C. Thomas (1985a) "Conductivity of compacted clay soils to water and organic liquids", *Waste Management and Research*, 3, 339-349.
- Anderson, D. C., K. W. Brown, and J. W. Green (1982) "Effect of organic fluids on the permeability of clay soil liners". In: *Land Disposal of Hazardous Waste, Proceedings of the Eighth Annual Research Symposium, Ft. Mitchell, Kentucky*, EPA-600/9-82-002, 179-190.
- Anderson, D. C., W. Crawley, and J. D. Zabcik (1985b) "Effects of various liquids on clay soil: bentonite slurry mixtures". In: *Hydraulic Barriers in Soil and Rock*, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication 874, A. Johnson, R. K. Frobel, N. J. Cavalli, and C. B. Pettersson (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 93-103.
- Anderson, M. A., R. L. Johnson, and J. F. Pankow (1992a) "Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater: I. Dissolution from a well-defined source geometry", *Ground Water*, 30, 250-256.
- Anderson, M. A., R. L. Johnson, and J. F. Pankow (1992b) "Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. "3. Modeling contaminant plumes from fingers and pools of solvent", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 901-908.
- Anderson, M. R. (1988) The Dissolution and Transport of Dense Nonaqueous Phase Liquids in Saturated Porous Media, Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Institute, Portland, Oregon.
- Anderson, M. R. and J. F. Pankow (1986) "A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls (PCBs). 3. PCB sorption and retardation in soil underlying the site", *Water Resources Research*, 22, 1051-1057.
- Anderson, W. G. (1986) "Wettability literature survey. Wettability measurements", *J. Petrol. Technol.*, 38, 1246-1262.
- Aronstein, B. N., Y. M. Calvillo, and M. Alexander (1991) "Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1728-1731.

- Arthur D. Little, Inc. (1982) Capillary Pressure and its Effect on Non-Aqueous Phase Liquid Migration and Containment. Report to Wald, Harkrader & Ross, Washington, D.C., prepared for the Environmental Protection Agency by Arthur D. Little, Cambridge, Massachusetts, March.
- ASTM (1976) Committee D-26 on Halogenated Organic Solvents, *Handbook of Vapor Degreasing*, American Society for Testing and Materials, Special Publication No. 310. Philadelphia, Penn.
- Baehr, A. L. (1987) "Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning", *Water Resources Research*, 23, 1926-1938.
- Baehr, A. L. and M. Y. Corapcioglu (1987) "A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 2. Numerical simulation", *Water Resources Research*, 23, 201-203.
- Baek, N. H. and P.R. Jaffe (1989) "The degradation of trichloroethylene in mixed methanogenic cultures", *J. Environ. Qual.* 18, 515-518.
- Bagley, D. M. and J. M. Gossett (1990) "Tetrachloroethene transformation to trichloroethene and cis-dichloroethene by sulfate-reductor enrichment cultures", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 2511- 2516.
- Bahr, J. (1989) "Analysis of nonequilibrium desorption of volatile organics during a field test of aquifer decontamination", *J. Contaminant Hydrology*, 4, 205-222.
- Balkwill, D. L., J. F. Fredrickson, and J. M. Thomas (1989) "Vertical and horizontal variations in the physiological diversity of the aerobic chemoheterotrophic bacterial microflora in deep southeast coastal plain subsurface sediments", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 1058-1065.
- Ball, W. P. (1989) Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, California.
- Ball, W. P. and P. V. Roberts (1991a) "Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1223-1236.
- Ball, W. P. and P. V. Roberts (1991b) "Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1237-1249.
- Ball, W. P. and P. V. Roberts (1991c) "Diffusive rate limitations in the sorption of organic chemicals. In: *Organic Substances and Sediments in Water, Vol 2., Processes and Analytical*, R. A. Baker (Ed.) Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 273-310.
- Ball, W. P. and P. V. Roberts (1992) "Comment on 'Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. I. Equilibrium' ", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2301-2302.
- Banerjee, S. (1984) "Solubility of organic mixtures in water", *Environ. Sci. Technol.*, 18, 587-591.
- Barbash, J. E. and M. Reinhard (1989) "Abiotic dehalogenation of 1,2-dichloroethane and 1,2- dibromoethane in aqueous solution containing hydrogen sulfide", *Environ. Sci. Technol.* 23, 1349-1357.

- Barbee, G. C. (1994) "Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and ground water", *Ground Water Monitoring and Remediation*, 9, No. 1 (Winter), 129-140.
- Barber, L. B., E. M. Thurman, and D. D. Runnells (1992) "Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes", *J. Contaminant Hydrology*, 9, 35-54.
- Barber, L. B., E. M. Thurman, M. P. Schroeder, and D. R. LeBlanc (1988) "Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater", *Environ. Sci. Technol.*, 22, 205-211.
- Barone, F. S., R. K. Rowe, and R. M. Quigley (1990) "Laboratory determination of chloride diffusion coefficient in an intact shale", *Canadian Geotech. J.*, 27, 177-184.
- Barone, F. S., R. K. Rowe, and R. M. Quigley (1992) "A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil", *J. Contaminant Hydrology*, 10, 225-250.
- Barrett, B. R. (1978) "Controlling the entrance of toxic pollutants into U.S. waters", *Environ. Sci. Technol.* 12, 154-162.
- Barrio-Lage, G. A., F. Z. Parsons, R. S. Nassar, and P. A. Lorenzo (1986) "Sequential dehalo-genation of chlorinated ethenes", *Environ. Sci. Technol.* 20, 96-99.
- Barrio-Lage, G. A., F. z. Parsons, R. S. Nassar, and P. A. Lorenzo (1987) "Biotransformation of trichloroethene in a variety of subsurface materials", *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 571-578.
- Barshad, I. (1952) "Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, 176-182.
- Baxter, R. M. (1989) "Reductive dehalogenation of environmental contaminants: a critical review", *Water Poll. Research J. Canada* 24, 299-322.
- Bear, J. (1972) *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Elsevier, New York.
- Beeman, R. E., J. E. Howell, S. H. Shoemaker, E. A. Solazar, and J. R. Buttram (1993) "A field evaluation of in situ microbial reductive dehalogenation by biotransformation of chlorinated solvents". In: *Proceedings of the in situ and On Site Bioremediation Conference, Battelle, San Diego, April 1993*, 19 pp.
- Belay, N. and L. Daniels (1987) "Production of ethane, ethylene, and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria", *Appl. Environ. Microbial.* 53, 1604-1610.
- Bellar, T. A. and J. J. Lichtenberg (1974) "Determining volatile organics at the microgram per litre level by gas chromatography", *J. Am. Water Works Assoc.* 66, 739-744.
- Bellar, T. A., J. J. Lichtenberg, and R. C. Kroner (1974) "The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water", *J. Am. Water Works Assoc.* 66, 703-706.
- Bird, R. B. (1956) "Theory of diffusion", in *Advances Chem. Eng.*, T. B. Drew and J. W. Hoopes, Jr. (Eds.), Academic, San Diego, 155-239.

- Bishop, P. K., M. W. Burston, D. N. Lerner, and P.R. Eastwood (1990) "Soil gas surveying of chlorinated solvents in relation to groundwater pollution studies", *Quarterly J. Eng. Geol.*, 23, 255-265.
- Bloes, M. B., K. M. Rathfelder, and D. M. Mackay (1992) "Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil". In: *Proceedings: Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, K. U. Weyer (Ed.) International Association of Hydrogeologists, Calgary, April 18-20. Order from A. A. Balkema, Old Post Road, Brookfield, Vermont 05036.
- Boethling, R. S. and M. Alexander (1979) "Effect of concentration of organic chemicals on their biodegradation by natural communities", *Appl. Environ. Microbial.* 37, 1211-1216.
- Bonoli, L. and P. A. Witherspoon (1968) "Diffusion of aromatic and cycloparaffin hydrocarbons in water from 2 to 60°", *J. Phys. Chem.*, 72, 2532-2534.
- Bouchard, D. C., A. L. Wood, M. L. Campbell, P. Nkedi-Kizza, and P. S. C. Rao (1988) "Sorption nonequilibrium during solute transport", *J. Contaminant Hydrology*, 2, 209-223.
- Bouwer, E. J. and J.P. Wright (1988) "Transformation of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns", *J. Contam. Hydrol.* 2, 155-169.
- Bouwer, E. J. and P. L. McCarty (1983a) "Transformation of I-and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 45, 1286-1294.
- Bouwer, E. J. and P. L. McCarty (1983b) "Transformations of halogenated organic compounds under denitrification conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 45, 1295-1299.
- Bouwer, E. J., B. E. Rittmann, and P. L. McCarty (1981) "Anaerobic degradation of halogenated 1- and 2-carbon organic compounds", *Environ. Sci. Technol.* 15, 596-599.
- Bowders, J. J. (1985) *The Influence of Various Concentrations of Organic Liquids on the Hydraulic Conductivity of Compacted Clay*, Geotechnical Engineering Dissertation GT85-2, The University of Texas at Austin, Austin, Texas.
- Bowders, J. J., D. E. Daniel, G. P. Broderick, and H. M. Liljestrand (1986) "Methods for testing the compatibility of clay liners with landfill leachate". In: *Proceedings: Hazardous and Industrial Solid Waste Testing: Fourth Symposium*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Special Technical Publication 886, 233-250.
- Bowman, C. W., D. M. Ward, A. I. Johnson, and O. Trass (1961) "Mass transfer from fluid and solid spheres", *Canadian J. Chem. Eng.*, 39, 9-13.
- Boyd, S. A., M. M. Mortland, and C. T. Chiou (1988) "Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 652-657.

- Boynton, S. S. and D. E. Daniel (1985) "Hydraulic conductivity testing of compacted clay", *J. Geotech. Eng.*, 3, 465-478.
- Brass, H.J., M. J. Meisner, and B. A. Kingsley (1981) "Community Water Supply Survey: Sampling and analysis for purgeable organics and total organic carbon". Paper presented at the Annual Meeting of the American Water Works Association, Water Quality Division, June 9, 1981.
- Brass, H.J., M.A. Feige, T. Halloran, J. W. Mello, D. Munch, and R. F. Thomas (1977) "The National Organic Monitoring Survey: Samplings and analyses for purgeable organic compounds", in *Drinking Water Quality Enhancement through Source Protection*, R. B. Pojasek (Ed.) Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 393-416.
- Bredehoft, J. (1992) "Much contaminated groundwater can't be cleaned up", *Ground Water*, 30, 834-835.
- Brewster, M. L. (1993) Observed migration of a controlled DNAPL release by ground penetrating radar, M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Brewster, M. L., A. P. Annan, J.P. Greenhouse, G. W. Schneider, and J. D. Redman (1992) "Geophysical detection of DNAPLs: Field experiments". In: *Proceedings: International Association of Hydrogeologists Conference, Hamilton, Ontario, May 1992*, pp. 176-194.
- Brindley, G. W., K. Wiewiora, and A. Wiewiora (1969) "Intracrystalline swelling of montmorillonite in some water-organic mixtures. Clay organic studies XVIII", *Amer. Mineralogist*, 54, 1635-1644.
- Broholm, K., and S. Feenstra (1995) "Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 9-15.
- Broholm, K., J. A. Cherry, and S. Feenstra (1992) "Dissolution of heterogeneously distributed solvents residuals". In: *Proceedings: Subsurface Restoration Conference, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research, June 21-24, 1992, Dallas, Texas*.
- Broholm, K., S. Feenstra, and J. A. Cherry (1994) "Solvent release into a sandy aquifer. 1. Overview of source behavior and distribution", in preparation.
- Brooks, R. H. and A. T. Corey (1964) "Hydraulic properties of porous media", Hydrology Paper No. 3, Civ. Eng. Dept., Colorado State University, Fort Collins, CO, U.S.A.
- Brooks, R. H. and A. T. Corey (1966) "Properties of porous media affecting fluid flow", *Journal Irrigation Drainage Division, American Society of Civil Engineers*, 92 (IR2), 61-88.
- Brown, K. W. and J. C. Thomas (1987) "A mechanism by which organic liquids increase the hydraulic conductivity of compacted clay materials", *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 51, 1451-1459.
- Brown, K. W., J.C. Thomas, and J. W. Green (1984) "Permeability of compacted soils to solvents, mixtures, and petroleum products". In: *Land Disposal of Hazardous Waste*,

- Proceedings of the Tenth Annual Research Symposium, Ft. Mitchell, KY. EPA-600/9-007, 124-137.*
- Brown, K. W., J.C. Thomas, J. W. Green (1986) "Field cell verification of the effects of concentrated organic solvents on the conductivity of compacted soils", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3, 1-19.
- Brownlow, A.H. (1979) *Geochemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Brunner, W., D. Staub, and T. Leisinger (1980) "Bacterial degradation of dichlorometano", *Appl. Environ. Microbial.* 40, 950-958.
- Brusseau, M. L. (1992) "Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid", *Water Resources Research*, 28, 33-45.
- Brusseau, M. L. and P. S. C. Rao (1989) "Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media", *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 16, 33-93.
- Brusseau, M. L. and P. S. C. Rao (1991) "Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1501-1506.
- Brusseau, M. L., A. L. Wood, and P. S. C. Rao (1991b) "Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 903-910.
- Brusseau, M. L., P. S. C. Rao, R. E. Jessup, and J. M. Davidson (1989b) "Flow interruption: a method for investigating sorption nonequilibrium", *J. Contaminant Hydrology*, 4, 223-240.
- Brusseau, M. L., R. E. Jessup, and P. S. C. Rao (1989a) "Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials", *Water Resources Research*, 25, 1137-1145.
- Brusseau, M. L., R. E. Jessup, and P. S. C. Rao (1990) "Sorption kinetics of organic chemicals: evaluation of gas-purge and miscible displacement techniques", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 727-735.
- Brusseau, M. L., R. E. Jessup, and P. S. C. Rao (1991a) "Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 134-142.
- Buckley, S. E. and M. C. Leverett (1942) "Mechanism of fluid displacement in sands", *Trans. AIME*, 146, 107-116.
- Burdine, N. T. (1953) "Relative permeability calculations from pore-size distribution data", *Trans. AIME*, 198, 71-77.
- Burr, D. (1992) M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Burris, D. and J. A. Cherry (1992) "Emerging plume management technologies: In situ treatment zones". In: *Proceedings of the Air and Waste Management Association, Annual Meeting, Kansas City, Missouri, June 21-26, 1992.*

- Burris, D. R. and C. P. Antworth (1992) "In situ modification of an aquifer material in flow-through systems by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants", *J. Contaminant Hydrology*, 10, 325-337.
- Burris, D. R. and W. G. MacIntyre (1986) "Solution of hydrocarbons in a hydrocarbon-water system with changing phase composition due to evaporation", *Environ. Sci. Technol.*, 20, 296-299.
- C. J. Slocum, B. L. Smith, and A. A. Stevens (1975) "National Organics Reconnaissance Survey for halogenated organics", *J. Am. Water Works Assoc.*, 67, 634-647.
- Carslaw, H. S. and J.C. Jaeger (1959) *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, New York.
- Cary, J. W., J. F. McBride, and C. S. Simmons (1991) "Assay of organic liquid contents in predominantly water-wet unconsolidated porous media", *J. Contaminant Hydrology*, 8, 135- 142.
- Castro, C. E. and N. O. Belser (1990) "Biodehalogenation: oxidative and reductive metabolism of 1,1,2-trichloroethane by *Pseudomonas putida*-biogeneration of vinyl chloride", *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 707-714.
- CEQ (Council on Environmental Quality) (1981) *Contamination of Ground Water by Toxic Organic Chemicals*, January 1981, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 84 pages.
- Chatzis, I. and F. A. Dullien (1983) "Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: theory vs. experiment", *J. Colloid and Interface Sci.*, 91, 199-222.
- Cherry, J. A. (1984a) "Contaminant migration in groundwater: Processes and problems". In: *Proceedings: Second National Water Conference: The Fate of Toxics in Surface and Ground Water*, Philadelphia Academy of Science, January 24-25, 1984.
- Cherry, J. A. (1984b) *Groundwater Contamination*, Mineralogical Association of Canada Short Course in Environmental Geochemistry, Short Course Handbook Vol. 10, M.E. Fleet (Ed.), May 1984, London, Ontario.
- Chiang, C. Y., K. R. Loos, and R. A. Klopp (1992) "Field determination of geological/chemical properties of an aquifer by cone penetrometry and headspace analysis", *Ground Water*, 30, 428-436.
- Chin, Y.-P., W. J. Weber, Jr., and B. J. Eadie (1990) "Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 2. Sorption in the presence of humic and other natural macromolecules", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 837-842.
- Chiou, C. T. (1989) "Theoretical considerations of the partitioning uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter", In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B. L. Sawhney and K. Brown (Eds.), Soil Sci. Soc. America Special Publication No. 22, pp. 1-29.

- Chiou, C. T. and T. D. Shoup (1985) "Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1196-1200.
- Chiou, C. T. D. E. Kile, and R. L. Malcolm (1988) "Sorption of vapors of some organic liquids on soil humic acid and its relation to partitioning of organic compounds in soil organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, 22, 298-303.
- Chiou, C. T., J. F. Lee, and S. A. Boyd (1990) "The surface area of soil organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1164-1166.
- Chiou, C. T., L. J. Peters, and V. H. Freed (1979) "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds", *Science*, 206, 831-832.
- Chiou, C. T., P. E. Porter, and D. W. Schmedding (1983) "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water", *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231.
- Chiou, C. T., R. L. Malcom, T. I. Brinton, and D. E. Kile (1986) "Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids", *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508.
- Chou, S. F. J. and R. A. Griffin (1986) "Solubility and soil mobility of polychlorinated biphenyls", In: *PCBs and the Environment*, J. S. Waid (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Chuoque, R. L., P. van Meurs, and C. van der Poej (1959) "The instability of slow, immiscible, viscous liquid-liquid displacements in permeable media", *Trans. AIME*, 216, 188-194.
- Clausen, J. L., J. Zutman, and N. Farrow (1993) *Characterization of the Northwest Plume Utilizing a Driven Discrete-Depth Sampling System*. Report by Martin Marietta Energy Systems Inc. to the U.S. Dept. of Energy, Document No. KY/ER-22.
- Cline, P. V. and D. R. Viste (1985) "Migration and degradation patterns of volatile organic compounds", *Waste Management & Research* 3, 351-360.
- Cohen, R. M. and J. W. Mercer (1993) *DNAPL Site Evaluation*, (EPA Project Officer: J. Matthews), C. K. Smoley/CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Cohen, R. M., A. P. Bryda, S. T. Shaw, and C. P. Spalding (1992) "Evaluation of visual methods to detect NAPL in soil and water", *Ground Water Monitoring Review*, 12, No. 4, 132-141.
- Conant, B. H., M. M. Broholm, J. A. Cherry, and R. W. Gillham (1995) "Shallow groundwater contamination in "the interface zone" associated with chlorinated solvent vapor transport", in preparation.
- Cooper, W. J., M. Mehran, D. J. Riusech, and J. A. Joens (1987) "Abiotic transformation of halogenated organics. I. Elimination reaction of 1,1,2,2-tetrachloroethane and formation of 1,1,2-trichloroethane", *Environ. Sci. Technol.* 21, 1112-1114.
- Corey, A. T. (1986) *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*, Water Resources Publications, Littleton, Colorado, 259 p.

- Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Criddle, C. S. and P. L. McCarty (1991) "Electrolytic model system for reductive dehalogenation in aqueous environments", *Environ. Sci. Technol.* 25, 973-978.
- Criddle, C. S., J. T. DeWitt, and P. L. McCarty (1990b) "Reductive dehalogenation of carbon tetrachloride by *Escherichia coli* K-12", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 3247-3254.
- Criddle, C. S., J. T. DeWitt, D. Grbic-Galic, and P. L. McCarty (1990a) "Transformation of carbon tetrachloride by *Pseudomonas* sp. strain KC under denitrification conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 3240-3246.
- Criddle, C. S., P. L. McCarty, M. C. Elliott, and J. F. Barker (1986) "Reduction of hexachloroethane to tetrachloroethylene in groundwater", *J. Contam. Hydrol.* 1, 133-142.
- Currie, J. A. (1970) "Movement of gases in soil respiration", In: *Sorption and Transport Processes in Soils*, SCI Monographs, 37, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, England.
- Curtis, G. P., P. V. Roberts, and M. Reinhard (1986) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility", *Water Resources Research*, 22, 2059-2067.
- Cussler, E. L. (1984) *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, New York.
- Dalton, H. and D. I. Stirling (1982) "Co-metabolism", *Phil. Trans. R. Soc. Land. B* 297, 481-496.
- Danckwerts, P. W. (1951) "Significance of liquid-film coefficients in gas absorption", *Ind. Eng. Chem., Process Design Development*, 43, 1460-1467.
- Daniel, D. E. and G. P. Broderick (1985) "Stabilization of compacted clay liners against attack by concentrated organic chemicals", Unpublished report to Chemical Manufacturers Association, Washington, D.C.
- Daniel, D. E., D. C. Anderson, and S. S. Boynton (1985) "Fixed-wall versus flexible-wall permeameters", In: *Hydraulic Barriers in Soil and Rock*, A. Johnson, R. K. Frobel, N. J. Cavalli and C. B. Pettersson (Eds.), Special Technical Publication 874, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 107-126.
- Daniel, D. E., H. M. Liljestrand, G. P. Broderick, and J. J. Bowders (1988) "Interaction of earthen liner materials with industrial waste leachate", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 5, 93-108.
- Davis, J. W. and C. L. Carpenter (1990) "Aerobic biodegradation of vinyl chloride in groundwater samples", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 3878-3880.
- Day, M. J. (1977) *Analysis of Movement and Hydrochemistry of Groundwater in the Fractured Clay and Till Deposits of the Winnipeg Area, Manitoba*, M.Sc. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario Canada.

- De Bruin, W. P., M. J. J. Kotterman, M.A. Posthumus, G. Schraa, and A. J.B. Zehnder (1992) "Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane", *Appl. Environ. Microbial.* 58, 1996-2000.
- de Marsily, G. (1986) *Quantitative Hydrogeology*, Academic Press, New York, NY.
- de Pastrovich, T. L., Y. Baradat, R. Barthel, A. Chiarelli, and D. R. Fussell (1979) *Protection of Groundwater from Oil Pollution*, CONCAWE, Water Pollution Special Task Force No. 11, NTIS PB82-174608.
- Dean, J. A. (Ed.) (1985) *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th Edition, McGraw-Hill, New York.
- Devlin, J. F. and B. L. Parker (1995) "Optimum hydraulic conductivity to limit contaminant flux through cutoff walls" (unpublished work, University of Waterloo).
- Devlin, J. F. and J. F. Barker (1994) "A semi-passive nutrient injection scheme for enhanced in-situ bioremediation", *Ground Water*, 32, 374-380.
- Dietz, D. N. (1967) "Pollution of permeable strata by oil components". In: *Joint Problems of the Oil and Water Industries*, P. Hepple (Ed.), Institute of Petroleum, London.
- Dilling, W. L., N. B. Tiefertiller, and G. J. Kallos (1975) "Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and other chlorinated compounds in dilute aqueous solutions", *Environ. Sci. Technol.* 9, 833-838.
- DiStefano, T. D., J. M. Gossett, and S. H. Zinder (1991) "Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 2287-2292.
- Dolfing, J. and J.M. Tiedje (1987) "Growth yield increase linked to reductive dechlorination in a defined 3-chlorobenzoate degrading methanogenic coculture", *Arch. Microbial.* 149, 102-105.
- Domenico, P.A. and F. W. Schwartz (1990) *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley & Sons, New York.
- Dowty, B. J., D.R. Carlisle, and J. L. Laseter (1975) "New Orleans drinking water sources tested by gas chromatography-mass spectrometry", *Environ. Sci. Technol.* 9, 762-766.
- Dracos, T. (1978) "Theoretical considerations and practical implications on the infiltration of hydrocarbons in aquifers". In: *Proceedings: International Symposium on Ground Water Pollution by Oil Hydrocarbons, Prague, Czechoslovakia*, 127-137.
- Dullien, F. A. L. (1992) *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, 2nd Ed. Academic Press, Inc., San Diego, California.
- Dunn, R. J. and J. K. Mitchell (1984) "Fluid conductivity testing of fine-grained soils", *J. Geotech. Eng.*, American Society of Civil Engineers, 110, 1648-1665.
- Durnford, D., J. Brookman, J. Billica, and J. Milligan (1991) "LNAPL distribution in a cohesionless soil: A field investigation and cryogenic sampler", *Ground Water Monitoring Review*, 11, No. 2, 115-122.

- Dyksen, J. E. and A. F. Hess, III (1982) "Alternatives for controlling organics in groundwater supplies", *J. Am. Water Works Assoc.* 74, 394-403.
- Eckberg, D. K. and D. K. Sunada (1984) "Nonsteady three-phase immiscible fluid distribution in porous media", *Water Resources Research*, 20, 1891-1897.
- Edge, R. W. and K. Cordry (1989) "The HydroPunch™: An in situ sampling tool for collecting ground water from unconsolidated sediments", *Ground Water Monitoring Review*, 9, 177-183.
- Egli, C., R. Scholtz, A. M. Cook, and T. Leisinger (1987) "Anaerobic dechlorination of tetrachloromethane and 1,2-dichloroethane to degradable products by pure cultures of *Desulfobacterium* sp. and *Methanobacterium* sp.", *FEMS Microbial. Lett.* 43, 257-261.
- Egli, C., T. Tschan, R. Scholtz, A. M. Cook, and T. Leisinger (1988) "Transformation of tetrachloromethane to dichloromethane and carbon dioxide by *Acetobacterium woodii*", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 2819-2824.
- Einberger, C. M., G. C. Patrick, A. S. Burgess, and K. M. Angelos (1993) "Correlating soil and soil vapor concentrations at suspect DNAPL sites: A case study", *Ground Water*, 31, No. 5, 837 (abstract).
- Enfield, C. G., G. Bengtsson, and R. Lindqvist (1989) "Influence of macromolecules on chemical transport", *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1278-1286.
- Ensign, S. A., M. R. Hyman, and DJ. Arp (1992) "Cometabolic degradation of chlorinated alkenes by alkene monooxygenase in a propylene-grown *Xanthobacter* strain", *Appl. Environ. Microbial.* 58, 3038-3046.
- Environment Reporter (1980a) May 30, 1980, 142.
- Environment Reporter (1980b) August 1, 1980, 477.
- EPA (1972) "Industrial pollution of the Lower Mississippi River in Louisiana", Region VI, Dallas, Texas, Surveillance and Analysis Division.
- EPA (1974) "Draft analytical report, New Orleans area water supply study", Region VI, Surveillance and Analysis Division, EPA Report 906/10-74-002, November 1974.
- EPA (1975) "Preliminary assessment of suspected carcinogens in drinking water: Interim report to Congress", and "Appendix to the interim report to Congress", June 1975.
- EPA (1977a) "The Clean Water Act showing changes made by the 1977 amendments", Federal Register, 95-12, December 1977.
- EPA (1977b) "The National Organic Monitoring Survey", Technical Support Division, Office of Water Supply, U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA (1978) "Control of organic chemical contaminants in drinking water", Federal Register, 43, No. 28, Feb. 9, 1978, pp. 5775 et seq., and "Identification of Conventional Pollutants", Federal Register, 44, pp. 44501-44503.
- EPA (1979) "Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants: proposed regulations", Federal Register, 44, (233) 69464.

- EPA (1980a) *Planning Workshops to Develop Recommendations for a Ground Water Protection Strategy, Appendices*, Washington, D.C.
- EPA (1980b) *Proposed Ground Water Protection Strategy*. Office of Drinking Water. 61 pp. EPA (1982) Federal Register, 47, No. 143, 32274.
- EPA (1987a) Federal Register, 52, No. 130, 25690-25691, July 8, 1987.
- EPA (1987b) Federal Register, 52, No. 77, 13305-13309.
- EPA (1988) *Guidance on Remedial Actions for Contaminated Ground Water at Superfund Sites*, EPA/540/G-88/003, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. EPA, Washington, D.C., December 1988.
- EPA (1989) *Evaluation of Ground-Water Extraction Remedies: Volume 2. Case Studies 1-19*, EPA 540/2-89/054b, Washington, D.C.
- EPA (1991) *CERCLIS Characterization Project - National Results*, EPA 540-8-91/080.
- EPA (1992) *Evaluation of Ground-Water Extraction Remedies: Phase II*, PB92-963346.
- EPA (1993) *Evaluation of Likelihood of DNAPL Presence at NPL Sites - National Results, Final Report*, EPA/540/R-93-073.
- ERM (1987) *Off-site Operable Unit Remedial Investigation Report - Volume 1. Tyson's Site, Montgomery County, Pennsylvania*. Submitted to U.S. EPA, Region III, Philadelphia on behalf of Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York. Prepared by Environmental Resources Management, Inc., Exton, Pennsylvania.
- ES&T (1972) "Groundwater pollution and conservation", *Environ. Sci. Technol.* 6, 213-215.
- ES&T (1973) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 7,485. ES&T (1976a) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 10, 11.
- ES&T (1976b) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 10, 115. ES&T (1978) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 12, 503.
- ES&T (1980) "Safeguards for groundwater", *Environ. Sci. Technol.* 14, 38-44.
- ES&T (1981a) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 15, 11.
- ES&T (1981b) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 15, 131.
- ES&T (1981c) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 15, 373.
- ES&T (1981d) "Currents", *Environ. Sci. Technol.* 15,727
- ES&T (1983) "Subsurface organic contaminants" *Environ. Sci. Technol.* 17, 518A-521 A.
- Evans, J. C., H.-Y. Fang, and J. J. Kugelman (1985) "Organic fluid effects on the permeability of soil-bentonite slurry walls". In: *Proceedings: National Conference on Hazardous Wastes and Environmental Emergencies, May 14-16, Cincinnati, OH*, 267-271.
- Falta, R. W., I. Javandel, K. Pruess, and P. A. Witherspoon (1989) "Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds", *Water Resources Research*, 25, 2159-2169.
- Fathpure, B. Z. and S.A. Boyd (1988a) "Reductive dechlorination of perchloroethylene and the role of methanogens", *FEMS Microbial. Lett.* 49, 149-156.

- Fathepure, B. Z. and S.A. Boyd (1988b) "Dependence of tetrachloroethylene dechlorination on methanogenic substrate consumption by *Methanosarcina* sp. strain DCM", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 2976-2980.
- Fathepure, B. Z. and T. M. Vogel (1991) "Complete degradation of polychlorinated hydrocarbons by a two-stage biofilm reactor", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 3418-3422.
- Fathepure, B. Z., J. P. Nengu, and S. A. Boyd (1987) "Anaerobic bacteria that dechlorinate per- chloroethene", *Appl. Environ. Microbial.* 53, 2671-2674.
- Feenstra, S. (1984) "Groundwater contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals", Geological Association of Canada, Annual Meeting, May 14-16, 1984, London, Ontario.
- Feenstra, S. (1986) "Subsurface contamination from spills of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals". In: *Proceedings: Technical Seminar on Chemical Spills, Environment Canada, February 5-7, 1986, Montreal, Quebec*, p. 11-22.
- Feenstra, S. (1992) "Evaluation of multi-component DNAPL source by monitoring of dissolved phase concentrations". In: *Proceedings: International Conf. on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, K. U. Weyer (Ed.), International Association of Hydrologists, Calgary, Alberta, April 18-20, 1990. A. A. Balkema, Rotterdam, pp. 65-72.
- Feenstra, S. (1993) *Waterloo Centre for Groundwater Research Short Course Lecture Notes: Dissolved Organic Contaminants in Groundwater*, Feb. 15-18 in Chicago, Illinois.
- Feenstra, S. and B. H. Conant (1994) "Vapor transport: A practical source of soil contamination following completion of remedial measures". Conference on Toxic Substances and the Hydrologic Sources, Austin, Texas, April 10-13, 1994.
- Feenstra, S. and J. A. Cherry (1988) "Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals". In: *Proceedings: International Groundwater Symposium, International Association of Hydrogeologists, May 1-4, 1988, Halifax, Nova Scotia*, pp. 62-69.
- Feenstra, S., D. M. Mackay, and J. A. Cherry (1991) "Presence of residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples", *Ground Water Monitoring Review*, 11, No. 2, 128-136.
- Feenstra, S., J. A. Cherry, E. A. Sudicky, and Z. Haq (1984) "Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone", *Ground Water*, 22, 307-316.
- Fernandez, F. (1984) *The Effect of Organic Hydrocarbon Liquids on the Hydraulic Conductivity of Natural Soils*, M.E.Sc. Thesis, University of Western Ontario, London, Ontario.
- Fernandez, F. (1989) *The Effects of Waste Leachates on the Hydraulic Conductivity of Natural Clays*, Ph.D. Thesis, University of Western Ontario, London, Ontario.

- Fernandez, F. and R. M. Quigley (1985) "Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons", *Canadian Geotech. J.*, 22, 205-214.
- Fernandez, F. and R. M. Quigley (1988) "Viscosity and dielectric constant controls on the hydraulic conductivity of clayey soils permeated with water-soluble organics", *Canadian Geotech. J.*, 25, 582-589.
- Fetter, C. W. (1988) *Applied Hydrogeology*, 2nd Edition, Merrill Publishing Company, Columbus, Ohio.
- Fetter, C. W. (1993) *Contaminant Hydrogeology*, Macmillan Publishing Company, New York.
- Foster, S. S. D. (1975) "The chalk groundwater tritium anomaly-a possible explanation", *J. Hydrology*, 25, 159-165.
- Finnigan, R. E., D. W. Hoyt, and D. E. Smith (1979) "Priority pollutants. II. Cost-effective analysis", *Environ. Sci. Technol.* 13, 534-541.
- Fliermans, C. B., T. J. Phelps, D. Ringelberg, A. T. Mikell, and D. C. White (1988) "Mineralization of trichloroethylene by heterotrophic enrichment cultures", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 1709-1714.
- Fogel, M. M., A. R. Taddeo, and S. Fogel (1986) "Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture", *Appl. Environ. Microbial.* 51, 720-724.
- Fokas, A. S. and Y. C. Yortsos (1982) "On the exactly solvable equation occurring in two-phase flow in porous media. *SIAM J. Appl. Math.*, 42, 318-332.
- Folsom, B. R. and P. J. Chapman (1991) "Performance characterization of a model bioreactor for the biodegradation of trichloroethylene by *Pseudomonas cepacia* G4", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 1602-1608.
- Folsom, B. R., P. J. Chapman, and P. H. Pritchard (1990) "Phenol and trichloroethylene degradation by *Pseudomonas cepacia* G4: kinetics and interactions between substrates", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 1279-1285.
- Foreman, D. E. and D. E. Daniel (1986) "Permeation of compacted clay with organic chemicals", *J. Geotech. Eng.*, American Society of Civil Engineers, 112, 669-681.
- Francis, R. and J. Gale (1988) "Permeability distribution in a fractured sedimentary aquifer system". Presented at the International Groundwater Symposium of the International Association of Hydrogeologists, Canadian National Chapter, Atlantic Region, Halifax, Nova Scotia, May 1-5, 1988.
- Freedman, D. L. and J. M. Gossett (1989) "Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 2144-2151.
- Freeze, R. A. and J. A. Cherry (1979) *Groundwater*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Fried, J. J., P. Muntzer, and L. Zilliox (1979) "Ground-water pollution by transfer of oil hydrocarbons", *Ground Water*, 11, 586-592.

- Fulthorpe, R. A. and R. C. Wyndham (1989) "Survival and activity of a 3-chlorobenzoate-catabolic genotype in a natural system", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 1584-1590.
- Galli, R. and P. L. McCarty (1989a) "Biotransformation of 1,1,1-trichloroethane, trichloromethane and tetrachloromethane by a *Clostridium* sp.", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 837-844.
- Galli, R. and P. L. McCarty (1989b) "Kinetics of biotransformation of I, I, I-trichloroethane by *Clostridium* sp. strain TCAIIB", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 845-851.
- Gantzer, C. J. and L. P. Wackett (1991) "Reductive dechlorination catalyzed by bacterial transition- metal coenzymes", *Environ. Sci. Technol.* 25, 715-722.
- Garabedian, S. P., D. R. LeBlanc, L. W. Gelhar, and M. A. Celia (1991) "Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts. 2. Analysis of spatial moments for a nonreactive tracer", *Water Resources Research*, 21, 911-924.
- Garbarini, D.R. and L. W. Lion (1985) "Evaluation of sorptive partitioning of nonionic pollutants in closed systems by headspace analysis", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1122-1128.
- Gelhar, L.W. (1986) "Stochastic subsurface hydrology from theory to applications", *Water Resources Research*, 22, I 35S- I 45S.
- Geller, J. T. and J. R. Hunt (1993) "Mass transfer for nonaqueous phase organic liquids in water- saturated porous media", *Water Resources Research*, 29, 833-846.
- Genthner, B. R. S., W. A. Price, and P. H. Pritchard (1989), "Anaerobic degradation of chloroaromatic compounds under a variety of enrichment conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 1466-1471.
- Gerhard, J. (1993) B.A.Sc. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- Germain, D. and E. O. Frind (1989) "Modelling of contaminant migration in fracture networks: Effects of matrix diffusion". In: *Proceedings: International Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart, Germany, April*.
- Gerstl, Z. (1990) "Estimation of organic chemical sorption by soils", *J. Contaminant Hydrology*, 6, 357-375.
- Ghiorse, W. C. and D. L. Balkwill (1985) "Microbiological characterization of subsurface environments", In: *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty (Eds.) Wiley, New York, pp. 387-398.
- Ghiorse, W. C. and J. T. Wilson (1988) "Microbial ecology of the terrestrial subsurface", *Adv. Appl. Microbial.* 33, 107-172.
- Giger, W. and C. Schaffner (1981) "Groundwater pollution by volatile organic chemicals". In: *Quality of Groundwater*, W. van Duijvenbooden, P. Glasbergen, and H. van Lelyveld (Eds.) Elsevier, Amsterdam, pp. 511-522.
- Gillham, R. W. and S. F. O'Hannesin (1992) "Metal-catalyzed abiotic degradation of halogenated organic compounds", presented at the 1992 International Assoc. Hydrogeologists Conf. "Modern Trends in Hydrogeology", Hamilton, Ontario,

- Canada, May 10-13. Available as paper Q-23 from Waterloo Centre for Groundwater Research, Univ. of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1.
- Gillham, R. W. and S. F. O'Hannesin (1993) "Metal enhanced abiotic degradation of halogenated aliphatics: Laboratory tests and field trials". In: *Proceedings of the HazMat Central Conference, Chicago, Illinois, March 9-11*.
- Gillham, R. W. and S. F. O'Hannesin (1994) "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron", *Ground Water*, 32, 958-967.
- Gillham, R. W., M. J. L. Robin, and C. J. Ptacek (1990) "A device for in situ determination of geochemical transport parameters. 1. Retardation", *Ground Water*, 28, 666-672.
- Gillham, R. W., R. C. Starr, and D. J. Miller (1990) "A device for in situ determination of geochemical transport parameters. 2. Biochemical reactions", *Ground Water* 28, 858-862.
- Glass, R. J., J. Y. Parlange, and T. S. Steenhuis (1989) "Wetting front instability. I. Theoretical discussion and dimensional analysis", *Water Resources Research*, 25, 1187-1194.
- Glover, R. E. (1974). *Transient Ground Water Hydraulics*. Unpublished report, Dept. of Civil Engineering, Colorado State University, Fort Collins, Colo.
- Goltz, M. N. and P. V. Roberts (1988) "Simulations of physical nonequilibrium solute transport models: application to a large-scale field experiment", *J. Contaminant Hydrology*, 3, 37-63.
- Gonullu, F., G. J. Farquhar, C. Truax, M. J. Schnarr, and B. Stickney (1995) "Studies on the use of permanganate to oxidize chlorinated solvents in soil" (unpublished work, University of Waterloo).
- Goodall, D. C. and R. M. Quigley (1977) "Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Samia, Ontario", *Canadian Geotech. J.*, 14, 223-236.
- Goodenkauf, A. and J. Erdie (1964) "Identification of chlorinated hydrocarbon pesticides in river water", *J. Am. Water Works Assoc.*, 56, 600-606.
- Goodman, I., R. E. Hinchee, R. L. Johnson, P. C. Johnson, and D. B. McWhorter (1993) "An overview of in situ air sparging", *Ground Water Monitoring and Remediation*, 4, 127-135.
- Gossett, J. M. (1987) "The measurement of Henry's Law constants for C1 and C2 chlorinated compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 202-208.
- Gossett, J.M. and D. L. Freedman (1989) "Biotransformation of dichloromethane in methanogenic systems", Third Int. Meeting, NATO/CCMS Pilot Study on Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater, Nov 6-9, 1989, Montreal.
- Grable, A. R. and E. G. Siemer (1968) "Effects of bulk density, aggregate size, and soil water suction on oxygen diffusion, redox potentials, and elongation of com roots", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 180-186.

- Grady, C. P. (1985) "Biodegradation: Its measurement and microbiological basis", *Biotechnol. Bioeng.* 27, 660-674.
- Grathwol, P. (1990) "Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693.
- Green, W. J., G. F. Lee, and R. A. Jones (1981), "Clay-soils permeability and hazardous waste storage", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 53, 1347-1354.
- Greenhouse, J., M. Brewster, G. Schneider, D. Redman, P. Annan, G. Olhoeft, J. Lucius, K. Sander and A. Mazzella (1993) "Geophysics and solvents: The Borden experiment", *The Leading Edge*, April, 261-267.
- Griffin, R. A., R. E. Hughes, L. R. Follmer, C. J. Stohr, W. J. Morse, T. M. Johnson, J. K. Bartz, J. D. Steele, K. Cartwright, M. M. Killey, and P. B. Dumontelle (1984) "Migration of industrial chemicals and soil-waste interactions at Wilsonville, Illinois". In: *Land Disposal of Hazardous Waste, Proceedings of the Tenth Annual Research Symposium, Ft. Mitchell, KY*. EPA-600/9-84-007, 61-77.
- Grisak, G. E. and J. F. Pickens (1980) "Solute transport through fractured media. 1. The effects of matrix diffusion", *Water Resources Research*, 16, 719-730.
- Grisak, G. E. and J. F. Pickens (1981) "An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion", *J. Hydrology*, 52, 47-57.
- Grisak, G. E., J. F. Pickens, and J. A. Cherry (1980) "Solute transport through fractured media: 2. Column study of fractured till", *Water Resources Research*, 16, 731-739.
- Grubb, D. G. and N. Sitar (1994) "Evaluation of technologies for in-situ cleanup of DNAPL contaminated sites", U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-94/120, 173 pp.
- Gschwend, P. M. and S. Wu (1985) "On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 90-96.
- Guiguer, N. (1993) *Dissolution and Mass Transfer Processes for Residual Organics in the Saturated Groundwater Zone: Numerical Modelling*. Ph.D. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Guiguer, N. and E. O. Frind (1994) "Dissolution and mass transfer processes for residual organics in the saturated groundwater zone". In: *Proceedings: International Symposium on Transport and Reactive Processes in Aquifers, International Association for Hydraulic Research. April 11-15, ETH Zurich*.
- Gupta, S. P., J. E. Varnon, and R. A. Greenkom (1973) "Viscous finger wavelength degeneration in Hele-Shaw models", *Water Resources Research*, 9, 1039-1046.
- Gutenmann, W. H. and D. J. Lisk (1964) "Gas chromatographic methods for Silvex", *J. Am. Water, forks Assoc.* 56, 189-190.
- Haag, W. R. and T. Mill (1988) "Some reactions of naturally occurring nucleophiles with haloalkanes in water", *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 917-924.

- Haber, C. L., L. N. Allen, S. Zhao, and R. S. Hanson (1983) "Methylophilic bacteria: biochemical diversity and genetics", *Science* 211, 1147-1153.
- Halogenated Solvents Industry Alliance (1987) personal communication.
- Hansch, C. and A. Leo (1979) *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, John Wiley, New York, New York.
- Hardisty, P. E. and P. M. Johnson (1993) "Characterization of occurrence and distribution of LNAPL in fractured rocks". In: *Proceedings: Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration, Houston, Texas, November 10-12, 1993*, pp. 113-129.
- Harker, A. R. and Y. Kim (1990) "Trichloroethylene degradation by two independent aromatic degrading pathways in *Alcaligenes eutrophus* JMP134", *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1179- 1181.
- Harrison, B., E. A. Sudicky, and J. A. Cherry (1992) "Numerical analysis of solute migration through fractured clayey deposits into underlying aquifers", *Water Resources Research*, 28, 515-526.
- Hassett, J. J. and W. L. Banwart (1989) "The sorption of nonpolar organics by soils and sediments", In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B. L. Sawhney and K. Brown (Eds.) Soil Sci. Soc. America Special Publication No. 22., pp. 21-43.
- Heller, S. R., J.M. McGuire, and W. L. Budde (1975) "Trace organics by GC/MS", *Environ. Sci. Technol.* 9, 210-212.
- Henderson, J. E., G. R. Peyton, and W. H. Glaze (1976) "A convenient liquid/liquid extraction method for the determination of halomethanes in water at the parts per billion level". In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. L. H. Keith (Ed.) Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 105-111.
- Henry, S. M. and D. Grbic-Galic (1991) "Influence of endogenous and exogenous electron donors and trichloroethylene oxidation toxicity on trichloroethylene oxidation by methanotrophic cultures from a groundwater aquifer", *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 236-244.
- Henson, J. M., M. V. Yates, and J. W. Cochran (1989) "Metabolism of chlorinated methanes, ethanes, and ethylenes by a mixed bacterial culture growing on methane", *J. Ind. Microbiol.* 4, 29-35.
- Henson, J.M., M. V. Yates, J. W. Cochran, and D. L. Shackleford (1988) "Microbial removal of halogenated methanes, ethanes, and ethylenes in an aerobic soil exposed to methane", *FEMS Microbiol. Ecol.* 53, 193-201.
- Herzog, B. L., R. A. Griffin, C. J. Stohr, L. R. Follmer, W. J. Morse, and W. J. Su (1989) "Investigation of failure mechanisms and migration of organic chemicals at Wilsonville, Illinois", *Ground Water Monitoring Review*, 9, No. 2 (Spring), 82-89.
- Higbie, R. (1935) "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure", *Trans. Amer. inst. Chem. Eng.*, 31, 365-385.

- Hillel, D. (1980) *Fundamentals of Soil Physics*, Academic Press, New York.
- Hirsch, P. and E. Rades-Rohkohl (1983) "Microbial diversity in a groundwater aquifer in Northern Germany", *Dev. Ind. Microbial.* 24, 183-200.
- Hoek, E. and J. W. Bray (1977) *Rock Slope Engineering*, 2nd Ed., Institution of Mining and Metallurgy, London.
- Holliger, C., G. Schraa, E. Stupperich, A. J. M. Starns, and A. J. B. Zehnder (1992a) "Evidence for the involvement of corrinoids and factor F430 in the reductive dechlorination of 1,2-dichloroethane by *Methanosarcina barkeri*", *J. Bacterial.* 174, 4427-4434.
- Holliger, C., S. W. M. Kengen, G. Schraa, A. J.M. Starns, and A. J.B. Zehnder (1992b) "Methyl-coenzyme M reductase of *Methanobacterium thermoautotrophicum* H catalyzes the reductive dechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene and chloroethane", *J. Bacterial.* 174, 4435- 4443.
- Holsen, T. M., E. R. Taylor, Y-C. Seo, and P.R. Anderson (1991) "Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactant-coated ferrihydrite", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1585-1589.
- Honarpour, M. and S. M. Mahmood (1988) "Relative permeability measurements: an overview", *J. Petrol. Technol.*, 40, 903-966.
- Horvath, A. L. (1982) *Halogenated Hydrocarbons: Solubility-Miscibility with Water*, Marcel-Dek-ker, Inc., New York, New York.
- Hou, C.T., R. N. Patel, A. I. Laskin, and N. Barnabe (1979) "Microbial oxidation of gaseous hydrocarbons: Epoxidation of C2 to C4 n-alkenes by methylotrophic bacteria", *Appl. Environ. Microbial.* 38, 127-134.
- Howard, P.H. (1989) *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals Volume I. Large Production and Priority Pollutants*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Howard, P.H. (1990) *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals Volume II. Solvents*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Howe, G. B., M. E. Mullins, and T. N. Rogers (1987) "Evaluation and prediction of Henry's Law constants and aqueous solubilities for solvents and hydrocarbon fuel components. Vol. 1: Technical discussion". Report prepared by: Research Triangle Institute, P.O. Box 12194, Research Triangle Park, NC, 27709. Report prepared for: Engineering & Services Laboratory (ESL), Air Force Engineering & Services Center, Tyndall Air Force Base, Florida, 32403. ESL report number: ESL-TR-86-66/Vol. 1.
- Hubbert, M. K. (1940) "The theory of groundwater motion", *J. Geology*, 48, 785-943.
- Hughes, B. M, R. W. Gillham, and C. A. Mendoza (1992) "Transport of trichloroethylene vapors in the unsaturated zone: A field experiment". In: *Proceedings: Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids, International Association of Hydrogeologists, Calgary, Alberta, April 18-20, 1990*.

- Hughes, B. M. (1991) *Vapour Transport of Trichloroethylene in the Unsaturated Zone: A Field Experiment*, M.Sc. Thesis, Dept. Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Hughes, B. M., R. D. McClellan, and R. W. Gillham (1990) "Application of soil-gas sampling technology to studies of trichloroethylene vapour transport in the unsaturated zone", In: *Groundwater Quality and Analysis at Hazardous Waste Sites*, S. Lesage and R. E. Jackson (Eds.), Marcel Dekker.
- Hughes, B. M., R. W. Gillham and C.A. Mendoza (1992) "Transport of trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: A field experiment". In: *Proceedings: International Association of Hydrogeologists Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Liquids*, Calgary, Alberta, A. A. Balkema, Rotterdam, pp. 81-88.
- Hungate, R. E. (1969) "A roll tube method for cultivation of strict anaerobes", *Methods Microbial.* 3B, 117-132.
- Hunt, J. R., N. Sitar and K. S. Udell (1988a) "Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms", *Water Resources Research*, 24, 1247-1259.
- Hunt, J. R., N. Sitar and K. S. Udell (1988b) "Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 2. Experimental studies", *Water Resources Research*, 24, 1259-1269.
- Hunter-Smith, R. J., P. W. Balls, and P. S. Liss (1983) "Henry's Law constants and the air-sea exchange of various low molecular weight halocarbon gases", *Tellus*, 35B, 170-176.
- Hurling, S. G. and J. W. Weaver (1991) Dense nonaqueous phase liquids. U.S. EPA Ground Water Issue Paper. EPA/540/4-91 -002. 40 p.
- Huyakorn, P. S. and G. F. Pinder (1983) *Computational Methods in Subsurface Flow*, Academic Press.
- Imhoff, P. T., P. R. Jaffe, and G. F. Pinder (1989) "Experimental investigation of the dissolution dynamics of chlorinated hydrocarbons in porous media". In: *Proceedings: Symposium on Processes Governing the Movement and Fate of Contaminants in the Subsurface Environment*, Stanford, California.
- Imhoff, P. T., P.R. Jaffe and G. F. Pinder (1994) "An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media", *Water Resources Research*, 30, 307-320.
- Industry Clean Water Task Force (1985) *Protecting the Valley's Water: A Factual Summary of Actions Taken by Industry to Remove Solvents from Soil and Groundwater in the "Silicon Valley"*, September 1985, 8 pages.
- Ingraham, J. L., O. Maaloe, and F. C. Neidhardt (1983) *Growth of the Bacterial Cell*, Sinauer Associates Inc., Sunderland, MA.
- Jafvert, C. T. and N. L. Wolfe (1987) "Degradation of selected halogenated ethanes in anoxic sediment-water systems", *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 827-837.

- Jafvert, C. T., J. C. Westall, E. Grieder, and R. P. Schwarzenbach (1990) "Distribution of hydrophobic ionogenic compounds between octanol and water: Organic acids", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1795-1803.
- Janssen, D. B., A. Scheper, L. Dijkhuizen, and B. Witholt (1985) "Degradation of halogenated aliphatic compounds by *Xanthobacter autotrophicus* GJ10", *Appl. Environ. Microbial.* 49, 673- 677.
- Janssen, D. B., D. Jager, and B. Witholt (1987) "Degradation of n-haloalkanes and α , ω -dihaloalkanes by wild-type and mutants of *Acinetobacter* sp. strain GJ70", *Appl. Environ. Microbial.* 53, 561-566.
- Jeffers, P. M., L. M. Ward, L. M. Woytowitch, and N. L. Wolfe (1989) "Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes", *Environ. Sci. Technol.* 23, 965-969.
- Johnson, C. A. and J. C. Westall (1990) "Effect of pH and KCl concentration on the octanol-water distribution of methylanilines". *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1869-1875.
- Johnson, E. F., D. P. Bossler, and V. O. Nauman (1959) "Calculations of relative permeability from displacement experiments", *Trans. AIME*, 216, 370-372.
- Johnson, R. L. (1990) Unpublished data. Oregon Graduate Institute, Portland, Oregon.
- Johnson, R. L. and J. F. Pankow (1992) "Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 2. Source functions for pools of solvent", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 896-901.
- Johnson, R. L., C. D. Palmer, and J. F. Keely (1987) "Mass transfer of organics between soil, water and vapor phases: Implications for monitoring, biodegradation and remediation". In: *Proceedings: NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, Restoration, November 17-19, Houston, Texas*.
- Johnson, R. L., J. A. Cherry and J. F. Pankow (1989) "Diffusive contaminant transport in natural clay: A field example and implications for clay-lined waste disposal sites", *Environ. Sci. Technol.*, 23, 340-349.
- Johnson, R. L., K. A. McCarthy, M. Perrott, and C. A. Mendoza (1992) "Density-driven vapor transport: Physical and numerical modeling". In: *Proceedings: Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, K. U. Weyer (Ed.), International Association of Hydrogeologists, Calgary, April 18-20. Order from A.A. Balkema, Old Post Road, Brookfield, Vermont 05036.
- Jones, R. E., R. E. Beeman, and J. M. Suflita (1989) "Anaerobic metabolic processes in the deep terrestrial subsurface", *Geomicrobiol. J.* 7, 117-131.
- Jones, S. C. and W. O. Roszelle (1978) "Graphical techniques for determining relative permeability from displacement experiments", Society of Petroleum Engineers, 6045, SPE-AIME Meeting, New Orleans, Oct. 3-6.
- Josephson, J. (1980) "Groundwater strategies" *Environ. Sci. Technol.* 14, 1030-1036.

- Jury, W. A., D. Russo, G. Streile, and H. El Abd (1990) "Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface", *Water Resources Research*, 26, 13-20.
- Kaluarachchi, J. J. and J.C. Parker (1990) "Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid phase porous media", *J. Contam. Hydrology*, 5, 349-374.
- Karickhoff, S. W. (1980) "Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments". In: *Contaminants and Sediments*, Volume 2, R. A. Baker (Ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 193-205.
- Karickhoff, S. W. (1981) "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils", *Chemosphere*, 10, 833-846.
- Karickhoff, S. W. (1984) "Organic pollutant sorption in aquatic systems", *J. Hydraulic Eng.*, 110, 707-735.
- Karickhoff, S. W., D. S. Brown, and T. A. Scott (1979) "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", *Water Research*, 13, 241-248.
- Karimi, A. A., W. J. Farmer, and M. M. Cliath (1987) "Vapor-phase diffusion of benzene in soil", *J. Environ. Qual.*, 16, 38-43.
- Kastner, M. (1991) "Reductive dechlorination of tri- and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions", *Appl. Environ Microbial.* 51, 2039-2046.
- Keith, L. H. (1974) "Chemical characterization of industrial wastewaters by gas chromatography- mass spectrometry", *The Science of the Total Env.*, 3, 87- I 02.
- Keith, L. H. and W. A. Telliard (1979) "Special Report: Priority pollutants. I. A perspective view", *Environ. Sci. Technol.* 13, 416-423.
- Kerfoot, H. B. (1987) "Shallow-probe soil-gas sampling for indication of ground-water contamination by chloroform", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 30, 167- I 81.
- Kerfoot, H. B. (1988) "Is soil-gas analysis an effective means of tracking contaminant plumes in ground water? What are the limitations of the technology currently employed?", *Ground Water Monitoring Review*, Spring, 54-57.
- Kerfoot, H. B. and C. L. Mayer (1986) "The use of industrial hygiene samplers for soil-gas surveying", *Ground Water Monitoring Review*, Fall, 74-78.
- Kerfoot, H.B. (1991) "Subsurface partitioning of volatile organic compounds: Effects of temperature and pore-water content", *Ground Water*, 29, 678-684.
- Kile, D. E. and C. T. Chiou (1989) "Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration", *Environ. Sci. Technol.*, 23, 832-836.
- Kimball, B. A. and E. R. Lemon (1971) "Air turbulence effects upon soil gas exchange", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 16-21.
- Kimm, V. J. (1978) "ES&T Guest Editorial: Control of organic contaminants in drinking water", *Environ. Sci. Technol.* 12, 363.

- Kleopfer, R. D. and B. J. Fairless (1972) "Characterization of organic components in a municipal water supply" *Environ. Sci. Technol.* 6, 1036-1037.
- Kleopfer, R. D., D. M. Eastley, B. B. Haas, T. G. Deihl, D. E. Jackson, and C. J. Wurrey (1985) "Anaerobic degradation of trichloroethylene in soil", *Environ. Sci. Technol.* 19, 277-280.
- Kobayashi, H. and B. E. Rittmann (1982) "Microbial removal of hazardous organic compounds", *Environ. Sci. Technol.* 16, 170A-181A.
- Kolmer, J. (1991) "The history of the term "dense non-aqueous phase liquid". In: *DNAPLs in Porous and Fractured Media: A Short Course*. Waterloo Centre for Groundwater Research, October 7-10, 1991. Kitchener, Ontario.
- Konikow, L. F. and Bredehoeft, J. D. (1992) "Groundwater models cannot be validated", *Advances in Water Resources*, 15, 75-83.
- Koppleman, L. E. (1978) "The Long Island Waste Treatment Management Plan", Nassau-Suffolk Regional Planning Board, Hauppague, New York.
- Kreamer, D. K., E. P. Weeks, and G. M. Thompson (1988) "A field technique to measure the tortuosity and sorption-affected porosity for gaseous diffusion of materials in the unsaturated zone with experimental results from near Barnwell, South Carolina", *Water Resources Research*, 24, 331-341.
- Kriegman-King, M. R. and M. Reinhard (1992) "Transformation of carbon tetrachloride in the presence of sulfide, biotite, and vermiculite", *Environ. Sci. Technol.* 26, 2198-2206.
- Krone, U. E., K. Laufer, R. K. Thauer, and H.P. C. Hogenkamp (1989a) "Coenzyme F₄₃₀ as a possible catalyst for the reductive dehalogenation of chlorinated C₁ hydrocarbons in methanogenic bacteria", *Biochemistry* 28, 10061-10065.
- Krone, U. E., R. K. Thauer, and H. P. C. Hogenkamp (1989b) "Reductive dehalogenation of chlorinated C₁-hydrocarbons mediated by corrinoids", *Biochemistry* 28, 4908-4914.
- Kueper, B. H. (1989) *The Behavior of Dense Non-Aqueous Phase Liquid Contaminants in Heterogeneous Porous Media*, Ph.D. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Kueper, B. H. and D. B. McWhorter (1991) "The behavior of dense non-aqueous phase liquids in fractured clay and rock", *Ground Water*, 29, 716-728.
- Kueper, B. H. and D. B. McWhorter (1992) "The use of macroscopic percolation theory to construct large-scale capillary pressure curves", *Water Resources Research*, 28, 2425-2436.
- Kueper, B. H. and E. O. Frind (1988) "An overview of immiscible fingering in porous media", *J. Contaminant Hydrology*, 2, 95-110.
- Kueper, B. H. and E. O. Frind (1989) "An overview of immiscible fingering in porous media", *J. Contaminant Hydrology*, 5, 83-95.
- Kueper, B. H. and E. O. Frind (1991a) "Two-phase flow in heterogeneous porous media. 1. Model development", *Water Resources Research*, 27, 1049-1057.

- Kueper, B. H. and E. O. Frind (1991b) "Two-phase flow in heterogeneous porous media. 2. Model application", *Water Resources Research*, 21, 1058-1070.
- Kueper, B. H., C. S. Haase, and H. King (1992) "Leakage of DNAPL from waste impoundments constructed in fractured rock and clay: Theory and case history", *Canadian Geotechnical Journal*, 29, 234-244.
- Kueper, B. H., D. Redman, R. C. Starr, and S. Reitsma (1993) "A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethylene below the water table", *Ground Water*, 31, 756-766.
- Kueper, B. H., E. O. Frind, and D. B. McWhorter (1990) "Application of a numerical model and laboratory parameter measurement to the movement of dense, immiscible phase liquids in a heterogeneous sand aquifer", In: *Proceedings: IAH Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Liquids*, Calgary, Alberta, April 18-20.
- Kueper, B. H., Redman, D., Starr, R. C., Reitsma, S., and Mah, M. (1993) "A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: Spatial distribution of residual and pooled DNAPL", *Ground Water*, 31, 756-766.
- Kueper, B. H., W. Abbot, and G. Farquhar (1989) "Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media", *Journal of Contaminant Hydrology*, 5, 83-95.
- Kuznetsov, S. I., G. A. Dubinina, and N. A. Lapteva (1979) "Biology of oligotrophic bacteria", *Annu. Rev. Microbiol.* 33, 377-387.
- Laliberte, G. E., R. H. Brooks, and A. T. Corey (1968) "Permeability calculated from desaturation data", *J. Irrig. and Drainage Div., Am. Soc. Civil Eng.*, 94, Proc. Paper 5843, 57-71.
- Lamarche, P. (1991) *Dissolution of Immiscible Organics in Porous Media*, Ph.D. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Lanzarone, N. A. and P. L. McCarty (1990) "Column studies on methanotrophic degradation of trichloroethene and 1,2-dichloroethane", *Ground Water* 28, 910-919.
- LaPat-Polasko L. T., P. L. McCarty, and A. J.B. Zehnder (1984) "Secondary substrate utilization of methylene chloride by an isolated strain of *Pseudomonas* sp.", *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 825-830.
- Large, P. J. (1983) *Methylophony and Methanogenesis*, American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Lawrence, A. R., P. J. Chilton, R. J. Barron, and W. M. Thomas (1990) "A method for determining volatile organic solvents in chalk pore waters (southern and eastern England) and its relevance to the evaluation of groundwater contamination", *J. Contaminant Hydrology*, 6, 377-386.
- Lee, L. S., P. S. C. Rao, and M. L. Brusseau (1991) "Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 722-729.

- Lee, L. S., P. S. C. Rao, M. L. Brusseau, and R. A. Ogwada (1988) "Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials", *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 779-793.
- Lee, L. S., P. S. C. Rao, P. Nkedi-Kizza, and J. J. Delfino (1990) "Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 654-661.
- Leinonen, P. J. and D. Mackay (1973) "The multicomponent solubility of hydrocarbons in water", *Canadian J. Chem. Eng.*, 51, 230-233.
- Leisinger, T. (1983) "Microorganisms and xenobiotic compounds", *Experientia* 39, 1183-1191.
- Lenhard, R. J. and J. C. Parker (1987) "A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow. 2: Permeability-saturation relations", *Water Resources Research*, 23, 2197- 2206.
- Lenhard, R. J. and J. C. Parker (1988) "Experimental validation of the theory of extending two- phase saturation-pressure relations to three-phase systems for monotonic drainage paths", *Water Resources Research*, 24, 373-380.
- Lerman, A. (1979) *Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Lesage, S. and S. Brown (1993) "In-situ biochemical degradation of perchloroethylene present as residual DNAPL". In: *Proceedings of the I&EC Special Symposium on Emerging Technologies for Hazardous Waste Management*, ACS, Atlanta, Georgia, September 27-29.
- Lesage, S., R. E. Jackson, M. W. Priddle, and P. G. Riemann (1990) "Occurrence and fate of organic solvent residues in anoxic groundwater at the Gloucester Landfill, Canada", *Environ. Sci. Technol.* 24, 559-566.
- Letniowski, F. W. (1989) "An overview of preconditioned iterative methods for sparse matrix equations", Research report CS-89-26, Faculty of Mathematics, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Leverett, M. C. (1941) "Capillary behaviour in porous solids", *Trans. Soc. Pet. Eng. A.I.M.E.*, 142, 152-169.
- Leverett, M. C. and W. B. Lewis (1941) "Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands", *Trans. A.I.M.E.*, 142, 107.
- Leverett, M. C., (1938) "Flow of oil-water mixtures through unconsolidated sands", *Trans. A.I.M.E.*, 132, 149-171.
- Levich, V. G. (1962) *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey.
- Lewis, T. E., A. B. Crockett, R. L. Seigrist, and K. Zarrabi (1991) *Soil Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds*, Ground-Water Issue Paper, U.S. Environmental Protection Agency, EPN540/4-91/001, Washington, D.C.

- Lion, L. W., T. B. Stauffer, and W. G. MacIntyre (1990) "Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: analysis methods and the effect of organic carbon", *J. Contaminant Hydrology*, 5, 215-234.
- Litherland, S. T., T. W. Hoskins, and R. L. Boggess (1985) "A new ground water survey tool: The combined cone penetrometer/vadose zone vapor probe". In: *Proceedings: Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Houston, Texas, National Water Well Association, Nov. 13-15, 1985*, pp. 322-330.
- Little, C. D., A. V. Palumbo, S. E. Herbes, M. E. Lidstrom, R. L. Tyndall, and P. J. Gilmer (1988) "Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 951-956.
- Luckner, L., M.Th. van Genuchten, and D. R. Nielsen (1989) "A consistent set of parametric models for the two-phase flow of immiscible fluids in the subsurface", *Water Resources Research*, 25, 2187-2193.
- Lyman, W. J., W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt (1984) *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, McGraw-Hill, New York, New York.
- Mabey, W. and T. Mill (1978) "Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions", *Phys. Chem. Ref. Data* 7, 383-415.
- Mabey, W. R., J. H. Smith, R. T. Podoll, H. L. Johnson, T. Mill, T.-W. Chou, J. Gates, and D. Vandenberg (1982) *Aquatic Fate Processes Data for Organic Priority Pollutants*, EPA 440/4- 81-014, Washington, D.C., December 1982.
- MacFarlane, D.S. J. A. Cherry, R. W. Gillham, E. A. Sudicky (1983) "Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study. 1. Groundwater flow and plume delineation", *J. Hydrology*, 63, 1-29.
- MacIntyre, W. G. and C. L. Smith (1984) "Comment on 'Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water'", *Environ. Sci. Technol.*, 18, 295.
- MacIntyre, W. G., T. B. Stauffer, and C. P. Antworth (1991) "A comparison of sorption coefficients determined by batch, column and box methods on a low organic carbon aquifer material", *Ground Water*, 29, 908-913.
- Mackay, D. M. (1990) "Characterization of the distribution and behavior of contaminants in the subsurface", In: *Ground Water and Soil Contamination Remediation: Toward Compatible Science, Policy, and Public Perception*, National Academy Press, Washington, D.C., pp. 70-90.
- Mackay, D. M. and J. A. Cherry (1989) "Groundwater contamination: Pump and treat remediation", *Environ. Sci. Technol.* 23, 630-636.
- Mackay, D. M. and K. W. Thorbjarnson (1990) *Flushing of Organic Contaminants from a Ground Water Plume at the Rocky Mountain Arsenal: Field and Laboratory Studies*. UCLA School of Public Health, Environmental Science and Engineering Program Technical Report No. 90-69, Volume I (report) and Volume II (appendices).

- Mackay, D. M., D. L. Freyberg, and P. V. Roberts (1986a) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 1. Approach and overview of plume movement", *Water Resources Research*, 22, 2017-2029.
- Mackay, D. M., D. L. Freyberg, P. V. Roberts, and J. A. Cherry (1986) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer", *Water Resources Research*, 22, 2017-2030.
- Mackay, D. M., G. C. Bianchi-Mosquera, A. Kopania, H. Kianjah and K. Thorbjarnson (1994) "A forced-gradient experiment on solute transport in the Borden aquifer. 1. Experimental methods and moment analyses of results", *Water Resources Research*, 30, 369-383.
- Mackay, D. M., P. V. Roberts, and J. A. Cherry (1985) "Transport of organic contaminants in groundwater", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 384-392.
- Mackay, D. M., W. P. Ball, and M. G. Durant (1986b) "Variability of aquifer sorption properties in a field experiment on groundwater transport of organic solutes: methods and preliminary results", *J. Contaminant Hydrology*, 1, 119-132.
- Mackay, D. M., W. Y. Shiu (1981) "A critical review of Henry's Law constants for chemicals of environmental interest", *J. Phys. Chem. Ref Data*, 10, 1175-1199.
- Mackay, D. M., W. Y. Shiu, A. Maijanen and S. Feenstra (1991) "Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater", *J. Contam. Hydrology*, 8, 23-42.
- Mackay, D., W. Y. Shiu, and R. P. Sutherland (1979) "Determination of air-water Henry's constants for hydrophobic pollutants", *Environ. Sci. Technol.*, 13, 333-337.
- MacPherson, J. R. (1991) *Gas Phase Diffusion of Organic Compounds in Porous Media: Physical and Numerical Modeling*, Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Institute, Portland, Oregon.
- Magee, B. R., L. W. Lion, and A. T. Lemley (1991) "Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 323-331.
- Major, D. W., E. W. Hodgins, and B. J. Butler (1991) "Field and laboratory evidence of in situ biotransformation of tetrachloroethene to ethene at a chemical transfer facility in North Toronto". In: *On-site Bioreclamation Processes for Xenobiotic and Hydrocarbon Treatment*, R.E. Hinchee and R. F. Olfenbuttel (Eds.), Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 147-171.
- Malley, M. J., W. W. Bath, and L. H. Bongers (1985) "A case history: Surface static collection and analysis of chlorinated hydrocarbons from contaminated ground water", In: *Proceedings: NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, Restoration, November 13-15, Houston, Texas*.
- Mantoglou, A. and L. W. Gelhar (1987) "Stochastic modelling of large-scale transient unsaturated flow systems", *Water Resources Research*, 23, 37-46.
- Marrin, D. L. (1988) "Soil-gas sampling and misinterpretation", *Ground Water Monitoring Review*, 8, 51-54.

- Marrin, D. L. and G. M. Thompson (1987) "Gaseous behavior of TCE overlying a contaminated aquifer", *Ground Water*, 25, 21-27.
- Marrin, D. L. and H. B. Kerfoot (1988) "Soil-gas surveying techniques", *Environ. Sci. Technol.*, 22, 740-745.
- Massachusetts Special Legislative Commission on Water Supply (1979) *Chemical Contamination*, Boston.
- Massmann, J. W. (1989) "Applying groundwater flow models in vapor extraction system design", *J. Environ. Eng.*, 115, 129-149.
- Massmann, J. W. and D. F. Farrier (1992) "Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone", *Water Resources Research*, 28, 777-791.
- Mayfield, C. I. and R. L. Aldworth (1974) "Acetylene reduction in artificial soil aggregates amended with cellulose, wheat straw, and xylan", *Can. J. Microbial.* 20, 1503-1507.
- McCarthy, K. A. and R. L. Johnson (1993) "Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe", *Water Resources Research*, 29, 1675-1683.
- McCarty, P. L., B. E. Rittmann, and E. J. Bouwer (1984) "Microbiological processes affecting chemical transformations in groundwater". In: *Ground Water Pollution Microbiology*, G. Bitton and C. P. Gerba (Eds.), Wiley and Sons, Toronto, pp. 89-115.
- McCarty, P. L., M. Reinhard, and B. E. Rittmann (1981) "Trace organics in groundwater", *Environ. Sci. Technol.* 15, 40-51.
- McClellan, R. D. and R. W. Gillham (1990) "Vapour extraction of trichloroethylene under controlled field conditions". In: *Proceedings: Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids, International Association of Hydrogeologists, Calgary, April 18-20*.
- McGinley, L. E. Katz, and W. J. Weber, Jr. (1993) "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1524-1531.
- McKay, L. D. (1991) *Groundwater Flow and Contaminant Transport in Fractured Clay Till*, Ph.D. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- McKay, L. D., J. A. Cherry, and R. W. Gillham (1993a) "Field experiments in a fractured clay till: Hydraulic conductivity and fracture aperture", *Water Resources Research*, 29, 1149-1162.
- McKay, L. D., J. A. Cherry, R. C. Bales, M. T. Yahya, and C. P. Gerba (1993b) "A field example of bacteriophage as tracers of fracture flow", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1075-1079.
- McKay, L. D., R. W. Gillham, and J. A. Cherry (1993c) "Field experiments in a fractured clay till: 2. Solute and colloid transport", *Water Resources Research*, 29, 3879-3890.
- McKee, J. E., F. B. Laverty, and R. M. Hertel (1972) "Gasoline in groundwater", *J. Water Poll. Control Fed.*, 44, 293-302.
- McNabb, J. F. and W. J. Dunlap (1975) "Subsurface biological activity in relation to groundwater pollution", *Ground Water* 13, 33-44.

- McWhorter, D. B. and D. K. Sunada (1990) "Exact integral solution for two-phase flow", *Water Resources Research*, 26, 399-414.
- McWhorter, D. B. and J. D. Nelson (1980) "Seepage in the partially saturated zone beneath tailings impoundments", *Mining Eng.*, April, 432-439.
- Mehran, M. M., R. L. Olsen, and B. M. Rector (1987) "Distribution coefficient of trichloroethylene in soil-water systems", *Ground Water*, 25, 275-282.
- Melpolder, F. W., C. W. Warfield, and C. E. Headington (1953) "Mass spectrometer determination of volatile contaminants in water", *Anal. Chem.*, 25, 1453-1456.
- Mendoza C. A. and E. O. Frind (1990a) "Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. I. Model development", *Water Resources Research*, 26, 378-387.
- Mendoza C. A. and E. O. Frind (1990b) "Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. 2. Sensitivity analysis", *Water Resources Research*, 26, 388-398.
- Mendoza, C. A. and T. A. McAlary (1990) "Modeling of groundwater contamination caused by organic solvent vapors", *Ground Water*, 28, 199-206.
- Mendoza, C. A., B. M. Hughes, E. O. Frind (1992) "Trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: Numerical analysis of a field experiment". In: *Proceedings: International Association of Hydrogeologists Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Liquids*, Calgary, Alberta, A. A. Balkema, Rotterdam, 221-227.
- Mendoza, C. A., E. O. Frind and B. M. Hughes (1990) "Vapour transport of organic compounds: Simulation of a field experiment and model validation", In: *Calibration and Reliability in Groundwater Modelling*, K. Kovar (Ed.) International Association of Hydrological Sciences, Publication 195, pp. 331-340.
- Mercer, J. W. and R. M. Cohen (1990) "A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation", *J. Contaminant Hydrology*, 6, 107-163.
- Mercier Remediation Panel (1993) "Evaluation of remedial measures for the subsurface contamination associated with the former mercier lagoons at Ville Mercier, Quebec", Final report submitted to Laidlaw Environmental Services (Mercier) Ltd.
- Merck & Co., Inc. (1989) *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, Eleventh Edition, Merck & Co. Inc., Rahway, New Jersey.
- Mesri, G. and R. E. Olson (1971) "Mechanisms controlling the permeability of clays", *Clays and Clay Minerals*, 19, 151-158.
- Metcalf, D. E. and G. J. Farquhar (1987) "Modeling gas migration through unsaturated soils from waste disposal sites", *Water, Air, and Soil Pollution*, 32, 247-259.
- Michaels, A. S. and C. S. Lin (1954) "Permeability of kaolinite", *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1239-1246.

- Middleton, F. M. and J. J. Lichtenberg (1960) "Measurements of organic contaminants in the nation's rivers", *Ind. Eng. Chem.*, 52, 99A-102A.
- Middleton, T. A. (1990) *The Effect of Chlorinated Solvents on the Permeability of Fractured Clay*. M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Middleton, T. A., J. A. Cherry, and R. N. Quigley (1992) "The effect of tetrachloroethylene on the permeability of a fractured clay under constant stress conditions". In: *Proceedings [published 1992] of the Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, K. U. Weyer (Ed.), International Association of Hydrogeologists, Calgary, Alberta, April 18-20, 1990. Order from A. A. Balkema, Old Post Road, Brookfield, Vermont, 05036.
- Mieure, J. P. and M. W. Dietrich (1973) "Determination of trace organics in air and water" *J. Chromatographic Science*, 11, 559-570.
- Mieure, J.P. (1980) "Determining volatile organics in water", *Environ. Sci. Technol.* 14, 930-935.
- Mihelcic, J. R. and R. G. Luthy (1991) "Sorption and microbial degradation of naphthalene in soil-water suspensions under denitrification conditions", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 169-177.
- Mikesell, M. D. and S. A. Boyd (1990) "Dechlorination of chloroform by Methanosarcina strains", *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1198-1201.
- Miller, C. T., M. M. Poirier-McNeill and A. S. Mayer (1990) "Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics", *Water Resources Research*, 26, 2783-2796.
- Miller, D. W. (1984) *Groundwater Contamination: A Special Report*, American Assoc. for Advancement of Science, Washington, D.C., 25 p.
- Miller, R. E. and F. P. Guengerich (1982) "Oxidation of trichloroethylene by liver cytochrome P- 450: evidence for chlorine migration in a transition state not involving trichloroethylene oxide", *Biochemistry* 21, 1090-1097.
- Millington, R. J. and J.P. Quirk (1961) "Permeability of porous solids", *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1200-1207.
- Minglegrin, U. and Z. Gerstl (1983) "Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils", *J. Environ. Qual.*, 12, 1-11.
- Mitchell, J. K. (1976) *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons, New York, NY.
- Mitchell, J. K. and F. T. Madsen (1987) "Chemical effects on clay hydraulic conductivity". In: *Proceedings of the Specialty Conference on Geotechnical Practice for Waste Disposal, 1987*, R. D. Woods (Ed.) American Society of Civil Engineers, Geotechnical Special Publication, No. 13, 87-116.
- Mohanty, K. K., H. T. Davis, and L. E. Scriven (1987) "Physics of oil entrapment in water-wet rock", *Society of Petrol. Engineers, Reservoir Eng.*, 2, 113-128.

- Moltyaner, G. L. and C. A. Wills (1991) "Local- and plume-scale dispersion in the Twin Lake 40- and 260-m natural-gradient tracer tests", *Water Resources Research*, 27, 2007-2026.
- Moncur, M. C. (1992) *Simulation of Contaminant Movement and Pump and Treat Remediation in Fractured Porous Media*, M.Sc. Project, Dept. Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Montgomery, H. A. C. and M. Conlon (1967) "The detection of chlorinated solvents in sewage sludge", *J. Water Poll. Control. Fed.*, 66, 190-192.
- Montgomery, J. H. (1991) *Groundwater Chemicals Desk Reference: Volume 2*, Boca Raton, Florida.
- Montgomery, J. H. and L. M. Welkom (1990) *Groundwater Chemicals Desk Reference* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Morel-Seytoux, H. J. (1969) "Introduction to flow of immiscible liquids in porous media in flow through porous media". Chapter 11 in *Flow Through Porous Media*, R. J. M. de Wiest (Ed.), Academic Press, New York, New York, pp. 456-516.
- Morel-Seytoux, H.J. and J. Khanji (1974) "Derivation of an equation of infiltration", *Water Resources Research*, 10, 795-800.
- Morgan, P. and R. J. Watkinson (1989) "Microbiological methods for the cleanup of soil and ground water contaminated with halogenated organic compounds", *FEMS Microbial. Rev.* 63, 277-300.
- Mossop, G.D. (1980) "Geology of the Athabasca oil sands", *Science*, 207, 145-152.
- Mualem, Y. (1976) "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media", *Water Resources Research*, 12, 513-522.
- Munz, A. and P. V. Roberts (1987) "Air-water phase equilibria of volatile organic solutes", *J. Am. Water Works Assoc.*, May, 62-70.
- Murphy, E. M., J.M. Zachara, and S. S. Smith (1990) "Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1507- 1516.
- Murphy, J. R. and N. R. Thomson (1993) "Two-phase flow in a variable aperture fracture", *Water Resources Research*, 29, 3453-3476.
- Mutch, R. D. and R. E. Ash (1993) "Subsurface cutoff walls still valuable in site remediation role", *HazMat World*, February, 37-44.
- Myrand, D., R. W. Gillham, E. A. Sudicky, S. F. O'Hannesin, and R. L. Johnson (1992) "Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: Laboratory tests. *J. Contaminant Hydrology*, 10, 159-177.
- National Research Council (NRC) (1994) *Alternatives for Ground Water Cleanup*, Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Academy Press, Washington, D.C., 315 pp.

- Nelson, M. J. K. and J. V. Kinsella (1990) "In situ degradation of trichloroethylene", Abstract of a paper presented at the First International Symposium on Microbiology of the Deep Subsurface, Orlando, Fla., Jan. 15-19, 1990.
- Nelson, M. J. K., S. O. Montgomery, and P. H. Pritchard (1988) "Trichloroethylene metabolism by microorganisms that degrade aromatic compounds", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 604-606.
- Nelson, M. J. K., S. O. Montgomery, E. J. O'Neill, and P.H. Pritchard (1986) "Aerobic metabolism of trichloroethylene by a bacterial isolate", *Appl. Environ. Microbial.* 52, 383-384.
- Nelson, M. J. K., S. O. Montgomery, W.R. Mahaffey, and P.H. Pritchard (1987) "Biodegradation of trichloroethylene and involvement of an aromatic biodegradative pathway", *Appl. Environ. Microbial.* 53, 949-954.
- Newell, C. and R. R. Ross (1991) *Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites*, Quick Reference Guide Sheet, U.S. Environmental Protection Agency, publication number 9355.4-07FS, Washington, D.C.
- New York State (1978) *Ground Water Classifications, Quality Standards, and Effluent Standards and/or Limitations* (Title 6, Official Compilation of Codes, Rules, and Regulations, Part 703), Department of Environmental Conservation, Effective September 1, 1978.
- New York State (1980) *Organic Chemicals and Drinking Water*, Department of Health, Albany.
- New York Times (1980, November 2) *Dumped Plane Fuel at Lakehurst Stirs Water-Pollution Fear*, pages I and 26.
- Nicholson, B. C., B. P. Maguire, and D. B. Bursill (1984) "Henry's Law constants for the tri-halomethanes: Effects of water composition and temperature", *Environ. Sci. Technol.*, 18, 518- 523.
- Niemeyer, R. A., M.A. Palmer and D. R. Hargis (1992) "An innovative well design for DNAPL recovery from the saturated zone", *Ground Water*, 30, 793 (abstract).
- Nilson, R. H. and K. H. Lie (1990) "Double-porosity modelling of oscillatory gas motion and contaminant transport in a fractured medium", *Int. J. Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 14, 565-585.
- Nilson, R.H., E.W. Peterson, K. H. Lie, N. R. Burkhard, and J. R. Hearst (1991) "Atmospheric pumping: A mechanism causing vertical transport of contaminated gases through fractured permeable media", *J. Geophysical Research*, 96, 21,933-21,948.
- Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, H. M. Selim, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, J.M. Davidson, and D. R. Nielson (1984) "On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol", *Water Resources Research*, 20, 1123- 1130.

- Nkedi-Kizza, P., M. L. Brusseau, P. S. C. Rao, and A. G. Hornsby (1989) "Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ^{45}Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents", *Environ. Sci. Technol.*, 23, 814-820.
- Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao, and A. G. Hornsby (1985) "Influence of cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 975-979.
- Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao, and A. G. Hornsby (1987) "Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1107- 1111.
- Novakowski, K. S. and J. A. Cherry (1988) "Evaluating groundwater velocity in a low-permeability fractured shale". In: *Proceedings: Technology Transfer Conference, Ontario Environment, Canada, Nov. 28-29, 1988*, pp. 273-282.
- NRC (National Research Council) (1984) *Groundwater Contamination*, National Academy Press, Washington, D.C., p. 124.
- Ogram, A. V., R. E. Jessup, L. T. Ou, and P. S. C. Rao (1985) "Effects of sorption on biological degradation rates of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soils", *Appl. Environ. Microbial.*, 49, 582-587.
- O'Hannesin, S. F. and R. W. Gillham (1992) "A permeable reaction wall for in situ degradation of halogenated organic compounds", presented at the 1992, 45th Can. Geotech. Soc. Conf., Toronto, Ontario, Oct. 25-28, 1992. Available as paper Q-25 from Waterloo Centre for Groundwater Research, Univ. of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1.
- Oldenhuis, R., J. Y. Oedzes, J. J. van der Waarde, and D. B. Janssen (1991) "Kinetics of chlorinated hydrocarbon degradation by *Methylosinus trichosporium* OB3b and toxicity of trichloroethylene", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 7-14.
- Ong, S. K. and L. W. Lion (1991a) "Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor", *Water Research*, 25, 29-36.
- Ong, S. K. and L. W. Lion (1991b) "Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals", *J. Environ. Qual.*, 20, 180-188.
- Page, G. W. (1981) "Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances", *Environ. Sci. Technol.* 15, 1475-1480.
- Pankow, J. F. (1988) "Translator's Appendix: Physical and Chemical Properties of Dense Solvent Compounds". In: *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 146 p.
- Pankow, J. F. and J. A. Cherry (1988) *Foreward to Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*, Schwiller, F. (1988), translated from the German by J. F. Pankow, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 146 pages.
- Pankow, J. F., R. L. Johnson, and J. A. Cherry (1993) "Air sparging in gate wells in cutoff walls and trenches for control of plumes of volatile organic compounds", *Ground Water*, 31, 654-663.

- Parker, B. L., R. W. Gillham, and J. A. Cherry (1994) "Diffusive disappearance of dense, immiscible phase organic liquids in fractured geologic media", *Ground Water*, 32, 805-820.
- Parker, B. L. and D. B. McWhorter (1994) "Diffusive disappearance of immiscible phase organic liquids in fractured media: Finite matrix blocks and implications for remediation". Presented at the International symposium on "Transport and Reactive Processes in Aquifers" ETH Zurich, Switzerland, April 11-15.
- Parker, B. L., R. W. Gillham, and J. A. Cherry (1994) "Diffusive disappearance of immiscible phase organic liquids in fractured geologic media", *Ground Water*, 32, 805-820.
- Parker, J. C., R. J. Lenhard, and T. Kuppanamy (1987) "A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media", *Water Resources Research*, 23, 618- 624.
- Parsons, F. and G. B. Lage (1985) "Chlorinated organics in simulated groundwater environments", *Am. Water Works Assoc.* 77, 52-59.
- Parsons, F., P. R. Wood, and J. DeMarco (1984) "Transformations of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater", *J. Am. Water Works Assoc.* 76, 56-59.
- Pavlostathis, S. G. and K. Jaglal (1991) "Desorptive behavior of trichloroethylene in contaminated soil", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 274-279.
- Perkins, T. K. and O. C. Johnston (1969) "A study of immiscible fingering in linear models", *Soc. Petrol. Eng. J.*, March, 39-46.
- Perlinger, J. A. and S. J. Eisenreich (1991) "Sorption of alkylbenzenes to mineral oxides". In: *Organic Substances and Sediments in Water*, Vol 2., Processes and Analytical, R. A. Baker (Ed.), Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, pp. 49-78.
- Perlinger, J. A., S. J. Eisenreich, and P. D. Capel (1993) "Application of headspace analysis to the study of sorption of hydrophobic organic chemicals to α - Al_2O_3 ", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 928-937.
- Perry, R.H. (1984) *Perry's Handbook of Chemical Engineering*, Sixth Edition. McGraw-Hill, New York, New York.
- Peterson, M. S., L. W. Lion, and C. A. Shoemaker (1988) "Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system", *Environ. Sci. Technol.*, 22, 571-578.
- Petura, J.C. (1981) "Trichloroethylene and methyl chloroform in groundwater: A problem assessment", *J. Am. Water Works Assoc.* 73, 200-205.
- Pfannkuch, H. O. (1984) "Determination of the contaminant source strength from mass exchange processes at the petroleum-groundwater interface in shallow aquifer systems". In: *Proceedings: Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater*, National Water Well Association/American Petroleum Institute, Nov. 5-7, Houston, Texas, pp. 111-129.

- Phelps, T. J., D. Ringelberg, D. Hedrick, J. Davis, C. B. Fliermans, and D. C. White (1988) "Microbial biomass and activities associated with subsurface environments contaminated with chlorinated hydrocarbons", *Geomicrobiol. J.* 6, 157-170.
- Phelps, T. J., J. J. Niedzielski, R. M. Schram, S. E. Herbes, and D. C. White (1990) "Biodegradation of trichloroethylene in continuous-recycle expanded-bed bioreactors", *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1702-1709.
- Pignatello, J. J. (1986) "Ethylene dibromide mineralization in soils under aerobic conditions", *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 588-592.
- Pignatello, J. J., C. R. Frink, P. A. Marin, and E. X. Droste (1990) "Field-observed ethylene dibromide in an aquifer after two decades", *J. Contaminant Hydrology*, 5, 195-214.
- Pignatello, J. J., F. J. Ferrandino, and L. Q. Huang (1993) "Elution of aged and freshly added herbicides from a soil", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1563-1571.
- Pitkin, S., R. A. Ingleton, and J. A. Cherry (1994) "Use of a drive-point sampling device for detailed characterization of a PCE plume in a sand aquifer at a dry cleaning facility". In: *Proceedings: Outdoor Action Conference, National Ground Water Association, Minneapolis, Minn., May 23-25*.
- Piwoni, M. D. and P. Banerjee (1989) "Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids", *J. Contaminant Hydrology*, 4, 163-179.
- Plumb, R. H. Jr. and A. M. Pitchford (1985) "Volatile organic scans: Implications for ground water monitoring. In: *Proceedings: Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater, National Water Well Association, Houston, November 13-15, 1985*, pp. 207-222.
- Poindexter, J. S. (1981) "Oligotrophy. Fast and famine existence", *Adv. Microb. Ecol.* 5, 63-89.
- Pojasek, R. B. (1977) "How to protect drinking water sources", *Environ. Sci. Technol.*, 11, 343-347.
- Postgate, J. R. (1984) *The Sulphate-Reducing Bacteria*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Poulin, M. (1977) "Groundwater contamination near a liquid waste lagoon, Ville Mercier, Quebec", M.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Poulsen, M. and B. H. Kueper (1992) "A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 889-895.
- Poulsen, M. M., L. Lemon, and J. F. Barker (1992) "Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2483-2489.
- Poulsen, M. M., R. L. Johnson, B. L. Parker, and J. A. Cherry (1993) "Diffusion of trichloroethylene in a natural clay: A field experiment". In: *Contaminated Soil '93*, F. Arendt, G. J. Annokkee, R. Bosman, and W. J. van den Brink (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 547-548.

- Powers, S. E., C. E. Loureiro, L. M. Abriola, and W. J. Weber, Jr. (1991) "Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems", *Water Resources Research*, 27, 463-477.
- Powers, S. E., L. M. Abriola and W. J. Weber, Jr. (1992) "Development of phenomenological models for NAPL dissolution processes". In: *Proceedings: Subsurface Restoration Conference, June 21-24, Dallas, Texas*.
- Pruess, K. and Y. W. Tsang (1990) "On two-phase relative permeability and capillary pressure of rough-walled rock fractures", *Water Resources Research*, 26, 1915-1926.
- Ptacek, C. J. and R. W. Gillham (1992) "Laboratory and field measurements of nonequilibrium transport in the Borden Aquifer", *J. Contaminant Hydrology*, 10, 119-158.
- Pye, V. I., R. Patrick, and J. Quarles (1983) *Groundwater Contamination in the United States*, Univ. Penn. Press, Philadelphia, p. 108.
- Quigley, R. M., and F. Fernandez (1989) "Clay/organic interactions and their effect on the hydraulic conductivity of barrier clays". In: *Contaminant Transport in Groundwater*, H. E. Kobus and W. Kinzelbach (Eds.), Balkema, Rotterdam, 117-124.
- Rao, P. S. C., L. S. Lee, and R. Pinal (1990) "Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 647-654.
- Rasche, M. E., M. R. Hyman, and D. J. Arp (1990a) "Biodegradation of halogenated hydrocarbon fumigants by denitrifying bacteria", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 2568-2571.
- Rasche, M. E., M. R. Hyman, and D. J. Arp (1991) "Factors limiting aliphatic chlorocarbon degradation by *Nitrosomonas europaea*: Cometabolic inactivation of ammonia monooxygenase and substrate specificity", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 2986-2994.
- Rasche, M. E., R. E. Hicks, M. R. Hyman, and D. J. Arp. (1990b) "Oxidation of monohalogenated ethanes and n-chlorinated alkanes by whole cells of *Nitrosomonas europaea*", *J. Bacterial.* 172, 5368-5373.
- Reichart, Todd M. (1992) *Influence of Vertical Fractures in Horizontally-Stratified Rocks*. M.Sc. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Reinhard, M., G. P. Curtis, and M. R. Kriegman (1990) "Abiotic reductive dechlorination of carbon tetrachloride and hexachloroethane by environmental reductants", Project Summary, EPA/600/S2-90/040. Sept. 1990.
- Reitsma, S. and B. H. Kueper (1994) "Laboratory measurement of capillary pressure-saturation curves in natural rock fractures", *Water Resources Research*, In press.
- Rhue, R. D., P. S. C. Rao, K. D. Pennell, and W. H. Reve (1989) "Competitive adsorption of alkylbenzene and water vapors on predominantly mineral surfaces", *Chemosphere*, 18, 1971- 1986.
- Rivett, M. O. (1993) "A field evaluation of pump-and-treat remediation". In: *Proceedings: National Conference on Environmental Engineering, joint conference of the Canadian*

- Society of Civil Engineering and the American Society of Civil Engineering, Montreal, Quebec, July 12-14, 1993, pp. 1171-1178.*
- Rivett, M. O. (1995) "Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden field experiments", *Ground Water*, 33, 84-98.
- Rivett, M. O., S. Feenstra and J. A. Cherry (1995) "A natural gradient experiment on solute transport from a residual solvent source. I. Overview", in preparation.
- Rivett, M. O., S. Feenstra, and J. A. Cherry (1994) "Comparison of Borden natural gradient tracer tests". In: *Proceedings: IAHR/AIRII Symposium on Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Dracos, Th. & Stauffer (Eds.) A. A. Balkema, Rotterdam, pp. 283-288.
- Rivett, M. O. and J. A. Cherry (1991) "The effectiveness of soil gas surveys in delineation of groundwater contamination: Controlled experiments at the Borden field site". In: *Proceedings: NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water, November 20-22, Houston, Texas.*
- Rivett, M., S. Feenstra, and J. Cherry (1991) "Field experimental studies of a residual solvent source emplaced in the groundwater zone". In: *Proceedings: Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, 20-22 November 1991, Houston, Texas*, 283-299.
- Roberts, A. L. and P. M. Gschwend (1991) "Mechanism of pentachloroethane dehydrochlorination to tetrachloroethylene", *Environ. Sci. Technol.* 25, 76-86.
- Roberts, A. L., P. N. Sanborn, and P. M. Gschwend (1992) "Nucleophilic substitution reactions of dihalomethanes with hydrogen sulfide species", *Environ. Sci. Technol.* 26, 2263-2274.
- Roberts, P. V., G. D. Hopkins, D. M. Mackay, and L. Semprini (1990) "A field evaluation of in-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part I. Methodology and field site characterization", *Ground Water* 28, 591-604.
- Roberts, P. V., L. Semprini, G.D. Hopkins, D. Grbic-Galic, P. L. McCarty, and M. Reinhard (1989) "In-situ aquifer restoration of chlorinated aliphatics by methanotrophic bacteria", Technical Report No. 310, June 1989, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California.
- Roberts, P. V., M. N. Goltz, and D. M. Mackay (1986) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes", *Water Resources Research*, 22, 2046-2058.
- Rook, J. J. (1972) "Production of potable water from a highly polluted river", *J. Water Treatment Exam.* 21, 259-274.
- Rook, J. J. (1974) "The formation of haloforms during chlorination of natural waters", *J. Water Treatment Exam.* 23, 234-243.

- Rosen, A. A. (1976) "The foundations of organic pollutant analysis", In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, L. H. Keith (Ed.) Ann Arbor Science, Mich. pp. 3-14.
- Rosen, A. A., F. M. Middleton, and N. W. Taylor (1956) "Identification of anionic synthetic detergents in foams and surface waters", *J. Am. Water Works Assoc.*, 48, 1321-1330.
- Rowe, R. K. and F. S. Barone (1991) *Diffusion tests for chloride and dichloromethane in Halton Till, Halton Waste Management Site*, Unpublished report to Gartner Lee, Ltd., Markham, Ontario. December 1991.
- Rudolph, D. L., J. A. Cherry and R. N. Farvolden (1991) "Groundwater flow and solute transport in fractured lacustrine clay near Mexico City", *Water Resources Research*, 27, 2187-2201.
- Ruland, W. W., J. A. Cherry, and S. Feenstra (1991) "The depth of fractures and active ground- water flow in a clayey till plain in southwestern Ontario", *Ground Water*, 29, 405-417.
- Russell, B. M. (1993) *Nitrate Persistence in Slightly Permeable Sediments in Southern Ontario*, M.Sc. Thesis, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Ryan, P.A. and P. Gschwend (1990) "Colloidal mobilization in two Atlantic Coastal Plain aquifers: Field Studies", *Water Resources Research*, 26, 307-322.
- Sabljić, A. (1987) "On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: Application of a molecular topology model", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 358-366.
- Sale, T., D. Steib, K. Piontek, and R. Kuhn (1988) "Recovery of wood-treating oils from an alluvial aquifer using dual drainlines". In: *Proceedings: Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration*, National Water Well Assoc./American Petroleum Institute, Nov. 9-11, Houston, Texas.
- Schaumburg, F. D. (1990) "Banning trichloroethylene: Responsible reaction or overkill?", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 17-22.
- Schiegg, H. O. (1984) "Considerations on water, oil and air in porous media", *Wat. Sci. Tech.*, 17, 467-476.
- Schmidt, S. K. and M. Alexander (1985) "Effect of dissolved organic carbon and second substrates on the biodegradation of organic compounds at low concentrations", *Appl. Environ. Microbial.* 49, 822-827.
- Schneider, G. W. and J. P. Greenhouse (1992) "Geophysical detection of perchloroethylene in a sandy aquifer using resistivity and nuclear logging techniques". In: *Proceedings: Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, Society of Engineering and Mineral Exploration Geophysics, April 26-29, 1992, pp. 619-628.

- Scholz-Muramatsu, H., R. Szewzyk, U. Szewzyk, and S. Gaiser (1990) "Tetrachloroethylene as electron acceptor for the anaerobic degradation of benzoate", *FEMS Microbial. Lett.* 66, 8 I-86.
- Schramm, M., A. W. Warrick, and W. H. Fuller (1986) "Permeability of soils to four organic liquids and water", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 3, 21-27.
- Schreiber, J. (1981) "The occurrence of trihalomethanes in public water supply systems of New York State", *J. Am. Water Works Assoc.*, 73, 154-159.
- Schroeder, E. H. (1985) "Learning from the past, looking to the future. The Air Force and Hughes Aircraft: Working together to protect groundwater", *J. Freshwater*, 1985.
- Schwarzenbach, R. P. and J. Westall (1981) "Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies", *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1360-1366.
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend, and D. M. Imboden (1993) *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Schwarzenbach, R. P., W. Giger, W. Hoehn, and J. K. Schneider (1983) "Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. Field Studies", *Environ. Sci. Technol.*, 17, 472-479.
- Schwarzenbach, R. P., W. Giger, C. Schaffner, and O. Wanner (1985) "Groundwater contamination by volatile halogenated alkanes: abiotic formation of volatile sulfur compounds under anaerobic conditions", *Environ. Sci. Technol.* 19, 322-327.
- Schwille, F. (1967) "Petroleum contamination of the subsoil - A hydrological problem". In: *The Joint Problems of the Soil and Water Industries. Proceedings of a symposium held at the Hotel Metropole, Brighton, Jan. 18-20, 1967*. Institute of Petroleum. Elsevier, London. pp. 23-54.
- Schwille, F. (1981) "Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water", *The Sci. of the Total Environment*, 21, 173-185.
- Schwille, F. (1984a) Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in Poren und Kluftigen Medien- Modelversuche, Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, Nr.46, Herausgegeben von der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz.
- Schwille, F. (1984b) "Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone". In: *Pollutants in Porous Media*, Ecological Studies, 47, Springer-Verlag, 27-48.
- Schwille, F. (1988a) *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media - Model Experiments*, translated by J. F. Pankow, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florida.
- Schwille, F. (1988b) "Fluid-mechanical aspects of the migration of chemicals in fractured media". In: *Groundwater Flow and Quality Monitoring*, E. Custodio et al., (Eds.), D. Reidel Publishing Co., 515-537.
- Schwille, F. and D. Weber (1991) "Model experiments on gravity spreading of heavy organic vapors in the zone of aeration", *Sehr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 12, 153-211.

- Semprini, L., P. V. Roberts, G. D. Hopkins, and D. M. Mackay (1987) "A field evaluation of in-situ biodegradation methodologies for the restoration of aquifers contaminated with chlorinated aliphatic compounds: results of a preliminary investigation", Dept. of Civil Engineering, Stanford Univ. Technical Report No. 302.
- Semprini, L., P. V. Roberts, G. D. Hopkins, and P. L. McCarty (1990) "A field evaluation of in-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 2. The results of biostimulation and biotransformation experiments", *Ground Water* 28, 715-727.
- Seto, T. A. and M. O. Schultze (1956) "Determination of trichloroethylene, trichloroacetic acid, and trichloroethanol in urine", *Anal. Chem.*, 28, 1625-1629.
- Shearer, R. C., J. Letey, W. J. Farmer, and A. Klute (1973) "Lindane diffusion in soil", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 189-193.
- Sherwood, T. K., R. L. Pigford, and C.R. Wilke (1975) *Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, New York.
- Shields, M. S. and M. J. Reagin (1992), "Selection of a *Pseudomonas cepacia* strain constitutive for the degradation of trichloroethylene", *Appl. Environ. Microbial.* 58, 3977-3983.
- Shields, M. S., S. O. Montgomery, P. J. Chapman, S. M. Cuskey, and P. H. Pritchard (1989) "Novel pathway of toluene catabolism in the trichloroethylene-degrading bacterium G4", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 1624-1629.
- Shiu, W. Y., A. Maijanen, A. L. Y. Ng, and D. Mackay (1988) "Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II. Multicomponent systems - Hydrocarbon mixtures and petroleum products", *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 125-137.
- Sigmund, P. M. and F. G. McCaffery (1979) "An improved unsteady-state procedure for determining the relative permeability characteristics of heterogeneous porous media", *Soc. Petrol. Eng., Journal*, 19, 15-28.
- Simkins, S. and M. Alexander (1984) "Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density", *Appl. Environ. Microbial.* 47, 1299-1306.
- Skagius, K. and I. Neretnieks (1986) "Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks", *Water Resources Research*, 22, 389-398.
- Slater, J. H. and A. T. Bull (1982) "Environmental microbiology: biodegradation", *Phil. Trans. Roy. Soc. Land. B*, 297, 575-597.
- Sleep, B. E. and J. F. Sykes (1989) "Modeling of transport of volatile organics in variably saturated media", *Water Resources Research*, 25, 81-92.
- Sleep, B. E. and Sykes, J. F. (1989) "Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media", *Water Resources Research*, 25, 81-92.
- Smith, J. A., C. T. Chiou, J. A. Krammer, and D. E. Kile (1990a) "Effect of soil moisture on the sorption of trichloroethene vapor to vadose-zone soil at Picatinny Arsenal, New Jersey", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 676-683.

- Smith, J. A., P. R. Jaffe, and C. T. Chiou (1990b) "Effect of ten Quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1167-1172.
- Smith, V. L., I. Cech, J. H. Brown, and G. F. Bogdan (1980) "Temporal variations in trihalomethane content of drinking water", *Environ. Sci. Technol.* 14, 190-196.
- Spencer, W. F. and M. M. Cliath (1970) "Desorption of lindane from soil as related to vapor density", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34, 574-578.
- Spurlock, F. C. and J. W. Biggar (1990) "Effect of naturally occurring soluble organic matter on the adsorption and movement of simazine [2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine] in Hanford sandy loam", *Environ. Sci. Technol.*, 24, 736-741.
- Starr, R. C. and J. A. Cherry (1994) "In situ remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate-system", *Ground Water*, 32, 465-476.
- Starr, R. C., R. W. Gillham, and E. A. Sudicky (1985) "Experimental investigation of solute transport in stratified porous media: 2. The reactive case", *Water Resources Research*, 21, 1043- 1050.
- Stauffer, T. B. and W. G. MacIntyre (1986) "Sorption of low-polarity organic compounds on oxide minerals and aquifer material", *Environ. Toxicol. Chem.*, 5, 949-955.
- Steen, W. C., D. F. Paris, and G. L. Baughman (1980) "Effects of sediment sorption on microbial degradation of toxic substances", In: *Contaminants and Sediments*, Vol I., R. A. Baker (Ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 477-482.
- Stegmeir, G. L. (1974) "Relationship of trapped oil saturation to petrophysical properties of porous media", Society of Petroleum Engineers, 4754, Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April.
- Stephenson, R. M. and S. Malanowski (1987) *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York.
- Stewart, L. D. and K. S. Udell (1992) "Combined steam injection and vacuum extraction for aquifer cleanup". In: *Proceedings of the IAH Conference on Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, K. U. Weyer (Ed.), Calgary, Alberta, April 18-20, 1990, A. A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands.
- Stone, H. L. (1970) "Probability model for estimating three-phase relative permeability", *J. Pet. Tech.*, 214-218.
- Strandberg, G. W., T. L. Donaldson, and L. L. Farr (1989) "Degradation of trichloroethylene and trans-1,2-dichloroethylene by a methanotrophic consortium in a fixed-film, packed-bed bioreactor", *Environ. Sci. Technol.* 23, 1422-1425.
- Stucki, G., R. Galli, H.-R. Ebersold, and T. Leisinger (1981) "Dehalogenation of dichloromethane by cell extracts of *Hyphomicrobium DMS*", *Arch. Microbial.* 130, 366-371.
- Stucki, G., U. Krebs, and T. Leisinger (1983) "Bacterial growth on 1,2-dichloroethane", *Experientia* 39, 1271-1273.

- Sudicky, E. A. (1986) "A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process", *Water Resources Research*, 22, 2069-2082.
- Sudicky, E. A. and E.O. Frind (1982) "Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a system of parallel fractures", *Water Resources Research*, 18, 1634-1642.
- Sudicky, E. A. and R. G. McLaren (1992) "The Laplace Transform Galerkin technique for large-scale simulation of mass transport in discretely fractured porous formations", *Water Resources Research*, 28, 499-514.
- Sudicky, E. A., R. G. McLaren, and J. VanderKwaak (1993) *Characterization of contaminant migration processes in fractured geologic media and numerical analysis of pump-and-treat remediation*, Progress Report on Project No. 596G, Ontario Ministry of the Environment, March 8, 1993.
- Sudicky, E. A., R. W. Gillham, and E. O. Frind (1985) "Experimental investigation of solute transport in stratified porous media: I. The nonreactive case", *Water Resources Research*, 21, 1035-1041.
- Suflita, J.M., S. A. Gibson, and R. E. Beeman (1988) "Anaerobic biotransformations of pollutant chemicals in aquifers", *J. Ind. Microbial.* 3, 179-194.
- Symons, J.M., T. A. Bellar, J. K. Carswell, J. CeMarco, K. L. Kropp, G. G. Robeck, D.R. Seeger, C. J. Slocum, B. L. Smith, and A. A. Stevens (1975) "National Organics Reconnaissance Survey for halogenated organics", *J. Am. Water Works Assoc.*, 67, 634-647.
- Tabak, H. H., S. A. Quave, C. I. Mashni, and E. F. Barth (1981) "Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds", *J. Water Poll. Control Fed.* 53, 1503-1518.
- Tang, D. H., E. O. Frind, and E. A. Sudicky (1981) "Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a single fracture", *Water Resources Research*, 17, 555-564.
- Tardif, G., C. W. Greer, D. Labbe, and P. C. K. Lau (1991) "Involvement of a large plasmid in the degradation of 1,2-dichloroethane by *Xanthobacter autotrophicus*", *Appl. Environ. Microbial.* 57, 1853-1857.
- Theng, B. K. G. (1974) *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Adam Hilger, Bristol, England.
- Uppot, J. O. and R. W. Stephenson (1989) "Permeability of clays under organic permeants", *J. Geotech. Eng.*, 115, 115-131.
- Thibodeaux, L. J., C. Springer, and L. M. Riley (1982) "Models of mechanisms for the vapor phase emission of hazardous chemicals from landfills", *J. Hazardous Materials*, 7, 63-74.
- Thomas, H. E. (1951) *The Conservation of Groundwater: A Survey of the Present Groundwater Situation in the United States*, McGraw-Hill, New York.

- Thomas, L. K., D. L. Katz and M. R. Tek (1968) "Threshold pressure phenomena in porous media", *Soc. Petrol. Eng. J.*, 8, 174-184.
- Thorstenson, D. C. and D. W. Pollock (1989) "Gas transport in unsaturated porous media: The adequacy of Fick's Law", *Rev. Geophysics*, 27, 61-78.
- Tillman, N., K. Ranlet and T. J. Meyer (1989) "Soil gas surveys: Part II/Procedures," *Pollution Eng.*, 21, 79-84.
- Truax, C., C. J. Farquhar, M. J. Schnarr, and B. Stickney (1995) "Field experiments using permanganate to oxidize trichloroethylene and perchloroethylene spilled into soil", (unpublished work, University of Waterloo).
- Tsang, Y. W. and C. F. Tsang (1987) "Channel model of flow through fractured media", *Water Resources Research*, 23, 467-479.
- Tsien, H.-C., G. A. Brusseau, R. S. Hanson, and L. P. Wackett (1989) "Biodegradation of trichloro-ethylene by *Methylosinus trichosporium* OB3b", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 3155-3161.
- Turitto, V. T. (1975) "Mass transfer in annuli under conditions of laminar flow", *Chem. Eng. Sci.*, 30, 503-509.
- U.S.EPA (1992). *Dense Nonaqueous Phase Liquids - A Workshop Summary*, EPA/600/R-92/030, Dallas, Texas, April 16-18, 1991.
- Unger, A. J. A., E. A. Sudicky, and P. A. Forsyth (1995) "Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense non-aqueous phase liquids", *Water Resources Research*, 31 (in press).
- United States International Trade Commission (1991) *Synthetic Organic Chemicals: United States Production and Sales*, USITC Publication 2470, Washington, D.C.
- Valocchi, A. J. (1985) "Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils", *Water Resources Research*, 21, 808-820.
- Van Dam, J. (1967) "Migration of hydrocarbons in a water bearing stratum". In: *Joint Problems of the Oil and Water Industries*, P. Hepple (Ed.), Institute of Petroleum, London, 55-95.
- Van der Waarden, M., A. L.A. M. Bridie, and W. M. Groenewoud (1971) "Transport of mineral oil components to groundwater. I. Model experiments on the transfer of hydrocarbons from a residual oil zone to trickling water", *Water Research*, 5, 213-226.
- Van der Waarden, M., W. M. Groenwoud, and A. L. A. M. Bridie (1977) "Transport of mineral oil components to groundwater. II. Influence of lime, clay, and organic soil components on the rate of transfer", *Water Research*, 11, 359-365.
- van Genuchten, M. Th. (1980) "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.
- Van Olphen, H. (1977) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.

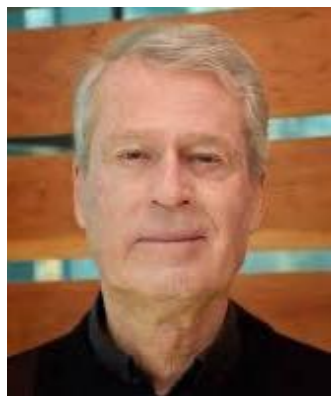
- Vannelli, T., M. Logan, D. M. Arciero, and A. B. Hooper (1990) "Degradation of halogenated aliphatic compounds by the ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*", *Appl. Environ. Microbial.* 56, 1169-1171.
- Ventullo, R. M. and R. J. Larson (1985) "Metabolic diversity and activity of heterotrophic bacteria in ground water", *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 759-771.
- Villaume, J. F. (1985) "Investigations at sites contaminated with dense non-aqueous phase liquids (NAPLs)", *Ground Water Monitoring Review*, Spring, IV, 60-74.
- Vinsome, P. K. W. (1976) "ORTHOMIN, an iterative method for solving sparse sets of simultaneous linear equations", *SPE Symposium on Numerical Simulation of Reservoir Performance*, Society of Petroleum Engineers, Los Angeles, Feb. 19-20.
- Vogel, T. M., C. S. Criddle, and P. L. McCarty (1987) "Transformations of halogenated aliphatic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 722-736.
- Vogel, T. M. and P. L. McCarty (1985) "Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions", *Appl. Environ. Microbial.* 49, 1080-1083.
- Vogel, T. M. and P. L. McCarty (1987) "Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions", *Environ. Sci. Technol.* 21, 1208-1213.
- Vogel, T. M., C. S. Criddle, and P. L. McCarty (1987) "Transformation of halogenated aliphatic compounds", *Environ. Sci. Technol.* 21, 722-736.
- Voorhees, K. J., J.C. Hickey, and R. W. Klusman (1984) "Analysis of groundwater contamination by a new surface static trapping/mass spectrometry technique", *Anal. Chem.*, 56, 2602-2604.
- Wackett, L. P. and D. T. Gibson (1988) "Degradation of trichloroethylene by toluene dioxygenase in whole-cell studies with *Pseudomonas putida* F1", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 1703-1707.
- Wackett, L. P. and S. R. Householder (1989) "Toxicity of trichloroethylene to *Pseudomonas putida* F1 is mediated by toluene dioxygenase", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 2723-2725.
- Wakao, N. and S. Kaguei (1982) *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, Gordon and Breach, New York, New York.
- Waksman, S. A. (1916) "Bacterial numbers in soil at different depths, and in different seasons of the year", *Soil Sci.* 1, 363-380.
- Wang, T. C. and C. K. Tan (1990) "Reduction of halogenated hydrocarbons with magnesium hydrolysis process", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45, 149-156.
- Wang, Y.-S., R. V. Subba-Rao, and M. Alexander (1984) "Effect of substrate concentration and organic and inorganic compounds on the occurrence and rate of mineralization and cometabolism", *Appl. Environ. Microbial.* 47, 1195-1200.

- Weast, R. C. (Ed.) (1987) *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Weast, R. C. and M. J. Astle (1979) CRC Handbook of Chemistry and Physics, section entitled "Vapor Pressure; Organic Compounds (Pressures Less than One Atmosphere)", pp. D-203 to D-217, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Weber, W. J., Jr., P. M. McGiney, and L. E. Katz (1992) "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. I. Conceptual basis and equilibrium assessments", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1955-1962.
- Weeks, E. P., D. E. Earp, and G. M. Thompson (1982) "Use of atmospheric fluorocarbons F-11 and F-12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the southern high plains of Texas", *Water Resources Research*, 18, 1365-1378.
- Weintraub, R. A., G. W. Jex, and H. A. Moye (1986) "Chemical and microbial degradation of 1,2- dibromoethane (EDB) in Florida ground water, soil, and sludge". In: *Evaluation of Pesticides in Ground Water* W. Y. Garner, R. C. Honeycutt, and H. A. Nigg (Eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 294-310.
- Welge, H. J. (1952) "A simplified method for computing oil recovery by gas or water drive", *Trans. AIME*, 195, 91-98.
- Westrick, J. J. (1990) "National Surveys of Volatile Organic Compounds in Groundwater and Surface Waters". In: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*. Ram, N. J., R. F. Christman, and K. P. Cantor (Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Westrick, J. J., J. W. Mello, and R. F. Thomas (1984) "The groundwater supply survey", *J. Am. Water Works Assoc.* 76, 52-59.
- Whiffin, R. B. and J. M. Bahr (1985) "Assessment of purge well effectiveness for aquifer decontamination", In: *Proceedings: Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring, May 23-25, 1984, NWWA, Worthington, Ohio*, 75-81.
- Wiggins, B. A. and M. Alexander (1988) "Role of chemical concentration and second carbon sources in acclimation of microbial communities for biodegradation", *Appl. Environ. Microbial.* 54, 2803-2807.
- Wiggins, B. A., S. H. Jones, and M. Alexander (1987) "Explanations for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemicals in aquatic environments", *Appl. Environ. Microbial.* 53, 791-796.
- Wilke, C. R. and P. Chang (1955) "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions", *American Inst. Chem. Eng. J.*, 1, 264-270.
- Wilson, B. H., G. B. Smith, and J. F. Rees (1986) "Biotransformations of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: a microcosm study", *Environ. Sci. Technol.* 20, 997-1002.
- Wilson, E. J. and C. J. Geankoplis (1966) "Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 23, 9-14.

- Wilson, J. L. and S. H. Conrad (1984) "Is physical displacement of residual hydrocarbons a realistic possibility in aquifer restoration?", In: *Proceedings: National Water Well Assoc. Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater, Houston, Texas, November 5-7*, pp. 274-298.
- Wilson, J. L., S. H. Conrad, W. R. Mason, W. Peplinski, and E. Hagan (1990) *Laboratory Investigation of Residual Liquid Organics*, EPA/600/6-90/004, Cincinnati, Ohio.
- Wilson, J. T. and B. H. Wilson (1985) "Biotransformation of trichloroethylene in soil", *Appl. Environ. Microbial.* 49, 242-243.
- Wilson, J. T., C. G. Enfield, W. J. Dunlop, R. L. Cosby, D. A. Foster, and L. B. Baskin (1981) "Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil", *J. Environ. Qual.*, 10, 501- 506.
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, D. L. Balkwill, and W. C. Ghiorse (1983) "Enumeration of bacteria indigenous to a shallow water-table aquifer", *Ground Water* 21, 134-142.
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, J. W. Cochran, T. H. Wang, M. B. Tomson, and P. B. Bedient (1985) "Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in ground water", *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 721-726.
- Wilson, R. D. and D. M. Mackay (1995) "A method for passive release of solutes from an unpumped well", *Ground Water*, 33 (in press).
- Winter, R. B., K.-M. Yen, and B. D. Ensley (1989) "Efficient degradation of trichloroethylene by a recombinant *Escherichia coli*", *Biotechnology* 1, 282-285.
- Woodburn, K. B., P. S. C. Rao, M. Fukui, and P. Nkedi-Kizza (1986) "Solvophobic approach for predicting sorption of hydrophobic organic chemicals on synthetic sorbents and soils", *J. Contaminant Hydrology*, 1, 227-241.
- Wu, S. and P. M. Gschwend (1986) "Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils", *Environ. Sci. Technol.*, 20, 717-725.
- Wyckoff, R. D. and H. G. Botset (1936) *Physics*, 7, 325.
- Wyndham, R. C. (1986) "Evolved aniline catabolism in *Acinetobacter calcoaceticus* during continuous culture of river water", *Appl. Environ. Microbial.* 51, 781-789.
- Zeikus, J. G., R. Kerby, and J. A. Krzycki (1985) "Single-carbon chemistry of acetogenic and methanogenic bacteria", *Science* 227, 1167-1173.
- Zilliox, L., P. Muntzer, and J. J. Menanteau (1978) "Probleme de l'Echange entre un Produit Petrolier Immobile et l'Eau en Movement dans un Millieu Poreux", *Revue de l'Institut Français du Petrole*, XXVIII, 185-200.
- Zoeteman, B. C., E. de Greef, and F. J. J. Brinkman (1981) "Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil pollution incidents in The Netherlands". In: *Quality of Groundwater*, W. van Duijvenbooden, P. Glasbergen, and H. van Lelyveld (Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp. 465-476.

Zylstra, G. J., L. P. Wackett, and D. T. Gibson (1989) "Trichloroethylene degradation by *Escherichia coli* containing the cloned *Pseudomonas putida* F1 toluene dioxygenase genes", *Appl. Environ. Microbial.* 55, 3162-3166.

17 Sobre los Autores



El **Dr. John Cherry**, después de estudiar en los Estados Unidos y realizar un posdoctorado en Francia, se incorporó a la Universidad de Waterloo en 1971 para realizar investigaciones de campo sobre el desplazamiento y el destino de contaminantes en el agua subterránea y su remediación. Fue coautor de "Groundwater" con R.A. Freeze (1979) y coeditor y coautor de varios capítulos del libro "Solventes Organoclorados Denso en el Agua Subterránea" (1996). Es el director fundador del Consorcio Universitario para la Investigación de la Contaminación de las Aguas Subterráneas con Enfoque de Campo. En el Centro G360 para la Investigación de las Aguas Subterráneas de la Universidad de Guelph, participa en investigaciones sobre tecnologías de monitorización de las aguas subterráneas y en el desarrollo de pozos seguros para la población rural en zonas remotas. Fue presidente del Panel Canadiense de Expertos sobre los Impactos Ambientales del Desarrollo del Gas de Esquisto (2012-2014). Es miembro extranjero de la Academia de Ingeniería de los Estados Unidos. Recibió el Premio del Agua Lee Kwan Yew en 2016 y el Premio del Agua de Estocolmo en 2020.



James F. Pankow estudió química en la Universidad Estatal de Nueva York en Binghamton (1973) y obtuvo un doctorado en ingeniería en el Instituto Tecnológico de California (1979). Es profesor de química e ingeniería en la Universidad Estatal de Portland. Pankow ha sido un investigador altamente citado por el ISI desde 2003. En 2009, Pankow fue elegido miembro de la Academia Nacional de Ingeniería de los Estados Unidos "por sus contribuciones a la comprensión de la termodinámica química de la materia particulada orgánica en el aire urbano y la atmósfera a nivel global".

18 Sobre los Traductores

Nàtalia Blázquez Pallí estudió ingeniería química en la Universidad Politécnica de Cataluña, obtuvo un máster en ciencias ambientales y agricultura por la Universidad de Copenhague y la Universidad Sueca de Ciencias Agrícolas, y un doctorado en ciencia y tecnología ambientales por la Universidad Autónoma de Barcelona, España. Su tesis doctoral, centrada en la biorremediación de acuíferos impactados por organoclorados, fue premiada en 2021. Actualmente, dirige el Departamento de Ensayos Piloto y Laboratorio de LITOCLEAN.

Ángel A. Ramos García se tituló de ingeniero ambiental por el Instituto Tecnológico Superior de Cajeme y obtuvo un doctorado en ingeniería ambiental por la Universidad Clemson, en Estados Unidos, especializándose en estudios de tratabilidad de aguas y remediación de aguas subterráneas y suelos. Ha colaborado en diversos proyectos de tratamiento de hidrocarburos, compuestos organoclorados y contaminantes emergentes. En la actualidad se desempeña como ingeniero ambiental y consultor en ERM.

Kelly-Jane Wallis estudió geología en la Universidad de Nueva Gales del Sur y se doctoró en ciencias geológicas por la Universidad Politécnica de Cataluña, España. Ejerció como hidrogeóloga en el Instituto Geológico Minero de España en las Islas Baleares. Hoy trabaja para SLR Consulting, especializada en la gestión de proyectos multidisciplinarios en el entorno de la hidrogeología, así como en la caracterización hidrogeológica vinculada a impactos medioambientales. Desde 2022 preside la AIH en Australia.

Francisco Barajas tiene un título de ingeniero químico por la Universidad de Sonora y un doctorado en ingeniería ambiental por la Universidad Clemson, Estados Unidos. Es ingeniero ambiental en AECOM y experto en estudios de tratabilidad para tratamiento de aguas y remediación de aguas subterráneas y suelos. Ha colaborado en más de 100 proyectos de tratamiento de contaminantes emergentes (PFAS, 1,4-dioxano, micro plásticos) en diversos medios, así como tratamiento fisicoquímico y biológico de aguas residuales industriales.

Luz Breton-Deval es licenciada en biología por la Universidad de Guadalajara y posee un doctorado en biotecnología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México. Actualmente es investigadora del Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, cuyo trabajo se centra en la microbiología de ambientes contaminados, el desarrollo de estrategias de monitorización ambiental mediante técnicas ómicas y la bioprospección de microorganismos con aplicaciones biotecnológicas.

Jonás García Rincón estudió ingeniería de minas, realizó una maestría en contaminación de suelos y aguas subterráneas por la Universidad Politécnica de Madrid y un doctorado por Universidad Tecnológica de Sídney y CSIRO, Australia. En 2023, publicó

el libro de acceso libre "Advances in the Characterisation and Remediation of Sites Contaminated with Petroleum Hydrocarbons". Hoy dirige proyectos de caracterización de alta resolución en Legion Drilling, investigando emplazamientos contaminados con solventes organoclorados, hidrocarburos de petróleo y PFAS, entre otros.

David Felipe Alden Ángeles es licenciado en ingeniería civil de la Universidad de las Américas Puebla y posee una maestría en hidrogeología de la Universidad Joseph Fourier, Francia. Recorrió 32 países en bicicleta para concienciar sobre la fibrosis quística y un estilo de vida balanceado. Es ingeniero ambiental y gerente de servicios técnicos en Tersus Environmental. Ha sido el artífice de reunir a buena parte de los colegas que han participado en la traducción de este libro.

Miguel Madrid estudió ingeniería geofísica en la Universidad Simón Bolívar y obtuvo un máster en ciencias de la tierra en la Universidad de Waterloo, Canadá. Ha trabajado como consultor en el sector privado y de la cooperación al desarrollo en América Latina, África y Canadá. Actualmente es experto asociado en hidrogeología, suelos contaminados y medio ambiente minero de Geocentric Environmental. Estuvo a cargo de coordinar el proceso de traducción y edición final de este libro.

Considere suscribirse a la lista de contactos de The GW Project para mantenerse informado sobre nuevos lanzamientos de libros, eventos y formas de participar en The GW Project. Cuando se suscribe a nuestra lista de contactos, nos ayuda a construir una comunidad global de aguas subterráneas. [Suscríbese](#) .

