

TESIS DOCTORAL

Estudio y modelización de la contaminación del acuífero del río Najerilla. Aplicación de la microextracción en fase sólida para la determinación de los contaminantes

Miguel Ángel Fernández Torroba



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Estudio y modelización de la contaminación del acuífero del río Najerilla. Aplicación de la microextracción en fase sólida para la determinación de los contaminantes

Miguel Ángel Fernández Torroba

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2004

Esta tesis doctoral, dirigida por las doctoras Doña M^a Teresa Tena Vázquez de la Torre y Doña M^a Begoña Pons Jubera, fue leída el 30 de junio de 2004, y obtuvo la calificación de Sobresaliente Cum Laude por Unanimidad.

© Miguel Ángel Fernández Torroba

Edita: Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones

ISBN 84-688-8022-1

Estudio y modelización de la contaminación del
acuífero del río Najerilla. Aplicación de la
Microextracción en Fase Sólida para la determinación
de los contaminantes.

TESIS DOCTORAL

Miguel Ángel Fernández Torroba

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Estudio y modelización de la contaminación del
acuífero del río Najerilla. Aplicación de la
Microextracción en Fase Sólida para la determinación
de los contaminantes.

Memoria presentada en el Departamento
de Química de La Universidad de La Rioja
por **D. Miguel Angel Fernández Torroba**,
para optar al **Grado de Doctor** por la
Universidad de La Rioja

Abril 2004



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

María Teresa Tena Vázquez de la Torre, Profesora Titular del Área de Química Analítica en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, y

María Begoña Pons Jubera, Profesora Asociada del Área de Química Analítica durante el periodo 1997-2003 en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja,

CERTIFICAN

Que la presente Memoria titulada ***“Estudio y modelización de la contaminación del acuífero del río Najerilla. Aplicación de la Microextracción en Fase Sólida para la determinación de los contaminantes.”*** presentada por D. Miguel Ángel Fernández Torroba para optar al grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Química bajo su dirección,

Y asimismo AUTORIZAN la presentación de dicha Memoria para proseguir los trámites oportunos y proceder a su calificación por el tribunal correspondiente.

Logroño, 29 de marzo de 2004

Fdo. María Teresa Tena Vázquez de la Torre

Fdo. María Begoña Pons Jubera

Este trabajo ha sido financiado con cargo a los siguientes proyectos:

- Proyecto del Plan Nacional de I+D cofinanciado con fondos FEDER: 2FD97-1708
“Contaminación de aguas subterráneas de la cuenca del Najerilla por Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC’s). Caracterización, seguimiento y evolución de los contaminantes y de la eficacia de la remediación”
- Proyecto del I Plan Riojano de I+D+i (1999-2002), ANGI2000/32
“Estudio analítico de microcontaminantes orgánicos tóxicos en aguas y suelos”
- Ayudas para el desarrollo de Proyectos de Investigación de la Universidad de La Rioja: API 00/B26 y API 01/B30.

Nuestro más sincero agradecimiento a las instituciones que han financiado esta investigación.



Fondo Europeo
de Desarrollo
Regional



Gobierno de  La Rioja



Agradecimientos.

En el momento de finalizar este trabajo quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra manera me han prestado su ayuda, porque ellos son los que sin duda me han alentado y animado a superar las dificultades haciendo posible que una idea se convierta en realidad.

Por ello a la hora de expresar mis agradecimientos, no puedo empezar por otras personas que no sean mis Directoras de Tesis, Teresa y Begoña. Gracias por vuestro apoyo, por vuestra dedicación y por vuestra paciencia y amistad.

Gracias a todos los compañeros del Departamento de Química que me han ayudado y en especial a los currantes del laboratorio 5 de Investigación de Química Analítica del CCT por vuestro apoyo. Gracias Ana, Pilar, Gustavo, David, Oscar y Gloria por vuestra ayuda, vuestra simpatía y vuestro tiempo.

A veces uno tiene la suerte de encontrarse en esta vida con personas que merecen realmente la pena, personas que hacen compatible la humildad con la inteligencia, la amistad con el trabajo, la ilusión con la constancia. Si además esa persona ha sido tu profesor, tu jefe y tu compañero de despacho la suerte es triple. Gracias Rafa por tu apoyo y por creer siempre en mí.

Para un químico, la geología es una ciencia que desconoce más allá de cuatro nombres comunes de minerales. Gracias Julián por tus conocimientos, por tu ayuda, por las horas que hemos compartido juntos en mitad del campo al lado de un piezómetro. Sigue siendo como eres.

Cuando realizar una tesis doctoral se compatibiliza con una jornada laboral son frecuentes los momentos de desánimo que incitan al abandono. Estar rodeado de compañeros que comprenden y entienden el esfuerzo que realizas resulta imprescindible para superar esos baches y seguir luchando. Por ello quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dirección General de Educación, y en especial a mis actuales y antiguos compañeros del Servicio de Universidades e Investigación.

Agradecer también a las instituciones que han colaborado y financiado este trabajo:

A la Dirección General de Calidad Ambiental por la información, las facilidades, la disponibilidad y el apoyo prestado.

A Barpimo, y en especial a Noemí Albelda y José María Sainz, por su apoyo en el proyecto de investigación, por abrirnos las puertas de su empresa y por facilitarnos y ayudarnos a realizar este trabajo.

Al Dr. Daniel Gomes de Waterloo Hydrogeologic Inc., y al Dr. Antonio Vela de la Fundación Gómez Pardo por sus prontas respuestas ante mis llamadas de auxilio.

A las entidades financiadoras de esta investigación: el Ministerio de Ciencia y Tecnología, el Gobierno de La Rioja y la Universidad de La Rioja.

Para el final he dejado a las personas más importantes y que más ganas tenían de ver finalizada esta Tesis. Gracias Maria, Jaime y Miguel por el tiempo que os he robado para realizar este trabajo.

A Maria, Jaime y Miguel.

A mis padres, Francisco y Eloisa.

A mis hermanos Javi y Begoña.

ACRONIMOS

BTEX: Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
CAR: Carboxen
CE: Electroforesis capilar
CHE: Confederación Hidrográfica del Ebro
DCE: Dicloroetileno
DER: Desviación estándar relativa
DVB: Divinilbenceno
ETH: Etileno
FID: Detector de ionización de llama
GC: Cromatografía de gases
HMOC: Método híbrido de las características
HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución
HS: Espacio de cabeza
ITGME: Instituto Tecnológico Geominero de España
LLE: Extracción líquido-líquido
LOD: Límite de detección
LOQ: Límite de cuantificación
MIBK: Metil-isobutil-cetona
MMOC: Método de las características modificado
MOC: Método de las características
MT3D: Transporte de masa en 3 dimensiones (Mass Transport in 3 Dimensions)
MTBE: Metil-ter-butil-éter
PA: Poliacrilato
PAH: Hidrocarburo aromático policíclico
PCB: Policlorobifenilo
PCE: Tetracloroetileno
PDMS: Polidimetilsiloxano
PEST: Programa de estimación de parámetros
RT3D: Transporte reactivo tridimensional (Reactive Transport in 3 Dimensions)
SPE: Extracción en fase sólida
SPME: Microextracción en fase sólida
SRC: Syracuse Research Corporation
TCE: Tricloroetileno
TMB: Trimetilbenceno
TVD: Método de tercer orden (Total-Variation-Diminishing)
USACE: Cuerpo del Ingenieros del Ejército de los Estados Unidos.
USEPA: Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos
UTS: Unidades tectosedimentarias
VC: Cloruro de vinilo
VOC: Compuestos orgánicos volátiles
WHS: Waterloo Hydrogeologic Solver

ÍNDICE

Presentación

Objetivos	1
------------------	---

Introducción	7
---------------------	---

<u>CAPITULO I: Flujo de aguas subterráneas y transporte de contaminantes</u>	7
--	---

I.1 Aspectos generales del flujo de aguas subterráneas	8
--	---

I.1.1. Las aguas subterráneas en el ciclo hidrológico	8
---	---

I.1.2. Acuíferos	10
------------------	----

I.1.3. Parámetros hidrológicos fundamentales	12
--	----

I.1.3.1. Porosidad	12
--------------------	----

I.1.3.2. Permeabilidad o conductividad hidráulica	13
---	----

I.1.3.3. Transmisividad	14
-------------------------	----

I.1.3.4. Coeficiente de almacenamiento	15
--	----

I.1.4. Ecuaciones fundamentales del flujo de aguas subterráneas	18
---	----

I.1.4.1. La ley de Darcy	19
--------------------------	----

I.1.4.2. Ecuación de continuidad	22
----------------------------------	----

I.1.4.3. Ecuaciones generales del flujo subterráneo	24
---	----

I.1.4.4. Resolución de la ecuación general del flujo	25
--	----

I.2. Transporte y degradación de contaminantes en aguas subterráneas	28
--	----

I.2.1. Advección	32
------------------	----

I.2.2. Dispersión hidrodinámica	34
---------------------------------	----

I.2.2.1. Dispersión mecánica	34
------------------------------	----

I.2.2.2. Difusión molecular	38
-----------------------------	----

I.2.3. Adsorción	39
------------------	----

I.2.3.1. Modelos de adsorción	41
-------------------------------	----

I.2.3.2. Modelo de Lagmuir	41
----------------------------	----

I.2.3.3. Modelo de Freundlich	42
-------------------------------	----

I.2.3.4. Modelo lineal	43
------------------------	----

I.2.3.5. Modelo de no-equilibrio	44
----------------------------------	----

I.2.3.6. Constantes de reparto o coeficiente de distribución, K_d .	45
---	----

I.2.4. Fuentes y sumideros	47
----------------------------	----

I.2.5. Volatilización	48
-----------------------	----

I.2.6. Recarga	49
----------------	----

I.2.7. Biodegradación	50
-----------------------	----

I.2.7.1. Consideraciones termodinámicas	56
---	----

I.3. Modelos numéricos de resolución de la ecuación de transporte de solutos en aguas subterráneas	62
--	----

I.3.1. Métodos mixtos Euler-Lagrang	65
-------------------------------------	----

I.3.1.1. Método de las características (MOC)	67
--	----

I.3.1.2. Método de las características modificado (MMOC)	70
--	----

I.3.1.3. Método híbrido de las características (HMOC)	71
---	----

I.3.2. Métodos estándar de diferencias finitas.	71
---	----

I.3.3. Método TVD de tercer orden	74
I.4. Modelización matemática con Visual MODFLOW	79
I.4.1. Programas de flujo de aguas subterráneas	79
I.4.2. Programas de transporte de contaminantes	81
I.4.3. Algunos ejemplos del uso de MODFLOW	88
<u>CAPITULO II. Análisis de compuestos orgánicos volátiles en aguas subterráneas</u>	91
II.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME)	92
II.1.1. Fundamentos teóricos de la SPME	94
II.1.1.1. Aspectos termodinámicos	94
II.1.1.2. Aspectos cinéticos	96
II.1.2. Tipos de fibras en SPME	99
II.1.3. Aplicaciones de la SPME	100

Experimental

<u>CAPITULO III. Desarrollo y validación de un método de análisis de compuestos orgánicos volátiles en aguas subterráneas mediante SPME</u>	105
III.1. Instrumentos	106
III.2. Materiales y reactivos	108
III.2.1. Reactivos y patrones	108
III.2.2. Fibras SPME empleadas	108
III.3. Preparación de la muestra	109
III.4. Optimización de las condiciones de SPME	110
III.4.1. Tipo de fibra y modo de extracción en SPME	111
III.4.2. Tiempo de extracción	118
III.4.3. Agitación	119
III.4.4. Adición de sal	120
III.4.5. Volumen de muestra	120
III.4.6. Estudio de la vida útil de la fibra	121
III.5. Características del método de HS-SPME empleado: linealidad y reproducibilidad.	122
III.6. Optimización y características de un método de análisis por espacio de cabeza estático	125
VI.6.1. Optimización de la temperatura y tiempo de incubación	125
VI.6.2. Linealidad y reproducibilidad del método HS	127
III.7. Validación del método HS-SPME	129
III.8. Análisis de muestras reales de aguas subterráneas empleando el método HS-SPME	131
<u>CAPITULO IV. Construcción del modelo de flujo y transporte</u>	153
IV.1. Definición de los objetivos	156
IV.2. Caracterización del sistema natural	156
IV.2.1. Geología de la zona de estudio	159
IV.2.2. Hidrogeología	162

IV.2.2.1. Inventario de puntos de agua	164
IV.2.2.2. Evolución piezométrica	166
IV.2.2.3. Funcionamiento hidrogeológico del acuífero	170
IV.2.3. Caracterización del acuífero	173
IV.2.3.1. Ensayos de bombeo	174
IV.2.4. Definición de la contaminación	192
IV.3. Construcción del modelo conceptual	201
IV.3.1. Dominio del sistema	201
IV.3.2. Número de niveles/capas a considerar	205
IV.3.3. Entradas y salidas de agua del sistema	206
IV.4. Construcción del modelo matemático	206
IV.4.1. Discretización: diseño de la malla del modelo	207
IV.4.2. Asignación de propiedades del acuífero	211
IV.4.3. Asignación de las condiciones de borde	212
IV.4.3.1. Carga constante	213
IV.4.3.2. Río	213
IV.4.3.3. Drenajes	215
IV.4.3.4. Recarga	217
IV.4.3.5. Celdas inactivas para el flujo.	217
IV.5. Calibración del modelo de flujo	220
IV.5.1. Condiciones de ejecución del modelo de flujo	221
IV.5.2. Empleo de PEST en la calibración del modelo de flujo	225
IV.5.3. Análisis de la calibración	227
IV.5.3.1. Gráfica de datos calculados vs. datos observados	227
IV.5.3.2. Histograma de distribución de residuales	229
IV.5.3.3. Balance de materia del sistema	230
IV.5.3.4. Revisión cualitativa de los resultados del modelo	231
<u>CAPITULO V. Modelo de transporte de contaminantes</u>	237
V.1. Aspectos comunes del modelo de transporte	238
V.1.1. Biodegradación	238
V.1.2. Dispersividad	243
V.2. Modelo de transporte: pluma de contaminación de acetona	246
V.2.1. Asignación de parámetros al modelo de transporte	249
V.2.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte	250
V.2.3. Asignación de los potenciales focos causantes de la pluma de acetona	251
V.2.4. Ejecución del modelo de transporte de acetona	252
V.2.5. Resultados del modelo de transporte de acetona	253
V.3. Modelo de transporte: pluma de contaminación de BTEX	270
V.3.1. Introducción de parámetros en el modelo de transporte	274
V.3.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte	279
V.3.3. Asignación de los potenciales focos causantes de la pluma de BTEX	280
V.3.4. Ejecución del modelo de transporte de BTEX	281
V.3.5. Resultados del modelo de transporte de BTEX	282
V.3.6. Plumas generadas por las reacciones secuenciales de degradación de BTEX	301

V.3.6.1. Pluma de oxígeno	301
V.3.6.2. Pluma de nitrato	307
V.3.6.3. Pluma de hierro (II)	311
V.3.6.4. Pluma de sulfato	316
V.3.6.5. Pluma de metano	320
V.4. Modelo de transporte: pluma de contaminación de MIBK	325
V.4.1. Introducción de parámetros en el modelo de transporte	327
V.4.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte y asignación de los potenciales focos contaminantes de la pluma de MIBK	328
V.4.3. Ejecución del modelo de transporte de MIBK	329
V.4.4. Resultados del modelo de transporte de MIBK	330
V.5. Modelo de transporte: pluma de contaminación de TMBs	341
V.5.1. Introducción de parámetros al modelo de transporte	343
V.5.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte y asignación de potenciales focos causantes de la pluma de TMBs	344
V.5.3. Ejecución del modelo de transporte de TMBs	344
V.5.4. Resultados del modelo de transporte de TMBs	345

CAPITULO VI. Evaluación de alternativas de remediación 357

VI.1. Alternativa 1: Sistema de pozos de bombeo	361
VI.2. Alternativa 2: Sistema de zanja interceptora	367
VI.3. Alternativa 3: sistema de embudo y compuerta	370
VI.4. Comparación de las alternativas estudiadas	374

Conclusiones 383

Bibliografía 391

Anexos

- Anexo I: Inventario de puntos de agua. Datos recopilados de estudios previos.
- Anexo II: Datos históricos de evolución de la contaminación recopilados de estudios previos.
- Anexo III: Producción científica.

PRESENTACIÓN

Presentación

Durante las dos últimas décadas procesos como el calentamiento global de la Tierra, el agujero de la capa de ozono y el efecto invernadero han tenido un profundo calado social, aumentando el grado de sensibilización por el entorno y por el respeto al medio ambiente. La política que promovía la explotación masiva de recursos en pro del desarrollo del hombre ha experimentado un giro irreversible hacia la política que defiende el desarrollo sostenible y la preocupación por el legado que cada generación hará a las generaciones venideras. En este contexto de desarrollo sostenible se apuesta por el desarrollo industrial pero no a cambio de hipotecar el futuro de nuestro entorno.

Sin embargo, la actividad industrial en el pasado, ligada a la explotación masiva de los recursos naturales y a la falta de conciencia ambiental, ha dado lugar a la proliferación de diferentes episodios de contaminación que aún siguen afectando a la calidad de recursos tan vitales e importantes como las aguas subterráneas.

El trabajo que se presenta en esta memoria se ha centrado en el estudio de uno de esos episodios de contaminación, localizado en el acuífero del río Najerilla (La Rioja) y que fue detectado en 1995 a raíz de las excavaciones realizadas con objeto de mejorar las infraestructuras de transporte y comunicaciones de la zona.

El principal objetivo de este trabajo ha sido el ajuste de un modelo matemático de flujo y de transporte que explique el comportamiento hidrológico del acuífero y la evolución observada de las concentraciones de los distintos contaminantes detectados en el acuífero. Para ello ha sido necesario contar con una gran cantidad de información relativa a las características del acuífero y a la evolución de la concentración de los contaminantes.

El seguimiento de los niveles de contaminación se ha realizado empleando una técnica analítica relativamente reciente: la microextracción en fase sólida (SPME). En este trabajo se ha desarrollado y validado un método simple y rápido que permite el

análisis de los compuestos contaminantes presentes en muestras de aguas subterráneas mediante la técnica de SPME acoplada con la cromatografía de gases.

A partir de los datos obtenidos de las distintas campañas de muestreo, de la información proporcionada por el control de niveles piezométricos, de los ensayos de bombeo y del estudio del funcionamiento del acuífero, se procedió al ajuste del modelo de flujo de aguas subterráneas y de los modelos de transporte para cada uno de los compuestos contaminantes objeto de este estudio y detectados en la zona.

Finalmente, el estudio se completó con una evaluación de tres alternativas de remediación considerando las características hidrodinámicas de la zona contaminada.

OBJETIVOS

Objetivos

En 1995, durante la realización de unas excavaciones para la mejora de las infraestructuras de transporte en la carretera nacional N-232 Logroño-Burgos a su paso por la localidad de Najera, se detectó uno de los principales episodios de contaminación de aguas subterráneas de la comunidad autónoma de La Rioja.

El principal objetivo de este trabajo es profundizar en el conocimiento, comportamiento y evolución de este episodio mediante su seguimiento y el ajuste de un modelo matemático de flujo y transporte que explique el comportamiento hidrológico del acuífero y la evolución observada de los distintos contaminantes detectados.

Para lograr este objetivo general es necesario alcanzar los siguientes objetivos estratégicos:

1.- Desarrollar un método de análisis para la determinación del contenido de los contaminantes presentes en las muestras extraídas del acuífero en las distintas campañas de muestreo. Dentro de este objetivo deben cubrirse los siguientes hitos:

- a) Poner a punto un método de determinación sencillo, rápido y económico con sensibilidad y reproducibilidad adecuada para el tipo de muestras a tratar.
- b) Hallar las condiciones óptimas del método analítico.
- c) Caracterizar el método de análisis.
- d) Validar el método de análisis desarrollado.

2.- Construir un modelo matemático de flujo que reproduzca el comportamiento del acuífero objeto de estudio, para lo cual se debe, a su vez, alcanzar los siguientes objetivos:

- a) Profundizar en el conocimiento geológico de la zona de estudio.
- b) Investigar el comportamiento hidrogeológico del dominio estudiado: realizar un inventario de puntos de agua y estudiar la evolución piezométrica a través de un programa de medidas de nivel que permita disponer de datos suficientes para el calibrado del modelo de flujo.

- c) Caracterizar la zona del acuífero estudiado mediante la realización de ensayos de bombeo para determinar los principales parámetros hidrodinámicos (conductividad hidráulica, coeficiente de almacenamiento y transmisividad).
- d) Construir el modelo conceptual de funcionamiento del acuífero.
- e) Construir el modelo matemático a partir del modelo conceptual, asignando las propiedades y los límites del dominio.
- f) Calibrar el modelo de flujo.

3.- Construir un modelo matemático de transporte que permita caracterizar y estudiar la migración de cada uno de los principales contaminantes detectados en el acuífero.

Para ello es necesario:

- a) Obtener la mayor cantidad posible de información (histórica y actual) de la evolución de los contaminantes. Se deberán realizar campañas de muestreo en la zona de estudio y las muestras serán analizadas a través del método de análisis indicado en el objetivo 1. Además se realizará una investigación para recopilar los datos históricos de anteriores trabajos realizados en la zona y que puedan aportar una información valiosa en la modelización del transporte.
- b) Determinar los parámetros del modelo de transporte para cada uno de los contaminantes estudiados (velocidad de degradación y constantes de reparto suelo-agua, fundamentalmente).
- c) Estudiar la repercusión de la contaminación en el acuífero: extensión y evolución de plumas generadas como consecuencia de la biodegradación de los compuestos contaminantes.
- d) Estimar la evolución futura del acuífero para cada uno de los compuestos estudiados.

4.- Evaluar distintas alternativas de remediación aplicables a la zona de estudio. Esta evaluación persigue:

- a) Analizar las distintas alternativas (sistema de pozos de bombeo, zanja filtrante y sistema de embudo y compuerta) desde el punto de vista hidrodinámico.

- b) Establecer las características principales de cada una de las propuestas (tasa de bombeo necesaria, número de pozos, dimensiones de zanjas y compuertas, etc).
- c) Analizar mediante la técnica de rastreo de partículas el comportamiento de las distintas alternativas.

Como herramienta necesaria en la construcción del modelo matemático de flujo y transporte, en este trabajo, se ha empleado la aplicación Visual MODLOW, 3.0, versión desarrollada por Waterloo Hydrogeologic Inc. en 2002.

INTRODUCCIÓN

I. Flujo de aguas subterráneas y transporte de contaminantes

En este primer capítulo se realiza una introducción de los principales conceptos relacionados con el flujo de aguas subterráneas y con el transporte de contaminantes en las mismas.

En la primera sección de este capítulo (apartado I.1) se introducen los aspectos generales del flujo de aguas subterráneas como eslabón fundamental en el ciclo hidrológico. En este apartado se definen los distintos tipos de acuíferos existentes y los principales parámetros hidrológicos. A partir de dichas definiciones, se exponen las ecuaciones fundamentales que gobiernan el flujo de las aguas subterráneas y los distintos métodos existentes para su resolución.

En la segunda sección (apartado I.2) se analizan los fenómenos que regulan el transporte y la degradación de contaminantes en las aguas subterránea (advección, dispersión, adsorción, etc) y se deduce la ecuación que regula el transporte de dichos contaminantes en el agua subterránea.

La complejidad de la ecuación de transporte hace imposible su resolución sin recurrir a métodos numéricos. En los últimos años se han desarrollado distintos métodos numéricos que se han aplicado con éxito a la resolución de dicha ecuación. Una introducción de los principales métodos existentes se realiza en la tercera sección de este capítulo (apartado I.3).

Finalmente, en la última sección se describen las características principales del programa de modelización que se ha empleado en este trabajo, Visual MODFLOW. Las principales características y posibilidades se describen en el apartado I.4.

I.1. Aspectos generales del flujo de aguas subterráneas

I.1.1. Las aguas subterráneas en el ciclo hidrológico

El agua en la Hidrosfera (ámbito constituido por la atmósfera y por las capas superiores de la corteza terrestre), se encuentra en los tres estados físicos: sólido, líquido y gaseoso. El segundo estado es el de mayor interés para este trabajo ya que en esa forma se encuentra la lluvia, los ríos y lagos, y sobre todo las aguas subterráneas.

El concepto de ciclo hidrológico lleva consigo el movimiento o transferencia de las masas de agua de un lugar a otro y de un estado físico a otro. En la figura I.1 se describe gráficamente las etapas o componentes esenciales del ciclo hidrológico. El movimiento permanente del ciclo se debe fundamentalmente a dos causas: la primera, el Sol, que proporciona la energía necesaria para evaporar el agua y elevarla a la atmósfera, y la segunda, la gravedad, que hace que el agua condensada precipite y que, una vez sobre la superficie, circule hasta las zonas más bajas.

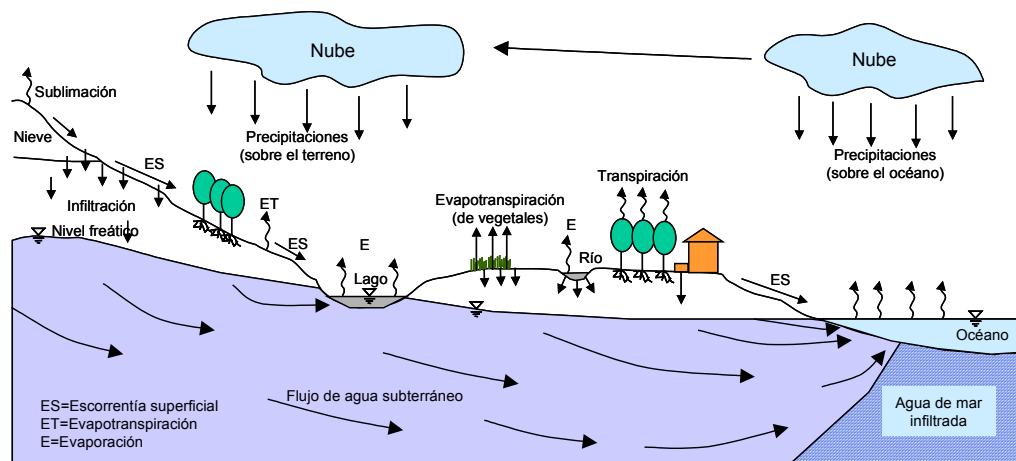


Figura I.1. Esquema del ciclo hidrológico

Podemos suponer que el ciclo se inicia cuando una parte del vapor de agua de la atmósfera se condensa dando origen a las precipitaciones en forma de agua o nieve. Parte de estas precipitaciones no alcanzan la superficie terrestre, ya que se evaporan

en su caída o son interceptadas por la vegetación, superficies de edificios, carreteras, etc y devueltas a la atmósfera, al poco tiempo, en forma de vapor (Liu y Liptak 2000).

Del agua que alcanza la superficie del terreno, una parte queda retenida en charcas o pequeños surcos *-almacenamiento superficial-* y en su mayoría vuelve pronto a la atmósfera en forma de vapor. Otra parte circula sobre la superficie y se concentra en pequeños canales que luego se reúnen en arroyos y mas tarde desembocan en los ríos *-escorrentía superficial-*. Este agua irá a parar a lagos o al mar, de donde será evaporada o bien, se infiltrará en el terreno (IHOBE 2000).

Por último hay una tercera parte de la precipitación que penetra bajo la superficie del terreno *-infiltración-* a través de suelo y va rellenando los poros o fisuras de éste. En general, bajo la superficie del terreno, hasta una cierta profundidad, los huecos del material están ocupados por agua y aire, es decir no están saturados de agua: es lo que se denomina medio o *zona no saturada (o zona de aireación)*. Esta zona se caracteriza por ser sede de flujos bifásicos (aire-agua) e incluso multifásicos si hay sustancias inmiscibles en el agua. Localmente puede estar interrumpida por la presencia de zonas saturadas colgadas o aisladas, por lo que algunos autores prefieren denominarla *zona vadosa* (IHOBE 2000).

A partir de una cierta profundidad, que fluctúa en función del tiempo, todos los huecos interconectados del suelo o roca están llenos de agua, formando el medio o *zona saturada*, al cual se hace referencia cuando se habla de *aguas subterráneas* propiamente dichas. Una buena parte de la infiltración no desciende hasta la zona saturada, sino que se queda en la zona no saturada de donde vuelve a la atmósfera por evaporación o de un modo cuantitativamente mucho más importante, por la *transpiración de las plantas*. Dado que en la práctica no es fácil separar estos dos fenómenos, al conjunto de ambos se le denomina *evapotranspiración* (IHOBE 2000).

El movimiento de infiltración a través del terreno, denominado también *percolación* o *escorrentía subterránea*, se caracteriza por su lentitud y sentido fundamentalmente vertical debido a la acción gravitatoria. El agua subterránea puede volver a la atmósfera por evapotranspiración cuando su zona de separación con la zona no saturada – *franja capilar-* queda suficientemente próxima a la superficie del terreno.

Otras veces el agua subterránea pasa a engrosar el caudal de ríos, alimentando directamente su cauce o a través de *manantiales*.

En general la mayor parte de las aguas de escorrentía directa y de las subterráneas terminan en el mar, y por ello, puede considerarse que los océanos son el punto final del ciclo hidrológico, pues de ellos vuelve a evaporarse el agua y se inicia de nuevo todo el proceso.

Las aguas subterráneas suponen una pequeña porción del total del agua disponible en la hidrosfera, alrededor de un 0,6% aproximadamente (Liu y Liptak, 2000), sin embargo, su enorme importancia estriba en que constituyen la principal fuente de agua pura para el hombre.

I.1.2. Acuíferos

Se denomina *acuífero* al estrato o formación geológica que es suficientemente permeable como para permitir la circulación y el almacenamiento de agua subterránea en sus poros o grietas. Los materiales más comunes que constituyen los acuíferos son las arenas y las gravas, que constituyen los aluviones de ríos, las areniscas poco cementadas, algunos tipos de rocas volcánicas y las formaciones calcáreas muy karstificadas (Custodio y Llamas 1996).

Por el contrario, un *acuicludo* se define como aquella formación geológica que conteniendo agua en su interior, incluso hasta la saturación, no la transmite y por lo tanto no hace posible su explotación. Dentro de este grupo pueden incluirse cienos y légameos (arcillas por lo general) que a pesar de poseer enormes cantidades de agua (superiores al 50% en volumen) no son hidrogeológicamente aptos para la construcción de captaciones de aguas subterráneas (Custodio y Llamas 1996).

El término *acuitardo* hace referencia a la existencia de numerosas formaciones geológicas que, conteniendo apreciables cantidades de agua la transmiten muy lentamente por lo que tampoco son aptos para el emplazamiento de captaciones, pero sin embargo bajo condiciones especiales permiten una recarga vertical de otros acuíferos, que puede llegar a ser muy importante en ciertos casos (Custodio y Llamas

1996). Por ejemplo, un nivel de arcillas limosas o arenosas puede comportarse como un acuitardo, si está dispuesto encima o debajo de un acuífero más importante, al cual puede recargar, o incluso recibir agua del mismo.

Por último, se denomina *acuífugo*, a aquellas formaciones geológicas que no contienen agua ni la pueden transmitir, como por ejemplo, un macizo granítico no alterado, o unas rocas metamórficas sin apenas meteorización ni fracturación.

Dentro de los acuíferos podemos distinguir dos tipos: acuíferos confinados y acuíferos libres o no confinados. Se denominan acuíferos libres, no confinados o freáticos aquellos en los cuales existe una superficie libre del agua encerrada en ellos, que está en contacto directo con el aire (zona vadosa) y por lo tanto a presión atmosférica (Liu y Liptak 2000). En la figura 1.2 el acuífero A sería un acuífero libre. En este tipo de acuífero el nivel de agua de cada pozo nos indica la altura de la zona saturada.

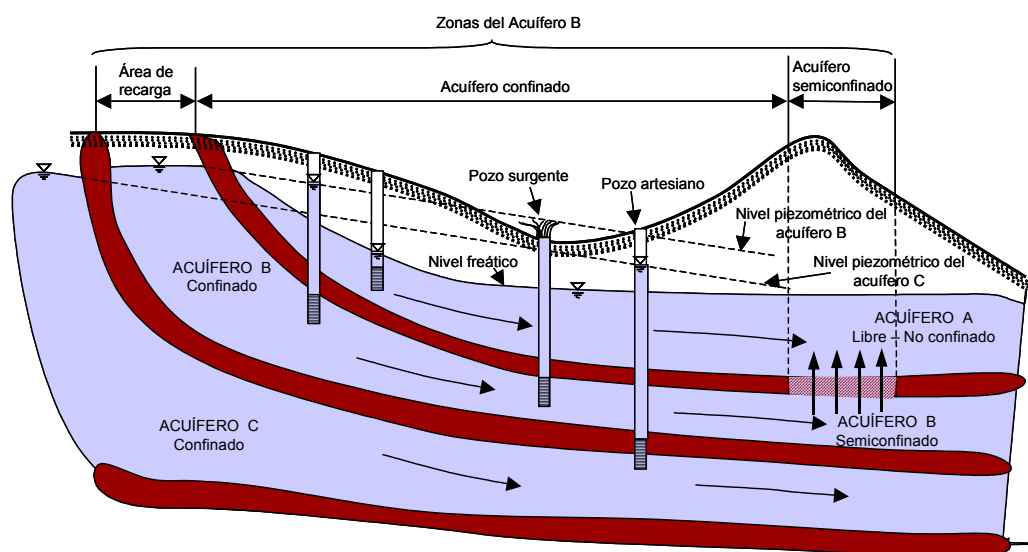


Figura 1.2. Tipos de acuíferos

Por el contrario, en los acuíferos confinados (también llamados cautivos o a presión), el agua de los mismos está sometida a una cierta presión, superior a la atmosférica, y ocupa la totalidad de los poros y huecos de la formación geológica que lo contiene, saturándola totalmente (acuífero C de la figura 1.2). Por ello si se realiza una perforación de pozos en un acuífero de este tipo, al atravesar el techo del mismo, se

observará un ascenso rápido del nivel del agua hasta estabilizarse en una determinada altura denominada nivel piezométrico (Custodio y Llamas 1996). De acuerdo con este nivel podemos diferenciar entre *pozos surgentes o fluyentes* cuando el nivel piezométrico esté situado a cota superior a la de la boca del pozo, y *pozos artesianos* cuando el nivel piezométrico quede por debajo de la superficie topográfica en la boca del pozo (figura I.2). Así pues, estos acuíferos poseen una superficie piezométrica ideal, que puede materializarse considerando todos los niveles que alcanzaría el agua en sendas perforaciones distribuidas por el acuífero equivalentes a la altura piezométrica del agua en el acuífero en la vertical de cada punto.

Una variedad de estos acuíferos la constituyen los *acuíferos semiconfinados* o semicautivos, (*leaky aquifers*) que pueden considerarse como un caso particular de los acuíferos confinados (Custodio y Llamas 1996), en los que el muro (parte inferior) y/o el techo (parte superior) que los encierra no sea totalmente impermeable, sino que se trate de un acuitardo que permite una lenta filtración vertical del agua, de manera que el acuífero se alimenta a partir de un acuífero o masa de agua situada encima o debajo del mismo (acuífero B de la figura I.2). Como es lógico, este paso vertical de agua solo será posible cuando exista una diferencia de potencial entre ambos acuíferos y podrá hacerse en uno u otro sentido e incluso variar con el tiempo según sea la posición relativa de los niveles piezométricos de los mismo (Liu y Liptak 2000).

I.1.3. Parámetros hidrológicos fundamentales

Considerando los acuíferos mencionados como sistemas físicos que poseen un cierto funcionamiento, se comprende que deben poseer unas ciertas características fundamentales que permiten definir y, en algunos casos, predecir el funcionamiento o respuesta del acuífero frente a unas determinadas acciones exteriores. En esta sección se definen y dan las nociones elementales de dichos parámetros.

I.1.3.1. Porosidad

La porosidad de un material viene expresada por la relación entre el volumen de su parte vacía u ocupada por aire y/o agua y su volumen total (Liu y Liptak 2000).

Si se considera un cierto volumen de una muestra de suelo se puede distinguir:

V_s = Volumen de la parte sólida

V_v = Volumen de los huecos

V_t = Volumen total = $V_s + V_v$

Por tanto la porosidad, n , será:

$$n = V_v / V_t \quad (1)$$

No se debe confundir este concepto con el de índice de hueco (void ratio), e , que viene dado por la relación (Liu y Liptak 2000):

$$e = V_v / V_s \quad (2)$$

No obstante, hay que tener en cuenta que de las reservas de agua del suelo sólo es recuperable mediante captaciones el agua gravífica, que es una parte de la porosidad total. Así si consideramos que V_e es el volumen de agua contenido en la roca o suelo liberada por acción de la gravedad, podemos definir la porosidad eficaz, θ , como:

$$\theta = V_e / V_t \quad (3)$$

1.1.3.2. Permeabilidad o conductividad hidráulica

La permeabilidad o conductividad hidráulica K , es una magnitud de dimensiones L/T que expresa la dificultad con la que un fluido es transportado a través del medio poroso (Liu y Liptak 2000). Por tanto, es un coeficiente que depende tanto de las propiedades de la matriz como del fluido. Las propiedades relevantes del fluido son la densidad ρ y la viscosidad dinámica μ o cinemática ν . Las propiedades más importantes de la matriz porosa o suelo son la distribución del tamaño de los granos, forma de los granos y poros, tortuosidad, superficie específica y porosidad (Custodio y Llamas 1996). La conductividad hidráulica K se expresa como:

$$K = k \frac{\gamma}{\mu} = k \frac{\rho \cdot g}{\mu} = k \frac{g}{\nu} \quad (4)$$

donde k es la permeabilidad intrínseca del medio y depende solamente de las propiedades del suelo, y γ es el peso específico. Existen varias expresiones que permiten determinar el valor de k a partir del diámetro medio del poro, la porosidad y la granulometría del suelo. Las más utilizadas son las expresiones de Kozeny-Carmen y Hazen (Liu y Liptak, 2000):

$$k = Cd^2 \frac{n^3}{(1-n)^2} \quad \text{Ecuación de Kozeny-Carmen} \quad (5)$$

$$k = CD^2 \quad \text{Ecuación de Hazen} \quad (6)$$

donde: n = porosidad

d = diámetro del poro efectivo

C = constante relacionada con las irregularidades geométricas de los poros.

D = diámetro medio de partícula o grano

Los valores de la conductividad hidráulica pueden obtenerse de fórmulas empíricas, experimentos a escala laboratorio o test realizados sobre el terreno. La tabla I.1. muestra los valores típicos para distintos materiales de un acuífero (Liu y Lipták 2000)

Tabla I.1. Ordenes de magnitud de la permeabilidad de distintos materiales

	k (m ²)	K (m/s)
Arcilla	$10^{-17} - 10^{-15}$	$10^{-10} - 10^{-8}$
Sedimentos	$10^{-15} - 10^{-13}$	$10^{-8} - 10^{-6}$
Arena	$10^{-12} - 10^{-10}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Grava	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-2} - 10^{-1}$

I.1.3.3. Transmisividad

Otro de los parámetros que definen las características de un acuífero es la transmisividad T , que indica la facilidad con la que el agua se transmite a través de un acuífero de dimensiones conocidas y se define como el flujo por unidad de espesor del acuífero por unidad de gradiente hidráulico (Liu y Liptak 2000).

$$T = Kb \quad (7)$$

Siendo b el espesor saturado del acuífero, y K la permeabilidad definida anteriormente.

1.1.3.4. Coeficiente de almacenamiento

Cuando se bombea agua de un pozo, el agua extraída procede del acuífero mediante uno de estos dos sistemas: drenaje o vaciado de los poros del mismo en el caso de acuíferos libres, o de los pequeños efectos elásticos del acuífero y de la propia elasticidad del agua en el caso de acuíferos confinados.

En el primer caso el agua procede del vaciado físico del agua gravífica contenida en el acuífero. Por tanto el volumen de agua obtenido por unidad de volumen de acuífero coincidirá con la porosidad eficaz de la zona saturada (Liu y Liptak 2000). En el segundo caso el mecanismo es mucho más complejo puesto que intervienen otro tipo de acciones. En la figura I.3 se muestran las fuerzas actuantes en cualquier sección AB del acuífero.

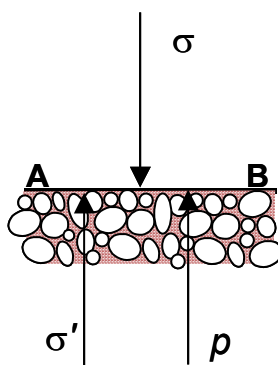


Figura I.3. Esquemas de las fuerzas que actúan sobre una sección AB

La carga total de suelo y agua que se encuentra sobre el plano AB considerado, σ , se equilibra por una tensión intergranular, σ' en la matriz sólida y una presión, p , en el agua:

$$\sigma = \sigma' + p \quad (8)$$

Aunque la ecuación anterior (16) se ha deducido únicamente considerando el equilibrio de fuerzas verticales, puede extenderse su aplicación al caso general tridimensional (Verruijt 1969).

Por otra parte hay que tener en cuenta que el agua es ligeramente compresible, y esta propiedad es importante sobre todo en el caso de acuíferos confinados. Así, se define un coeficiente de compresibilidad del agua, β , (Liu y Liptak 2000) según

$$\beta = -\frac{1}{V_w} \frac{\partial V_w}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \quad (9)$$

donde V_w y ρ son volumen y densidad, respectivamente, de una masa de agua dada sujeta a cambios de presión. El signo menos indica una disminución del volumen a medida que aumenta la presión.

Del mismo modo debe considerarse que la matriz sólida del acuífero no es rígida sino elástica. Así, al someterla a un cambio en la tensión intergranular sufre una deformación que implica un desplazamiento del sólido, o de las partículas sólidas, y su reubicación, de manera que varía la porosidad del medio poroso.

Esta propiedad elástica de la matriz sólida se expresa mediante el coeficiente de compresibilidad, α , que se define como la variación observada en el volumen de la muestra de suelo en función del cambio en la tensión intergranular (Liu y Liptak 2000):

$$\alpha = -\frac{1}{V_t} \frac{\partial V_t}{\partial \sigma'} \quad (10)$$

donde V_t es el volumen considerado del medio poroso.

Dado que el volumen de sólidos V_s en V_t permanece constante, se tiene

$$V_s \equiv (1 - n)V_t = \text{const.} \quad \frac{\partial V_s}{\partial \sigma'} = 0 \quad \frac{1}{V_t} \frac{\partial V_t}{\partial \sigma'} = \frac{1}{(1 - n)} \frac{\partial n}{\partial \sigma'} \quad (11)$$

$$\alpha = -\frac{1}{(1-n)} \frac{\partial n}{\partial \sigma'} = \frac{1}{(1-n)} \frac{\partial n}{\partial p} \quad (12)$$

que relaciona α con los cambios en la porosidad, n , causados por cambios en la presión del agua.

Consideremos el entorno de un punto en un acuífero en el cual la presión del agua se reduce debido a un bombeo, lo cual provoca un aumento en la tensión intergranular transmitida por la matriz sólida del acuífero. Esto, a su vez, provoca una compactación y la consiguiente reducción de la porosidad. Al mismo tiempo, como resultado de la reducción de la presión, el agua se expandirá según su coeficiente de compresibilidad β . La combinación de estos dos efectos – una ligera expansión del agua y una pequeña reducción de la porosidad – provoca que una cierta cantidad de agua sea liberada del almacenamiento del acuífero (Liu y Litpak 2000).

Recíprocamente, al recargar agua en una unidad de volumen de acuífero, la presión en él aumentará, acompañada de una reducción en la tensión intergranular, provocando un aumento de la porosidad.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, se define el coeficiente de almacenamiento específico, S_o , de un acuífero como el volumen de agua liberado (o añadido) por unidad de volumen de acuífero y por unidad de descenso (o aumento) de la presión o por unidad de variación en la altura piezométrica ϕ .

$$S_{o,p} = \frac{\Delta V_w}{V_t \Delta p} \quad S_o \equiv S_{o,\phi} = \frac{\Delta V_w}{V_t \Delta \phi} \quad (13)$$

S_o tiene dimensiones de L^{-1} y teniendo en cuenta la elasticidad del acuífero, puede expresarse también como:

$$S_o = \rho g [\alpha(1-n) + \beta n] \quad (14)$$

De una manera similar se define el coeficiente de almacenamiento de un acuífero confinado, S , como el volumen de agua liberada del acuífero (o añadida al mismo) por unidad de área horizontal por unidad de descenso (o ascenso) del nivel piezométrico,

$$S = \frac{\Delta V_w}{A\Delta\phi} \quad (15)$$

y puesto que $V_t = A \cdot b$, podremos relacionar el coeficiente de almacenamiento con el coeficiente de almacenamiento específico a través de la siguiente ecuación:

$$S = S_o \cdot b \quad (16)$$

Del mismo modo que T , S es una propiedad del acuífero. Si se trabaja bajo la hipótesis de flujo esencialmente horizontal deben utilizarse los parámetros T y S . Sin embargo, en un análisis tridimensional es necesario utilizar los parámetros K y S_o . Aunque es posible relacionar T y K mediante $T = Kb$ y S_o y S mediante $S = S_o \cdot b$ debe evitarse la utilización combinada de estos parámetros debido a que proceden de dos modelos conceptuales de flujo distintos (Custodio y Llamas 1996).

El coeficiente de almacenamiento de un acuífero libre se define de igual manera que en el caso de acuífero confinado exceptuando que el descenso de nivel, h , se refiere a la superficie freática

$$S = \frac{\Delta U_w}{A\Delta h} \quad (17)$$

1.1.4. Ecuaciones fundamentales del flujo de aguas subterráneas

Como parte del ciclo hidrológico, el agua subterránea está permanentemente en movimiento desde zonas de recarga natural o artificial hacia otras zonas de descarga. La fuerza impulsora del flujo de agua en el subsuelo es el potencial o carga hidráulica y causa el movimiento del agua subterránea. Si el fluido tiene la misma carga en cualquier punto, no hay flujo, pero si hay una diferencia de carga en el espacio, el agua fluye en la dirección en que se disminuye la carga hidráulica (IHOBE 2000).

Una de las características principales del movimiento del agua subterránea es que ocurre a velocidades extremadamente bajas. Sin embargo, debido a las grandes secciones transversales a través de las cuales se realiza el movimiento, se transportan grandes cantidades de agua.

En este apartado se introducen las leyes básicas y ecuaciones que gobiernan el movimiento del agua subterránea en los acuíferos, y se indican los distintos métodos de resolución de dichas ecuaciones.

1.1.4.1. La Ley de Darcy

Los fundamentos teóricos del flujo de agua subterránea tienen su origen en los trabajos experimentales realizados por Henry Darcy en 1856 (Custodio y Llamas 1996). Darcy investigó el flujo de agua a través de filtros verticales de arena homogénea conectados con las fuentes de la ciudad de Dijon (Francia).

En la figura 1.4 se muestra uno de estos experimentos. Darcy observó la diferencia de alturas $\Delta\phi$ que se generaba cuando se hacía circular un caudal de agua a través de un lecho de arena.

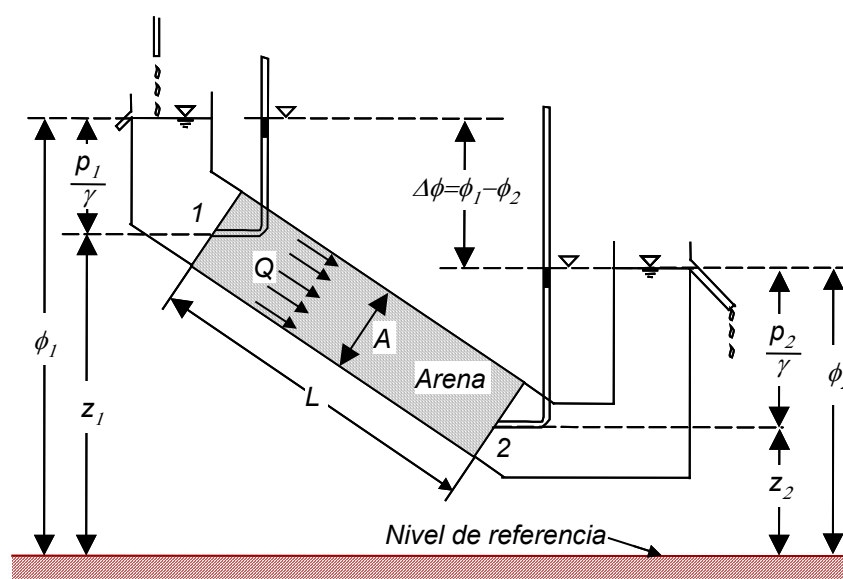


Figura 1.4: Experimento de Darcy

De estos experimentos Darcy concluyó que el caudal drenado Q (volumen de agua por unidad de tiempo) es proporcional a la sección transversal A , proporcional a la diferencia de alturas $(\phi_1 - \phi_2)$ e inversamente proporcional a la longitud L .

Estas conclusiones dieron lugar a la famosa Ley de Darcy (Custodio y Llamas 1996):

$$Q = KA(\phi_1 - \phi_2)/L \quad (18)$$

donde K es un coeficiente de proporcionalidad denominado conductividad hidráulica. Las alturas ϕ_1 y ϕ_2 se miden respecto a un nivel de referencia horizontal arbitrario (Liu y Litpak 2000);, y describen la suma de las energías potencial y de presión del fluido por unidad de peso

$$\phi = z + p/\gamma \quad (19)$$

donde p es la presión y γ es el peso específico del agua y z la altura.

La pérdida de energía $\Delta\phi = (\phi_1 - \phi_2)$ se debe a la fricción del flujo a través de los recorridos tortuosos del medio poroso. En la Ley de Darcy la energía cinética es despreciada ya que, en general, los cambios en la altura piezométrica son mucho mayores que los cambios en la energía cinética. Por su parte a la relación Q/A se le conoce como caudal específico, q , o velocidad de Darcy (volumen de agua que fluye por unidad de tiempo a través de una unidad de área normal a la dirección de flujo), y se define como gradiente hidráulico, J , al cociente $(\phi_1 - \phi_2)/L$ (pérdida de carga por unidad de longitud). Así la ecuación 1 se transforma en :

$$q = K(\phi_1 - \phi_2)/L = KJ \quad (20)$$

Si $\Delta\phi$ y L tienden a 0, la ecuación de Darcy se convierte en la siguiente expresión:

$$q = -K \frac{\partial \phi}{\partial L} \quad (21)$$

Hay que aclarar que la velocidad de Darcy, q , no es la velocidad real de agua en el subsuelo, ya que el agua está limitada a circular a través de los poros, (Liu y Litpak 2000) por ello se define una velocidad real, v , como :

$$v=q/n \quad (22)$$

donde n representa la porosidad del suelo .

En ocasiones, cuando el flujo tiene lugar a través de un medio con textura fina y las fuerzas de adhesión son importantes o cuando la matriz incluye una alta cantidad de poros no conectados, se emplea la porosidad efectiva $\theta < n$ de manera que $v=q/\theta$.

La expresión de la Ley de Darcy referida al flujo unidimensional de un fluido homogéneo e incompresible puede generalizarse para el flujo tridimensional asumiendo la misma conductividad hidráulica en todas las direcciones (Liu y Liptak 2000), y así se obtiene:

$$q_x = -K \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (23)$$

$$q_y = -K \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (24)$$

$$q_z = -K \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (25)$$

En el caso de un medio anisótropo, la generalización de la Ley de Darcy conduce a las siguientes ecuaciones:

$$q_x = -K_{xx} \frac{\partial \phi}{\partial x} - K_{xy} \frac{\partial \phi}{\partial y} - K_{xz} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (26)$$

$$q_y = -K_{yx} \frac{\partial \phi}{\partial x} - K_{yy} \frac{\partial \phi}{\partial y} - K_{yz} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (27)$$

$$q_z = -K_{zx} \frac{\partial \phi}{\partial x} - K_{zy} \frac{\partial \phi}{\partial y} - K_{zz} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (28)$$

En general los problemas con suelos anisótropos pueden transformarse fácilmente en problemas para suelos isotrópicos si consideramos que $K_{xy}=K_{xz}=K_{yx}=K_{yz}=K_{zx}=K_{zy}=0$, aproximación que puede realizarse en la mayor parte de los casos (Liu y Lipták 2000).

No obstante hay que indicar que la validez de la Ley de Darcy está restringida a flujos en régimen laminar donde el número de Reynolds está comprendido entre 1 y 10 (De Wiest 1965). En la práctica el caudal específico es siempre lo suficientemente bajo como para poder aplicar la Ley de Darcy sin problemas. Sólo en casos de flujo a través de materiales como gravas gruesas se desvían de la citada ley (Liu y Lipták 2000).

1.1.4.2. Ecuación de continuidad

La ecuación de la continuidad está basada en el principio de conservación de la masa o en el balance de materia. El planteamiento matemático se realiza sobre un elemento diferencial de volumen, ∂V , como el que se muestra en la figura 1.5 de lados ∂x , ∂y , ∂z , y en el que se considera la materia que entra, sale o se almacena en dicho volumen.

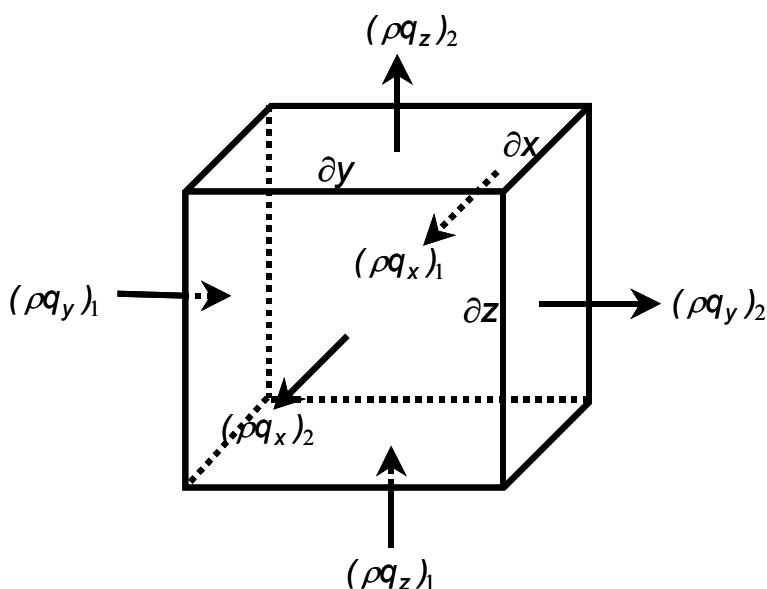


Figura 1.5: Elemento diferencial de volumen para la deducción de la ecuación de continuidad.

Así por la cara 1 normal al eje x, entra una masa de fluido M_x en el tiempo δt , igual a:

$$M_x = (\rho q_x)_1 \delta y \delta z \delta t \quad (29)$$

Mientras que por la cara opuesta, cara 2 normal al eje x, sale una masa igual a :

$$M_{x+dx} = (\rho q_x)_2 \delta y \delta z \delta t \quad (30)$$

La diferencia entre la entrada y la salida es por tanto:

$$\Delta M_x = M_x - M_{x+dx} = [(\rho q_x)_1 - (\rho q_x)_2] \delta y \delta z \delta t = -\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} \delta x \delta y \delta z \delta t \quad (31)$$

La variación de masa por unidad de tiempo y unidad de volumen δV , $\Delta \mu_x$, será:

$$\Delta \mu_x = -\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} \quad (32)$$

y en las direcciones y, z serán igualmente:

$$\Delta \mu_y = -\frac{\partial(\rho q_y)}{\partial y} \quad (33)$$

$$\Delta \mu_z = -\frac{\partial(\rho q_z)}{\partial z} \quad (34)$$

Sumando las tres ecuaciones se obtiene la diferencia entre la entrada y la salida:

$$\Delta \mu = \Delta \mu_x + \Delta \mu_y + \Delta \mu_z = -\left(\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho q_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho q_z)}{\partial z} \right) \quad (35)$$

No obstante habrá que considerar la posibilidad de que en el elemento δV considerado se incorpore o se retire un volumen de fluido F por unidad de tiempo δt y por unidad de volumen (fuentes o sumideros) de manera que obtendremos que

$$\Delta\mu = -\left(\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho q_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho q_z)}{\partial z}\right) \pm F\rho \quad (36)$$

siendo el signo positivo o negativo en función de si se trata de una fuente externa que aporta agua al acuífero (+) o un sumidero que retira agua del mismo (-).

Aplicando el principio de conservación de masa, la variación en la masa $\Delta\mu$, debe ser igual al almacenamiento que tiene lugar en el volumen de control durante un ∂t , almacenamiento que se realiza por la acumulación de fluido en el interior de los poros (n). Así obtenemos que

$$-\left(\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho q_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho q_z)}{\partial z}\right) \pm F\rho = \frac{\partial(\rho n)}{\partial t} \quad (37)$$

A partir de esta ecuación, y teniendo en cuenta el concepto de coeficiente de almacenamiento específico antes indicado, obtenemos la expresión de la ecuación de continuidad (Custodio y Llamas 1996, Liu y Liptak 2000):

$$-\left(\frac{\partial(\rho q_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho q_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho q_z)}{\partial z}\right) \pm F\rho = \rho S_0 \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (38)$$

1.1.4.3. Ecuaciones generales del flujo subterráneo

A partir de la ecuación de continuidad, si consideramos que la densidad del agua permanece constante, y aplicamos la Ley de Darcy se pueden obtener distintas ecuaciones en función del medio (Custodio y Llamas 1996).

Así para el caso de un medio no homogéneo y anisótropo obtendremos:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial\phi}{\partial z}\right) \pm F = S_0 \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (39)$$

Para un medio isótropo no homogéneo obtendremos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \pm F = S_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (40)$$

Para un medio homogéneo e isótropo:

$$K \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \pm F = S_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (41)$$

En el caso de flujo estacionario, o bien cuando tanto el sólido como el fluido sean incompresibles, el segundo término de la ecuación se anula, obteniéndose:

$$K \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \pm F = 0 \quad (42)$$

Finalmente en régimen estacionario y sin aporte o retirada de agua F , se obtendría la conocida ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi \equiv \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (43)$$

1.1.4.4. Resolución de la ecuación general del flujo

Cada una de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales planteadas anteriormente está relacionada con un caso específico de flujo a través de medios porosos pero en sí misma no contiene información acerca del problema específico y tiene un infinito número de soluciones que se corresponden a casos particulares de flujo a través del dominio del flujo (Liu y Liptak 2000).

Para obtener de esta multitud de soluciones una solución particular que corresponda a un problema específico de interés es necesario aportar información adicional que no

está contenida en las ecuaciones. Esta información adicional que, junto con la ecuación diferencial, define un problema concreto, debe contener especificaciones acerca de:

- a) La geometría del dominio a través del cual tiene lugar el flujo
- b) Valores de todos los coeficientes físicos relevantes (p.e. K , S_0)
- c) Condiciones iniciales que describan el estado inicial del fluido en el dominio considerado
- d) Condiciones de interacción entre el fluido y los alrededores del dominio del flujo (condiciones de contorno), como niveles constantes, barreras, drenajes, bombeos, ríos, evapotranspiración, etc.

Las condiciones iniciales y de contorno para el flujo a través de medios porosos están motivadas por la realidad física del flujo. Habitualmente se determinan primero en campo (o se asumen partiendo de la información disponible) y sólo posteriormente se expresan de forma matemática. Diferentes condiciones de contorno proporcionan soluciones distintas. De ahí la importancia de determinar correctamente las condiciones de contorno que existen sobre los contornos reales.

La solución del sistema, en sentido analítico, vendrá dada por una expresión algebraica $\phi(x,y,z,t)$ tal que, cuando la derivada de dicha función respecto del espacio y el tiempo se sustituya en la ecuación general de flujo, la ecuación y sus condiciones iniciales y de contorno serán satisfactorias.

En general los métodos que permiten alcanzar la solución de un determinado sistema se clasifican en analíticos y numéricos.

Los métodos analíticos emplean formulas simples y proporcionan una solución exacta en el punto de cálculo, aunque no admiten heterogeneidades. Por ello las soluciones analíticas de las ecuaciones generales de flujo son raramente posibles salvo que se trate de sistemas muy sencillos (Bear 1979, Van Genuchten et al 1982, Walton 1989).

Por su parte los métodos numéricos requieren de una discretización espacial y temporal y son capaces de soportar heterogeneidades en el sistema. La

discretización consiste en reemplazar el carácter continuo del sistema dado por las diferencias infinitesimales, por pequeños incrementos finitos $\Delta\phi$, en el espacio y en el tiempo Δt , de manera que los elementos diferenciales $d\phi$ y dt son sustituidos por incrementos $\Delta\phi$ y Δt .

Dentro de los métodos numéricos hay dos importantes tipos: los métodos basados en diferencias finitas y los basados en elementos finitos. En la tabla 1.2. se comparan ambos métodos con sus ventajas y desventajas.

Tabla 1.2 Ventajas e inconvenientes de los métodos numéricos de resolución de la ecuación de flujo.

Método	Ventajas	Desventajas
Diferencias Finitas	<ul style="list-style-type: none"> • Conserva la masa • Intuitivo, simple, conocido y comprobado, fácil de programar • Es el más empleado 	<ul style="list-style-type: none"> • La red rectangular genera discretización fuera de las zonas de interés. • Dificil adaptación a sistemas complejos con capas deformes.
Elementos Finitos	<ul style="list-style-type: none"> • Discretización más versátil y eficiente (en zonas de interés solamente). • Se adapta bien a geología compleja 	<ul style="list-style-type: none"> • No intuitivo. La teoría es más compleja. • Conserva la masa sólo globalmente. Errores locales en el balance de aguas pueden ocurrir.

En la actualidad los métodos que emplean diferencias finitas son los más empleados en los paquetes informáticos de investigación hidrogeológica, y es también el usado por la aplicación empleada en este trabajo, el programa Visual Modflow.

Estos métodos resuelven la ecuación de la continuidad mediante matrices en cada una de las unidades (celdas) en las que se ha discretizado el sistema a simular. Las técnicas de resolución de estas matrices se basan en métodos iterativos como el Gauss-Seidel, SIP, SOR, PCG, etc, que requieren menos memoria que los métodos directos, aunque pueden presentar problemas de convergencia.

No es objeto de esta investigación profundizar en el estudio del funcionamiento de los métodos numéricos de flujo tridimensional de agua subterránea, ya que distraerían la atención sobre el objetivo central de la investigación. En cualquier caso la bibliografía recoge numerosos trabajos sobre modelos numéricos aplicados al flujo de aguas subterráneas donde puede ampliarse la información aquí aportada (Anderson et al 1992, Harbaugh et al 1996, Leake et al 1997, McDonald et al 1998, Harbaugh et al 2000, Waterloo Hydrogeologic 2002).

1.2. Transporte y degradación de contaminantes en aguas subterráneas

El transporte de un contaminante en las aguas subterráneas depende de las propiedades físicas y químicas del compuesto y de la naturaleza del suelo a través del cual se produce la migración de dicho contaminante (IHOBE 2000, Wiedemeier et al 1995).

Son varios los procesos que causan una reducción en la concentración y/o masa de un contaminante disuelto en el agua subterránea. Aquellos procesos que suponen una reducción en la concentración del contaminante pero no del total de la masa contaminante del sistema se denominan “no-destructivos”, mientras que los procesos en los que se produce una degradación del contaminante se denominan “destructivos” (Wiedemeier et al 1995).

Los procesos no-destructivos incluyen la advección, la dispersión hidrodinámica (dispersión mecánica y difusión), la adsorción, la dilución y la volatilización. Los procesos destructivos incluyen la biodegradación y la degradación abiótica. La biodegradación en función del tipo de contaminante y de la disponibilidad de fuentes de carbón o compuestos donantes de electrones, puede llegar a ser el mecanismo dominante en el proceso destructivo (Wiedemeier et al 1995). La degradación abiótica es un mecanismo dominante en la degradación de compuestos organoclorados donde la biodegradación no tiene lugar. Las velocidades de la degradación abiótica son mucho más bajas que las velocidades de biodegradación por lo que a la hora de estudiar la degradación de BTEX y otros compuestos no halogenados no se va a considerar la degradación abiótica.

El concepto de *atenuación natural* recoge la suma de todos los mecanismos de reducción de la concentración de contaminantes, tanto los destructivos como los no-destructivos, que se dan en un lugar. La tabla 1.3 recoge una breve descripción de los principales procesos que afectan al transporte y destino de los contaminantes en las aguas subterráneas.

Tabla 1.3 Procesos que afectan al transporte de contaminantes en aguas subterráneas

Proceso	Descripción	Dependencias	Efectos
Advección	Movimiento del soluto debido al arrastre del agua subterránea.	Depende de las propiedades del acuífero, principalmente de la conductividad hidráulica y de la porosidad efectiva y del gradiente hidráulico. Independiente de las propiedades del contaminante.	Es el principal mecanismo que origina el movimiento del contaminante en el acuífero.
Dispersión	Mezcla debida al movimiento del agua subterránea y a la heterogeneidad del acuífero	Depende de las propiedades del acuífero . Es independiente de las propiedades del contaminante	Causa la expansión longitudinal, transversal y vertical de la pluma. Reduce la concentración de soluto.
Difusión	Expansión y dilución del contaminante por difusión molecular	Depende de las propiedades del contaminante y del gradiente de concentración. Viene descrita por la ley de Fick.	Difusión del contaminante de zonas de alta concentración a zonas de baja concentración. En general es despreciable frente al proceso de dispersión cuando las velocidades de flujo son altas.
Adsorción	Equilibrio entre la matriz sólida del acuífero y el soluto orgánico que debido a su carácter hidrofóbico puede llegar a quedar retenido en el carbono orgánico o fracción arcillosa del suelo.	Depende de las propiedades del suelo (contenido en carbono orgánico y arcillas, densidad del suelo, superficie de contacto y porosidad) y del contaminante (solubilidad, carácter hidrófobo, coeficiente de partición octanol-agua)	Tendencia a retardar la velocidad aparente de migración y eliminación de los contaminantes debido a la adsorción a la matriz del acuífero.
Recarga	Entrada de agua desde la superficie hacia la zona saturada	Depende de las propiedades de la matriz del acuífero, del nivel freático y del clima.	Causa dilución de la pluma y puede reponer aceptores de electrones, especialmente oxígeno disuelto.
Volatilización	Paso de los contaminantes disueltos en agua a la fase gas	Depende de la presión de vapor y de la constante de Henry del compuesto	Retira el contaminante del agua y lo transfiere a la fase gas.
Biodegradación	Proceso microbiológico en que se llevan a cabo reacciones redox que degradan los contaminantes	Depende de la geoquímica del agua subterránea, de la población microbiana y de las propiedades del contaminante. La biodegradación puede ocurrir bajo condiciones aerobias o anaerobias.	Conduce hacia la completa degradación del contaminante Es el proceso que actúa en una reducción clara de la masa de contaminante.
Degradación Abiótica	Transformaciones químicas que degradan los contaminantes sin intervención de microorganismos. Solo se considera en compuestos organoclorados	Depende de las propiedades del contaminante y de la geoquímica del agua subterránea.	Pueden dar lugar a una degradación parcial o total de los contaminantes. Las velocidades son, en general, mucho más lentas que las de biodegradación.

Los procesos de advección, dispersión, adsorción y degradación pueden ser integrados en una ecuación que describa el transporte y evolución del contaminante en la zona saturada. Esta ecuación fue obtenida aplicando un balance de materia en el que la variación de la masa de contaminante por unidad de volumen y unidad de tiempo es igual al flujo de contaminante que entra en la unidad de volumen menos el flujo que sale de esa unidad de volumen (Freeze et al 1979). Los procesos involucrados en el flujo de entrada de contaminantes son la advección y la dispersión hidrodinámica, mientras que los implicados en el flujo de salida son la advección, la dispersión hidrodinámica, la adsorción y la biodegradación (IHOBE 2000).

Variación de la concentración de soluto = flujo de entrada – flujo de salida

Pero además la ecuación de transporte debe tener en cuenta las entradas y salidas de masa desde el exterior, por aportes (fuentes) o pérdidas (sumideros). Así la incorporación de aportes de agua sin contaminante en una línea de flujo, producirá una disminución de las concentraciones de soluto en el agua (dilución); disminución que deberá recoger la ecuación de transporte (Wiedemeier et al 1995). Por tanto el balance de materia puede expresarse como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Variación} \\ \text{total} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Variación} \\ \text{advección} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Variación} \\ \text{dispersión} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Re acción} \\ \text{Adsorción} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Fuentes} \\ \text{Sumideros} \end{array} \right]$$

De acuerdo con lo anterior la ecuación diferencial que describe la migración y atenuación de contaminantes en la zona saturada en tres dimensiones es la siguiente (Javandel et al 1984) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \underbrace{-\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i}}_{\text{advección}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right]}_{\text{dispersión hidrod.}} \pm \underbrace{q_s \frac{C_s}{\theta}}_{\text{Fuentes y sumideros}} + \underbrace{r}_{\text{Adsorción y reacción}} \quad (44)$$

Donde: C = concentración de soluto disuelto en al agua subterránea [ML^{-3}]

t = tiempo [T]

D_{ij} = coeficiente de dispersión hidrodinámica [L^2T^{-1}]

v_i = velocidad de transporte en la dirección i [LT^{-1}]

q_s = flujo volumétrico de agua por unidad de área normal a la dirección de flujo de acuífero de la fuente (positivo) o sumidero (negativo) [LT^{-1}]

θ = porosidad efectiva

C_s = Concentración de la fuente-sumidero [ML^{-3}]

r = termino que recoge los efectos de adsorción y reacción química [$ML^{-3}T^{-1}$]

Asumiendo que la adsorción se produce en estado de equilibrio (es decir el proceso de adsorción es rápido en comparación con la velocidad de flujo y se alcanza un equilibrio de concentraciones de soluto entre la fase líquida y la fase sólida del suelo), y que la velocidad de reacción es de primer orden irreversible, el término r puede ser expresado como (Grove y Stollenwerk, 1984)

$$r = \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial t} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (45)$$

donde ρ_b = densidad del suelo o matriz porosa [ML^{-3}]

C_a = concentración del contaminante adsorbido en el suelo [MM^{-1}]

λ = constante de velocidad de reacción de primer orden [T^{-1}]

Si consideramos que:

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_a}{\partial C} \quad (46)$$

La ecuación que describiría el transporte de contaminante quedaría:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i} \pm q_s \frac{C_s}{\theta} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_a}{\partial C} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (47)$$

Reagrupando la ecuación se obtiene:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial (v_i C)}{\partial x_i} \pm q_s \frac{C_s}{\theta} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (48)$$

donde R es la llamado factor de retardo, definido como:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial C} \quad (49)$$

La ecuación de transporte (46) está relacionada con la ecuación de flujo a través del término advectivo y de la ya comentada Ley de Darcy:

$$v_i = \frac{q_i}{\theta} = \frac{K_{ij}}{\theta} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \quad (22)$$

La matriz de la conductividad hidráulica, K_{ij} , tiene nueve componentes. Sin embargo, se asume que las componentes principales de la conductividad (K_{ij} , es decir K_{xx} , K_{yy} y K_{zz}) están alineados con las coordenadas x, y, z de manera que las componentes no principales pueden considerarse igual a cero. Esta aproximación se incorpora en la mayoría de los modelos de flujo de aguas subterráneas, y también en la aplicación empleada en esta investigación MODFLOW (McDonald y Harbaugh 1998, Harbaugh y McDonald 1996).

I.2.1. Advección

El transporte advectivo es el transporte de contaminante producido por el movimiento de la masa de agua subterránea. La advección es el proceso más importante que interviene en el transporte del contaminante disuelto. La velocidad lineal de transporte de agua subterránea en la dirección de flujo causada por la advección viene dada por la Ley de Darcy:

$$v_x = -\frac{K}{\theta} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (21)$$

Si consideráramos que el transporte se produce únicamente por advección obtendríamos un perfil plano del frente de avance del contaminante (figuras I.6 y I.7), de manera que inmediatamente delante del frente la concentración sería la concentración de fondo (normalmente cero) y en el frente y por detrás del frente de la concentración sería igual a la concentración inicial del foco contaminante emisor. En realidad, el frente de avance se expande y deforma debido a los procesos de dispersión y difusión y se retarda por efecto de la adsorción y la biodegradación.

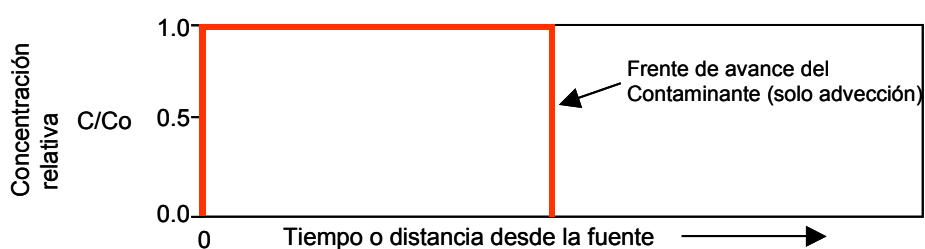


Figura I.6.: Frente de avance en una dimensión para una fuente continua, únicamente advección.

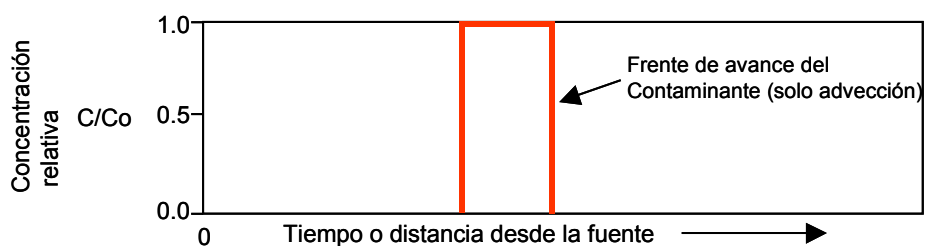


Figura I.7.: Frente de avance en una dimensión en el caso de una fuente instantánea, considerando únicamente advección.

Por tanto el término de advección en la ecuación del transporte, $-\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i}$, describe el transporte del contaminante a la misma velocidad que la del agua subterránea.

La importancia o peso que tiene el término de la advección en la ecuación del transporte se mide a través del número de Peclet, P_e :

$$P_e = \frac{|v|L}{D} \quad (50)$$

siendo $|v|$ = módulo de la velocidad [LT^{-1}]

L = longitud característica, normalmente se toma la longitud de la celda [L]

D = Coeficiente de dispersión [L^2T^{-1}]

En los problemas dominados por la advección, también conocidos como problemas con frente agudo o brusco (sharp front), el número de Peclet alcanza valores elevados. Así en problemas donde sólo interviene la advección el número de Peclet se considera infinito (Wiedemeier et al 1995).

I.2.2. Dispersión hidrodinámica.

La dispersión hidrodinámica es el proceso por el cual la pluma contaminante se extiende en la dirección de flujo (longitudinal) y en la dirección perpendicular al flujo (transversal). La dispersión tiene un efecto importante en la remediación de contaminación de acuíferos por compuestos orgánicos, ya que por un lado se diluye la concentración del contaminante y por otro lado se transporta el mismo a zonas donde puede haber más concentración de aceptores de electrones que en el frente de la pluma.

Aunque el mecanismo de la dispersión hidrodinámica es conocido, su representación en un modelo de transporte es aún una materia en continuo

desarrollo. El término empleado en la ecuación de transporte $\frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right]$

representa una aproximación práctica a través de la cual se puede estimar su efecto sin necesidad de describir la compleja heterogeneidad del medio, que por supuesto es imposible de conocer en la práctica.

La dispersión hidrodinámica es la suma de la dispersión mecánica y de la difusión molecular. En la mayoría de los casos la dispersión mecánica es el mecanismo dominante en la dispersión hidrodinámica ($P_e > 6$), y la difusión molecular es despreciada en la mayor parte de los estudios. Únicamente a velocidades extremadamente bajas ($P_e < 4$), la difusión molecular puede llegar a tener un peso significativo en la dispersión hidrodinámica (Anderson 1984)

1.2.2.1. *Dispersión mecánica.*

La dispersión mecánica es la mezcla producida como resultado de las variaciones locales de la velocidad en torno a la velocidad media de flujo (Domenico et al 1990). La principal causa de dichas variaciones es la heterogeneidad del medio poroso del acuífero, tanto a escala microscópica (poros) como macroscópica (acuíferos).

Tres son los factores responsables de la dispersión mecánica (figura 1.8) a escala microscópica. El primer factor es la variación de la velocidad debida al irregular tamaño de los poros (más poroso \rightarrow más sección \rightarrow menos velocidad). El segundo factor es la tortuosidad relacionada con la longitud de las trayectorias del flujo. Al aumentar la tortuosidad, el agua se ve obligada a realizar un camino más largo por lo que la velocidad lineal media del agua y los contaminantes es más baja. El tercer factor a considerar es la fricción o rozamiento producido en el interior de un poro que da lugar a la formación de perfiles de velocidad transversales. Así el fluido más próximo a la matriz sólida experimenta mayor rozamiento que el que circula por el centro el poro.

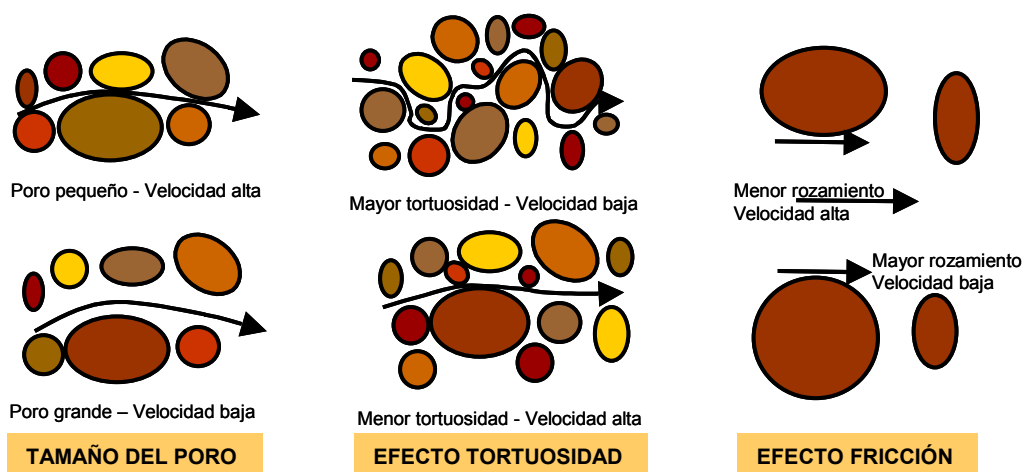


Figura 1.8. Factores causantes de la dispersión mecánica a escala microscópica.

Las heterogeneidades a escala macroscópica también influyen en la variabilidad de la velocidad del agua subterránea y del contaminante produciendo dispersión a una mayor escala. Entre las características geológicas que contribuyen a la dispersión macroscópica se incluyen los cambios en unidades geológicas, contrastes litológicos,

zonas de distinta permeabilidad o zonas de permeabilidad preferencial (Domenico et al 1990). Por tanto aunque un acuífero sea aparentemente homogéneo, pequeños cambios en la fracción de sedimentos finos pueden cambiar la conductividad hidráulica lo suficiente como para introducir variaciones significativas en las velocidades de flujo y soluto y por tanto producir dispersión.

Como resultado de la dispersión, se introduce una variabilidad en las velocidades de transporte de fluido y de contaminante y como consecuencia de ello el perfil de avance de la pluma experimenta un cambio como el que se aprecia en las figuras I.9.y I.10. El frente de la pluma viaja más rápido que si únicamente hubiera advección, pero existe una fracción de moléculas que avanza más lentamente dando lugar al perfil indicado.

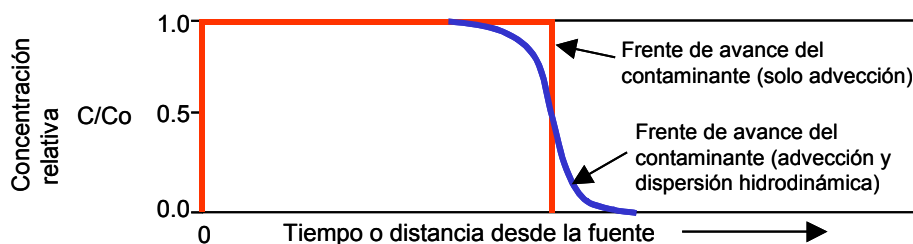


Figura I.9: Frente de avance en una dimensión en el caso de una fuente continua, considerando únicamente advección (trazo rojo) y considerando advección más dispersión hidrodinámica (trazo azul).

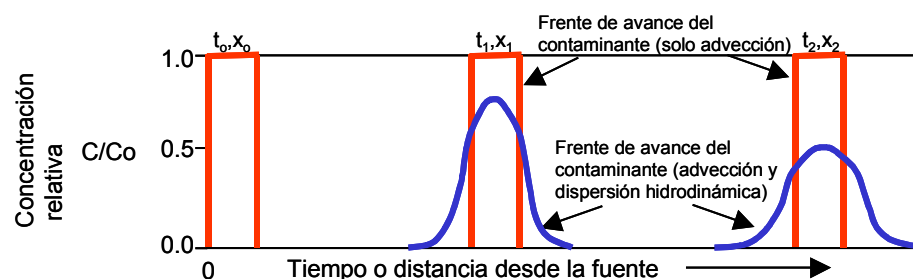


Figura I.10: Frente de avance en una dimensión en el caso de una fuente instantánea, considerando únicamente advección (trazo rojo) y considerando advección más dispersión hidrodinámica (trazo azul).

La dispersión mecánica tiene dos componentes, dispersión longitudinal y transversal. La dispersión longitudinal supone la extensión del soluto en una dirección paralela a la dirección del flujo de agua subterránea, mientras que la dispersión transversal es la extensión del soluto en dirección perpendicular a esta.

La matriz de la dispersión hidrodinámica, D_{ij} , para un medio isótropo, viene definido por las siguientes ecuaciones de sus componentes (Bear 1972 y 1979):

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_z^2}{|v|} + D^* \quad (51)$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_z^2}{|v|} + D^* \quad (52)$$

$$D_{zz} = \alpha_L \frac{v_z^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_T \frac{v_y^2}{|v|} + D^* \quad (53)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_x v_y}{|v|} \quad (54)$$

$$D_{xz} = D_{zx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_x v_z}{|v|} \quad (55)$$

$$D_{yz} = D_{zy} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_y v_z}{|v|} \quad (56)$$

donde α_L = dispersividad longitudinal [L]

α_T = dispersividad transversal [L]

D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} = componentes principales de la matriz de la dispersión [L^2T^{-1}]

$D_{xy}, D_{xz}, D_{yx}, D_{yz}, D_{zx}, D_{zy}$ = términos cruzados de la matriz de dispersión [L^2T^{-1}]

D^* = coeficiente de difusión molecular [L^2T^{-1}]

v_x, v_y, v_z = componentes del vector velocidad en los ejes x, y, z [LT^{-1}]

$|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ = módulo de la velocidad [LT^{-1}]

Cuando el vector velocidad está alineado con uno de los ejes, todos los términos cruzados son cero. Estrictamente hablando, la matriz de dispersión definida a partir de dos dispersividades (longitudinal y transversal) en un medio isótropo, no es válido cuando el medio es anisótropo, ya que requeriría cinco dispersividades independientes (Bear 1979). Sin embargo, dado que no es factible obtener cinco dispersividades en ensayos de campo, se asume como alternativa práctica el uso de los coeficientes de dispersión isotrópica en los medios anisótropos. No obstante, algunos modelos numéricos de transporte (como el MT3DMS) trabajan con una forma

alternativa que permite el uso de dos dispersividades transversales, una dispersividad transversal horizontal, α_{TH} , y una dispersividad transversal vertical, α_{TV} (Burnett and Frind, 1987)

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{v_x^2}{|V|} + \alpha_{TH} \frac{v_y^2}{|V|} + \alpha_{TV} \frac{v_z^2}{|V|} + D^* \quad (57)$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{v_y^2}{|V|} + \alpha_{TH} \frac{v_x^2}{|V|} + \alpha_{TV} \frac{v_z^2}{|V|} + D^* \quad (58)$$

$$D_{zz} = \alpha_L \frac{v_z^2}{|V|} + \alpha_{TV} \frac{v_x^2}{|V|} + \alpha_{TV} \frac{v_y^2}{|V|} + D^* \quad (59)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_{TH}) \frac{v_x v_y}{|V|} \quad (60)$$

$$D_{xz} = D_{zx} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \frac{v_x v_z}{|V|} \quad (61)$$

$$D_{yz} = D_{zy} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \frac{v_y v_z}{|V|} \quad (62)$$

La dispersividad representa la extensión de un contaminante a lo largo de la dirección preferencial de la pluma, y por tanto tiene unidades de longitud. Se sabe, en base a los resultados experimentales, que al aumentar las dimensiones de la pluma o del sistema estudiado se incrementa la dispersividad. Por tanto la dispersividad es un parámetro dependiente de la escala, aunque los datos experimentales muestran que para una escala dada pueden observarse variaciones de incluso tres ordenes de magnitud (Gelhar et al 1992)

1.2.2.2. Difusión molecular.

La difusión molecular se produce cuando debido a la existencia de un gradiente de concentraciones el soluto migra desde las regiones de mayor concentraciones hacia las regiones de más baja concentración. La difusión molecular es sólo significativa cuando las velocidades del agua subterránea son muy bajas, y por tanto puede ser despreciable en aquellos casos con velocidades normales o altas (Davis et al 1993).

La difusión molecular viene descrita por la primera Ley de Fick en estado estacionario:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (63)$$

donde F = flujo másico de soluto por unidad de área y unidad de tiempo [MT^{-1}]

D = coeficiente de difusión [L^2T^{-1}]

C = concentración de soluto [ML^{-3}]

Para sistemas donde la concentración del contaminante es función del tiempo, debe aplicarse la segunda ley de Fick que dice:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (64)$$

La ley de Fick fue formulada para considerar la difusión en soluciones acuosas sin mediar un medio poroso. Cuando esta ley se aplica a un medio poroso, como es el suelo, la difusión se reduce debido a que las moléculas se ven forzadas a realizar trayectorias más tortuosas entre los poros (Fetter, 1988). Para tener en cuenta esta circunstancia se considera una difusión efectiva D^* , de manera que

$$D^* = wD \quad (65)$$

siendo w un coeficiente empírico menor que 1. Perkins et al (1963) proponen un valor aproximado para w de 0.707, Bear (1979) sugiere que w es equivalente a la tortuosidad del medio poroso con un valor cercano a 0.67 y Fetter (1988) indica valores entre 0.01 y 0.5.

I.2.3. Adsorción

La mayoría de los compuestos orgánicos, incluidos los BTEX, tienen tendencia a quedarse retenidos dentro de la matriz sólida del acuífero o suelo. La adsorción es el proceso por el cual el contaminante disuelto en el agua subterránea se retiene en la matriz sólida. Esta adsorción se traduce en un retardo en la velocidad del frente de la

pluma de contaminación y en una reducción de la concentración de BTEX disueltos en el agua subterránea (figuras I.11 y I.12). Además la adsorción puede influir en la importancia relativa de otros procesos como la volatilización y la biodegradación (Lyman et al 1992).

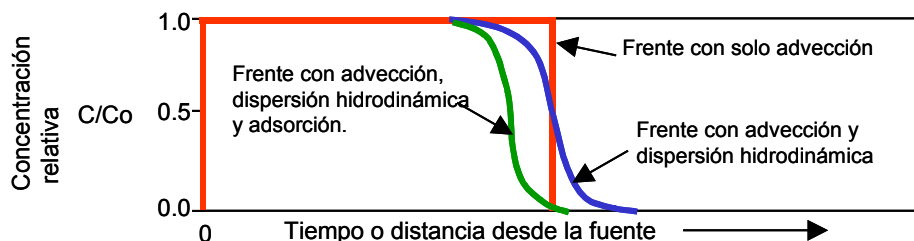


Figura I.11: Frente de avance en una dimensión en el caso de una fuente continua, considerando advección; advección más dispersión hidrodinámica; y advección, dispersión hidrodinámica y adsorción.

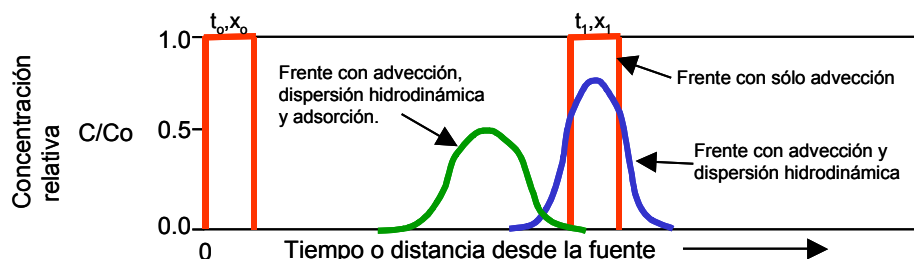


Figura I.12.: Frente de avance en una dimensión en el caso de una fuente instantánea, considerando advección; advección más dispersión hidrodinámica; y advección, dispersión hidrodinámica y adsorción.

Hay que tener en cuenta que el proceso de adsorción es un proceso de equilibrio reversible entre la fase líquida y la matriz sólida, y por tanto continuamente existirán una fracción de moléculas que serán adsorbidas en el sólido mientras otra fracción se estará desorbiendo y pasará a la solución. Las modificaciones que se hagan en uno u otro sentido (aumento o descenso de concentraciones) provocarán que el sistema se regule para mantener el equilibrio.

El proceso de adsorción es un fenómeno complejo en el que intervienen varios mecanismos, entre los que se encuentran fuerzas de Van-der-Waals, puentes de hidrógeno, quimisorción, fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas dipolo inducido-dipolo, fuerzas hidrófobas y fuerzas de Coulomb. En la adsorción de compuestos orgánicos el principal mecanismo es el debido a la diferencia de polaridad entre los compuestos orgánicos y el agua. Debido al carácter apolar de las moléculas orgánicas, y al

carácter polar del agua, las moléculas de soluto tienden a adsorberse en la matriz sólida que es menos polar que el agua. Este fenómeno es el factor controlante en la adsorción del contaminante al suelo (Devinny et al 1990) y depende fundamentalmente del contenido orgánico y arcilloso del suelo (en la mayoría de los casos la fracción orgánica tiende a controlar el proceso de adsorción).

1.2.3.1. Modelos de adsorción

En general se asume que la concentración de contaminante en la fase acuosa y en la matriz sólida se encuentran en condiciones de equilibrio ya que la velocidad de adsorción es mucho mayor que la velocidad de flujo del agua subterránea. Por tanto hablaremos de dos tipos de modelos de adsorción; por un lado los modelos controlados por el equilibrio (los más utilizados) que suponen que las condiciones de equilibrio se alcanza de forma instantánea, y por otro los modelos de no-equilibrio, que consideran que dichas condiciones de equilibrio no se alcanzan.

La representación gráfica que relaciona la concentración del soluto adsorbido en el suelo (C_a) con la concentración de soluto en disolución (C), una vez alcanzado el equilibrio, se denomina isoterma de adsorción ya que los experimentos para su determinación se realizan a temperatura constante.

En función de la isoterma de adsorción se habla de tres modelos de adsorción controlada por el equilibrio: el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich y el modelo Lineal (caso especial del modelo de Freundlich). Además de estos tres modelos en este capítulo se hace referencia al modelo de no equilibrio

1.2.3.2. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir describe un proceso de adsorción en el cual la concentración adsorbida se incrementa linealmente al incrementar la concentración de soluto en el rango de bajas concentraciones y se aproxima a un valor constante (asíntota) a altas concentraciones. La explicación de la tendencia asíntótica observada a altas concentraciones se debe a la existencia de un número limitado de centros donde es

posible la adsorción del contaminante. La ecuación de Langmuir que describe este comportamiento es la siguiente (Deviny et al 1990):

$$C_a = \frac{K_l C b}{1 + K_l C} \quad (66)$$

donde C_a = concentración de contaminante adsorbido [MM^{-1}]

K_l = constante de equilibrio de adsorción, constante de Langmuir [L^3M^{-1}]

C = concentración de contaminante disuelto en el agua [ML^{-3}]

b = máxima cantidad de soluto que puede ser sorbida por la fase sólida [MM^{-1}]

Como muestran las figuras I.11 y I.12, la adsorción supone una ralentización en la velocidad de transporte de los contaminantes disueltos en el agua subterránea. El factor de retardo, R , es utilizado para estimar esa ralentización (Goode y Konikow, 1989). A partir de la ecuación general del factor de retardo (ecuación 49) y considerando la ecuación de Langmuir (ecuación 66) se obtiene que el factor de retardo para este modelo vendrá dado por

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \left[\frac{K_l b}{(1 + K_l C)^2} \right] \quad (67)$$

Teniendo en cuenta este factor, la velocidad de transporte de contaminante retardada viene dada por:

$$v_c = \frac{v_x}{R} \quad (68)$$

1.2.3.3. Modelo de Freundlich

Si tomamos el modelo de Langmuir y consideramos que el número posible de centros de adsorción es mucho mayor (asumimos que es infinito) que el número de moléculas de contaminante, llegamos a lo que se conoce como modelo de Freundlich. Esta aproximación es válida para disoluciones diluidas, como es el caso de la mayoría de las plumas de BTEX, donde el número de centros libres es mucho mayor que el de posibles centros ocupados. La ecuación del modelo de Freundlich es la siguiente:

$$C_a = K_d C^a \quad (69)$$

donde K_d = coeficiente de distribución o constante de Freundlich [L^3M^{-1}]^a
 a = exponente de Freundlich.

La constante a se determina experimentalmente y su valor se encuentra normalmente entre 0.7 y 1.1, aunque pueden llegar a oscilar entre 0.3 y 1.7 (Lyman et al 1992)

El factor de retardo para el modelo de Freundlich viene dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} a K_d C^{a-1} \quad (70)$$

1.2.3.4. Modelo Lineal

El modelo de adsorción mas simple es el modelo lineal, un caso especial del modelo de Freundlich que se obtiene cuando $a=1$. El modelo lineal es válido para especies contaminantes disueltas que estén presentes en una concentración menor que la mitad de su solubilidad (Lyman et al 1992). Esta aproximación es válida para plumas de contaminación de BTEX, ya que en general las concentraciones que se observan son significativamente menores que la solubilidad de los compuestos puros en agua. La ecuación del modelo lineal de adsorción es la siguiente (Jury et al 1991):

$$C_a = K_d C \quad (71)$$

siendo K_d = constante de reparto o coeficiente de distribución [L^3M^{-1}]

El factor de reparto en este caso es igual a:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_a}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (72)$$

1.2.3.5. Modelo de no-equilibrio

Cuando la suposición de equilibrio no es válida, se asume que el proceso de adsorción puede ser representado correctamente por una cinética de primer orden reversible (Wiedemeier et al 1995):

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = k_1 C - k_2 C_a \quad (73)$$

donde k_1 = constante de paso de soluto a la fase sólida

k_2 = constante de paso de la fase sólida a la líquida.

Conforme aumenta el tiempo la situación se aproxima más a la situación de equilibrio. Si consideramos un tiempo lo suficientemente largo como para que se alcance dicho equilibrio la concentración de contaminante adsorbido será constante y por tanto:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = 0 = k_1 C - k_2 C_a \quad (74)$$

De esta manera llegamos al modelo lineal de absorción en equilibrio, siendo K_d el cociente entre ambas constantes.

$$C_a = \frac{k_1}{k_2} C = K_d C \quad (71)$$

1.2.3.6. Constante de reparto o coeficiente de distribución, K_d

La constante de reparto o coeficiente de distribución, K_d , se define, como la relación entre la concentración de contaminante absorbido y la concentración de contaminante disuelto en la fase acuosa:

$$K_d = \frac{C_a}{C} \quad (71)$$

Este parámetro es una medida del potencial de adsorción/desorción de un compuesto y caracteriza la tendencia de un compuesto orgánico a ser retenido por la matriz sólida del acuífero. Cuanto mayor sea K_d , mayor será la tendencia del contaminante a quedar adsorbido en la matriz sólida.

En términos generales K_d , depende fundamentalmente del carácter hidrofóbico del contaminante y de la superficie de la matriz del acuífero útil para la adsorción. Por tanto, para un compuesto determinado, el valor del coeficiente de distribución va a variar en función de la matriz sólida. Dentro de la matriz sólida, el carbono orgánico y la fracción mineral arcillosa son los que presentan la mayor parte de los centros activos donde se realiza la adsorción, y por tanto serán las variables que mayor influencia ejerzan sobre K_d .

Varias investigaciones (Ciccioli et al 1980, Karickhoff et al 1979 y Schwarzenbache et al 1981) han demostrado que la adsorción de contaminantes orgánicos se realiza preferentemente en la fracción orgánica de la matriz del acuífero. Sin embargo, existe un nivel o umbral crítico de materia orgánica por debajo del cual el mecanismo de adsorción dominante es la adsorción en la superficie mineral. Este nivel crítico viene determinado por la siguiente ecuación (McCarty et al 1981):

$$f_{OC_{critico}} = \frac{A_s}{200} \frac{1}{K_{OW}^{0.84}} \quad (75)$$

donde $f_{OC_{critico}}$ = nivel crítico de materia orgánica (fracción de masa)

A_s = superficie de la componente mineral de la matriz del acuífero (m^2/g)

K_{OW} = coeficiente de reparto octanol-agua

De la expresión anterior se deduce que el contenido en carbono orgánico es menos importante para solutos con bajo K_{OW} . Por tanto para compuesto con bajo K_{OW} en suelos con alto contenido arcilloso, la adsorción en la superficie mineral puede ser el factor más importante.

Se ha demostrado (Dragun 1988) que si el coeficiente de distribución K_d se normaliza en relación con el contenido en carbono orgánico de la matriz del acuífero, las

variaciones en los valores observados de K_d entre diferentes suelos son eliminadas. Al coeficiente de distribución normalizado se le conoce como K_{oc} , y puede relacionarse con K_d a través de la siguiente ecuación:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (76)$$

donde f_{oc} es la fracción total de carbono orgánico del suelo (mg $C_{orgánico}$ / mg suelo).

En suelos con alto contenido arcilloso y bajas concentraciones de carbono orgánico, la adsorción en la fracción mineral puede ser la dominante. Bajo estas condiciones la estimación de K_d utilizando la ecuación anterior reporta un valor de K_d más bajo del real, y por tanto supone una fuente de error que puede afectar al cálculo del coeficiente de retardo.

En general, los acuíferos que presentan una conductividad hidráulica suficientemente elevada para propagar la contaminación orgánica, como es el caso del acuífero investigado, presentan bajo contenido arcilloso y la contribución a la adsorción por parte de las superficies minerales es despreciable.

Aunque la determinación de los valores de K_{oc} puede llevarse a cabo realizando diferentes test (Wiedemeier et al 1998, Knox et al 1993, Roy et al 1992), en la bibliografía se encuentran un gran número de valores que hacen innecesario la realización de estos ensayos (tabla I.4) se recogen algunos valores de K_{oc} encontrados en la bibliografía para BTEX y trimetilbencenos (TMB)

Tabla I.4. Valores de los coeficientes de distribución normalizados, K_{oc} , recogidos en la bibliografía.

Compuesto	K_{oc} (L/Kg)	Compuesto	K_{oc} (L/Kg)
Benceno	87.1 ^a	o-Xileno	128.8 ^a
	83 ^b		519 ^b
	190 ^c		422 ^e
	62 ^c	m-Xileno	519 ^b
	72 ^d		720 ^c
	79 ^d		210 ^c
	89 ^e		405.4 ^e
Tolueno	151 ^a	p-Xileno	204 ^a
	303 ^b		519 ^b
	380 ^c		357 ^e
	190 ^e	1,2,3-Trimetilbenceno	884 ^b

Compuesto	K_{oc} (L/Kg)
Etilbenceno	158.5 ^a
	519 ^b
	680 ^c
	200 ^c
	501 ^d
	468 ^d
	398 ^e

Compuesto	K_{oc} (L/Kg)
1,2,4-Trimetilbenceno	884 ^b
	772 ^e
1,3,5-Trimetilbenceno	676 ^e

^a Knox et al 1993.

^b Jeng et al 1992.

^c Lyman et al 1992.

^d Fetter, 1993.

^e Valor medio de los publicados por Kenaga et al 1980, Means et al 1980 y Hassett et al 1983.

I.2.4. Fuentes y sumideros

El tercer término de la ecuación de transporte de contaminantes, $\pm q_s \frac{C_s}{\theta}$, representa las entradas (positivo) y salidas (negativo) de soluto disuelto en agua dentro del dominio del sistema.

Las fuentes y sumideros pueden ser zonales o puntuales. Las fuentes o sumideros zonales incluyen la recarga y la evapotranspiración. Las fuentes o sumideros puntuales incluyen pozos, drenajes y ríos. Las condiciones de contorno o límites del modelo de flujo (como celdas de carga constante) son también tratadas en los modelos numéricos como fuentes o sumideros puntuales puesto que su funcionamiento es el mismo que los pozos, drenajes y ríos en lo que al modelo de transporte se refiere.

En las fuentes es necesario especificar la concentración del agua. Para sumideros la concentración es igual a la concentración del agua subterránea en el sumidero y no puede ser especificada. No obstante, hay una excepción en la cual la concentración del sumidero puede diferir de la del agua subterránea. Esta excepción es la evapotranspiración, en la que puede asumirse que sólo afecta al agua pura del acuífero de manera que la concentración del flujo evapotranspirado es cero.

I.2.5. Volatilización

Aunque no es un mecanismo destructivo, la volatilización es un proceso por el cual se retira contaminante del acuífero. Son varios los factores que afectan a la volatilización de los contaminantes desde el agua subterránea hasta la fase gas del suelo, destacando la concentración del contaminante, la variación o gradiente de concentración con la profundidad, la constante de la Ley de Henry y el coeficiente de difusión del compuesto, los coeficientes de transferencia de materia del compuesto tanto en el agua como en la fase gas del suelo, la adsorción, y la temperatura del agua (Larson et al 1994).

La distribución de un contaminante entre la fase líquida y la fase gas está gobernada por la ley de Henry. Por tanto la constante de Henry de un determinado compuesto determina la tendencia del contaminante a volatilizarse y pasar a la fase gas (Lyman et al 1992). La expresión de la ley de Henry es:

$$C_g = HC \quad (77)$$

donde: H es el valor de la constante de Henry ($\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), C_g es la presión parcial en la fase gas (atm) y C es la concentración en el agua (mol/m^3).

Algunos valores de H y de la presión de vapor a 25°C para BTEX y TMB obtenidos de la bibliografía se recogen en la tabla I.5.

Tabla I.5. Valores de la constante de Henry y de la presión de vapor a 25°C .

Compuesto	Presión de vapor (mmHg a 25°C)	Constante de la Ley de Henry ($\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)
Benceno	95	0.0054
Etilbenceno	10	0.0066
Tolueno	28.4	0.0067
o-Xileno	10	0.00527
m-Xileno	10	0.007
p-Xileno	10	0.0071
1,2,3-Trimetilbenceno		0.00318
1,2,4-Trimetilbenceno		0.007
1,3,5-Trimetilbenceno		0.006

En general, como puede apreciarse en la tabla anterior los valores de la constante de Henry son bajos. Esta circunstancia unida al hecho de que la superficie de contacto

existente entre el agua y el aire en el suelo es pequeña, hace que la volatilización de BTEX y TMB sea un proceso lento que puede ser despreciable cuando en el modelo se tiene en cuenta la biodegradación.

Así, algunos trabajos han demostrado (Chiang et al 1989) que la cantidad de BTEX que se pierde por volatilización es inferior al 5% de la cantidad disuelta en la zona saturada. Por otro lado, Rivett et al (1995) observaron para plumas situadas a más de un metro de profundidad, que las pérdidas por volatilización eran muy bajas o inexistentes. Además, hay que tener en cuenta que el transporte del contaminante en la fase gas del suelo se realiza a través de pequeños intersticios o conductos capilares, resultando lento dicho transporte y por tanto limitándose seriamente la velocidad de transferencia de materia (McCarthy et al 1993). Por estas razones, dado que el impacto de la volatilización de compuestos orgánicos, como los que son objeto en este trabajo, es despreciable no se ha considerado en el proceso de modelización del transporte de contaminantes.

Por otro lado el no considerar la volatilización en el proceso de modelización, supone adoptar una medida conservativa que en todo caso garantiza que las concentraciones estimadas por el modelo van a ser iguales (si no hay volatilización) o ligeramente superiores (si hay volatilización) a las reales.

I.2.6. Recarga

La recarga se define como la entrada de agua desde la superficie a la zona saturada (Freeze et al 1979). Por tanto la definición de recarga engloba tanto las aportaciones por precipitaciones como las infiltraciones procedentes de grandes masas de agua como ríos o lagos.

La recarga tiene dos efectos en la atenuación natural. Por una parte la entrada de agua al sistema supone una dilución de la pluma, y por otra parte el agua fresca proveniente de la superficie está cargada en aceptores de electrones (oxígeno disuelto, nitratos, sulfatos, etc) que alteran los procesos geoquímicos facilitando, en algunos casos, la biodegradación.

La recarga debida a las precipitaciones es el resultado de una serie de procesos complejos que se llevan a cabo en la zona no saturada. En términos generales, esta infiltración conlleva el contacto del agua con la zona no saturada y por tanto se produce una especie de lixiviación que permite la disolución de compuestos aceptores de electrones y de materia orgánica en el agua. Por otra parte la recarga procedente de grandes masas de agua se lleva a cabo debido a la diferencia de cargas hidráulicas entre la masa de agua y el nivel freático. En este caso el agua que migra desde el río o lago hacia el acuífero no sólo tiene un efecto de dilución sino que puede también aportar compuestos aceptores de electrones al agua subterránea.

La aportación de aceptores de electrones a través de la recarga puede introducir importantes cambios en la geoquímica del acuífero. Así Vrobley et al (1994) observaron que tras unas fuertes precipitaciones, que aportaban una importante cantidad de oxígeno disuelto en la zona contaminada, se producía la reprecipitación de Fe(III) en el acuífero. Esta reprecipitación permitía disponer de Fe(III) que podía reducirse por microorganismos, dando lugar a una reducción del proceso de metanogénesis a favor del proceso de reducción de Fe (III). Por tanto, la recarga conlleva un efecto beneficioso para la biodegradación de compuestos orgánicos (dadores de electrones) como los estudiados en este trabajo.

Evaluar de forma matemática el efecto de la recarga es muy complicado. El efecto de la dilución puede ser estimado conociendo las precipitaciones y su variación temporal, pero si la pluma tiene una extensión vertical significativa, la estimación de dicha dilución se dificulta. Debe considerarse además que los efectos de la dispersión, adsorción y biodegradación no suelen ser conocidos con exactitud y por tanto cuantificar el efecto de la dilución resulta complicado.

I.2.7. Biodegradación

Un importante número de compuestos orgánicos pueden ser biodegradados por los microorganismos presentes en el medio subterráneo. Durante el proceso de biodegradación, los contaminantes disueltos son transformados a productos finales ino cuos como el dióxido de carbono y el agua. La biodegradación da lugar a una reducción en la masa del contaminante presente en el sistema y a la ralentización de

la velocidad de propagación del frente de la pluma de contaminación. Este efecto se muestra en las figuras I.13 y I.14.

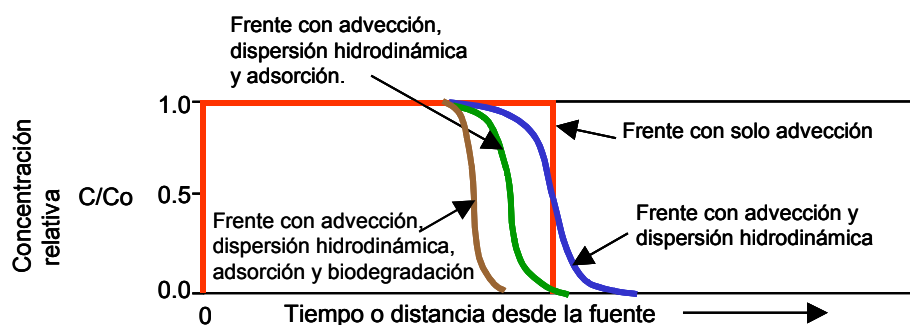


Figura I.13. Frente de avance en una dimensión para una fuente continua, considerando sólo advección, considerando advección más dispersión hidrodinámica, considerando advección, dispersión hidrodinámica y adsorción y considerando advección, dispersión hidrodinámica, adsorción y biodegradación.

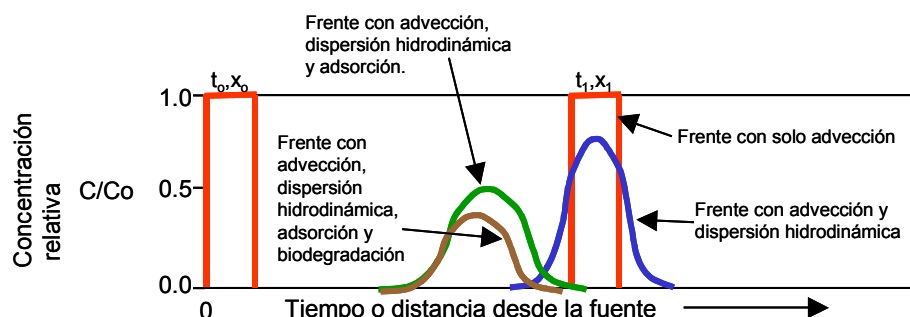


Figura I.14. Frente de avance en una dimensión para una fuente instantánea, considerando sólo advección, considerando advección más dispersión hidrodinámica, considerando advección, dispersión hidrodinámica y adsorción y considerando advección, dispersión hidrodinámica, adsorción y biodegradación.

La actividad biológica del suelo como agente capaz de degradar compuestos orgánicos no fue descrita en la literatura científica hasta el año 1975. En la actualidad se sabe que el suelo y los sedimentos superficiales contienen una amplia variedad de microorganismos que van desde simples bacterias procarióticas y cianobacterias hasta complejas algas eucarióticas y protozoos. A lo largo de los últimos 29 años numerosos trabajos de laboratorio y de campo han mostrado la capacidad de los microorganismos presentes en el suelo para degradar una amplia variedad de compuestos orgánicos (Jamison et al 1975, Atlas 1981 y 1988, Young 1984, Bartha 1986, Wilson et al 1986 y 1990, Barker et al 1987, Lee 1988, Chiang 1989, Cozzarelli

et al 1990, Leahy et al 1990, Alvarez et al 1991, Evans et al 1991a y 1991b, Edwards et al 1992a y 1992b, Malone et al 1993, Davis et al 1994a y 1994b, Lovley et al 1995).

En la tabla I.6. se recoge un breve listado de algunos microorganismos responsables de la biodegradación de compuestos orgánicos.

Tabla I.6. Biodegradación de algunos contaminantes.

Contaminante	Microorganismos	Biodegradabilidad
Benceno	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>P. rhodochrous</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Methylosinus trichosporium OB3b</i> , <i>Nocardia sp.</i>	Moderada-Alta
Tolueno	<i>Methylosinus trichosporium OB3b</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>Cunninghamella elegans</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>P. mildenberger</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Achromobacter sp.</i>	Alta
Etilbenceno	<i>Pseudomonas putida</i>	Alta
Xilenos	<i>Pseudomonas putida</i>	Alta

Para entender el proceso de la biodegradación, hay que tener en cuenta que los microorganismos consumen materia orgánica para obtener la energía que les permite crecer y desarrollar su actividad. En dicho proceso intervienen reacciones de oxidación y reducción que son la que permiten liberar la energía requerida. En condiciones aerobias la oxidación de los compuestos orgánicos es posible gracias a la reducción del oxígeno. En condiciones anaerobias los microorganismos deben buscar otra fuente oxidante o aceptora de electrones tal como los nitratos, el Fe (III), los sulfatos y el dióxido de carbono que al reducirse acepte los electrones cedidos por la materia orgánica.

La presencia de compuestos orgánicos en el agua subterránea inicia una serie de complejas respuestas por parte de los microorganismos presentes en el subsuelo. Los estudios de campo y a escala laboratorio muestran que existen distintas colonias o comunidades de microorganismos adaptadas a las distintas condiciones de disponibilidad de aceptores y dadores de electrones. Los procesos biológicos de estas comunidades pueden ser útiles como mecanismos de atenuación natural y su presencia constituye un indicador de la extensión de la pluma. Conforme los nutrientes y los aceptores de electrones se consumen por los microorganismos, el potencial redox del acuífero disminuye. Este descenso provoca la aparición de una

sucesión de bacterias específicas adaptadas al potencial redox y a los aceptores de electrones disponibles en el medio.

En condiciones anaerobias, la mayor parte de los compuestos orgánicos son degradados por grupos de microorganismos que interactúan entre sí y que se conocen como consorcios. En los consorcios, cada uno de los distintos tipos de organismos lleva a cabo una reacción muy especializada que, al ser combinada con las demás, puede llevar a completar la mineralización total de un determinado compuesto aunque existan etapas termodinámicamente desfavorables. Las interacciones metabólicas entre los distintos organismos de este consorcio pueden ser tan complejas y estar tan íntimamente relacionadas que pueden erróneamente identificarse como una misma especie.

Parece, por tanto, que los microorganismos presentes en el subsuelo presentan la diversidad metabólica requerida para poder utilizar una amplia variedad de compuestos orgánicos como sustrato primario para su propio crecimiento en presencia de un aceptor de electrones como el oxígeno.

En el proceso de biodegradación, los compuestos orgánicos de interés en este trabajo (BTEX, TMBs, etc), sirven como sustrato de carbono orgánico para el crecimiento de los microorganismos. Este mecanismo supone la transferencia de electrones desde compuestos dadores de electrones (compuestos orgánicos, BTEX, TMB, etc) a aceptores de electrones (oxígeno, nitratos, manganeso (IV), hierro (III), sulfato y dióxido de carbono). A su vez este proceso puede ocurrir en condiciones aerobias o anaerobias. En condiciones aerobias, el oxígeno disuelto es usado como el aceptor de electrones final durante la respiración aerobia. En condiciones anaerobias, los aceptores de electrones son utilizados siguiendo el siguiente orden que depende del potencial redox del agua: desnitrificación, reducción de manganeso (IV), reducción de hierro (III), reducción de sulfatos y metanogénesis (Chapelle et al 1993, Atlas 1998).

Por tanto el proceso de biodegradación conlleva cambios sustanciales en la composición química del agua subterránea como muestra la tabla I.7.

Tabla I.7. Variaciones asociadas a la existencia de biodegradación en aguas subterráneas.

Analito	Procesos Redox implicados	Tendencia del analito durante la biodegradación
Hidrocarburos, fuel, gasolinas (BTEX, etc)	Respiración aerobia, desnitrificación, reducción de manganeso (IV), reducción de hierro (III), metanogénesis	Descenso
Oxígeno disuelto	Respiración aerobia	Descenso
Nitratos	Desnitrificación	Descenso
Manganeso (II)	Reducción de manganeso (IV)	Incremento
Hierro (II)	Reducción de hierro (III)	Incremento
Sulfato	Reducción de sulfato	Descenso
Metano	Metanogénesis	Incremento
Potencial Redox	Respiración aerobia, desnitrificación, reducción de manganeso (IV), reducción de hierro (III), metanogénesis	Descenso
Alcalinidad	Respiración aerobia, desnitrificación, reducción de hierro (III), reducción de sulfatos	Incremento

Durante la respiración aeróbica, el oxígeno es reducido a agua, y por tanto la concentración de oxígeno disuelto disminuye. En condiciones anaerobias cuando el nitrato es el elemento aceptor de electrones, el nitrato se reduce a NO_2^- , N_2O , NO , NH_4^+ , o N_2 , dando lugar a un descenso en la concentración de nitratos. Cuando en esas mismas condiciones anaerobias es el hierro (III) el que hace el papel de aceptor de electrones, el hierro se reduce a hierro (II) y por tanto la concentración de hierro (II) aumentará. Si es el sulfato el elemento aceptor de electrones, el mecanismo reductor da lugar a la formación del H_2S , y por tanto la concentración de sulfato decrecerá. Durante todos estos procesos (respiración aeróbica, desnitrificación, reducción de hierro (III), reducción de sulfatos) la alcalinidad se verá incrementada. Por último si el CO_2 hace el papel de aceptor de electrones, será reducido vía metanogénesis con el consiguiente incremento en la concentración de metano (Wiedemeier et al 1999)

Conforme se produce el proceso de biodegradación, y el siguiente elemento aceptor de electrones entra en juego, el agua subterránea va incrementando su carácter reductor y el potencial redox disminuirá como se muestra en la figura I.15. El potencial de oxido-reducción (ORP) puede ser empleado como un indicador que permite conocer la reacción redox que se está realizando en ese momento en el lugar de medida.

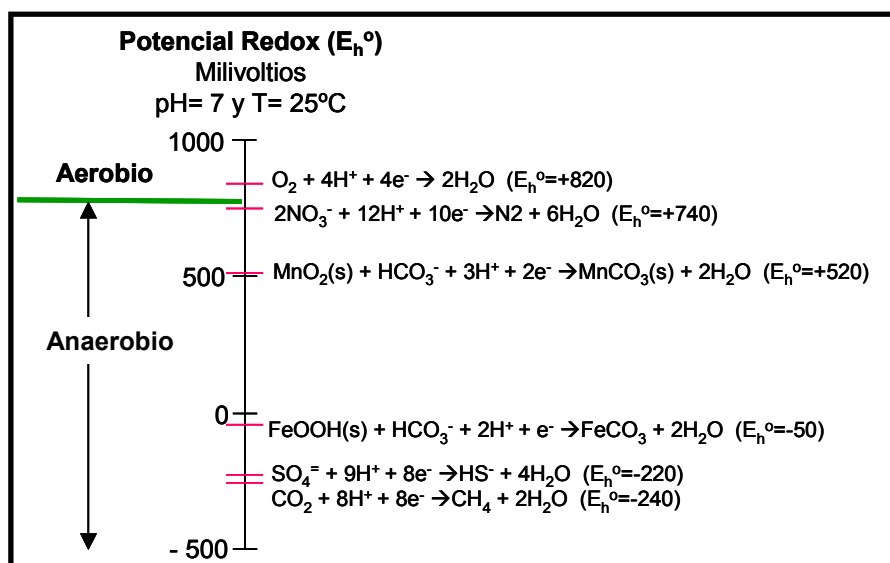


Figura I.15. Potenciales de oxidación-reducción para varias reacciones redox.

La degradación de compuestos orgánicos puede ser aproximada a una cinética de primer orden (Scow 1982), y por tanto la velocidad de biodegradación puede ser expresada de la siguiente manera:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \lambda C \quad (78)$$

siendo λ la constante de degradación de primer orden [T^{-1}].

Es frecuente encontrar en la bibliografía abundantes datos cinéticos de la vida media de un determinado compuestos, por la similitud con las expresiones de descomposición radiactiva (Aronson y Howard 1997). La expresión anterior puede expresarse como:

$$\lambda = \frac{\ln\left(\frac{C_o}{C_t}\right)}{t} \quad (79)$$

donde C_o es la concentración inicial y C_t la concentración a un tiempo t . De manera que cuando C_t sea la mitad de la concentración inicial ($C_o/2$), obtendré la expresión de la vida media $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (80)$$

En la deducción de la ecuación del transporte (ecuaciones 45 y 47) hemos considerado que las velocidades de reacción del contaminante disuelto y adsorbido (λ) eran iguales. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la degradación puede producirse a distintas velocidades tanto para el soluto disuelto (λ_1) como para el soluto adsorbido en el sólido (λ_2) por lo que el término de la degradación quedaría:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \lambda_1 C + \lambda_2 \rho_b \frac{C_a}{\theta} \quad (81)$$

No obstante en contaminantes orgánicos como los que son objeto de este trabajo, la degradación en la fase acuosa es mucho mayor que la del soluto adsorbido ($\lambda_1 \gg \lambda_2$), y el segundo término suele despreciarse.

1.2.7.1. Consideraciones termodinámicas

Como resultado de los procesos de transferencia de electrones se produce la oxidación de los dadores de electrones, la reducción de los aceptores de electrones y la producción de energía útil. La energía producida por estas reacciones es cuantificada por la energía libre de Gibbs de la reacción (G_r) que viene dada por:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f,productos}^0 - \sum \Delta G_{f,reactivos}^0 \quad (82)$$

donde ΔG_r^0 = Energía libre de Gibbs estándar de la reacción

$\Delta G_{f,productos}^0$ = energía libre de Gibbs estándar de formación de los productos

$\Delta G_{f,reactivos}^0$ = energía libre de Gibbs estándar de formación de los reactivos

La energía libre de Gibbs nos indica el máximo cambio producido en la energía útil para una reacción dada a una temperatura y presión constante. En la tabla I.8 y I.9 se

muestran los valores de ΔG_r^0 de las semireacciones de los dadores y aceptores de electrones implicados en los procesos de biodegradación de BTEX y TMB.

Tabla I.8. Valores de ΔG_r^0 para semireacciones de dadores de electrones.

SEMIREACCION	ΔG_r^0 (kcal/equiv) ⁽¹⁾	ΔG_r^0 (kJ/equiv) ⁽¹⁾	E^0 (V) ⁽²⁾
$12H_2O + C_6H_6 \Rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 30e^-$ Oxidación del benceno	+2.83	+11.8	-0.122
$14H_2O + C_6H_5CH_3 \Rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 36e^-$ Oxidación del tolueno	+2.96	+12.4	-0.128
$16H_2O + C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 8CO_2 + 42H^+ + 42e^-$ Oxidación de etilbenceno	+2.96	+12.4	-0.128
$16H_2O + C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 8CO_2 + 42H^+ + 42e^-$ Oxidación de m-xileno	+3.03	+12.7	-0.132
$20H_2O + C_{10}H_8 \Rightarrow 10CO_2 + 48H^+ + 48e^-$ Oxidación del naftaleno	+2.98	+12.5	-0.130
$18H_2O + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 48H^+ + 48e^-$ Oxidación del 1,3,5-trimetilbenceno	+3.07	+12.8	-0.133
$18H_2O + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 48H^+ + 48e^-$ Oxidación del 1,2,4-trimetilbenceno	+3.07	+12.9	-0.134

⁽¹⁾ ΔG_r^0 de la semireacción dividido entre el número de electrones que intervienen en la reacción.

⁽²⁾ E^0 calculado usando la ecuación $E^0 = \Delta G_r^0 / 1,0365 \cdot 10^{-5}$

Tabla I.9. Valores de ΔG_r^0 para semireacciones de aceptores de electrones.

SEMIREACCION	ΔG_r^0 (kcal/equiv) ⁽¹⁾	ΔG_r^0 (kJ/equiv) ⁽¹⁾	E^0 (V) ⁽²⁾
$5e^- + 6H^+ + NO_3^- \Rightarrow 0.5N_2 + 3H_2O$ Desnitrificación	-28.7	-120	+1.24
$4e^- + 4H^+ + O_{2,g} \Rightarrow 2H_2O$ Respiración aeróbica	-28.3	-119	+1.23
$2e^- + 4H^+ + MnO_2 \Rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ Disolución de Pirolusita-Reducción	-28.3	-119	+1.23
$CO_{2,g} + e^- + H^+ + MnOOH \Rightarrow MnCO_3 + H_2O$ Carbonatación de Manganita -Reducción	-23.1	-96.8	+1.00
$e^- + H^+ + MnO_2 \Rightarrow MnOOH$ Hidrólisis de Pirolusita - Reducción	-22.1	-92.5	+0.959
$e^- + 3H^+ + Fe(OH)_3,amorf \Rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$ Disolución de Goetita amorfa - Reducción	-21.5	-89.9	+0.932
$8e^- + 10H^+ + NO_3^- \Rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ Reducción de nitratos	-20.3	-84.9	+0.879
$2e^- + 2H^+ + NO_3^- \Rightarrow NO_2^- + H_2O$ Reducción de nitratos	-18.9	-78.9	+0.819
$e^- + 3H^+ + FeOOH \Rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$ Disolución del oxihidróxido férrico - Reducción	-15.0	-62.9	+0.652
$e^- + 3H^+ + Fe(OH)_3,cris. \Rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$ Disolución de Goetita cristalizada- Reducción	-11.8	-49.2	+0.510

SEMIREACCION	ΔG_r° (kcal/equiv) ⁽¹⁾	ΔG_r° (kJ/equiv) ⁽¹⁾	E° (V) ⁽²⁾
$e^- + H^+ + CO_{2,g} + Fe(OH)_3_{amorf} \Rightarrow FeCO_3 + 2H_2O$ Carbonatación de Goetita amorfa - Reducción	-11.0	-46.2	+0.479
$8e^- + 9H^+ + SO_4^{2-} \Rightarrow HS^- + 4H_2O$ Reducción de sulfatos	-5.74	-24.0	+0.249
$8e^- + 10H^+ + SO_4^{2-} \Rightarrow H_2S + 4H_2O$ Reducción de sulfatos	-6.93	-28.9	+0.301
$8e^- + 8H^+ + CO_{2,g} \Rightarrow CH_{4,g} + 2H_2O$ Metanogénesis	-3.91	-16.4	+0.169

⁽¹⁾ ΔG_r° de la semirección indicada dividido entre el número de electrones que intervienen en la reacción.

⁽²⁾ E° calculado usando la ecuación $E^\circ = \Delta G_r^\circ / 1,0365 \cdot 10^{-5}$

Los datos de la energía libre de formación de Gibbs de las especies utilizadas para calcular la ΔG_r° en las tablas anteriores se muestran en la tabla I.10.

Tabla I.10. Energía libre de formación de Gibbs de las especies que intervienen en las semireacciones y reacciones redox.

Especie	Estado	$\Delta G_{f, 298}^\circ$ (kcal/mol)	Referencia bibliográfica
e^-	Iónico	0	Establecido por convenio
H^+	Iónico	0	Establecido por convenio
O_2	Gas	0	Establecido por convenio
H_2O	Líquido	-56.687	Dean (1972)
C_6H_6 , benceno	Líquido	+29.72	Dean (1972)
CH_4 , metano	Gas	-12.15	Dean (1972)
$C_6H_5CH_3$, tolueno	Líquido	+27.19	Dean (1972)
$C_6H_5C_2H_5$, etilbenceno	Líquido	+28.61	Dean (1972)
$C_6H_4(CH_3)_2$, o-xileno	Líquido	+26.37	Dean (1972)
$C_6H_4(CH_3)_2$, m-xileno	Líquido	+25.73	Dean (1972)
$C_6H_4(CH_3)_2$, p-xileno	Líquido	+26.31	Dean (1972)
$C_{10}H_8$, naftaleno	Líquido	+48.05	Dean (1972)
$C_6H_3(CH_3)_3$, 1,3,5-TMB	Líquido	+24.83	Dean (1972)
$C_6H_3(CH_3)_3$, 1,2,4-TMB	Líquido	+24.46	Dean (1972)
NO_3^-	Iónico	-26.61	Dean (1972)
N_2	Gas	0	Establecido por convenio
NO_2^-	Iónico	-7.7	Dean (1972)
NH_4^+	Acuoso no dissociado	-18.97	Dean (1972)
SO_4^{2-}	Iónico	-177.97	Dean (1972)
H_2S	Acuoso no dissociado	-6.66	Dean (1972)
H_2S	Gas	-7.9	Dean (1972)
HS^-	Iónico	+2.88	Dean (1972)

Especie	Estado	$\Delta G^{\circ}_{f, 298 \text{ }^{\circ}\text{K}}$ (kcal/mol)	Referencia bibliográfica
Fe ²⁺	Iónico	-18.85	Dean (1972)
Fe ³⁺	Iónico	-1.1	Dean (1972)
Fe ₂ O ₃	Cristalino	-177.4	Dean (1972)
FeOOH, oxihidróxido férrico	Sólido cristalino	117.2	CRC, Handbook 2002-2003
Fe(OH) ₃ , goetita	Sólido amorfo	-167.416	CRC, Handbook 2002-2003
Fe(OH) ₃ , goetita	Sólido cristalino	-177.148	CRC, Handbook 2002-2003
FeCO ₃ , siderita	Sólido cristalino	-159.35	Dean (1972)
Mn ²⁺	Iónico	-54.5	Dean (1972)
MnO ₂ , pirolusita	Sólido cristalino	-111.18	Stumm y Morgan (1981)
MnOOH, manganita	Sólido cristalino	-133.29	Stumm y Morgan (1981)
MnCO ₃ , rodocrosita	Sólido precipitado	-194	Dean (1972)

En las siguientes tablas se muestran las reacciones redox ajustadas para el benceno (tabla I.11), tolueno (tabla I.12), etilbenceno (tabla I.13), m-xileno (tabla I.14), naftaleno (tabla I.15), 1,3,5-TMB (tabla I.16) y 1,2,4-TMB (tabla I.17).

En general, aquellas reacciones que liberan más energía tienen preferencia sobre las que producen menor energía.

Tabla I.11. Reacciones redox ajustadas para el benceno.

Reacciones redox del benceno	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación estequiométrica entre la masa del aceptor de electrones y el benceno
15O ₂ + 2C ₆ H ₆ ⇒ 12CO ₂ + 6H ₂ O Oxidación del benceno / respiración aeróbica	-765.34	-3202	3.07:1
6NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + C ₆ H ₆ ⇒ 6CO ₂ + 6H ₂ O + 3N ₂ Oxidación del benceno / desnitrificación	-775.75	-3245	4.77:1
15 MnO ₂ (s) + 30H ⁺ + C ₆ H ₆ ⇒ 6CO ₂ + 18H ₂ O + 15Mn ²⁺ Oxidación del benceno / reducción de manganeso	-765.45	-3202	10.56:1
15NO ₃ ⁻ + 4C ₆ H ₆ + 30H ⁺ + 3H ₂ O ⇒ 24CO ₂ + 15NH ₄ ⁺ Oxidación del benceno / reducción de nitratos	-524.1	-2193	2.98:1
60H ⁺ + 30Fe(OH) ₃ (s) + C ₆ H ₆ ⇒ 6CO ₂ + 30Fe ²⁺ + 78H ₂ O Oxidación del benceno / reducción de hierro	-560.10	-2343	21.5:1
30H ⁺ + 15 SO ₄ ²⁻ + 4C ₆ H ₆ ⇒ 24CO ₂ + 15H ₂ S + 12H ₂ O Oxidación del benceno / reducción de sulfatos	-122.93	-514.3	4.61:1
18 H ₂ O + 4C ₆ H ₆ ⇒ 9CO ₂ + 15CH ₄ Oxidación del benceno / metanogénesis	-32.40	-135.6	0.77:1

Tabla I.12. Reacciones redox ajustadas para el tolueno.

Reacciones redox del tolueno	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación estequiométrica entre la masa del aceptor de electrones y el tolueno
$9O_2 + C_6H_5CH_3 \Rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$ Oxidación del tolueno / respiración aeróbica	-913.76	-3823	3.13:1
$36NO_3^- + 36H^+ + 5C_6H_5CH_3 \Rightarrow 35CO_2 + 38H_2O + 18N_2$ Oxidación del tolueno / desnitrificación	-926.31	-3875	4.85:1
$18MnO_2(s) + 36H^+ + C_6H_5CH_3 \Rightarrow 7CO_2 + 22H_2O + 18Mn^{2+}$ Oxidación del tolueno / reducción de manganeso	-913.89	-3824	10.74:1
$72H^+ + 36Fe(OH)_3(s) + C_6H_5CH_3 \Rightarrow 7CO_2 + 36Fe^{2+} + 94H_2O$ Oxidación del tolueno / reducción de hierro	-667.21	-2792	21.86:1
$18H^+ + 9SO_4^{2-} + 2C_6H_5CH_3 \Rightarrow 14CO_2 + 9H_2S + 8H_2O$ Oxidación del tolueno / reducción de sulfatos	-142.86	-597.7	4.7:1
$10H_2O + 2C_6H_5CH_3 \Rightarrow 5CO_2 + 9CH_4$ Oxidación del tolueno / metanogénesis	-34.08	-142.6	0.78:1

Tabla I.13. Reacciones redox ajustadas para el etilbenceno.

Reacciones redox del etilbenceno	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación estequiométrica entre la masa del aceptor de electrones y el etilbenceno
$21O_2 + 2C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 16CO_2 + 10H_2O$ Oxidación del etilbenceno / respiración aeróbica	-1066.13	-4461	3.17:1
$42NO_3^- + 42H^+ + 5C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 40CO_2 + 46H_2O + 21N_2$ Oxidación del etilbenceno / desnitrificación	-1080.76	-4522	4.92:1
$22MnO_2(s) + 46H^+ + C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 8CO_2 + 28H_2O + 22Mn^{2+}$ Oxidación del etilbenceno / reducción de manganeso	-1066.27	-4461	11.39:1
$84H^+ + 42Fe(OH)_3(s) + C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 8CO_2 + 42Fe^{2+} + 110H_2O$ Oxidación del etilbenceno / reducción de hierro	-778.48	-3257	22.0:1
$42H^+ + 21SO_4^{2-} + 4C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 32CO_2 + 21H_2S + 20H_2O$ Oxidación del etilbenceno / reducción de sulfatos	-166.75	-697.7	4.75:1
$22H_2O + 4C_6H_5C_2H_5 \Rightarrow 11CO_2 + 21CH_4$ Oxidación del etilbenceno / metanogénesis	-39.83	-166.7	0.79:1

Tabla I.14. Reacciones redox ajustadas para el m-xileno.

Reacciones redox del m-xileno	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación entre la masa del aceptor de electrones y el m-xileno
$21O_2 + 2C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 16CO_2 + 10H_2O$ Oxidación del m-xileno / respiración aeróbica	-1063.25	-4448	3.17:1
$42NO_3^- + 42H^+ + 5C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 40CO_2 + 46H_2O + 21N_2$ Oxidación del m-xileno / desnitrificación	-1077.81	-4509	4.92:1
$22MnO_2(s) + 46H^+ + C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 8CO_2 + 28H_2O + 22Mn^{2+}$ Oxidación del m-xileno / reducción de manganeso	-1063.39	-449	11.39:1
$84H^+ + 42Fe(OH)_3(s) + C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 8CO_2 + 42Fe^{2+} + 110H_2O$ Oxidación del m-xileno / reducción de hierro	-775.61	-3245	22:1
$42H^+ + 21SO_4^{2-} + 4C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 32CO_2 + 21H_2S + 20H_2O$ Oxidación del m-xileno / reducción de sulfatos	-163.87	-685.6	4.75:1
$22H_2O + 4C_6H_4(CH_3)_2 \Rightarrow 11CO_2 + 21CH_4$ Oxidación del m-xileno / metanogénesis	-36.95	-154.6	0.79:1

Tabla I.15. Reacciones redox ajustadas para el naftaleno.

Reacciones redox del naftaleno	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación entre la masa del aceptor de electrones y el naftaleno
$12O_2 + C_{10}H_8 \Rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$ Oxidación del naftaleno / respiración aeróbica	-1217.40	-5094	3.00:1
$48NO_3^- + 48H^+ + 5C_{10}H_8 \Rightarrow 50CO_2 + 44H_2O + 24N_2$ Oxidación del naftaleno / desnitrificación	-1234.04	-5163	4.65:1
$24MnO_2(s) + 48H^+ + C_{10}H_8 \Rightarrow 10CO_2 + 28H_2O + 24Mn^{2+}$ Oxidación del naftaleno / reducción de manganeso	-1215.57	-5094	16.31:1
$96H^+ + 48Fe(OH)_3(s) + C_{10}H_8 \Rightarrow 10CO_2 + 48Fe^{2+} + 124H_2O$ Oxidación del naftaleno / reducción de hierro	-932.64	-3902	40.13:1
$12H^+ + 6SO_4^{2-} + C_{10}H_8 \Rightarrow 10CO_2 + 6H_2S + 4H_2O$ Oxidación del naftaleno / reducción de sulfatos	-196.98	-824.2	4.50:1
$8H_2O + C_{10}H_8 \Rightarrow 4CO_2 + 6CH_4$ Oxidación del naftaleno / metanogénesis	-44.49	-186.1	1.13:1

Tabla I.16. Reacciones redox ajustadas para el 1,3,5-trimetilbenceno (1,3,5-TMB).

Reacciones redox del 1,3,5-TMB	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación entre la masa del aceptor de electrones y el 1,3,5-TMB
$12O_2 + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 6H_2O$ Oxidación del 1,3,5-TMB / respiración aeróbica	-1213.29	-5076	3.20:1
$48NO_3^- + 48H^+ + 5C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 45CO_2 + 54H_2O + 24N_2$ Oxidación del 1,3,5-TMB / desnitrificación	-1229.93	-5146	4.96:1
$24MnO_2(s) + 48H^+ + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 30H_2O + 24Mn^{2+}$ Oxidación del 1,3,5-TMB / reducción de manganeso	-1213.46	-5077	17.40:1
$96H^+ + 48Fe(OH)_3(s) + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 48Fe^{2+} + 126H_2O$ Oxidación del 1,3,5-TMB / reducción de hierro	-928.53	-3885	42.80:1
$12H^+ + 6SO_4^{2-} + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 6H_2S + 6H_2O$ Oxidación del 1,3,5-TMB / reducción de sulfatos	-192.87	-807.0	4.80:1
$6H_2O + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 3CO_2 + 6CH_4$ Oxidación del 1,3,5-TMB / metanogénesis	-40.39	-169.0	0.90:1

Tabla I.17. Reacciones redox ajustadas para el 1,2,4-trimetilbenceno (1,2,4-TMB).

Reacciones redox del 1,2,4-TMB	ΔG°_r (kcal/mol)	ΔG°_r (kJ/mol)	Relación entre la masa del aceptor de electrones y el 1,2,4-TMB
$12O_2 + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 6H_2O$ Oxidación del 1,2,4-TMB / respiración aeróbica	-1212.93	-5075	3.20:1
$48NO_3^- + 48H^+ + 5C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 45CO_2 + 54H_2O + 24N_2$ Oxidación del 1,2,4-TMB / desnitrificación	-1229.56	-5144	4.96:1
$24MnO_2(s) + 48H^+ + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 30H_2O + 24Mn^{2+}$ Oxidación del 1,2,4-TMB / reducción de manganeso	-1213.09	-5076	17.40:1
$96H^+ + 48Fe(OH)_3(s) + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 48Fe^{2+} + 126H_2O$ Oxidación del 1,2,4-TMB / reducción de hierro	-928.16	-3883	42.80:1
$12H^+ + 6SO_4^{2-} + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 9CO_2 + 6H_2S + 6H_2O$ Oxidación del 1,2,4-TMB / reducción de sulfatos	-192.50	-805.4	4.80:1
$6H_2O + C_6H_3(CH_3)_3 \Rightarrow 3CO_2 + 6CH_4$ Oxidación del 1,2,4-TMB / metanogénesis	-40.02	-167.4	0.90:1

1.3. Modelos numéricos de resolución de la ecuación de transporte de solutos en aguas subterráneas

La resolución de la ecuación de transporte de contaminantes nos permite conocer la evolución, en el espacio y en el tiempo, de la concentración de una especie disuelta en las aguas subterráneas de un acuífero. Evidentemente la resolución de esta ecuación no es inmediata y es necesario el empleo de modelos numéricos que resuelvan dicha ecuación y que puedan considerar los distintos escenarios posibles.

Para ello debemos aportar al modelo matemático una serie de información previa. En primer lugar antes de comenzar a trabajar en el modelo de transporte de contaminante se debe tener resuelto el modelo de flujo que va a proporcionar una información imprescindible para conocer el transporte advectivo. Una vez ajustado el modelo de flujo hay que recopilar información o realizar los ensayos necesarios para determinar los siguientes parámetros:

- Densidad de la fase sólida
- Parámetros de la especie química (coeficientes de adsorción, velocidades de degradación, etc)
- Concentraciones iniciales
- Dispersividad
- Coeficiente de difusión molecular.

Por último es necesario establecer, al igual que en el modelo de flujo, unas condiciones de contorno que en el caso del transporte de masa son:

- Celdas de concentración constante
- Recarga
- Evapotranspiración
- Fuentes puntuales

Para la resolución matemática del sistema además de realizar una discretización en el espacio es necesario hacer una discretización en el tiempo.

Una vez llegado a este punto estamos en disposición de aplicar el modelo matemático. Como se ha visto en el apartado anterior, la ecuación general del transporte de un soluto es el resultado de considerar cuatro procesos fundamentales; advección, dispersión, adsorción y degradación, y un término de fuente-sumidero relativo a las posibles entradas o salidas del soluto del dominio del sistema.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial (v_i C)}{\partial x_i} \pm q_s \frac{C_s}{\theta} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (46)$$

La resolución numérica de esta ecuación entraña algunos problemas (Mitchell 1984, Leonard 1988). La dificultad fundamental consiste en la coexistencia en la ecuación del transporte de la primera derivada espacial del término advectivo y la segunda derivada espacial del término de la dispersión hidrodinámica. En las últimas tres décadas se han desarrollado numerosas técnicas dentro y fuera de los sistemas de modelado de aguas subterráneas para solventar este tipo de problemas, sin embargo todavía no hay una técnica sencilla que pueda rendir una solución completamente satisfactoria. Zheng y Bennett (1995) proporcionan una interesante introducción de algunas de las técnicas más comunes usadas para el transporte mostrando las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

Los métodos numéricos para resolver la ecuación de transporte pueden ser clasificados en tres grupos: métodos de Euler, métodos de Lagrang y métodos mixtos Euler-Lagrang (Neuman 1984). En los métodos de Euler, la ecuación de transporte es resuelta empleando una técnica como las diferencias finitas estándar o elementos finitos. Estos métodos conservan el balance de materia, y pueden emplearse de forma efectiva en aquellos problemas donde predominen los términos de dispersión o reacción. Sin embargo, en los problemas donde predomina el término de la advección, lo cual ocurre en buena parte de los casos, los métodos de Euler pueden ser susceptibles de una excesiva dispersión numérica o de una oscilación artificial.

Los métodos de Lagrang, basados en las técnicas del rastreo de partículas, se muestran muy eficientes en aquellos problemas en los que predomina la advección. Sin embargo, en algunos casos pueden darse problemas de estabilidad numérica y

dificultades computacionales en medios heterogéneos con múltiples fuentes-sumentes y complejas condiciones de contorno (Yeh 1990). La interpolación de la velocidad, necesaria en el rastreo de partículas, puede también dar lugar a errores en el balance de materia y a soluciones anómalas (LaBolle et al 1996). Además la solución obtenida para el cálculo de las concentraciones generalmente presenta una apariencia “rugosa” que requiere de un posterior suavizado.

Los métodos mixtos Euler-Lagrang combinan las ventajas de ambas técnicas resolviendo el termino advectivo con el método de Lagrang (rastreo de partículas) y el resto de términos de la ecuación de transporte con el método de Euler (diferencias finitas). No obstante algunos de los procedimientos mixtos Euler-Lagrang, como el método de las características, no garantizan la conservación de la masa. Por otra parte debido al uso del rastreo de partículas, estos métodos pueden presentar algunas de las debilidades numéricas de los métodos de Lagrang. Además puede ocurrir que este tipo de métodos no sea tan computacionalmente eficiente como los métodos puros de Euler o Lagrang.

Dentro de los métodos de Euler, una nueva técnica de transporte conocida como TVD (Total-Variation-Diminishing) se ha desarrollado principalmente en el área de la dinámica de fluidos computacional (Harten 1983, 1984). El término Total-Variation-Diminishing hace referencia al fundamento de este método en el que la suma de las diferencias entre las concentraciones de nodos adyacentes se disminuye en los sucesivos pasos de tiempo, una condición necesaria si la solución quiere permanecer libre de oscilaciones.

El método TVD pertenece al grupo de los métodos de Euler, aunque comparado con los métodos estándar de diferencias finitas, se muestra en general más exacto en la resolución de problemas donde predomina la advección, aun a costa de una mayor necesidad computacional. Comparado con los métodos de Lagrang o métodos mixtos de Euler-Lagrang, el TVD no es tan eficaz en la eliminación de la dispersión numérica, sin embargo la conservación de la masa, los menores requerimientos de memoria y alguna ventaja adicional hacen que TVD suponga una buena solución de compromiso entre los métodos de diferencias finitas y los de rastreo de partículas.

Los métodos numéricos más empleados y que también son los usados por Visual MODFLOW son los siguientes:

Métodos mixtos Euler-Lagrang (basados en rastreo de partículas)

- Método de las características (MOC)
- Método modificado de las características (MMOC)
- Método híbrido de las características (HMOC)

Métodos de Euler (basados en diferencias finitas)

- Método estandar de diferencias finitas
 - Diferencias Finitas *Upstream*
 - Diferencias Finitas Central
- Método TVD

Es importante resaltar que independientemente del método empleado para la resolución de la parte advectiva, todos los métodos usan las diferencias finitas para la dispersión, entradas y salidas del sistema (fuentes o sumideros) y reacción.

A continuación se realiza una descripción de los fundamentos en los que se apoya cada uno de los métodos indicados, sin entrar a examinar los detalles de su implementación numérica.

I.3.1. Métodos mixtos Euler-Lagrang

Para poder usar la aproximación mixta Euler-Lagrang es necesario desarrollar la ecuación del transporte. De acuerdo a la regla de la cadena, el término de la advección puede ser expresado como:

$$-\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i} = v_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + C \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = v_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + C \frac{q_s}{\theta} \quad (83)$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación general del transporte y dividiendo ambos lados de la ecuación por el factor de retardo obtenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - v_c \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{q_s}{R\theta} (C - C_s) - \frac{\lambda}{R} \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (84)$$

donde $v_c = v_i/R$ es la velocidad retardada.

Esta ecuación es una expresión de Euler en la cual la derivada parcial, $\frac{\partial C}{\partial t}$ representa la velocidad de cambio de la concentración de soluto en un punto fijo del espacio. Además puede ser expresada en forma de Lagrang como:

$$\frac{DC}{Dt} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{q_s}{R\theta} (C - C_s) - \frac{\lambda}{R} \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (85)$$

donde el término $\frac{DC}{Dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + v_c \frac{\partial C}{\partial x_i}$, representa la velocidad de cambio en la concentración de soluto a lo largo de la trayectoria de una partícula de contaminante.

Introduciendo el algoritmo de las diferencias finitas, este término de velocidad de cambio puede aproximarse a:

$$\frac{DC}{Dt} = \frac{C_m^{n+1} - C_m^{n*}}{\Delta t} \quad (86)$$

de manera que la ecuación 85 se transforma en

$$C_m^{n+1} = C_m^{n*} + \Delta t \left(\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{q_s}{R\theta} (C - C_s) - \frac{\lambda}{R} \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \right) \quad (87)$$

$$C_m^{n+1} = C_m^{n*} + \Delta t \cdot RHS \quad (88)$$

donde: C_m^{n+1} =Concentración media de soluto en la celda m a un tiempo $t=n+1$

C_m^{n*} = Concentración media de soluto en la celda m a un tiempo $t=n+1$ debido solamente a la advección (también llamado tiempo intermedio n^*)

Δt = Incremento de tiempo entre el tiempo anterior ($t=n$) y el nuevo ($t=n+1$)

RHS = representa la aproximación aplicando diferencias finitas al término de la derecha de la ecuación 87 (Right-Hand-Side). La aproximación de diferencias finitas es explícita si se emplea la concentración del tiempo anterior C^n para calcular RHS, o implícita si se usa la concentración del nuevo tiempo C^{n+1}

Esta ecuación constituye el algoritmo básico de los métodos mixtos Euler-Lagrang. En este tipo de métodos, el término C^{n*} , que tiene en cuenta el efecto de la advección, es resuelto con el método de rastreo de partículas (Lagrang), mientras que el segundo término, que considera el efecto de la dispersión, fuentes-sumentes y reacciones químicas, es resuelto con un método de diferencias finitas (Euler).

Las distintas técnicas posibles para resolver el término de la advección en esta ecuación, han dado lugar al desarrollo de los tres métodos anteriormente citados.

A continuación se analiza brevemente cada uno de este tipo de métodos explicando de una forma sencilla su fundamento.

Un aspecto común a todos los métodos numéricos es la necesidad de transformación de la ecuación continua en incrementos discretos de tiempo y espacio. Por ello es necesario discretizar o establecer una reticulación o mallado que divida el espacio físico a modelizar en pequeñas celdas estableciendo, a su vez, el incremento de tiempo a utilizar entre cálculos sucesivos.

1.3.1.1. Método de las características (MOC)

El método MOC emplea una técnica convencional de rastreo de partículas para resolver el término de la advección. Antes de iniciarse la simulación, este método coloca al azar un número determinado de partículas móviles en cada celda de la malla resultante de la discretización. A cada una de esas partículas se le asigna una

posición en el sistema de coordenadas cartesianas (x,y) y una concentración (Garder et al 1964, Konikow y Bredehoeft 1978, Konikow et al 1996). Un esquema de la posición inicial de este método se muestra en la figura I.16.

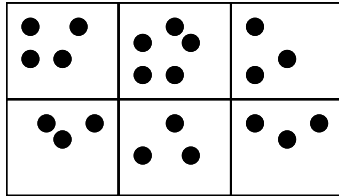


Figura I.16. Situación inicial de las partículas a $t=n$

Para cada paso de tiempo cada partícula se mueva una distancia proporcional a la velocidad del flujo y a la magnitud del paso de tiempo. La concentración media de soluto en una celda m después del incremento de tiempo ($t=n+1$) debido solamente a la advección, C_m^{n*} , es calculada a partir de una simple media aritmética de las partículas que hayan viajado hasta la celda m en cuestión (figura I.17).

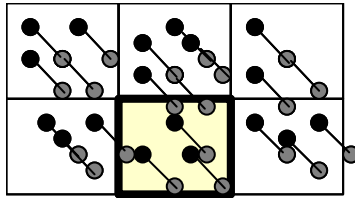


Figura I.17. Situación final de las partículas a $t=n+1$

$$C_m^{n*} = \frac{1}{NP_m} \sum_{p=1}^{NP_m} C_p^n \quad (89)$$

donde: NP_m = número de partículas dentro de la celda m a un tiempo $t=n+1$

C_p^n = concentración de la partícula, p , en el tiempo $t=n$

Estrictamente hablando, la ecuación anterior solo sería aplicable si la malla es regular. Para poder contemplar casos donde la malla sea irregular, Zheng (1993) propuso un algoritmo basado en un promedio volumétrico:

$$C_m^{n*} = \frac{\sum_{p=1}^{NP_m} V_p C_p^n}{\sum_{p=1}^{NP_m} V_p} \quad (90)$$

donde V_p es el volumen de la celda en la cual se encontraba la partícula p inicialmente ($t=n$). Si la malla es regular la ecuación 90 se transforma en la 89

Después de calcular la concentración C_m^{n*} para todas las celdas, se calcula una concentración $C_m^{\tilde{n}}$ a partir del promedio ponderado de C_m^{n*} y de la concentración inicial de la celda C_m^n :

$$C_m^{\tilde{n}} = \omega C_m^{n*} + (1 - \omega) C_m^n \quad (91)$$

Siendo ω un factor entre 0.5 y 1. Esta concentración, $C_m^{\tilde{n}}$, es utilizada en la resolución del segundo término de la ecuación 88, es decir del término que considera los cambios en la concentración debidos a la dispersión, fuentes-sumideros y reacciones químicas y que se resuelve empleando la técnica de diferencias finitas.

$$\Delta C_m^{n+1} = \Delta t \cdot RHS(C_m^{\tilde{n}}) \quad (92)$$

Finalmente, la concentración en la celda m después del incremento de tiempo, $t=n+1$, vendrá dada por la suma de C_m^{n*} y de ΔC_m^{n+1} .

$$C_m^{n+1} = C_m^{n*} + \Delta t \cdot RHS = C_m^{n*} + \Delta C_m^{n+1} \quad (93)$$

Así se completan los cálculos de un paso de tiempo para MOC, repitiéndose el mismo procedimiento hasta llegar al final del periodo de tiempo deseado.

La principal ventaja de MOC es que está virtualmente libre de dispersión numérica. En el lado de los inconvenientes, hay que mencionar que MOC puede ser lento y

requerir una gran cantidad de memoria en su resolución ya que requiere el rastreo de un gran número de partículas en movimiento. Esta técnica también puede dar lugar a discrepancias en el balance de materia bajo ciertas situaciones ya que la naturaleza del sistema de rastreo de partículas en el que están basados los métodos mixtos Euler-Lagrang no garantizan la conservación de la masa. Cuando esto ocurre, puede ser más apropiado el empleo de métodos de diferencias finitas o de TVD siempre que la dispersión numérica no sea preocupante.

1.3.1.2. Método de las características modificado (MMOC)

El método MMOC fue desarrollado para mejorar la eficacia computacional del método MOC (Russell y Wheeler 1983, Cheng et al 1984, Roache 1992, Healy and Russell 1993, Yeh et al 1993). A diferencia de MOC, que rastrea la posición y concentración de un gran número de partículas móviles, el método MMOC coloca una partícula en el punto central de cada celda en el paso de tiempo $t=n+1$, y la hace retroceder (rastreo regresivo) en función del campo de velocidades, hasta el paso de tiempo anterior $t=n$, asignándole la concentración correspondiente a esa posición (figura 1.18). La concentración asociada con esa posición es empleada para estimar C_m^{n*} .

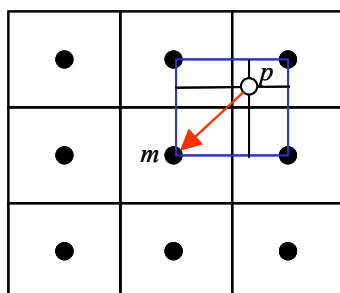


Figura 1.18. Esquema del método MMOC

$$C_m^{n*} = C^n(x_p) = C^n(x_m - d) \quad (94)$$

donde: x_p = es la posición final ($t=n$) que alcanza una partícula que inicialmente se encuentra en el centro de una celda m en el tiempo $t=n+1$ y a la que se hace retroceder un Δt

x_m = es la posición inicial de la partícula en el centro de la celda m ($t=n+1$)

$d = x_m - x_p$, es la distancia recorrida en un Δt

$C^n(x_p)$ = es la concentración en la posición x_p

Al igual que en MOC, C_m^{n+1} se resuelve usando C_m^{n*} , y $C_m^{\tilde{n}}$. La dispersión, las entradas o salidas (fuentes o sumideros) y los términos de reacciones químicas (biodegradación) de cada partícula son resueltos con el método de las diferencias finitas.

MMOC es un método especialmente indicado cuando la distribución de concentraciones presenta cambios suaves. Además, como ventajas hay que destacar que es un método más rápido y requiere menos memoria computacional que el MOC, ya que MMOC emplea una sola partícula por celda. Sin embargo, como desventajas, MMOC puede generar dispersión numérica importante y no conservar el balance de materia.

1.3.1.3. Método híbrido de las características (HMOC)

El HMOC es un método que automáticamente utiliza MOC o MMOC en función del campo de concentraciones (Neuman 1981 y 1984, Farmer 1987, Yeh et al 1992). El método MOC es usado cuando existen cambios bruscos de concentraciones (medio heterogéneo) y MMOC cuando los cambios en las concentraciones son suavemente graduales. Así cuando el frente de concentraciones es agudo se emplea MOC, y cuando dicho frente se disipa debido a la dispersión y/o reacciones se emplea MMOC. De esta forma HMOC combina lo mejor de ambas técnicas.

1.3.2. Métodos estándar de diferencias finitas

Los métodos basados en diferencias finitas, son aquellos que resuelven todos los términos de la ecuación de transporte (incluido advección) usando diferencias finitas. Las ventajas sobre los métodos anteriores (MOC/MMOC/HMOC) es que conservan la masa totalmente y son informáticamente muy eficientes. Por el contrario son métodos

que generan una dispersión numérica significativa cuando el transporte es dominado por la advección y presentan problemas con frentes de concentración agudos.

La ecuación general del transporte,

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i} \pm q_s \frac{C_s}{\theta} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} C_a \right) \quad (46)$$

puede ser reagrupada como:

$$R\theta \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial(\theta v_x C)}{\partial x} - \frac{\partial(\theta v_y C)}{\partial y} - \frac{\partial(\theta v_z C)}{\partial z} + L(C) \quad (95)$$

donde $L(C)$ agrupa los términos no advectivos de la ecuación incluyendo la dispersión, fuentes-sumideros y las reacciones químicas. Aplicando el algoritmo de diferencias finitas, la primera derivada parcial de los tres términos de la advección en una celda infinitesimal (figura I.19) puede aproximarse al valor de la concentración en la interfase de la celda:

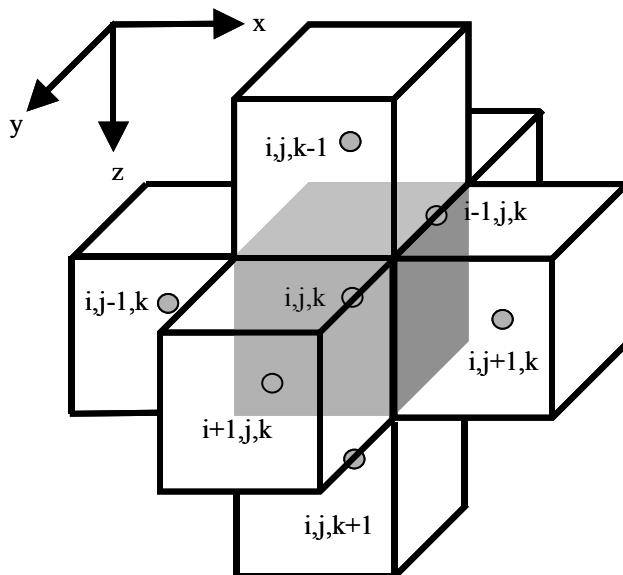


Figura I.19. Esquema de diferencias finitas (las interfaces entre la celda (i,j,k) y las seis celdas adyacentes se muestran con superficies sombreadas).

$$\frac{\partial(\theta v_x C)}{\partial x} + \frac{\partial(\theta v_y C)}{\partial y} + \frac{\partial(\theta v_z C)}{\partial z} = \frac{q_{x(i,j+1/2,k)} C_{i,j+1/2,k} - q_{x(i,j-1/2,k)} C_{i,j-1/2,k}}{\Delta x_j} + \frac{q_{y(i+1/2,j,k)} C_{i+1/2,j,k} - q_{y(i+1/2,j,k)} C_{i+1/2,j,k}}{\Delta y_i} + \frac{q_{z(i,j,k+1/2)} C_{i,j,k+1/2} - q_{z(i,j,k+1/2)} C_{i,j,k+1/2}}{\Delta z_k} \quad (96)$$

donde Δx_j , Δy_i , Δz_k son las dimensiones de la celda (i,j,k) en las direcciones x, y, z, respectivamente, y $j+1/2$, $i+1/2$, $z+1/2$, $j-1/2$, $i-1/2$ y $z-1/2$ indican las coordenadas de la interfase de la celda en las direcciones x, y, z, respectivamente.

La forma en que la concentración de la interfase es determinada va a dar lugar a dos métodos estándar de diferencias finitas: el método UFD (Upstream Finite Difference) y el método central de diferencias finitas. En el método UFD, la concentración de la interfase entre dos celdas vecinas en una dirección (p.ej. x) es tomada igual a la concentración de la celda que se encuentra corriente arriba (Upstream) a lo largo de esa dirección:

$$C_{i,j-1/2,k} = \begin{cases} C_{i,j-1,k} & \text{si } q_{x(i,j-1/2,k)} > 0 \\ C_{i,j,k} & \text{si } q_{x(i,j-1/2,k)} < 0 \end{cases} \quad (97)$$

El método UFD no presenta problemas de oscilación, sin embargo, cuando en el sistema predomina la advección se produce una dispersión numérica significativa (Zheng y Bennett 1995).

Por otro lado, el método central de diferencias finitas estima la concentración de la interfase a partir de una media ponderada de las concentraciones de los dos lados de dicha interfase:

$$C_{i,j-1/2,k} = \alpha_x C_{i,j-1,k} + (1 - \alpha_x) C_{i,j,k} \quad (98)$$

donde $\alpha_x = \Delta x_j / (\Delta x_{j-1} + \Delta x_j)$ es el factor espacial ponderado a lo largo de la dirección x. Esta ponderación es equivalente a una interpolación lineal, de manera que cuando el espaciamiento en la malla es regular $\alpha_x = 0.5$. A diferencia del UFD, el método central no presenta problemas de dispersión numérica, sin embargo si el

término advectivo es dominante en el transporte pueden aparecer excesiva oscilación artificial.

Debido a estos dos problemas, dispersión numérica y oscilación artificial, los métodos estándar de diferencias finitas son sólo útiles para resolver modelos de transporte donde la advección no sea el término dominante (p.ej. cuando la dispersividad es grande o el espaciado de la malla es suficientemente fino). Algunas publicaciones (Zheng and Bennett 1995) indican que cuando el número de Peclet (ecuación 99) es menor de 4, los métodos estándar de diferencias finitas, tanto el UFD como el central, son bastante exactos y pueden ser empleados con confianza. Además, debido a que este tipo de métodos es computacionalmente más eficiente que el resto, puede ser útil para obtener una primera aproximación en una etapa inicial del estudio del modelo.

$$\text{N}^\circ \text{ de Peclet} = P_e = \frac{|v|L}{D} \quad (99)$$

I.3.3. Método TVD de tercer orden

El método TVD (Total-Variation-Diminishing) pretende ser una alternativa que supla los problemas típicos de los métodos estándar de diferencias finitas y de los basados en el rastreo de partículas. Existen varias alternativas del método TVD para la resolución de sistemas donde la advección es el término dominante del transporte (Harten 1983 y 1984, Osher y Chakravarthy 1984 y 1986, Yee 1987, Cox y Nishikawa 1991). Visual MODFLOW en su paquete MT3DMS implementa el esquema TVD de tercer orden basado en el algoritmo ULTIMATE (Universal Limiter for Transient Interpolation Modeling of the Advective Transport Equation) (Leonard 1988, Leonard y Niknafs 1990, 1991). Este método calcula la concentración de la interfase realizando una interpolación de las concentraciones de los nodos (puntos centrales de cada celda) a través de un polinomio de tercer grado y verifica las concentraciones obtenidas para minimizar las oscilaciones que pueden producirse en frentes de concentraciones agudos.

En esta sección se dan unas nociones básicas de ULTIMATE en una dimensión; la generalización a 3-D supone una mayor complejidad que no se considera necesaria introducir, ya que no es el objeto de esta investigación, pero que se puede encontrar en la bibliografía (Zheng y Wang 1999).

Considerando la ecuación de transporte de contaminantes (ecuación 47) para una dimensión, y agrupando los términos no advectivos en el término $L(C)$ obtenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + L(C) \quad (100)$$

El método TVD asume un mallado de espaciado regular con un sistema de coordenadas locales que tienen su origen en el nodo o punto central j , y considera que la velocidad es positiva de izquierda a derecha, tal como muestra la figura 1.20.

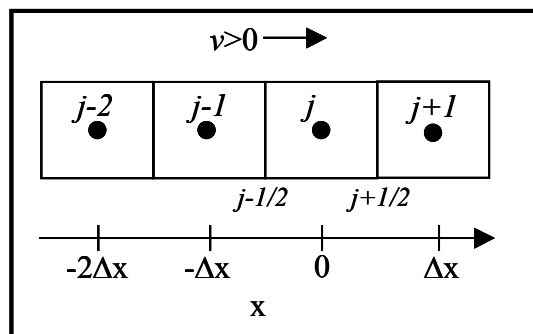


Figura 1.20. Esquema ULTIMATE en una dimensión.

La concentración en el punto nodal j ($x=0$) a un tiempo $t=n+1$ debido sólo a la advección puede escribirse como:

$$C_j^{n+1} = C(0, \Delta t) = C(-v\Delta t, 0) \quad (101)$$

donde Δt es el paso de tiempo, o diferencia entre el tiempo n ($t=0$) y el nuevo tiempo $n+1$ ($t= \Delta t$). La ecuación 101 puede explicarse si imaginamos una partícula situada a una distancia $v \Delta t$ corriente arriba (a la izquierda) del punto nodal j . Después de un

incremento de tiempo Δt , la partícula alcanzará el punto nodal j . La concentración que lleve dicha partícula será la concentración en el punto nodal j .

Dado que $C(-v \Delta t, 0)$ en el tiempo antiguo ($t=0$) generalmente no coincide con un punto nodal, ésta debe determinarse a través de una interpolación empleando las concentraciones de los nodos vecinos. Para este propósito se emplea una ecuación de tercer orden, que para una dimensión puede escribirse como:

$$C(x,0) = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (102)$$

donde a , b , c y d son los coeficientes que pueden relacionarse con las concentraciones de los nodos a través de las siguientes expresiones:

$$\left. \begin{aligned} C(0,0) &= C_j && \text{para } x=0 \\ C(-2\Delta x,0) &= C_{j-2} && \text{para } x = -2\Delta x \\ C(-\Delta x,0) &= C_{j-1} && \text{para } x = -\Delta x \\ C(\Delta x,0) &= C_{j+1} && \text{para } x = \Delta x \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

Por tanto son necesarios cuatro puntos nodales para determinar los cuatro coeficientes. Estos cuatro puntos nodales son, el nodo j , los dos nodos situados a ambos lados de j ($j-1$ y $j+1$), y un nodo adicional en el lado corriente arriba ($j-2$). Si la velocidad fuera en sentido contrario (de derecha a izquierda), se emplearía el nodo $j+2$ en lugar del $j-2$. Sustituyendo las ecuaciones 103 en la ecuación 102, se pueden determinar los coeficientes de la ecuación 102.

$$\left. \begin{aligned} a &= C_j \\ b &= \frac{1}{\Delta x} \left(\frac{C_{j+1}}{3} + \frac{C_j}{2} - C_{j-1} + \frac{C_{j-2}}{6} \right) \\ c &= \frac{1}{2(\Delta x)^2} (C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}) \\ d &= \frac{1}{6(\Delta x)^3} (C_{j+1} - 3C_j + 3C_{j-1} - C_{j-2}) \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

A partir de las ecuaciones 102, 103 y 104 podremos obtener la solución de la ecuación 101.

$$\begin{aligned}
 C_j^{n+1} &= C(0, \Delta t) = C(-v\Delta t, 0) = a + b(-v\Delta t) + c(-v\Delta t)^2 + d(-v\Delta t)^3 \quad (105) \\
 &= C_j^n - C_r \left[\left(\frac{C_{j+1}^n}{3} + \frac{C_j^n}{2} - C_{j-1}^n + \frac{C_{j-2}^n}{6} \right) - C_r \left(\frac{C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n}{2} \right) \right. \\
 &\quad \left. + C_r^3 \left(\frac{C_{j+1}^n - 3C_j^n + 3C_{j-1}^n - C_{j-2}^n}{6} \right) \right]
 \end{aligned}$$

donde $C_r = v\Delta t/\Delta x$.

Por otro lado si consideramos la ecuación 100 y las concentraciones de la interfase de las celdas llegamos a que:

$$C_j^{n+1} = C_j^n - C_r (C_{j+1/2}^n - C_{j-1/2}^n) \quad (106)$$

Así a partir de las ecuaciones 105 y 106 el esquema ULTIMATE determina la concentración de la interfase en una dimensión de la siguiente manera:

$$C_{j+1/2} = \frac{(C_{j+1} + C_j)}{2} - C_r \frac{(C_{j+1} - C_j)}{2} - (1 - C_r^2) \frac{(C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1})}{6} \quad (107)$$

$$C_{j-1/2} = \frac{(C_j + C_{j-1})}{2} - C_r \frac{(C_j - C_{j-1})}{2} - (1 - C_r^2) \frac{(C_j - 2C_{j-1} + C_{j-2})}{6} \quad (108)$$

El primer término de ambas ecuaciones se corresponde con la ecuación empleada por el método central de diferencias finitas para el cálculo de las concentraciones de interfase, el segundo término es conocido como gradiente, y el tercer término como curvatura. Estas ecuaciones son mucho más complejas cuando tenemos en cuenta un sistema en dos o tres dimensiones, sin embargo los conceptos e ideas básicas permanecen y las ecuaciones pueden ser derivadas siguiendo el mismo procedimiento.

La concentración de la interfase calculada empleando las ecuaciones 107 y 108 pueden manifestar oscilaciones si los frentes de concentración son agudos y los sistemas están dominados por la advección. Para solventar este problema, el esquema de ULTIMATE emplea un “limitador de flujo universal” que ajusta las concentraciones de las interfases después de que son calculadas empleando las ecuaciones anteriores (Leonard y Niknafs 1990).

Este método conserva la masa, sin una excesiva dispersión numérica, y está esencialmente libre de oscilaciones. El esquema ULTIMATE se ha mostrado superior a otros esquemas más conocidos de segundo orden (Leonard 1998) y está considerado como el método práctico más preciso (Roache 1992).

1.4. Modelización matemática con Visual MODFLOW.

En este trabajo se ha empleado la aplicación Visual MODFLOW 3.0 para el estudio de la modelización del flujo y transporte de contaminantes en la región de estudio. Esta versión ha sido desarrollada en el año 2002 por Waterloo Hydrogeologic Inc. compañía líder en el desarrollo de aplicaciones informáticas para el estudio, análisis, interpretación, gestión y protección de acuíferos. Desde 1989, Waterloo Hydrogeologic ha desarrollado potentes paquetes informáticos incorporando la más avanzada tecnología, teniendo en la actualidad más de 10.000 licencias registradas en 90 países diferentes.

Visual MODFLOW 3.0 es un paquete informático que integra las más recientes versiones, de dominio público y privadas, de MODFLOW y MT3D para la simulación de modelos de flujo y de transporte de contaminantes, respectivamente:

Programas de flujo de aguas subterráneas incluidos en Visual MODFLOW 3.0

- MODFLOW – 96 (Dominio Público - U.S. Geological Survey)
- MODFLOW – 2000 (Dominio Público – U.S. Geological Survey)

Programas de transporte de masa incluidos en Visual MODFLOW 3.0.

- MT3Dv1.5 (Dominio Público, U.S. Departamento de Defensa)
- MT3D96 (Propiedad de S.S. Papadopulos & Associates, Inc.)
- MT3DMS (Dominio Público, U.S. Army Corp of Engineers)
- MT3D99 (Propiedad de S.S. Papadopulos & Associates, Inc.)
- RT3Dv1.0 (Dominio Público, Laboratorios Battelle Northwest)
- RT3Dv2.5 (Dominio Público, Laboratorios Battelle Northwest)

En esta sección se realiza una breve descripción de cada uno de los programas de flujo y transporte, resaltando las diferencias entre ellos.

1.4.1. Programas de flujo de aguas subterráneas:

MODFLOW es un programa informático que simula el flujo tridimensional de aguas subterráneas a través de medios porosos usando el método de diferencias finitas (McDonald y Harbaugh 1988). MODFLOW fue diseñado con una estructura modular que permitiera la consecución de dos objetivos claves: que fuera fácil de entender y

que fuera fácil de mejorar. La idea de buscar un programa fácil de entender, con un entorno “amigable”, partió de los técnicos que desarrollaron el programa (U.S. Geological Survey) que creían firmemente que los investigadores que iban a emplear su programa debían entender como el modelo trabajaba para poderlo utilizar de forma correcta. El segundo objetivo, la facilidad para mejorar el programa de forma sencilla, es crucial, ya que la experiencia ha mostrado la necesidad de incorporar nuevas capacidades a los programas iniciales. Un ejemplo de estas mejoras han sido publicadas por Prudic (1989), Hill (1990), Leake y Prudic (1991), Goode y Appel (1992), Harbaugh (1992), McDonald et al (1992), Hsieh y Freckleton (1993), Leake et al (1994), Fenske et al (1996) y Leake y Lilly (1997).

MODFLOW fue desarrollado inicialmente por el U.S. Geological Survey (McDonald y Harbaugh 1984). La primera versión, conocida como MODFLOW-83, fue programada en Fortran 66. Posteriormente McDonald y Harbaugh (1988) actualizaron el lenguaje de programación a FORTRAN 77 dando lugar a una versión más actualizada conocida como MODFLOW-88. La tercera versión conocida como MODFLOW-96 (Harbaugh y McDonald, 1996 y 1996b) desarrollada por el USGS mejoró algunas deficiencias detectadas en las versiones anteriores, destacando la posibilidad de convertir celdas secas en celdas de carga variable.

Además de estas mejoras y nuevas versiones, el USGS desarrolló dos importantes complementos de MODFLOW; MODFLOWP (Hill 1992) y MOC3D (Konikow et al 1996) que resolvían ecuaciones diferentes a la ecuación de flujo de MODFLOW. MODFLOWP resuelve un problema de calibración buscando el mejor ajuste entre valores medidos y calculados y MOC3D resuelve la ecuación de transporte de soluto.

No obstante, a pesar de que MODFLOW fue originariamente diseñado para incorporar cambios de manera fácil, este concepto no incluía la posibilidad de incorporar otras ecuaciones que no fueran la ecuación de flujo. Así la incorporación de capacidades que incluían la resolución de otras ecuaciones como las de MODFLOWP y MOC3D supuso un importante reto que ha dado lugar a la aparición de la última versión desarrollada, MODFLOW-2000 (Harbaugh et al 2000, Hill et al 2000).

I.4.2. Programas de Transporte de Contaminantes

Todos los programas de transporte de contaminantes soportados por Visual MODFLOW son versiones mejoradas que han evolucionado de la versión inicial de MT3D (Mass Transport in 3 Dimension) desarrollado por Zheng (1990) para S.S. Papadopoulos y Asociados y con la cofinanciación parcial de la USEPA.

MT3D utiliza tanto los métodos mixtos Euler-Lagrang como los métodos basados en diferencias finitas para resolver la ecuación del transporte en tres dimensiones. MT3D está basado en una estructura modular que permite la simulación de componentes del transporte de forma conjunta o independiente, y que se implementa directamente con el programa de modelo de flujo, MODFLOW, empleando la misma discretización y condicionantes hidrológicos.

MT3D fue publicado en 1990 y desde entonces ha sido profundamente empleado por investigadores de todo el mundo. Desde la primera publicación han aparecido numerosas versiones tanto de dominio público como particulares, que han perfeccionado las versiones iniciales y mejorado la eficacia numérica (figura I.21).

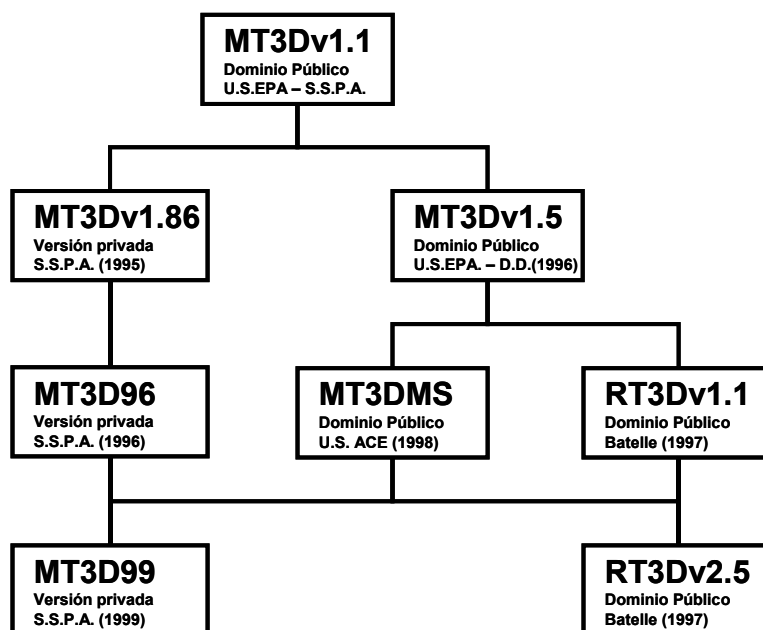


Figura I.21. Esquema de la evolución de MT3D en las distintas versiones mejoradas.

Las diferencias entre los distintos programas y versiones de modelización de transporte de contaminantes, se basan en las distintas opciones de adsorción-reacción y en los solucionadores que cada versión soporta. La tabla I.18. muestra estas diferencias:

Tabla I.18. Diferencias entre los distintos programas y versiones de modelización de transporte.

		MT3D1.5	MT3D96	RT3DV1.0	MT3DMS	MT3D99	RT3DV2.5
ADSORCIÓN	Simulación sin adsorción	X	X	X	X	X	X
	Isoterma Lineal (equilibrio)	X	X	X	X	X	X
	Isoterma de Freundlich (equilibrio)	X	X	X	X	X	X
	Isoterma de Langmuir (equilibrio)	X	X	X	X	X	X
	Adsorción en no-equilibrio (primer orden)				X	X	
	Transferencia "dominio-dual" (primer orden)				X	X	
REACCIÓN	Simulación sin reacción	X	X	X	X	X	X
	Degradación de primer orden irreversible	X	X		X	X	X
	Cinética de Monod					X	
	Reacciones primer orden tipo padre-hija					X	
	Reacciones instantáneas entre especies					X	
	Degradación instantánea aeróbica de BTEX			X			X
	Degradación instantánea multi-rutas BTEX			X			X
	Degradación cinética de BTEX multi-rutas			X			X
	Reacciones limitadas por la adsorción			X			X
	Modelo de degradación doble-Monod			X			X
	Reacciones secuenciales de degradación			X			X
	Modelo aerobio/anaerobio para PCE/TCE*			X			X
SOLUCIONADOR	MOC (método de las características)	X	X	X	X	X	X
	MMOC (método de las caract. Modificado)	X	X	X	X	X	X
	HMOC (método híbrido de características)	X	X	X	X	X	X
	UFD (Diferencias Finitas Upstream)	X	X	X	X	X	X
	TVD (Total-Variation-Diminishing)				X	X	X

*PCE= tetracloroetileno, TCE=tricloroetileno

Como veremos a continuación el mundo del desarrollo de paquetes informáticos especializados en este campo está en continua evolución, como lo demuestra la aparición de ocho versiones en doce años. Cada nueva versión mejora e intenta solventar las deficiencias de las anteriores. A continuación se describen brevemente las diferentes versiones con sus características más destacables sobre la versión anterior.

MT3Dv1.5.

Se trata de un modelo de transporte tridimensional que simula la advección, dispersión y reacción química de contaminantes en sistemas de aguas subterráneas. Fue desarrollado por C. Zheng en 1996, como una mejora a la versión inicial MT3Dv1.1 (Zheng 1990) para la compañía S.S. Papadopulos. Posteriormente la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) pagó los derechos de dicho trabajo, permitiendo la salida a dominio público de una versión limitada. Posteriormente C. Zheng mejoró MT3D en la Universidad de Alabama con la financiación del Departamento de Defensa (D.D.).

MT3D⁹⁶

Zheng desarrolló esta nueva versión mejorada de MT3Dv1.5 en 1996 para Papadopulos & Associates, Inc. (Zheng, 1996). Las principales mejoras sobre las versión anterior fueron:

- Mejora de las soluciones que emplean métodos Euler-Lagrang
- Mejora de las soluciones basadas en diferencias finitas
- Mejora en el tratamiento de heterogeneidades en la porosidad del terreno
- Mejoras en el tratamiento de flujo en régimen no estacionario.
- Mayor flexibilidad en los datos de entrada de reacciones
- Variaciones temporales de las condiciones límites de concentración constante
- Mejora en la interface con MODFLOW
- Compatibilidad con versiones previas de MT3D.

La propiedad de esta versión es de S.S. Papadopulos & Associates, Inc. y no está disponible para uso público. MT3D⁹⁶ fue reemplazado por MT3D⁹⁹ y hoy en día se considera obsoleto. Sin embargo Visual MODFLOW lo incorpora para poder asegurar la reproducción de modelados antiguos que usaron este paquete.

MT3DMS

Se trata de un modelo de transporte modular tridimensional que es capaz de simular la advección, dispersión y reacción química de varias especies de contaminantes en el agua subterránea. Este modelo fue desarrollado por Zheng y Wang en 1998 para el Cuerpo de Ingenieros del Ejército de los Estados Unidos (U.S. ACE). Esta versión supone la inclusión de:

- Un esquema TVD (Total-Variation-Diminishing) de tercer orden para la resolución del término advectivo.
- Opciones para la acomodación de la adsorción en no-equilibrio y el transporte de masa advectivo-difusivo en dominio dual.
- Una estructura multi-componentes para poder acomodar nuevos paquetes de reacciones.

MT3D⁹⁹

MT3D⁹⁹ es una actualización de MT3D⁹⁶ que incorpora la mayoría de las funciones de MT3DMS junto con algunas modificaciones adicionales como:

- Reacciones de cinética de Monod
- Un paquete especial para el manejo de reacciones aeróbicas o anaeróbicas entre hidrocarburos y aceptores de electrones especificados por el usuario, y para el estudio de reacciones en cadena padre-hija para compuestos inorgánicos y orgánicos.
- Opción de reinicialización automática
- Detallado balance de masa celda a celda.

MT3D⁹⁹ fue desarrollado por Zheng bajo contrato con S.S. Papadopoulos & Associates, Inc. y debe ser adquirido como un paquete informático adicional a Visual MODFLOW.

En general, en relación a las distintas versiones de MT3D, podemos destacar como principales ventajas su integración directa con MODFLOW, su buena aceptación por los investigadores y sus requerimientos de memoria relativamente pequeños. En el capítulo de inconvenientes indicar que el proceso de pasos de tiempo puede llegar a ser excesivamente lento, y que se pueden producir errores numéricos significativos en mallas bastante irregulares.

RT3Dv1.0

RT3D (Reactive Transport in 3-Dimensions) es un programa que resuelve simultáneamente las ecuaciones de derivadas parciales que describen el flujo y el transporte de múltiples contaminantes en las aguas subterráneas en tres dimensiones. La primera versión, RT3Dv1.0, fue desarrollada por Clement en 1997, para el Batelle Memorial Institute, con el objetivo de desarrollar una herramienta que soportara la modelización del transporte de contaminantes cuando se producían fenómenos de atenuación natural (Clement et al 2000, Lu et al 1999).

Como herramienta útil en la investigación, RT3D ha sido empleado en la modelización de varios experimentos de biorremediación activa en laboratorios y también a escala piloto (Johnson et al 1998). RT3D ha sido validado comparando sus resultados con la de otros modelos numéricos y analíticos (Clement et al 1998, Sun y Clement 1998, Sun et al 1998) y en la actualidad se emplea en el modelado de la atenuación natural en estudios de campo.

RT3Dv2.5

La primera versión, RT3Dv1.0, estaba basada en MT3Dv1.5 y por tanto no incluía muchas de las mejoras implementadas en MT3DMS. Como resultado, las simulaciones resultaban excesivamente lentas requiriendo una gran cantidad de tiempo. RT3Dv2.5 actualiza la versión inicial permitiendo la incorporación de las mejoras introducidas en MT3DMS (Zheng y Wang 1999). Esta versión emplea Fortran 90, lo cual le permite una mayor compatibilidad con múltiples plataformas

No obstante, independientemente de la versión, RT3D aporta la novedad de incluir un solucionador implícito para reacciones que le confiere una flexibilidad capaz de simular varios tipos de cinéticas de reacción químicas y microbiológicas. Tanto RT3Dv1.0 como RT3Dv2.5 soportan siete diferentes módulos preprogramados de reacción que pueden ser empleados en la simulación de diferentes tipos de contaminantes, incluyendo BTEX y disolventes clorados como tetracloroetileno (PCE) y tricloroetileno (TCE) y que son los siguientes:

1.- Degradación instantánea aeróbica de BTEX:

Simula la biodegradación instantánea de BTEX bajo condiciones aeróbicas. Para cada paso de tiempo, el algoritmo de reacción modela una velocidad de degradación para reducir la concentración del hidrocarburo o del oxígeno a cero en cada celda.

Este modelo tiene dos componentes (la concentración de BTEX y de oxígeno) y una constante de reacción (la relación estequiométrica oxígeno-BTEX que es por defecto igual a 3.14).

2.- Degradación instantánea multi-rutas BTEX

Este modelo es similar al anterior pero emplea cinco rutas de degradación (respiración aerobia, desnitrificación, reducción del hierro, reducción de sulfatos y metanogénesis) para simular la degradación de los BTEX.

Este modelo incluye seis componentes móviles (BTEX, oxígeno, nitratos, Fe^{2+} , sulfatos y metano) y un total de siete constantes (las concentraciones máximas de Fe^{2+} y metano y las relaciones estequiométricas de las cinco reacciones)

3.- Degradación cinética de BTEX multi-rutas

Este modelo, a diferencia del anterior, considera que la degradación de los BTEX no es instantánea, sino que está limitada por la cinética. El modelo predice una velocidad de degradación es que proporcional a la concentración del contaminante. Para tener en cuenta las concentraciones de aceptores de electrones se usan cinéticas del tipo Monod y para simular la secuencia de utilización de los distintos aceptores de electrones se emplea un modelo inhibidor.

Este modelo usa seis componentes móviles (BTEX, oxígeno, nitratos, Fe^{2+} , sulfatos y metano) y 21 constantes (las concentraciones máximas de Fe^{2+} y metano, las relaciones estequiométricas, las velocidades de degradación, las constantes de saturación y los coeficientes de inhibición).

4.- Reacciones limitadas por la adsorción

Este modelo simula reacciones limitadas por la adsorción y considera la fracción móvil y retenida de cada especie. Sólo dos parámetros de reacción son necesarios; el coeficiente de transferencia de materia y el coeficiente de distribución lineal (K_d)

5.- Modelo de degradación doble-Monod

Simula las reacciones de dadores y aceptores de electrones producidas por el crecimiento bacteriano en la fase acuosa y el suelo. Este modelo puede emplearse para simular cualquier tipo de sistema biológico, siempre que se conozcan los coeficientes de rendimiento y las constantes de velocidad.

Este modelo incluye tres fases móviles (electrón-dador, electrón-aceptor y bacterias en agua) y una inmóvil (bacterias en suelo), y ocho constantes de reacción.

6.- Reacciones secuenciales de degradación

Este modelo simula degradaciones secuenciales de hasta 4 componentes utilizando una serie de reacciones padre-hija bajo condiciones anaerobias. Por defecto este modelo ha sido empleado para el estudio de la deshalogenación del PCE, pero en principio cualquier secuencia de degradación de cuatro especies podría ser simulada.

Este modelo, para su uso en la deshalogenación de PCE, tiene cuatro componentes móviles: tetracloroetileno (PCE), tricoloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCE) y cloruro de vinilo (VC), y siete constantes de reacción.

7.- Modelo aerobio/anaerobio para PCE/TCE

Simula la deshalogenación aerobia y anaerobia de los disolventes clorados. Incluye seis componentes móviles: tetracloroetileno (PCE), tricoloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCE), cloruro de vinilo (VC), etileno (ETH) y cloro, y nueve constantes de reacción.

I.4.3. Algunos ejemplos del uso de Modflow

El empleo de Modflow como herramienta para el estudio del flujo de agua subterránea y transporte de contaminantes está ampliamente reconocido y extendido entre la comunidad científica, siendo uno de los principales programas utilizados por la USEPA. No obstante muchos de estos trabajos de investigación, por su impacto y repercusión social, tienen carácter confidencial por lo cual no es fácil encontrar en publicaciones de divulgación científica artículos que recojan los resultados de estas investigaciones.

En la tabla I.19 se recoge una recopilación de trabajos en los que se ha empleado Modflow, con una breve descripción de los mismos, la referencia y la zona de estudio.

Tabla I.19. Trabajos en los que se ha empleado Modflow

Lugar Referencia	Resumen
España Acuífero Motril-Salobreña (Granada) García-Aróstegui et al 2003a	En este trabajo se ha desarrollado un modelo de flujo subterráneo empleando Modflow para estudiar las repercusiones que sobre el régimen hidrológico del acuífero detrítico costero granadino de Motril-Salobreña puede tener la puesta en funcionamiento del embalse de Rules, construido sobre el río Guadalfeo aguas arriba del acuífero.
España Acuífero del río Verde (Granada) Padilla et al 1997a Padilla et al 1997b García-Aróstegui et al 2003b	En los tres trabajos se desarrolla un modelo de flujo en régimen estacionario del acuífero costero del río Verde (Almuñecar, España). Este sistema acuífero aluvial del río Verde suele sufrir durante el estiaje, la intrusión marina propiciada por los importantes bombeos. El interés económico del acuífero radica en la alta rentabilidad de los cultivos (subtropicales) y en el turismo de Almuñecar, actividades ambas con fuerte dependencia de los recursos hídricos subterráneos.
España Cuenca Media-Baja del Río Tordera Coletto-Fiaño et al 1998	El ámbito de esta investigación corresponde a la parte media y baja del aluvial y aguas superficiales del río Tordera (cauce limítrofe entre Barcelona y Gerona). En diversas captaciones se detectaron, durante verano de 1994, problemas de olor, cuya causa principal fue la presencia de 2 etil-5,5 dimetil-1,3 dioxano (2EDD) procedente de vertidos incontrolados de la fabricación de resinas sintéticas. La modelización se planteó como una herramienta para poder establecer cómo se había producido la entrada de contaminantes al acuífero y elaborar predicciones sobre su comportamiento futuro. Se empleó MODFLOW (para simulación de flujo) y MT3D (para transporte)
España Cuenca media del Tajo Heredia et al. 2001	En este trabajo se empleó Visual Modflow en un modelo hidrogeológico regional que abarca una amplia extensión de notable complejidad litológica y que geográficamente incluye las ciudades de Madrid, Toledo y Talavera de La Reina; el accidente tectónico del Jerte y la confluencia entre el río Tajo y el Tiétar.

Lugar Referencia	Resumen
Estados Unidos St. Joseph, Michigan Wilson et al. 1994	Visual Modflow se empleó en el estudio de las aguas subterráneas contaminadas por compuestos organoclorados con concentraciones entre 10 mg/L y 100 mg/L. Esta contaminación tuvo su origen en el vertido de tricloroetileno (TCE) en pozos secos de la zona de estudio durante el periodo de 1968 a 1976.
Estados Unidos Base aérea de Carswell, Fort Worth, Texas NATO/CCMS 2003.	En este trabajo se estudio la eficacia de un sistema de fitorremediación de bajo coste en la descontaminación de aguas subterráneas conteniendo disolventes clorados. En este trabajo Modflow se empleó para determinar el modelo de flujo y poder estimar el volumen de agua que era transpirada desde el acuífero.
Estados Unidos Long Island, Nueva York. Thuma et al 2001.	En este trabajo se presenta la aplicación de Modflow/MT3D para evaluar distintas alternativas de remediación para una pluma de MTBE con una extensión aproximada de 2500 metros de longitud. El modelo fue empleado para estudiar la viabilidad de las distintas alternativas de remediación y predecir el comportamiento futuro del acuífero.
Estados Unidos Everglades, Florida Morawietz et al 2003	En este trabajo se realizó una calibración del modelo local de flujo de agua subterránea empleando Modflow analizando la respuesta frente a diferentes regímenes de lluvia al fin de analizar el papel de la zona no saturada en el transporte de agua y agroquímicos hacia el acuífero superficial. El trabajo se realizó en una zona agrícola fronteriza con el espacio natural protegido de los Everglades, Florida (Estados Unidos).
Argentina Valle de Lerma (Salta) Martínez et al 1999	En este trabajo se presenta el modelo de simulación hidrogeológica para el acuífero aluvial del Valle de Lerma (Salta, Argentina). La modelización se efectuó con Modflow, consiguiéndose un buen ajuste que puso de manifiesto las escasas diferencias obtenidas entre los niveles de campo y los proporcionados por el modelo.
Argentina Salar de Pipanaco Zarantonello y Mamani 1999	En este trabajo se empleó Modflow para realizar un balance hídrico de la cuenca del Salar de Pipanaco, Provincias de Catamarca y La Rioja (Argentina). En el modelo, de dos capas, se representaron el aporte por escorrentía a la cuenca, la evapotranspiración y la precipitación.

Además de estos trabajos, en la página web de Waterloo Hydrogeologic puede encontrarse un amplio listado de proyectos realizados en todo el mundo (Canada, Estados Unidos, Jamaica, Chile, India, China, etc) y en los cuales se ha empleado Visual Modflow. (http://www.waterloohydrogeologic.com/consulting/project_pdfs).
Otras webs en las que pueden encontrarse ejemplos de aplicación de Modflow son:

- www.frtr.gov
- www.nato.int/ccms
- www.epa.gov/ada/csmos/models.html
- www.ussl.ars.usda.gov/models/models.htm
- www.igme.es
- www.ggsd.com



II. Análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles en aguas subterráneas

La detección de episodios de contaminación de aguas subterráneas por compuestos orgánicos volátiles es frecuente en los países más desarrollados. El vertido incontrolado de disolventes usados y las fugas de tanques de almacenamiento son las principales fuentes potenciales de vertido de productos químicos al terreno que llegan a contaminar el suelo y las aguas subterráneas.

Para monitorizar estos episodios de contaminación y determinar la eficacia de los sistemas de remediación es necesario aplicar una metodología analítica que sea lo más simple y económica posible, dado el gran número de muestras que se manejan.

Actualmente, los compuestos volátiles son analizados empleando técnicas de espacio cabeza (HS) (Lacorte et al 2002), o purga y trampa (dynamic HS) (USEPA 1984, Driss y Bouguerra 1991, Lacorte et al 2002, Raimo et al 1997). Para los compuestos semi-volátiles y no volátiles las técnicas más comúnmente empleadas son la extracción líquido-líquido (LLE) (Glaze et al 1983) y la extracción en fase sólida (SPE) (Hennion et al 1999, Aguilar et al 1997).

Todas estas técnicas son efectivas pero tienen sus limitaciones. Así, la técnica de espacio cabeza es excelente para el análisis de muestras ambientales, aunque se requiere que la concentración de los compuestos sea relativamente elevada. La técnica de purga y trampa acoplada con la espectrometría de masas en modo full-scan es recomendada por la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA), sin embargo, este método aplicado a la determinación de compuestos volátiles es susceptible de sufrir contaminación en la trampa y requiere una gran cantidad de nitrógeno líquido y una fuerte inversión en instrumentación. En la extracción líquido-líquido, los principales problemas son las dificultades de automatizar el método y el gran volumen de disolvente necesario, que debe ser de

gran pureza y consecuentemente caro. Algunos de estos disolventes son además tóxicos e incluso carcinogénicos, y la gestión de sus residuos constituye un problema medioambiental adicional. La extracción líquido-líquido ha sido reemplazada en los últimos años por la extracción en fase sólida (Eisert et al 1995). Esta técnica puede ser automatizada y emplea pequeñas cantidades de disolvente, sin embargo, se trata de un proceso multi-etapas propenso a pérdidas de analito si no es completamente automatizado y en el que aún es necesario el empleo de disolventes tóxicos para la etapa de elución. Además esta técnica requiere de un gran volumen de muestra en el análisis de trazas, y es susceptible de obtener altos valores en los blancos. Por otro lado, si la muestra contiene partículas suspendidas se produce la obturación del lecho sorbente. Por ello, la SPE está restringida al análisis de compuestos semi-volátiles que presenten un punto de ebullición sustancialmente superior al del disolvente.

Dados los inconvenientes de las técnicas convencionales, en los últimos años se ha generalizado la tendencia a sustituirlas por otras técnicas menos laboriosas y más respetuosas con el medio ambiente.

II.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME)

La microextracción en fase sólida puede considerarse una técnica relativamente reciente. Los conceptos iniciales de la aplicación de la SPME fueron publicados por Belardi y Pawliszyn en 1989, aunque su desarrollo ha sido llevado a cabo por Pawliszyn en la década de los noventa (Arthur y Pawliszyn 1990, Arthur et al 1992, Arthur et al 1992 b, Arthur et al 1992 c, Arthur et al 1992 d, Potter y Pawliszyn 1992, Buchholz y Pawliszyn 1993).

La SPME constituye un valioso avance en la preparación de la muestra y presenta numerosas ventajas respecto a las técnicas convencionales de extracción de compuestos orgánicos en muestras ambientales. Se trata de una técnica de separación no cromatográfica que se sitúa en la etapa de tratamiento de la muestra, y que está basada en el reparto del analito entre la fase extractante, inmovilizada en una fibra de sílice fundida, y la matriz de la muestra.

Además la SPME no requiere el empleo de disolventes orgánicos que son normalmente caros y peligrosos para la salud y el medioambiente. La técnica es simple y rápida, el proceso de extracción y transferencia del analito normalmente tiene lugar en pocos minutos (Arthur y Pawliszyn 1990) y es fácilmente automatizable, portátil y barata (Arthur et al 1992, Arthur et al 1992 b). Otra de las ventajas frente a técnicas como la SPE, es que la SPME sólo requiere de un pequeño volumen de muestra.

Por otra parte, la SPME se acopla fácilmente a cromatografía de gases (GC), y con algunas modificaciones, puede acoplarse a la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y a la electroforesis capilar (CE) (Jinno et al 1996, Daimon y Pawliszyn 1997, Eisert y Pawliszyn 1997, Boyd-Boland y Pawliszyn 1996, Whang y Pawliszyn 1998, Lord y Pawliszyn 2000).

La SPME consta de dos etapas, una primera etapa en la que se produce la extracción de los analitos de la muestra, y una segunda etapa en la que se introducen en el instrumento analítico (GC, HPLC, etc).

En la etapa de extracción los analitos se reparten entre las fases que componen el sistema. Esta etapa puede ser por inmersión directa en la muestra o por extracción en el espacio de cabeza de la muestra.

El modo directo o de inmersión se emplea en muestras gaseosas o líquidas en las cuales los compuestos a extraer poseen una volatilidad media o baja. En este caso la fibra se introduce en la muestra líquida y se usa agitación para favorecer el transporte de los analitos desde la disolución a la fase de la fibra.

El modo espacio de cabeza se emplea con muestras líquidas o sólidas en las que los compuestos a extraer poseen una volatilidad alta o media. En este caso la fibra se sitúa en la fase gas sobre la muestra, de manera que los analitos se reparten entre tres fases: la muestra, la fase gas y la fase de la fibra. Por tanto en este modo los analitos se extraen directamente de la muestra a través de la fase gas, protegiendo así la fibra de compuestos agresivos y permitiendo además realizar modificaciones sobre la muestra, como cambios en pH, sin que éstos afecten a la fibra.

Una vez alcanzado el equilibrio (en ambos modos) la fibra se retira del vial y se transfiere al instrumento analítico donde los compuestos se desorben térmicamente (CG) o se eluyen (HPLC).

II.1.1. Fundamentos teóricos de la SPME

Los fundamentos teóricos de la SPME han sido ampliamente estudiados por el grupo de investigación del Dr. Pawliszyn (Pawliszyn 1997, Pawliszyn 1999), considerando el proceso de microextracción como un proceso de equilibrio entre fases (sólidas, líquidas o gaseosas).

En esta sección se exponen los principales aspectos termodinámicos y cinéticos para un sistema de dos (inmersión total) y tres fases (espacio de cabeza), siendo este último el que se ha empleado en este trabajo. El estudio teórico nos indicará los factores que van a influir en el proceso de microextracción y que por tanto debemos considerar y optimizar.

II.1.1.1. Aspectos Termodinámicos

La SPME es una técnica basada en el equilibrio de distribución de los analitos entre las fases del sistema. Trabajando en modo inmersión con viales completamente llenos (sin espacio cabeza) el sistema consta de sólo dos fases; la muestra y la fibra, y por tanto el analito se distribuirá en el equilibrio entre estas dos fases de la siguiente forma:

$$C_0 V_m = C_f^\infty V_f + C_m^\infty V_m \quad (109)$$

donde C_0 = concentración inicial del analito en la muestra

V_m = volumen de la muestra

C_f^∞ = concentración del analito en fase activa de la fibra en el equilibrio

V_f = volumen de fase activa de la fibra

C_m^∞ = concentración del analito en la muestra en el equilibrio

Si consideramos la constante de distribución del analito entre la fase estacionaria y la muestra, K_{fm} ;

$$K_{fm} = \frac{C_f^\infty}{C_m^\infty} \quad (110)$$

podemos, a partir del balance de materia de la ecuación 109, obtener la masa de analito absorbido por la fibra una vez alcanzado el equilibrio, m_f , a partir de la siguiente expresión:

$$m_f = \frac{K_{fm} V_f V_m}{K_{fm} V_f + V_m} C_0 \quad (111)$$

Cuando existe espacio de cabeza el reparto del analito se produce entre tres fases, de manera que el balance de materia será:

$$C_0 V_m = C_f^\infty V_f + C_m^\infty V_m + C_h^\infty V_h \quad (112)$$

donde C_h^∞ = concentración del analito en el espacio de cabeza en el equilibrio

V_h = volumen del espacio de cabeza.

En este caso también existe una constante de reparto entre el espacio de cabeza y la muestra, K_{hm}

$$K_{hm} = \frac{C_h^\infty}{C_m^\infty} \quad (113)$$

y por tanto la masa de analito absorbido en equilibrio puede expresarse como:

$$m_f = \frac{K_{fm} V_f V_m}{K_{fm} V_f + V_m + K_{hm} V_h} C_0 \quad (114)$$

En ambos casos se observa que la masa de analito extraída, m_f , es proporcional a la concentración inicial de analito en la muestra cuando se mantienen constantes los volúmenes de las fases y la temperatura. Además la posición de la fibra en el sistema no influye en la cantidad extraída en el equilibrio.

Estas expresiones pueden simplificarse en dos casos extremos:

Caso 1: cuando $V_m \gg K_{fm}V_f + K_{hm}V_h$ y por tanto $m_f = K_{fm}V_fC_0$

En este caso el volumen de la muestra no influye en la cantidad de analito extraída, permitiendo el muestreo directo en análisis de campo.

Caso 2: cuando $V_m + K_{hm}V_h \ll K_{fm}V_f$ y por tanto $m_f = V_mC_0$

Este caso se produce cuando el volumen de la muestra es muy pequeño y las constantes de distribución entre la fibra y la muestra son muy elevadas. En esta situación la fibra adsorbe todo el analito inicialmente presente en la muestra (extracción exhaustiva).

De acuerdo con las expresiones enunciadas los factores que afectan en SPME a la cantidad extraída son:

- Temperatura: afecta a las constantes de distribución
- Concentración salina: afecta a las constantes de distribución. En el caso de muestras acuosas al aumentar la concentración salina se favorece el paso de los analitos a la fase gas.
- pH: afecta cuando los analitos son ionizables.
- Polaridad: la polaridad de la matriz y la fase de la fibra determinan junto con la temperatura las constantes de distribución.
- Volúmenes de las fases implicadas: fase de la fibra, muestra y fase gas.

II.1.1.2. Aspectos Cinéticos

La SPME es una técnica basada en el equilibrio, pero los aspectos cinéticos, es decir, el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, juegan un papel fundamental. Este

tiempo de equilibración depende de la velocidad de transferencia de materia entre las distintas fases implicadas en el sistema.

Cuando se trabaja en modo directo la velocidad de transferencia de materia viene determinada por la etapa de difusión a través de la capa límite que rodea la fase de la fibra. El espesor de esta capa depende de la viscosidad de la muestra y de las condiciones de agitación. Como se muestra en la figura II.1., la velocidad de transferencia de materia es elevada inicialmente, aumentando rápidamente la cantidad extraída, pero va disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar un tiempo en que la cantidad extraída es prácticamente constante. En ese momento se puede suponer que el sistema ha alcanzado el equilibrio.

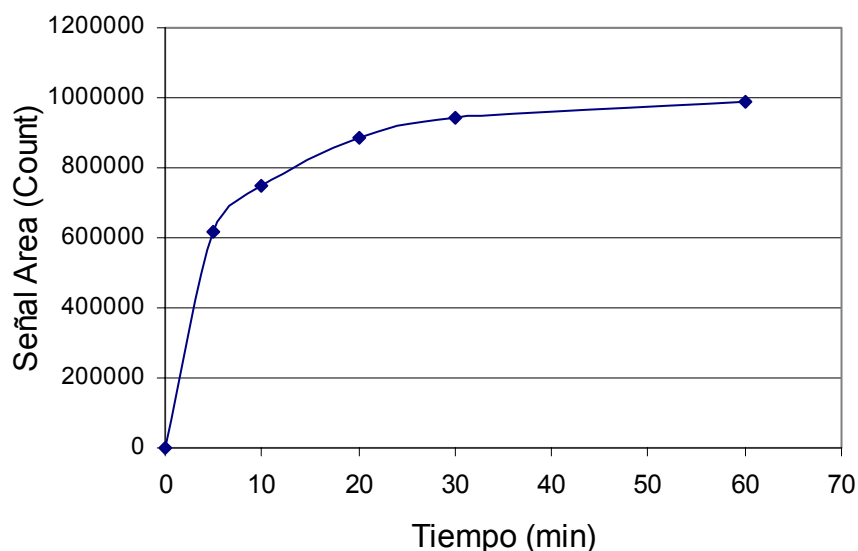


Figura II.1. Evolución de la señal obtenida en función del tiempo de equilibración

Se puede demostrar que el tiempo de equilibración, t_e , para una fase estacionaria líquida en modo inmersión con agitación, es aproximadamente:

$$t_e = \frac{3\delta K_{fm} d}{D_m} \quad (115)$$

donde:

δ = espesor de la capa límite

d = espesor de la fase de la fibra

D_m = coeficiente de difusión del analito en la matriz de la muestra.

Por lo tanto el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio no depende de la concentración de la muestra. Los factores que afectan al tiempo de equilibración son:

- La temperatura, que acelera la difusión,
- La agitación y la viscosidad, que afectan al espesor de la capa límite
- El espesor de la fase y la constante de distribución.

En el modo espacio de cabeza la transferencia de materia es diferente, ya que están involucradas tres fases. En primer lugar hay una difusión desde el seno del muestra a la interfase muestra-gas. Este proceso ocurre por difusión pero puede favorecerse cuando se emplea agitación. A continuación se produce la transferencia de materia a través del espacio gaseoso desde la interfase muestra-gas a la interfase fibra-gas. También en este caso la transferencia ocurre por difusión pero los coeficientes de difusión son mucho mayores en la fase gas que en la fase líquida. Esta etapa se verá favorecida cuanto menor sea la distancia que debe recorrer y menor el volumen de la fase gas. Por último, los compuestos deben difundir desde la interfase fibra-gas al interior de la fibra. Este proceso no suele ser limitante dado el reducido espesor de la fibra.

De esta forma la velocidad del proceso global suele venir marcada por la etapa más lenta, que es en general la difusión en la muestra líquida. No obstante otros factores como la geometría del sistema, la agitación y el volumen de la fase gas también influyen en el tiempo de equilibración.

Encontrar el tiempo al cual se alcanza el equilibrio es fundamental cuando se trabaja con SPME porque aumenta la precisión y la robustez del método. Se puede trabajar bajo condiciones de no-equilibrio cuando los tiempos de equilibración son muy elevados, pero es necesario controlar el tiempo de extracción y las condiciones de agitación si se quiere tener una buena precisión.

II.1.2. Tipos de fibras para SPME

Las fibras SPME que actualmente se comercializan consisten en materiales poliméricos inmovilizados o depositados en una fibra de sílice, con diferentes polaridades y espesores que manifiestan afinidad por una variedad de compuestos químicos.

Las primeras fibras empleadas en SPME fueron las de polidimetilsiloxano (PDMS) y de poliacrilato (PA). Las fibras de PDMS están constituidas por una fase líquida muy entrelazada que es capaz de soportar altas temperaturas. Al tratarse de una fase líquida se favorece la absorción de los analitos ya que sus constantes de difusión son más altas que las de otros tipos de fases activas. Esta fibra tiene un carácter claramente apolar lo que la hace apta para compuestos apolares como BTEX, VOCs y pesticidas (con pesos moleculares entre 60-275), aunque también se ha demostrado su buen comportamiento con compuestos de moderada polaridad.

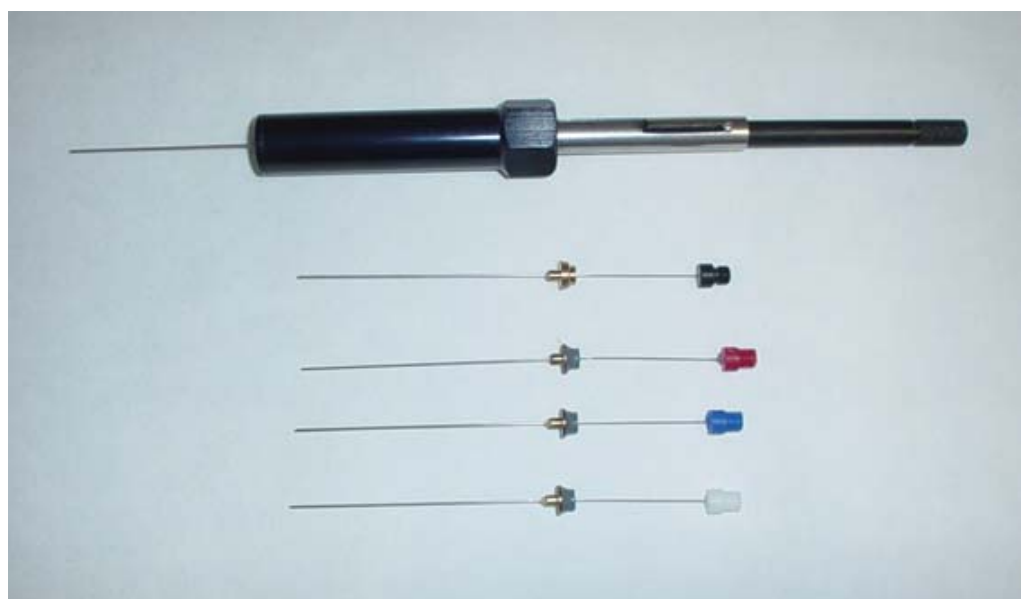


Figura II.2. Imagen de varias fibras de SPME y del sistema de inyección manual.

El PA es un polímero sólido de baja densidad a temperatura ambiente. Al tratarse de una fase sólida las constantes de difusión de los analitos son menores que para el PDMS, lo que implica mayores tiempos de equilibración. El PA es una fibra más polar

y por tanto más adecuada en la extracción de compuestos más polares como fenoles y derivados (con pesos moleculares entre 80-300).

Existe además un tipo de fases, de reciente desarrollo, que están constituidas por fases mixtas de materiales más porosos y adsorbentes, como el divinilbenceno (DVB) o el carboxen (CAR) mezclados con PDMS. Esta composición hace que las fibras sean más versátiles ya que se combinan las propiedades de estos materiales con las de las fibras de PDMS. Todas estas fibras son más polares que la fibra de PA y por lo tanto más aptas para extraer compuestos como alcoholes, aminas o ésteres.

Las fibras de CAR/PDMS, son muy eficaces para la extracción de gases con bajo peso molecular (rango de pesos moleculares entre 30 y 225) debido a que contienen carboxen (pequeñas partículas de carbón microporoso). Por otro lado las fibras de PDMS/DVB están recomendadas para compuestos volátiles, aminas y compuestos nitroaromáticos de pesos moleculares entre 50 y 300. Finalmente las fibras DVB/CAR/PDMS mantienen sus fases altamente entrelazadas y su uso es recomendado en la extracción de aromas (volátiles y semivolátiles, C3-C20) y olores (rango de peso molecular: 40-275).

II.1.3. Aplicaciones de la SPME

Desde su origen, la técnica de microextracción en fase sólida ha sido aplicada con éxito al análisis de muestras sólidas, líquidas y gaseosas en diversas matrices. Mediante SPME se han determinado un extenso rango de analitos desde compuestos volátiles a compuestos no volátiles.

Aunque originariamente esta técnica fue desarrollada para determinar compuestos volátiles en muestras medioambientales (Arthur et al 1992 b, Arthur et al 1992 c, Arthur et al 1992d, Zhang y Pawliszyn 1993, Chai et al 1993, Jinno et al 1996, Moeder et al 1997), en la actualidad su uso se ha extendido a un extenso rango de matrices y analitos entre los que se incluyen:

Alimentos:

- Contaminantes en alimentos (Kataok et al 2000)

- Aceite vegetal (Page y Lacroix 2000, Jelen et al 2000)
- Cerveza (Hill y Smith 2000)
- Queso (Chin et al 1996)
- Tabaco (Yang et al 2002, Watxon y Ashley 2000)
- Zumos de frutas (Steffen y Pawliszyn 1997, Ibañez et al 1998)
- Vino (Garcia et al 1996, Mestres et al 1999)
- Café (Roberts et al 2000)

Análisis clínicos:

- Sangre (Abdel-Rehim et al 2000)
- Saliva (Dos Santos Lucas et al 2000)
- Orina (Andreoli et al 1999)

Muestras ambientales:

- Pesticidas (Daimon y Pawliszyn 1997, Beltrán et al 2000, Yao et al 2001)
- VOC en aire (Kozziel et al 2000, Harper 2000, Tuduri et al 2003)
- VOC en agua (Regan et al 2003, Pons et al 2003)
- Alcoholes y cetonas en agua (Gorecki et al 1998)
- Fenoles (Bartak y Cap 1997, Buchholz y Pawliszyn 1993 y 1994)
- Policlorobifenilos (Yang et al 1998, Potter y Pawliszyn 1994)
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Negrao y Alpendurada 1998, Potter y Pawliszyn 1994, Popp et al 2003)

Otros:

- Compuestos inorgánicos (Kompany-Zareh et al 2002, Norlin et al 2003)
- Drogas (Lord y Pawliszyn 2000, Ulrich 2000)
- Aromas en envases (Ezquerro et al 2003)

EXPERIMENTAL



III. Desarrollo y validación de un método de análisis de compuestos orgánicos volátiles en aguas subterráneas mediante SPME

En este capítulo se describe el método analítico desarrollado para el análisis de muestras de aguas subterráneas, que posteriormente se ha aplicado con éxito en la determinación de muestras reales extraídas de la zona contaminada.

En los análisis previos de la muestras de aguas subterráneas del acuífero llevados a cabo por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) se identificaron, entre otros, la presencia de los siguientes compuestos: acetona, acetato de etilo, metil-isobutil-cetona (MIBK) metil-ter-butil-éter (MTBE), benceno, tolueno, etilbenceno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (1,3,5-TMB), 1,2,4-trimetilbenceno (1,2,4-TMB) y naftaleno.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de cinco fibras de SPME comercializadas por Supelco (Bellefonte, PA, USA) con diferentes fases estacionarias (PDMS, PA, PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS), para la determinación de los compuestos mencionados. Este estudio se ha realizado empleando tanto el modo directo de inmersión como el modo de espacio de cabeza (HS-SPME). Los mejores resultados se obtuvieron con la fibra CAR/PDMS.

La validación del método optimizado fue llevada a cabo mediante el análisis de muestras sintéticas y por comparación con análisis realizados mediante la técnica de espacio de cabeza (HS-GC).

Finalmente el método optimizado fue aplicado para el análisis de muestras reales de aguas subterráneas de la red de control del acuífero del Najerilla.

III.1. Instrumentos

Todas las extracciones SPME fueron llevadas a cabo empleando un inyector automático Varian 8200 y un cromatógrafo de gases Varian 3800 (Sunnyvale, CA, USA) equipado con un inyector split/splitless, una columna capilar HP-624 (30 m × 0.25 mm d.i. y con un espesor de 1.4 μm), y un detector de ionización de llama (FID). El gas portador empleado fue helio (99.996% de pureza) a un caudal de 1.3 mL/min, y la temperatura del detector (FID) se estableció en 300°C. El programa de temperatura del horno del cromatógrafo comenzó a una temperatura inicial de 35°C y se mantuvo durante los primeros 5 minutos posteriores a la inyección, después se aplicó una rampa de 10°C/min hasta los 225°C, y esta temperatura final se mantuvo constante durante un minuto.

En la desorción, la fibra se mantuvo en el inyector sin división de flujo (splitless) durante los primeros 30 segundos. El inyector automático fue programado para mantener la fibra en el inyector a una determinada temperatura (p.ej. 280°C en el caso de la fibra de CAR/PDMS) durante un periodo adicional de 15 minutos, con la válvula de split abierta, al objeto de asegurarnos la total desorción de los analitos, e impedir así la aparición de efecto memoria en posteriores análisis. La temperatura en el inyector varió según el tipo de fibra y fue seleccionada siguiendo las recomendación del fabricante. En el inyector se empleó un inserto de 0.8 mm de diámetro interno. Mediante el empleo de un inserto tan estrecho se aumenta la velocidad del gas alrededor de la fibra, reduciéndose el tiempo de desorción.

Los análisis en modo espacio de cabeza (HS-GC) fueron realizados empleando un inyector automático Combipal (CTC análisis) y un cromatógrafo de gases Varian 3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID) (figura III.1). Se empleó una columna con una fase estacionaria CP-Select 624 (30 m × 0.32 mm d.i. y con un espesor de 1.8 μm).

Las condiciones cromatográficas para HS-CG fueron las siguientes: el gas portador empleado fue helio (99.996% de pureza) con un caudal de 1.7 mL/min, y la temperatura del detector (FID) se estableció en 300°C. El programa de temperatura comenzó a una temperatura inicial de 45°C y se mantuvo durante los primeros 5 minutos posteriores a la inyección, después se aplicó una rampa de 10°C/min hasta los 225°C, y esta temperatura final se mantuvo constante durante un minuto. El inyector se mantuvo a una temperatura de 250 °C, con un split inicial de 1:20 seguido de una relación de split de 1:50 a los 5 minutos.

En relación a las condiciones del espacio de cabeza; la temperatura de la jeringa se mantuvo a 100°C, la velocidad de agitación a 500 r.p.m y el volumen de inyección fue de 500 μ L.



Figura III.1 Cromatógrafo de gases Varian 3800 con inyector automático Combipal

III.2. Materiales y reactivos

III.2.1. Reactivos y patrones

A partir de las disoluciones patrón comerciales siguientes (suministradas por Supelco):

- PVOC/GRO 2000 mg/L de benceno, etilbenceno, tolueno, 1,2,4-trimetilbenceno (1,2,4-TMB), 1,3,5-trimetilbenceno (1,3,5-TMB), metil-ter-butil-éter (MTBE), m-xileno, p-xileno, o-xileno y naftaleno en 1 mL de metanol.
- Disolución 2000 mg/L de acetato de etilo en metanol
- Disolución de 5000 mg/L de metil-isobutil-cetona (MIBK) en 1 mL de metanol
- Disolución de 2000 mg/L de acetona en 1 mL de metanol:agua (90:10)

se prepararon disoluciones de concentración intermedia con los 13 analitos de interés (acetona, acetato de etilo, metil-isobutil-cetona, benceno, etilbenceno, tolueno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, metil-ter-butil-éter, m-xileno, p-xileno, o-xileno y naftaleno) por dilución volumétrica con metanol (grado de pureza HPLC, Carlo Erba). La concentración final de esta disolución fue de 80.0 mg/L en todos los compuestos salvo en la MIBK que fue de 200.0 mg/L. Estas disoluciones fueron almacenadas en viales herméticamente cerrados y minimizando el espacio de cabeza de los mismos, a una temperatura de -20°C .

A partir de estas disoluciones patrón de concentración intermedia, se prepararon las disoluciones de calibración por dilución con agua ultrapura MilliQ, (Millipore, Bedford, MA, USA) empleando pipetas Transferpette de 20-200 μL y 100-1000 μL . El rango de las concentraciones de las disoluciones de calibración fue entre 10.0 y 1000 $\mu\text{g/L}$. El contenido final de metanol de estas disoluciones fue menor del 1%.

III.2.2. Fibras SPME empleadas

En este trabajo se emplearon las siguiente cinco fibras comercializadas por Supelco:

- 100 μm de polidimetilsiloxano (PDMS)

- 85 μm de poliacrilato (PA)
- 50/30 μm divinilbenceno/carboxen sobre polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS)
- 75 μm carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)
- 65 μm de polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB)

Todas las fibras fueron acondicionadas siguiendo las recomendaciones del fabricante, antes de iniciar las extracciones. La temperatura y el tiempo de acondicionamiento de las fibras empleadas se muestran en la tabla III.1. Del mismo modo en dicha tabla se recoge la temperatura de desorción (temperatura del inyector) y la temperatura máxima que puede soportar cada una de las fases estacionarias estudiadas.

Tabla III.1. Relación de fibras estudiadas y parámetros de funcionamiento y acondicionamiento.

Fase estacionaria (espesor)	Temperatura Inyector	Temperatura Máxima	Temperatura acondicionamiento	Tiempo acondicionamiento
DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)	260°C	270°C	270°C	4 h
CAR/PDMS (75 μm)	280°C	320°C	280°C	0.5 h
PA (85 μm)	310°C	320°C	300°C	2 h
PDMS (100 μm)	250°C	280°C	250°C	1 h
PDMS/DVB (65 μm)	260°C	270°C	260°C	0.5 h

III.3. Toma y preparación de las muestras

Las muestras reales procedentes de la red de control del acuífero del Najerilla se extrajeron empleando una equipo de bombeo Grundfoss de 6 cm de diámetro alimentado con un generador eléctrico. La bomba se sumergió por debajo del nivel piezométrico y se puso en marcha con un caudal de 0.5 L/s. En el agua extraída se monitorizó la temperatura, el pH y la conductividad. La bomba realizó un purgado del pozo previo a la toma de muestras, hasta que los tres parámetros se estabilizaron, recogándose entonces las muestras en recipientes de vidrio ambar herméticamente cerrados (tapón de teflón), evitando la formación de burbujas y de espacio de cabeza en el recipiente. Finalmente, estas muestras fueron etiquetadas y almacenadas a 4°C hasta su determinación analítica. Durante la toma de muestras se guardaron las debidas precauciones para evitar la contaminación cruzada (guantes desechables, recipientes nuevos, etc).

Para SPME-CG, las disoluciones de calibrado y las muestras fueron añadidas a viales de 2 mL usando micropipetas. Se emplearon 1.2 mL de disolución en modo de inmersión directa de SPME y 0.6 mL en modo HS-SPME. En los análisis realizados por espacio de cabeza estático (sin SPME), se empleó un volumen de 10 mL de disolución en viales de 20 mL.

En general, la cantidad de analito extraído se incrementa al aumentar la concentración salina en la fase acuosa (Pawliszyn 1999). Para evitar el efecto matriz que puede ser causado por la diferente concentración salina de las muestras reales y las disoluciones de calibración, se saturaron ambas con cloruro sódico (NaCl RPE para análisis, Carlo Erba) antes de la extracción.

Las muestras que excedieron el límite superior del rango de calibración fueron diluidas con agua ultrapura MilliQ. Todas las muestras se analizaron por triplicado.

III.4. Optimización de las condiciones de SPME

Con el fin de establecer las condiciones óptimas de SPME se estudió la influencia de distintos parámetros. La cantidad de analito extraída por la fibra de SPME puede verse afectada por algunos parámetros como el tipo de fibra, el tiempo y la temperatura de extracción, la adición de sal o de un disolvente orgánico en la muestra, la agitación y el volumen de la muestra.

III.4.1. Tipo de fibra y modo de extracción SPME

El primer parámetro estudiado fue el tipo de fase estacionaria. La influencia del tipo de fibra se estudio en los dos modos de extracción por SPME: el modo de inmersión directa y el modo de espacio de cabeza. El comportamiento de cada una de las cinco fibras se estudió con una disolución patrón conteniendo 1 mg/L de los trece analitos y empleando diferentes tiempos de equilibración. Las figuras III.2 a III.13 muestran la señal cromatográfica obtenida frente al tiempo de extracción para cada una de las

fibras y para cada analito en los dos modos de SPME: inmersión y espacio de cabeza. Cada punto representa la media de las tres determinaciones.

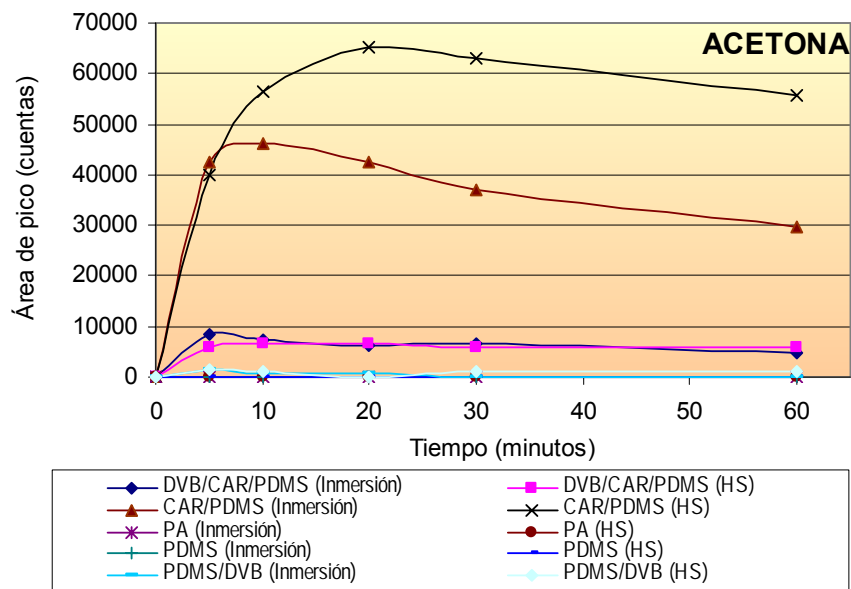


Figura III.2. Señal cromatográfica de la acetona obtenida mediante SPME con distintas fibras.

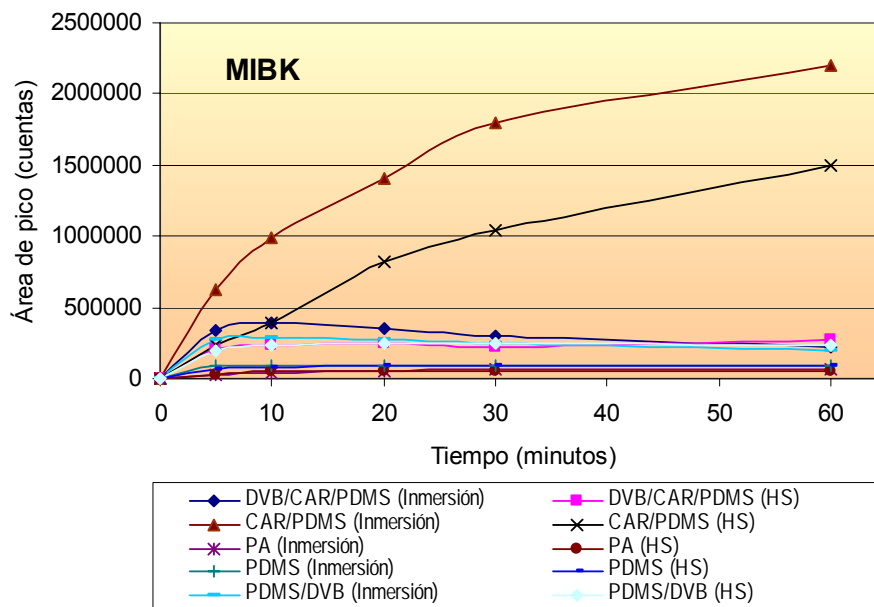


Figura III.3. Señal cromatográfica de la MIBK obtenida mediante SPME con distintas fibras.

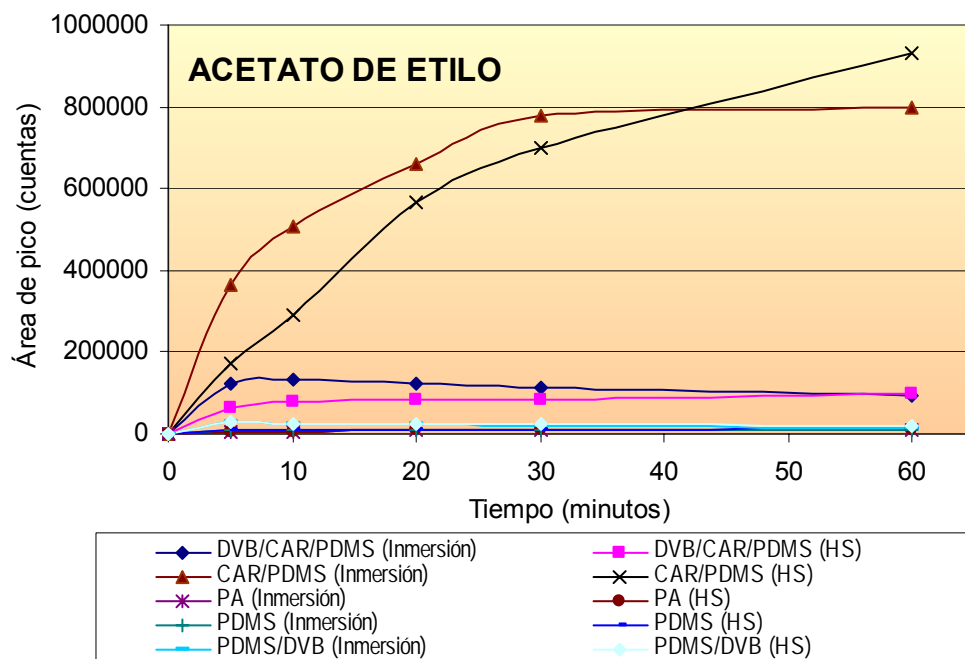


Figura III.4. Señal cromatográfica del acetato de etilo obtenida mediante SPME con distintas fibras.

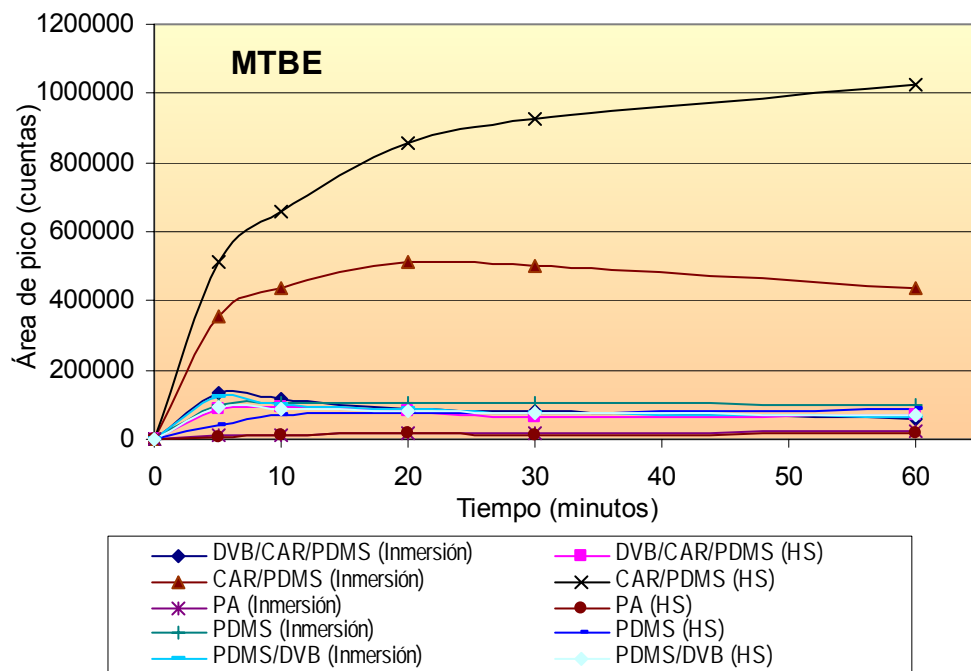


Figura III.5. Señal cromatográfica del MTBE obtenida mediante SPME con distintas fibras

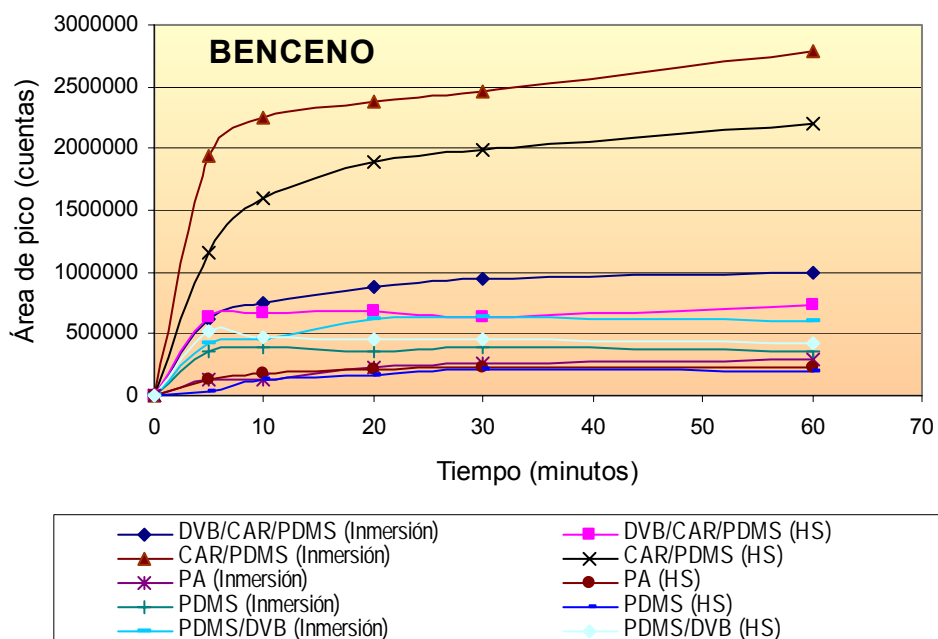


Figura III.6. Señal cromatográfica del benceno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

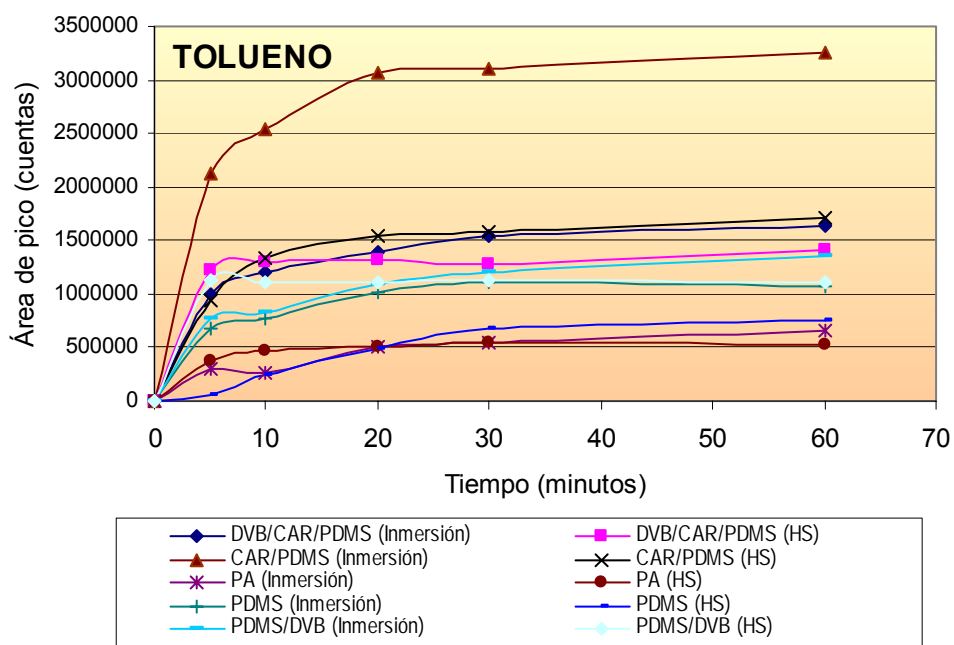


Figura III.7. Señal cromatográfica del tolueno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

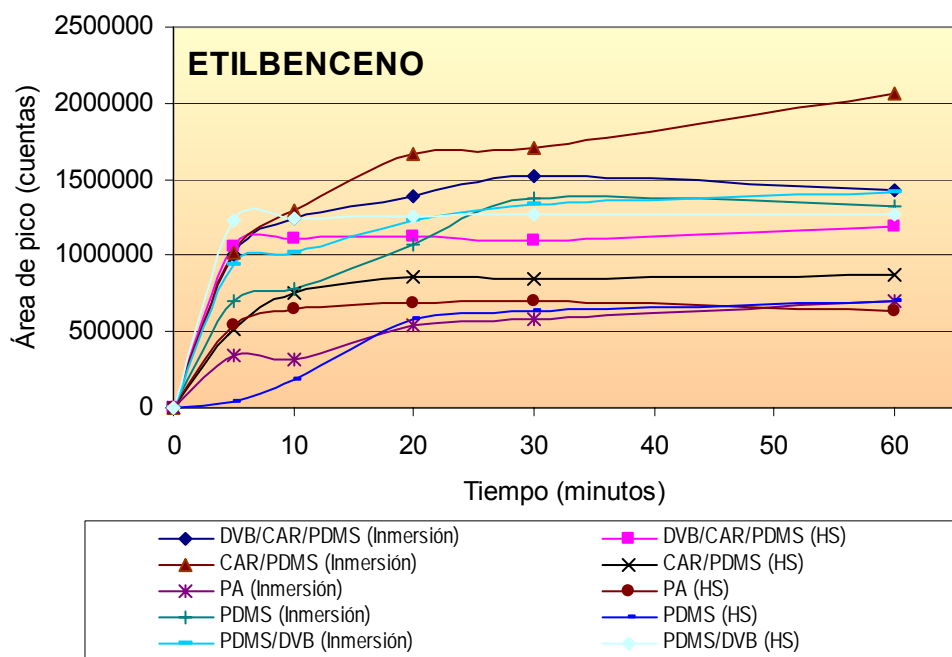


Figura III.8. Señal cromatográfica del etilbenceno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

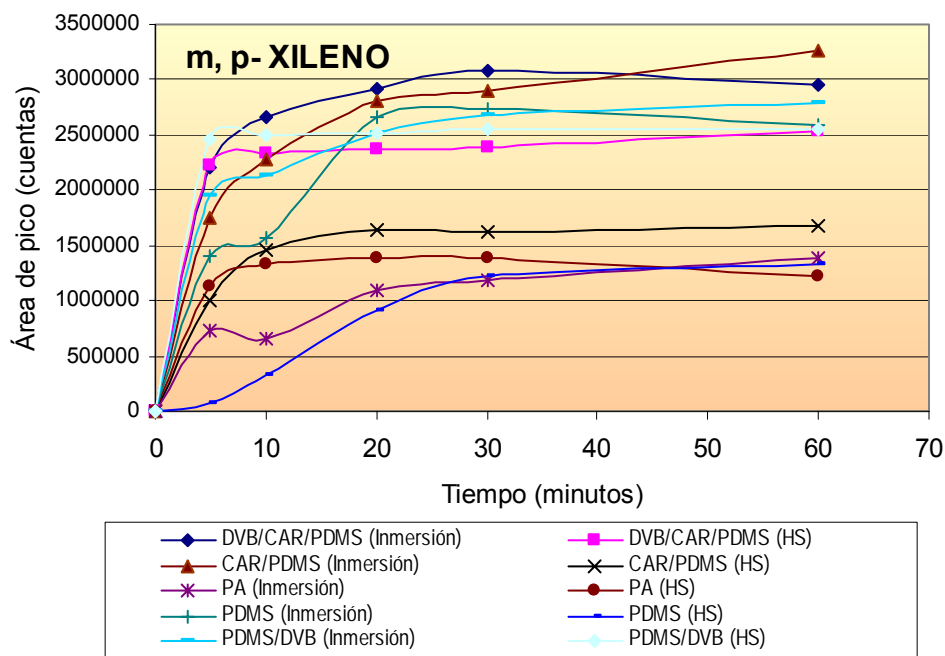


Figura III.9. Señal cromatográfica del m- y p-xileno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

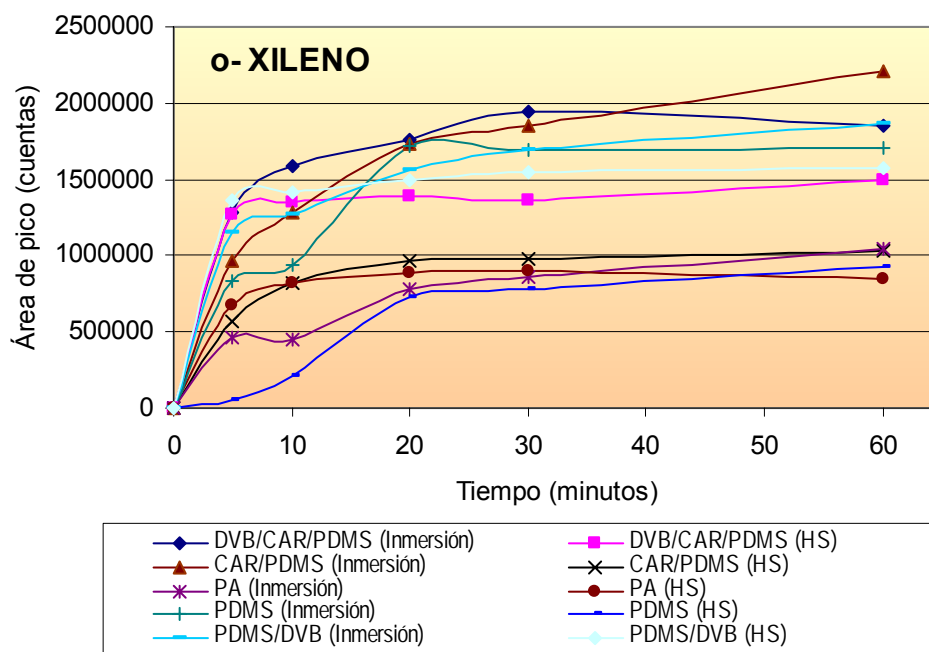


Figura III.10. Señal cromatográfica del o-xileno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

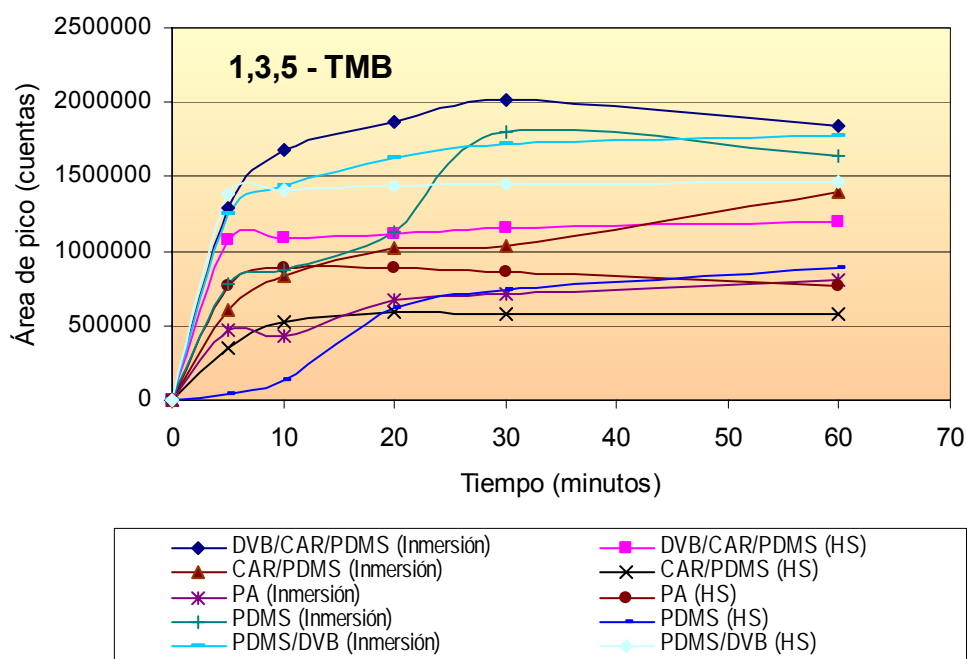


Figura III.11. Señal cromatográfica del 1,3,5-TMB obtenida mediante SPME con distintas fibras.

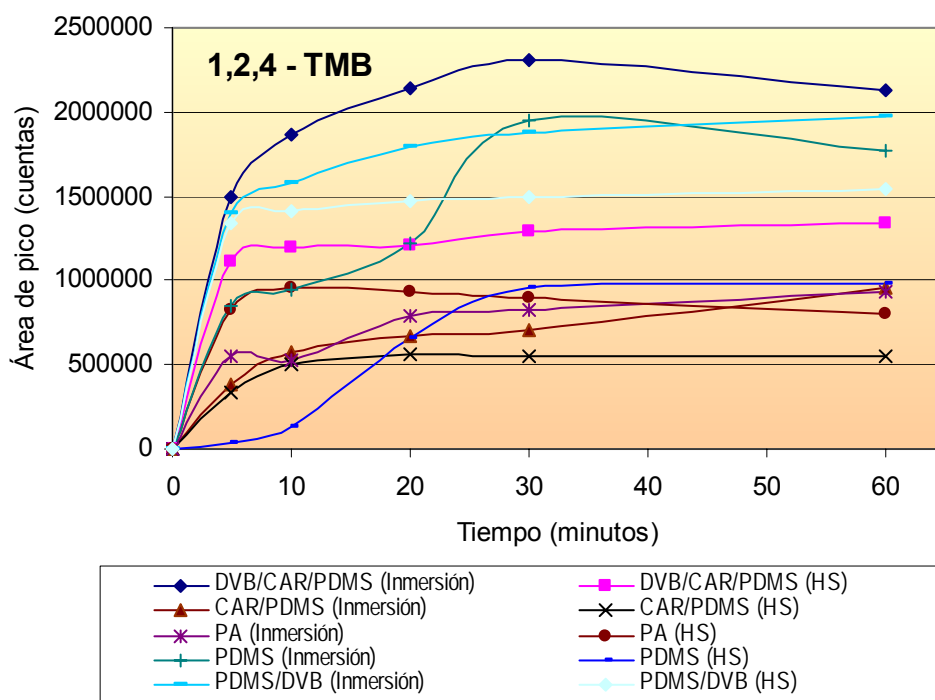


Figura III.12. Señal cromatográfica del 1,2,4-TMB obtenida mediante SPME con distintas fibras.

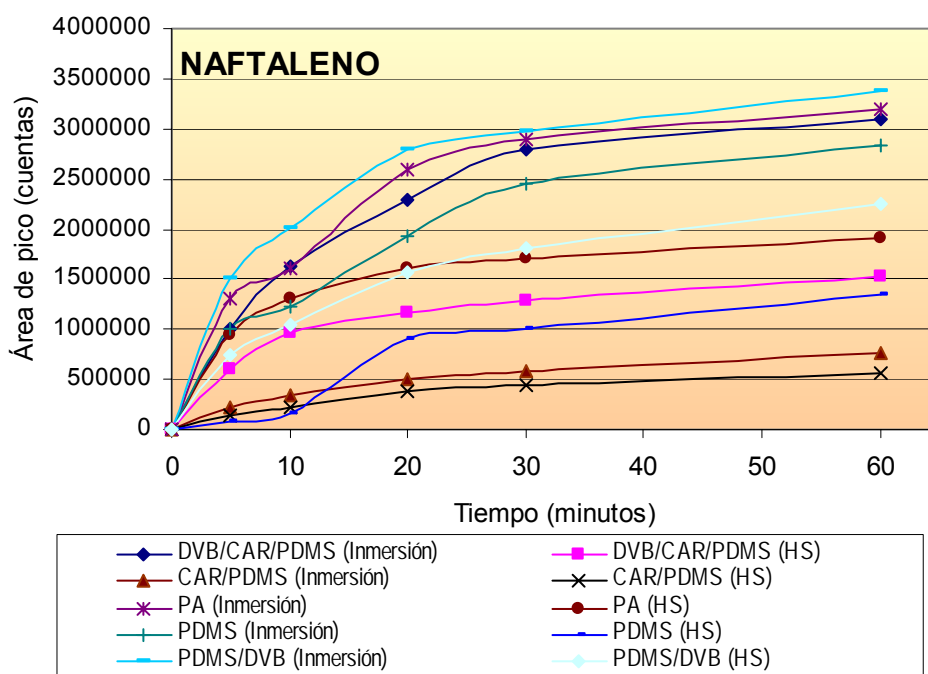


Figura III.13. Señal cromatográfica del naftaleno obtenida mediante SPME con distintas fibras.

Las figuras III.2 a III.7 muestran que la fibra CAR/PDMS es la que mejores resultados (mayor señal) proporciona en la extracción de acetona, MIBK, acetato de etilo, MTBE, benceno y tolueno; observándose una considerable diferencia respecto a los resultados obtenidos con el resto de las fibras. Esta fase estacionaria también muestra un buen comportamiento con el resto de los analitos estudiados (figuras III.8-III.13), especialmente cuando la extracción se lleva a cabo por inmersión directa de la fibra en la muestra, es decir, en modo directo. Los peores resultados para esta fibra se obtuvieron para los TMBs y el naftaleno.

Por otro lado los mejores resultados para el etilbenceno, xilenos, TMBs y naftaleno se obtuvieron con las fibras DVB/CAR/PDMS y PDMS, trabajando en modo directo en ambos casos. Sin embargo los resultados de estas fibras para los compuestos más polares fueron muy bajos.

Dada la diferencia de polaridad y volatilidad de los analitos objeto de este estudio, fue necesario establecer una solución de compromiso para poder obtener, usando una sola fibra, los mejores resultados posibles para todos los compuestos. Teniendo en cuenta esta consideración se seleccionó la fase estacionaria de CAR/PDMS como la más adecuada para determinar los trece analitos indicados.

Las figuras III.2 a III.13 muestran, en general, que la señal fue más alta en las determinaciones llevadas a cabo en modo directo que en modo espacio de cabeza (HS-SPME). Estos resultados podrían decantarnos hacia la opción de trabajar en modo directo, sin embargo, debemos tener en cuenta que la vida útil de la fibra se reduce trabajando de este modo, ya que la fibra está en contacto directo con la muestra que presenta entre otras características un alto contenido en NaCl. Esta circunstancia, probablemente, también influyó en que se obtuviera una mayor reproducibilidad en HS-SPME que en modo directo.

Teniendo en cuenta todos estos factores se consideró que la opción de trabajar con una fibra de CAR/PDMS en modo espacio de cabeza (HS-SPME) era la alternativa más acertada.

Aunque normalmente la temperatura del inyector se establece a la temperatura máxima que soporta la fibra, en este trabajo se ha trabajado a una temperatura más baja (280°C) con objeto de alargar la vida útil de la misma.

III.4.2. Tiempo de extracción

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de reparto depende del tipo de las propiedades del analito, de la muestra y de la fibra. En SPME, el tiempo de equilibración se define como el tiempo necesario para alcanzar el 95% del máximo rendimiento posible de extracción y correspondiente a la posición de equilibrio.

En general, en este trabajo se ha comprobado que para compuestos aromáticos volátiles, el tiempo de equilibración requerido en modo directo es mayor que el necesario en modo espacio de cabeza (figuras III.6 a III.12). Sin embargo en los compuestos más polares, como la acetona, el acetato de etilo y MTBE (figuras III.2, III.4 y III.5) se observó un menor tiempo de equilibración trabajando en modo directo.

En relación con la fibra CAR/PDMS, puede observarse que los tiempos de equilibración son generalmente superiores a los de otras fibras. Sería posible trabajar en condiciones de no-equilibrio y tomar tiempo más cortos que el tiempo de equilibración, sin embargo en este caso se obtienen rendimientos de extracción más bajos y peor reproducibilidad, por tanto es necesario llegar a una solución de compromiso entre el tiempo de extracción y el rendimiento.

Por otra parte, cabe mencionar el comportamiento observado en la extracción de la acetona (figura III.2), que muestra una evolución muy distinta a la del resto de los analitos. Para la fibra de CAR/PDMS se observa un máximo de respuesta a los 20 minutos en modo HS-SPME y a los 10 minutos en modo directo, y en ambos casos tras ese máximo la respuesta decrece con el tiempo. Una posible explicación a este comportamiento podría ser el llamado "efecto desplazamiento" mencionado por Górecki et al (1998) para otros compuestos. Este fenómeno se produce sólo en fibras en las que el proceso de adsorción del analito es más rápido que el proceso de absorción, debido al limitado número de centros de adsorción en la superficie de la

fibra y al desplazamiento de los compuestos con menor coeficiente de distribución (como la acetona) por compuestos con coeficientes de distribución más altos (MIBK).

El inyector automático Varian dispone de un sistema de agitación basado en la vibración de la fibra que permite agitar la muestra cuando la fibra está inmersa en la muestra, es decir en modo directo, algo que no es posible trabajando en modo HS-SPME. Por ello si se trabaja en modo HS-SPME el proceso de transferencia de una importante cantidad de moléculas a través del espacio de cabeza hacia la fibra requiere de tiempos largos cuando los compuestos tienen un coeficiente de distribución alto. Así pues, los compuestos con coeficientes de distribución más bajos, como la acetona, alcanzarán el equilibrio antes que los compuestos con coeficientes de distribución más elevados. Un ejemplo del mayor coeficiente de distribución del MIBK se muestra en la figura III.3, donde el mayor tiempo de equilibración necesario es debido al gran número de moléculas que tienen que ser transportadas desde el seno de la muestra hasta la fibra.

Teniendo en cuenta la evolución observada en la acetona y en el resto de los compuestos, se seleccionó un tiempo de 15 minutos, como tiempo óptimo de extracción.

III.4.3. Agitación

El efecto de la agitación también fue considerado en este trabajo para la fibra y el modo de extracción seleccionado. La agitación de la fibra de SPME fue realizada automáticamente por el inyector (Varian 8200). Esta agitación se lleva a cabo mediante la producción de una vibración de alta frecuencia de la fibra dentro del vial durante la etapa de extracción.

Los resultados mostraron que la agitación en modo HS-SPME no tiene un impacto significativo. La vibración de la fibra favorece la difusión del analito desde la fase gas hasta la fibra pero esta agitación no facilita la transferencia de masa entre la fase acuosa y el espacio de cabeza. Dado que los coeficientes de difusión en la fase gas son mucho mayores que en la fase líquida, una agitación de la fibra sólo en la fase gas, no va a suponer una mejora significativa, como así queda demostrado.

Por otro lado, se observó que la señal era menos reproducible trabajando con agitación. Se comprobó que en algunos casos la vibración de la fibra había provocado la deposición de pequeñas gotas de la muestra líquida sobre la superficie de la fibra y alterado su comportamiento.

Por todo ello se decidió trabajar en HS-SPME sin agitación, anteponiendo la reproducibilidad de los resultados sobre la prácticamente indetectable reducción del tiempo de equilibración.

III.4.4. Adición de sal

La extracción se llevó a cabo bajo condiciones de saturación de sal, ya que en muestras medioambientales, es recomendable para reducir el efecto matriz. Por otro lado es bien conocido que la adición de sal puede incrementar entre 3 y 5 veces el área de los picos cromatográficos en espacio de cabeza (Górecki et al 1998). Esta adición de sal incrementa la fuerza iónica de la muestra reduciéndose la solubilidad de los analitos.

Por otro lado la elección del modo HS-SPME se refuerza si consideramos que en modo directo trabajar con disoluciones saturadas acelera la degradación de la fibra.

III.4.5. Volumen de la muestra

En HS-SPME de muestras acuosas y analitos volátiles como los que son objeto de este estudio, el volumen del espacio de cabeza normalmente debe ser pequeño con objeto de concentrar el analito antes de que difunda hacia la fibra (aspectos cinéticos). Si el espacio de cabeza es demasiado grande, la sensibilidad se reduce considerablemente ya que V_h (volumen del espacio de cabeza) aparece en el denominador de la ecuación 114 (aspectos termodinámicos) (Pawliszyn 1997). Por ello se seleccionó un vial de 2 mL, usando un volumen de muestra de 0.6 mL. La elección de un volumen mayor de 0.6 mL no proporciona el suficiente espacio para que la aguja y la fibra de SPME no entren en contacto con el líquido de la muestra.

III.4.6. Estudio de la vida útil de la fibra seleccionada

Aunque en la última década se ha producido un espectacular avance en el desarrollo de nuevas y más resistentes fibras de SPME, un hecho ineludible es que las fibras tienen un periodo de vida útil, o lo que es lo mismo, el número de extracciones posibles con una misma fibra es finito.

En este trabajo se ha estudiado el tiempo de vida útil de la fibra seleccionada, una fibra de CAR/PDMS, evaluando la variación de la pendiente de la recta de calibrado en función del número de extracciones llevadas a cabo. La figura III.14 muestra la evolución de la pendiente obtenida en la calibración lineal usando una misma fibra durante un total de 680 extracciones.

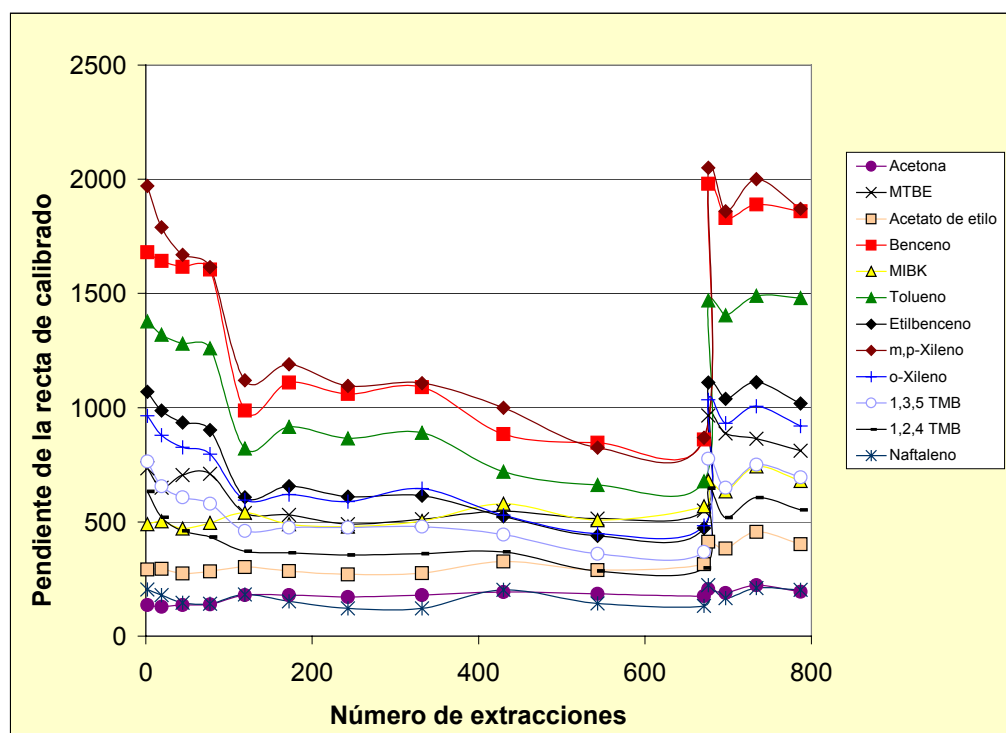


Figura III.14. Evolución de la pendiente de la recta de calibrado frente al número de extracciones llevadas a cabo por una misma fibra de CAR/PDMS.

Como puede observarse en la figura I.14, para la mayoría de los analitos estudiados, se observa un descenso en la pendiente hasta las 100 primeras extracciones. No obstante, se observa que este descenso es más pronunciado para los BTEX

(benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) que para el resto de los compuestos (acetona, acetato de etilo y MIBK) que experimentan una variación en la pendiente prácticamente inapreciable.

La figura I.14 también muestra la respuesta obtenida al reemplazar la fibra por una nueva a partir de la extracción 680. Las pendientes con la nueva fibra recuperan los valores iniciales.

Por tanto podemos concluir que en general la sensibilidad es mayor en las 100 primeras extracciones que lleva a cabo una fibra. Hay que dejar claro que la cifra de 100 extracciones ha sido obtenida para las condiciones de trabajo de esta investigación y no debe ser extrapolada a cualquier otro caso. Se trata por tanto de un número de extracciones aproximado que varía según el método empleado dependiendo de diversos factores como temperaturas de trabajo, rango de concentraciones, tipo de fibra, etc .

III.5. Características del método de HS-SPME empleado: linealidad y reproducibilidad

Tras el estudio de las variables que afectan a la SPME y una vez realizada la elección del sistema más adecuado (HS-SPME usando una fibra CAR/PDMS), se procedió al estudio de la linealidad del método. La linealidad se estudió procesando muestras que contenían una mezcla de todos los analitos de interés en un rango de concentraciones desde 10.0 a 1000 µg/L y desde 25.0 a 2500 µg/L para el caso concreto de la MIBK.

La tabla III.2 recoge la ecuación de la recta de calibrado, el coeficiente de correlación (r), el rango lineal, el límite de detección (LOD) y la desviación estándar relativa obtenida para cada uno de los doce compuestos estudiados (m-xileno y p-xileno se estudiaron conjuntamente).

Los coeficientes de correlación para las rectas de calibrado fueron ≥ 0.996 . El rango lineal se mantiene para todos los compuestos entre el límite de cuantificación (LOQ) y

750 $\mu\text{g/L}$ salvo en el caso de la MIBK donde el rango lineal fue de 0.5 (LOQ) a 1875 $\mu\text{g/L}$. Los límites de detección (LOD) se calcularon para cada compuesto como el valor de concentración obtenido después de interpolar en la recta el valor medio del área obtenida de una serie de blancos más tres veces su desviación estándar. Los límites de detección se encontraron en el rango de los 0.1 $\mu\text{g/L}$ y los 6 $\mu\text{g/L}$. Los compuestos que mostraron límites de detección más bajos fueron MTBE, benceno y 1,3,5-TMB y el que presentó el mayor límite de detección fue la acetona (6 $\mu\text{g/L}$).

La reproducibilidad ($n=15$) se evaluó a partir de los resultados obtenidos tras el análisis de muestras con una concentración de 100 $\mu\text{g/L}$ de todos los analitos de interés (250 $\mu\text{g/L}$ en el caso de MIBK). Aunque algunos trabajos previos utilizando la fibra CAR/PDMS han mostrado una pobre reproducibilidad (Chai y Pawliszyn 1995), los valores obtenidos en este trabajo, han mostrado valores de desviación estándar relativa entre el 4% y el 10%.

Teniendo en cuenta estos resultados se concluyó que el método seleccionado proporcionaba la suficiente precisión para el análisis de las muestras contaminadas de las aguas subterráneas del acuífero del Najerilla.

Tabla III.2. Linealidad y reproducibilidad del método de HS-SPME utilizando una fibra CAR/PDMS. Para cada compuesto se detalla la ecuación de la recta de regresión, el coeficiente de correlación, el límites de detección (LOD) y la desviación estándar relativa (DER).

Compuesto	Ecuación de la recta*	r	Rango Lineal (µg/L)	LOD (µg/L)	% DER (n=15)
acetona	$y = 109(\pm 2)c + 6743(\pm 843)$	0.996	21-750	6	9
metil-ter-butil-éter	$y = 633 (\pm 6) c$	0.999	0.3-750	0.1	5
acetato de etilo	$y = 287(\pm 3)c + 1155(\pm 904)$	0.999	3-750	0.8	9
benceno	$y = 1438(\pm 23)c$	0.998	0.2-750	0.1	6
metil-isobutil-cetona	$y = 383(\pm 5)c$	0.998	0.5-1875	0.2	10
tolueno	$y = 988(\pm 17)c$	0.997	9-750	4	4
etilbenceno	$y = 747(\pm 15)c$	0.996	0.7-750	0.4	5
m,p-xileno	$y = 1362(\pm 25)c$	0.997	1.2-750	0.6	6
o-xileno	$y = 659(\pm 11)c$	0.997	1.5-750	0.7	5
1,3,5-trimetilbenceno	$y = 504(\pm 10)c$	0.996	0.2-750	0.1	7
1,2,4-trimetilbenceno	$y = 393(\pm 7)c$	0.998	2-750	0.5	9
naftaleno	$y = 122(\pm 2)c - 2135(\pm 692)$	0.998	4-750	1	7

* “y” representa el área del pico y “c” la concentración en µg/L. Los valores expresados entre paréntesis son los errores estándar de la pendiente y ordenada.

III.6. Optimización y características de un método de análisis por espacio de cabeza estático

Este trabajo se ha completado con el estudio de un método de análisis alternativo basado en espacio de cabeza estático (HS) que emplea una técnica distinta a la SPME. El objetivo de este estudio ha sido poder comparar ambas técnicas, la microextracción en fases sólida y la técnica de espacio de cabeza estático. Para ello se ha realizado una primera etapa de optimización del método de espacio de cabeza que ha permitido establecer el tiempo y la temperatura de incubación óptima. Una vez optimizado el método HS se ha estudiado la linealidad y reproducibilidad del mismo.

III.6.1. Optimización de la temperatura y tiempo de incubación

Se estudiaron tres temperaturas de incubación de la muestra: 40°C, 60°C y 80°C; manteniendo un tiempo de incubación de 10 minutos. Los resultados obtenidos, recogidos en la figura III.15, mostraron que la señal se incrementaba al aumentar la temperatura, puesto que el incremento de temperatura favorece el desplazamiento de los compuestos desde la fase líquida a la fase vapor.

Se verificó que este efecto es más acusado en los compuestos que presentan pesos moleculares altos y bajos (acetona, MTBE, etilbenceno, MIBK y naftaleno), y que es menos significativo en los compuestos con peso molecular intermedio (BTEX y TMBs). Teniendo estos resultados en cuenta se seleccionó como temperatura de trabajo 80°C.

A continuación, manteniendo la muestra a 80°C, se optimizó el tiempo de incubación. Para ello se estudiaron cuatro tiempos de 2, 5, 10 y 15 minutos. Los resultados de la figura III.16 muestran que en general después de 10 minutos, la señal correspondiente a la cantidad de compuesto extraído no aumentó (incluso en algunos casos descendió). Por ello, se seleccionó como tiempo óptimo de incubación el de 10 minutos.

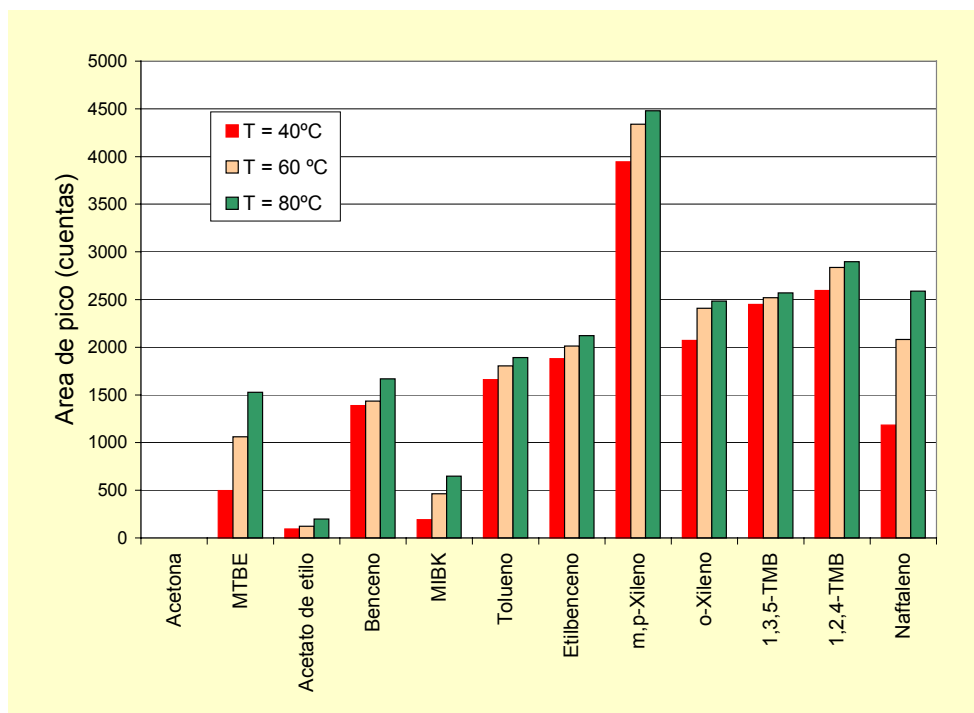


Figura III.15. Optimización de la temperatura de incubación en HS (tiempo de incubación 10 min).

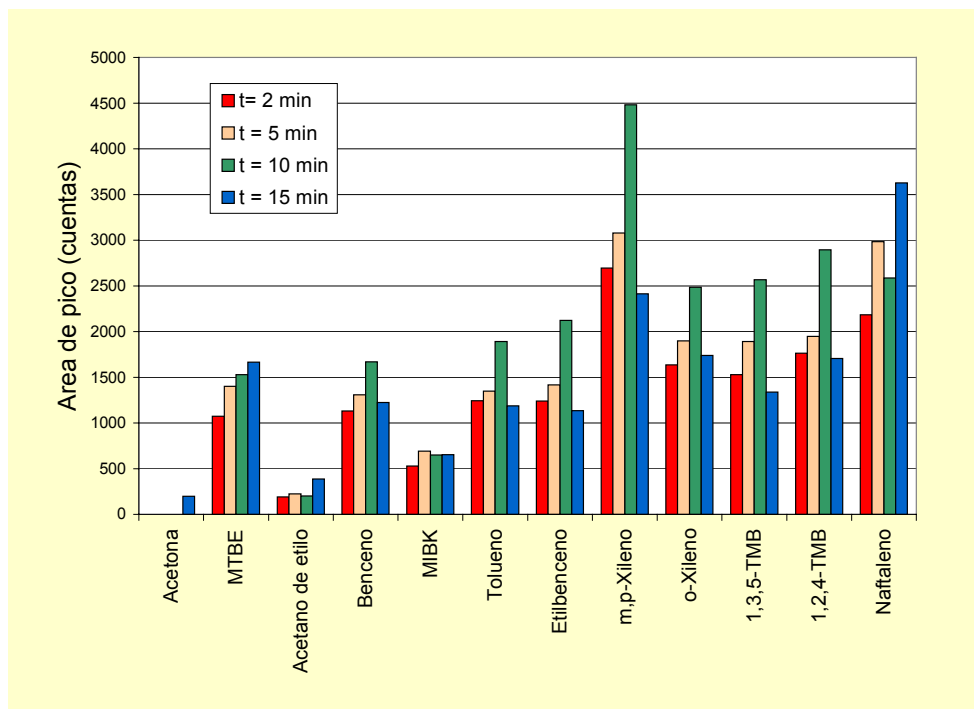


Figura III.16. Optimización del tiempo de incubación en HS (temperatura de incubación 80°C)

III. 6.2. Linealidad y reproducibilidad del método HS

Del mismo modo que en el caso del método de HS-SPME, se ha estudiado la linealidad y reproducibilidad del método optimizado de HS-GC. La linealidad se estudió procesando muestras que contenían una mezcla de todos los analitos de interés en un rango de concentraciones desde 10 a 1000 $\mu\text{g/L}$ y desde 25 a 2500 $\mu\text{g/L}$ para el caso concreto de la MIBK.

En la tabla III.3 se muestra la ecuación de la recta de regresión, el coeficiente de correlación (r), el rango lineal, el límite de detección (LOD) y la desviación estándar relativa obtenida con el método HS para cada uno de los doce compuestos estudiados.

En este caso los coeficientes de correlación para las rectas de calibrados fueron ≥ 0.995 . En relación al rango lineal se observan distintos comportamientos. Así la acetona reduce su rango lineal (desde 84 a 750 $\mu\text{g/L}$) respecto al método HS-SPME (que mostró un rango superior de 21 a 750 $\mu\text{g/L}$). El MTBE, la MIBK, el acetato de etilo y el naftaleno prácticamente mantienen el mismo rango lineal con pequeñas variaciones debidas al LOQ; y el resto de compuestos incrementan su rango lineal desde el LOQ a 1000 $\mu\text{g/L}$.

Respecto a los límites de detección (LOD) se observa que el método HS proporciona LOD más elevados para la acetona, el acetato de etilo, la MIBK y el naftaleno; sin embargo para el tolueno y los xilenos se obtuvieron LOD más bajos. Los límites de detección se encontraron en el rango de los 0.1 $\mu\text{g/L}$ y los 4.0 $\mu\text{g/L}$ a excepción de la acetona que mostró un límite de detección muy superior, de 45 $\mu\text{g/L}$. Los compuestos que mostraron límites de detección más bajos fueron el MTBE, el benceno, el tolueno, el *o*-xileno y los TMBs.

La reproducibilidad ($n=10$) se evaluó a partir de los resultados obtenidos tras el análisis de muestras con una concentración de 100 $\mu\text{g/L}$ de todos los analitos de interés (250 $\mu\text{g/L}$ en el caso de MIBK). Los resultados obtenidos en este trabajo, han mostrado valores de desviación estándar relativa entre el 4% y el 10%.

Tabla III.3. Linealidad y reproducibilidad del método HS. Para cada compuesto se detalla la ecuación de la recta de regresión, el coeficiente de correlación, el límite de detección (LOD) y la desviación estándar relativa (DER).

Compuesto	Ecuación de la recta*	r	Rango Lineal (µg/L)	LOD (µg/L)	% DER (n=10)
acetona	$y = 1.70(\pm 0.05)c$	0.996	84-750	45	10
metil-ter-butil-éter	$y = 33.9 (\pm 0.6) c$	0.997	0.3-750	0.1	6
acetato de etilo	$y = 7.2 (\pm 0.2)c$	0.997	4-750	2	8
benceno	$y = 45 (\pm 1)c$	0.996	0.2-1000	0.1	6
metil-isobutil-cetona	$y = 18.9 (\pm 0.3)c$	0.998	2.6-1875	0.9	5
tolueno	$y = 46.2 (\pm 0.9)c$	0.997	0.2-1000	0.1	5
etilbenceno	$y = 43 (\pm 1)c$	0.996	0.7-1000	0.4	4
m,p-xileno	$y = 87 (\pm 2)c$	0.996	1.0-1000	0.5	5
o-xileno	$y = 52 (\pm 1)c$	0.995	0.2-1000	0.1	5
1,3,5-trimetilbenceno	$y = 47 (\pm 1)c$	0.996	0.2-1000	0.1	5
1,2,4-trimetilbenceno	$y = 49 (\pm 1)c$	0.996	0.2-1000	0.1	5
naftaleno	$y = 66 (\pm 1)c$	0.996	7-750	4	5

* "y" representa el área del pico y "c" la concentración en µg/L. El valor expresado entre paréntesis es el error estándar de la pendiente.

III.7. Validación del método HS-SPME

El método HS-SPME desarrollado usando la fibra CAR/PDMS fue validado mediante el análisis de muestras sintéticas de cuatro niveles de concentración: 50, 250, 500 y 750 $\mu\text{g/L}$ para todos los compuestos objeto de estudio, salvo para la MIBK donde los niveles fueron 125, 625, 1250 y 1875 $\mu\text{g/L}$. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.4.

La media de los errores relativos fue de un 7.3% a 50 $\mu\text{g/L}$ (125 $\mu\text{g/L}$ de MIBK), un 8.4% a 250 $\mu\text{g/L}$ (625 $\mu\text{g/L}$ de MIBK), un 3.6% a 500 $\mu\text{g/L}$ (1250 $\mu\text{g/L}$ de MIBK) y un 4.6% a 750 $\mu\text{g/L}$ (1875 $\mu\text{g/L}$ de MIBK).

Además, para completar la validación del método, se llevó a cabo un estudio comparativo entre las concentraciones obtenidas para muestras de aguas subterráneas por el método HS-SPME y por el método HS estático. Los resultados obtenidos utilizando ambos métodos para el análisis de un total de 10 muestras reales de aguas subterráneas mostraron una buena correlación, tal como se recoge en la figura III.17.

El test de la t aplicado a esta serie de resultados apareados, mostró que el t -calculado ($t=1.92$) era más bajo que el t -crítico ($t_{n-1}=1.96$, $n=42$, $P=0.05$). Por tanto se puede considerar que el método proporciona resultados comparables.

Por otro lado, la ecuación de regresión entre los resultados de ambos métodos mostró un coeficiente de correlación de 0.992 ($n=42$). La ordenada en el origen fue de 20.07, con unos límites de confianza superior e inferior de ± 30.01 ($t_{n-2}=1.96$, $P=0.05$), incluyéndose dentro de este rango el valor de cero. La pendiente de la recta de regresión fue de 1.021 con un 95% de intervalo de confianza de 0.982-1.061, lo que refleja la ausencia de errores sistemáticos por efecto matriz.

Tabla III.4. Validación del método HS-SPME empleando una fibra de CAR/PDMS. Análisis de muestras sintéticas.

Compuesto	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			Muestra 4		
	Conc. real (µg/L)	Concentración encontrada (µg/L)(*)	Error relat., %	Conc. real (µg/L)	Concentración encontrada (µg/L)(*)	Error relat., %	Conc. real (µg/L)	Concentración encontrada (µg/L)(*)	Error relat., %	Conc. real (µg/L)	Concentración encontrada (µg/L)(*)	Error relat., %
Acetona	50	56 (± 4)	+12	250	268 (± 6)	+7	500	484 (± 17)	-3	750	701 (± 45)	-7
MTBE	50	53 (± 2)	+7	250	281 (± 3)	+12	500	501 (± 27)	0	750	775 (± 26)	+3
Acetato de etilo	50	52,7 (± 2)	+5	250	251 (± 8)	0	500	444 (± 11)	-11	750	774 (± 53)	+3
Benceno	50	54 (± 4)	+9	250	288 (± 10)	+15	500	525 (± 44)	+5	750	768 (± 4)	+2
MIBK	125	137 (± 2)	+9	625	702 (± 20)	+12	1250	1268 (± 39)	+1	1875	2231 (± 125)	+8
Tolueno	50	49 (± 1)	-2	250	277 (± 9)	+11	500	496 (± 45)	-1	750	724 (± 6)	-3
Etilbenceno	50	43 (± 1)	-14	250	275 (± 25)	+10	500	491 (± 54)	-2	750	725 (± 4)	-3
m,p-xileno	50	54 (± 1)	+9	250	268 (± 15)	+7	500	501(± 59)	0	750	757(± 9)	+1
o-xileno	50	44,4 (± 0,1)	-11	250	270 (± 2)	+8	500	518 (± 56)	+3	750	794(± 6)	+6
1,3,5, TMB	50	47 (± 2)	-6	250	278 (± 7)	+11	500	533 (± 66)	+7	750	815 (± 13)	+9
1,2,4 TMB	50	52 (± 9)	+4	250	268 (± 15)	+7	500	514 (± 71)	+3	750	819 (± 15)	+9
naftaleno	50	54 (± 5)	0	250	254 (± 38)	+1	500	463 (± 20)	-7	750	815 (± 15)	+9

(*) concentración media (± d.e.), n=3

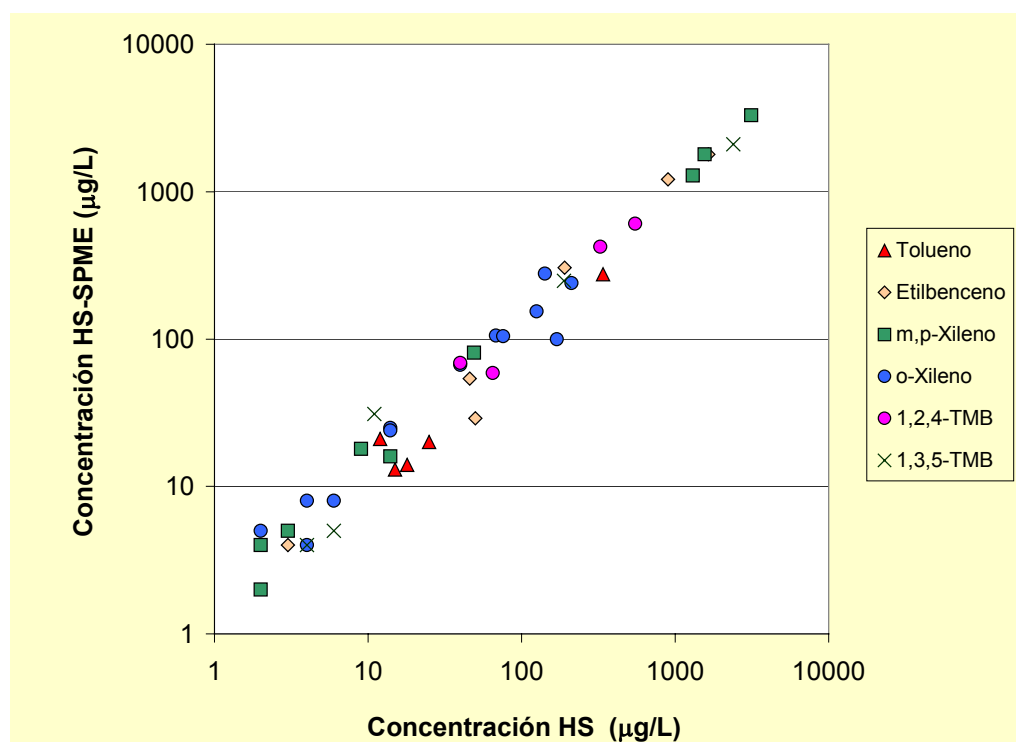


Figura III.17. Comparación de los resultados obtenidos por el método HS-SPME frente al método HS en el análisis de muestras reales (recta de regresión: $y=(1.021 \pm 0.040)X + (20.07 \pm 30.01)$)

III.8. Análisis de muestras reales de aguas subterráneas empleando el método HS-SPME

Finalmente, el método HS-SPME utilizando fibra de CAR/PDMS, fue aplicado al análisis de muestras reales de aguas subterráneas extraídas de la red de pozos de control del acuífero del Najerilla. A partir del análisis de estas muestras se ha realizado un seguimiento de la evolución de los contaminantes. Este estudio se inició en enero de 2001 con campañas de muestreo mensuales, lo que ha proporcionado una gran cantidad de información, muy valiosa para el desarrollo y ajuste del modelo matemático que explica el comportamiento del acuífero y que se desarrolla en los siguientes capítulos.

Las figuras III.18 y III.19 muestran dos cromatogramas de una disolución patrón y de una muestra real de aguas subterráneas, respectivamente. Como puede verse el m-

xileno y el p-xileno eluyen simultáneamente, y por tanto estos dos compuestos se han cuantificado conjuntamente.

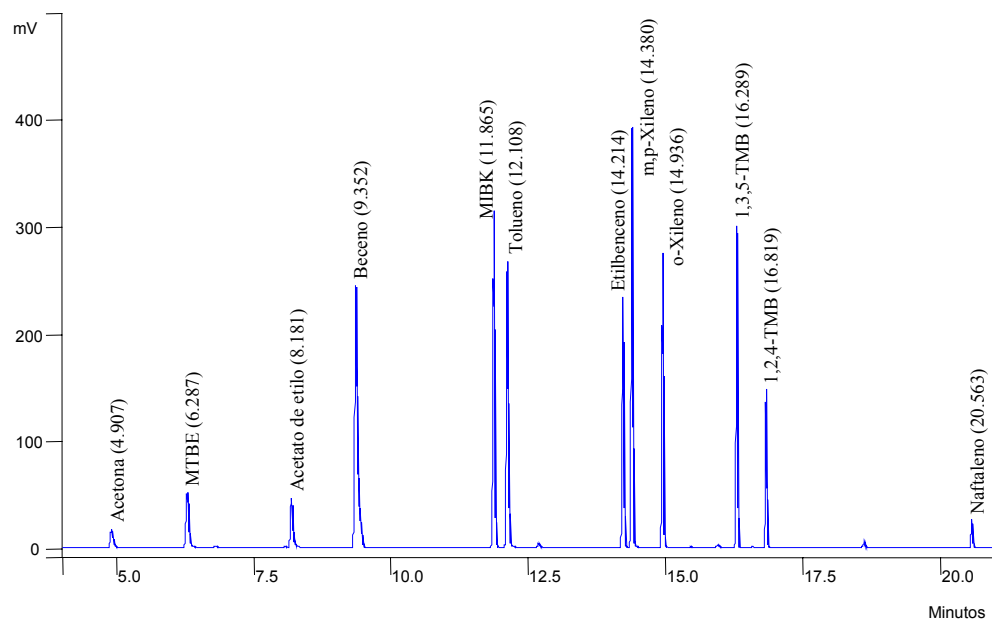


Figura III.18. Cromatograma una disolución patrón de 500 µg/L.

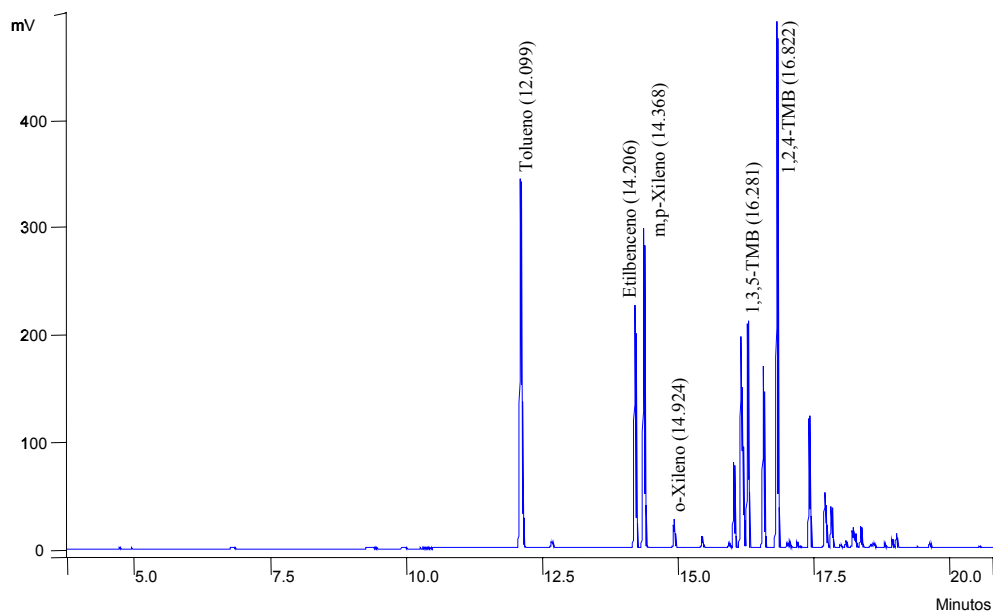


Figura III.19. Cromatograma de una muestra de agua subterránea (Pozo NS-14, octubre 2001).

La red de pozos de control, de la cual se obtuvieron las muestras de aguas subterráneas en las distintas campañas de muestreo, esta formada por un total de tres fuentes (Fuente Anita, Fuente Edesa y Fuente La Granja) y siete piezómetros (NS1, NS11, NS12, NS13, NS14, NS17 y NS20). Esta red se amplió en enero de 2001 con cinco nuevos puntos (S1, S4, S5, P13 y P14), en abril de ese mismo año con los sondeos S6 y S7, y en septiembre de 2001 con el pozo P-0. Este último (P-0) está situado en la zona de excavaciones considerada como el principal potencial foco de la contaminación y muy próxima a los sondeos S6 y S7.

La ubicación de estos puntos se indica en la figura III.20, y los resultados obtenidos se presentan en las tablas III.5-III.22.

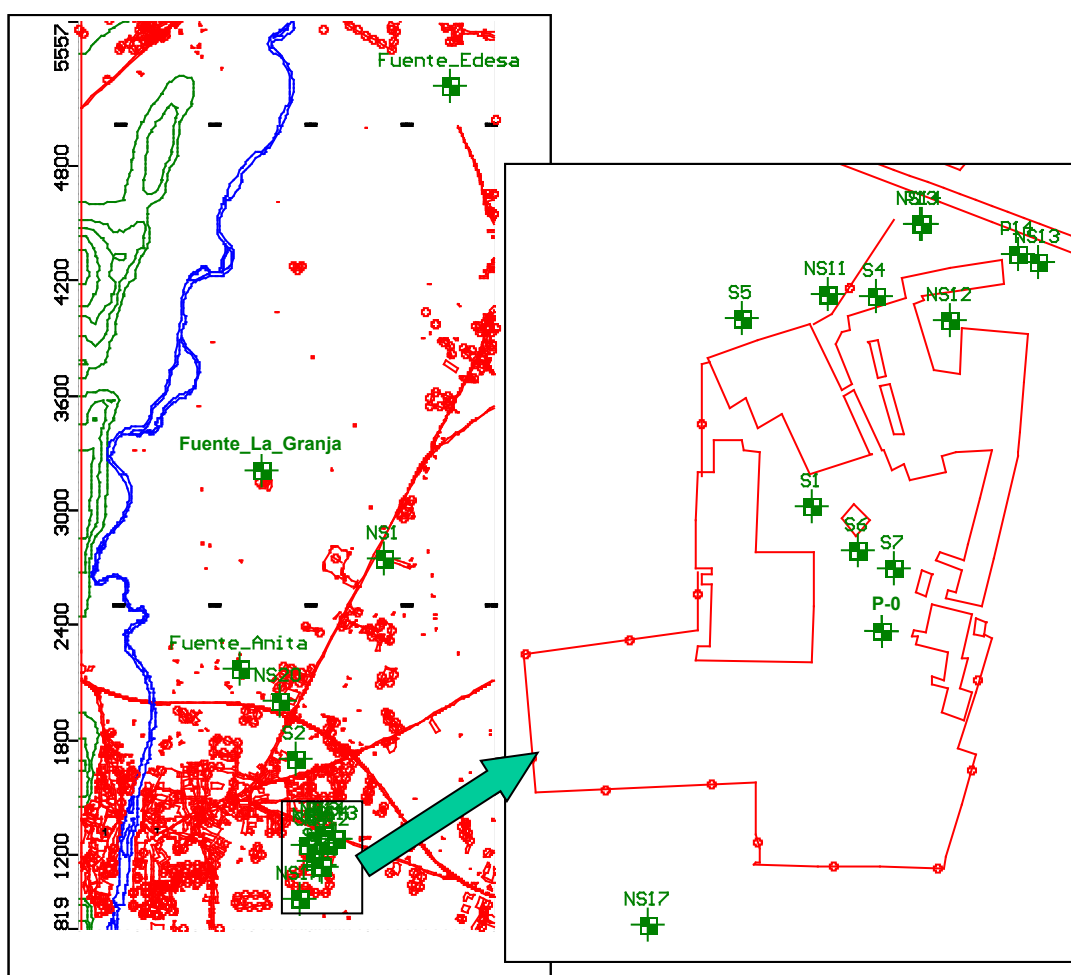


Figura III.20. Ubicación de los puntos de la red de pozos de control del acuífero contaminado.

Tabla III.5. Resultados del análisis de las muestras recogidas en Fuente Anita. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	FUENTE ANITA											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	19 (± 2)	92 (± 5)	795 (± 45)	<LOQ
ENERO 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	10 (± 1)	n.d.	217 (± 15)	<LOQ
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	38 (± 7)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	46 (± 4)	n.d.	346 (± 15)	6.6 (± 1)	9.1 (± 1.1)	n.d.	n.d.	8.9 (± 1.2)	<LOQ
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	5.2 (± 0.4)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JUNIO 2001	401 (± 23)	n.d.	122 (± 3)	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	2.1 (± 0.2)	3.8 (± 0.2)	11 (± 1)	16 (± 1)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	4.2 (± 0.1)	5.8 (± 0.2)	6.2 (± 0.5)	6.2 (± 1.4)	17 (± 3)	19 (± 1)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	15 (± 4)	17 (± 1)	18 (± 2)	18 (± 2)	3.2 (± 0.3)	21 (± 1)	15 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.1 (± 0.4)	<LOQ	n.d.	<LOQ	29 (± 3)	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.1 (± 0.2)	10 (± 1)	108 (± 15)	7.4 (± 1.2)
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	4.6 (± 0.2)	7.8 (± 0.6)	61 (± 2)	19 (± 2)
FEBRERO 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	1.1 (± 0.1)	2.1 (± 0.1)	18 (± 2)
MARZO 2002	n.d.	2.4 (± 0.1)	<LOQ	1.1 (± 0.1)	1.4 (± 0.1)	<LOQ	1.1 (± 0.1)	1.4 (± 0.1)	2.2 (± 0.1)	2.3 (± 0.2)	4.3 (± 0.6)	25 (± 4)
ABRIL 2002	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	1.8 (± 0.1)	2.1 (± 0.1)	2.2 (± 0.3)	4.1 (± 0.2)	5.1 (± 0.2)	10 (± 1)

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.6. Resultados del análisis de las muestras recogidas en Fuente Edesa. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	FUENTE EDESA											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	16 (± 1)
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14 (± 2)	<LOQ
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.
MARZO 2001	n.d.	5.1 (± 0.2)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.9 (± 0.4)	n.d.	n.d.	<LOQ	12 (± 1)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.3 (± 1.1)
MAYO 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.5 (± 0.3)	19 (± 1)	4.4 (± 0.3)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.3 (± 0.1)	n.d.	4.2 (± 0.5)	11.1 (± 0.9)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15 (± 1)	18 (± 2)	18 (± 1)	18 (± 3)	<LOQ	6.5 (± 0.8)	27 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	6.5 (± 1.1)	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	5.1 (± 0.2)	13 (± 1)
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	6.8 (± 1)
MARZO 2002	n.d.	2.1 (± 0.1)	n.d.	1.2 (± 0.1)	1.5 (± 0.1)	<LOQ	1.1 (± 0.1)	1.3 (± 0.1)	<LOQ	1.1 (± 0.1)	n.d.	<LOQ
ABRIL 2002	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.7. Resultados del análisis de muestras recogidas en Fuente La Granja. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	FUENTE LA GRANJA												
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO	
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	15 (± 1)	n.d.	
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.3 (± 0.5)	
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	12 (± 1)	
MAYO 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	5.2 (± 0.3)	4.1 (± 0.3)	<LOQ	<LOQ	
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14 (± 1)	17 (± 1)	19 (± 1)	17 (± 1)	15 (± 1)	14 (± 1)	13 (± 1)	
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.3 (± 0.6)	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	12 (± 3)	
MARZO 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.8. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-1. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	NS-1											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21 (± 2)	33 (± 2)	86 (± 5)	<LOQ	63 (± 15)	115 (±7)	<LOQ
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21 (± 1)	58 (± 7)	176 (± 21)	<LOQ	134 (± 12)	236 (±8)	11 (±3)
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	15 (±2)	37 (± 1)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1 (± 0.1)	4.2 (± 0.3)	<LOQ
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21 (± 2)	56 (± 2)	n.d.	16 (± 2)	29 (± 3)	<LOQ
MAYO 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	4.2 (± 0.4)	n.d.	13 (± 1)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	4.1 (± 0.4)	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	12 (± 1)	26 (± 1)	3.6 (± 0.2)	7.3 (± 0.6)	22 (± 2)	13 (± 1)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	257 (±12)	n.d.	<LOQ	20 (± 1)	5.4 (± 0.6)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.4 (± 0.4)	20 (± 3)	n.d.	5.4 (± 0.6)	15 (± 2)	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.4 (± 0.3)	19 (± 2)	n.d.	9.1 (± 0.6)	20 (± 3)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	17 (± 1)	44 (± 2)	n.d.	2.2 (± 0.1)	3.1 (± 0.1)	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.2 (± 0.2)	11 (± 1)	<LOQ	11 (± 2)	27 (± 4)	5.9 (± 0.2)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.5 (± 0.5)	28 (± 8)	<LOQ	4.3 (± 0.6)	10 (± 3)	<LOQ
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	2.5 (± 0.1)	<LOQ	14 (± 0)	28 (± 2)	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.9. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-11. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	NS-11											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	27 (± 2)	40 (± 3)	n.d.
ENERO 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	19 (± 1)	27 (± 3)	n.d.
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	35 (± 2)	n.d.	324 (± 6)	4.9 (± 0.3)	6.4 (± 0.4)	n.d.	2.1 (± 0.1)	5.1 (± 0.2)	n.d.
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	40 (± 2)	73 (± 12)	n.d.
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13 (± 2)	<LOQ	n.d.
JUNIO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.4 (± 0.4)	n.d.	3.3 (± 0.3)	n.d.	8.7 (± 0.6)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	3.1 (± 0.2)	<LOQ	<LOQ	n.d.	11 (± 1)	5.1 (± 0.4)	8.9 (± 0.7)	1.9 (± 0.1)	3.4 (± 0.2)	8.1 (± 0.8)	<LOQ
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12 (± 1)	17 (± 1)	17 (± 2)	16 (± 1)	16 (± 1)	20 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	6.5 (± 0.3)	<LOQ	n.d.	n.d.	14 (± 1)	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	4.0 (± 0.1)	18 (± 2)	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.10. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-12. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	NS-12											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENC
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	464 (± 17)	[161 (± 10)]·10	[251 (± 10)]·10 ²	34 (± 1)	[270 (± 5)]·10	[467 (± 22)]·10	24 (± 2)
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	[57 (± 5)]·10	[112 (± 5)]·10	[646 (± 13)]·10	62 (± 2)	[233 (± 3)]·10	[416 (± 5)]·10	12 (± 1)
FEBRERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	[170 (± 7)]·10	135 (± 8)	[367 (± 20)]·10	19 (± 3)	197 (± 7)	541 (± 12)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	40 (± 1)	n.d.	406 (± 26)	25 (± 1)	[39 (± 6)]·10	3.4 (± 0.2)	36 (± 2)	141 (± 7)	6.4 (± 0.6)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	190 (± 10)	254 (± 15)	[240 (± 16)]·10	19 (± 1)	[24 (± 3)]·10	662 (± 25)	6.7 (± 0.6)
MAYO 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	61 (± 6)	[171 (± 9)]·10	<LOQ	124 (± 7)	[35 (± 4)]·10	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	2.4 (± 0.2)	n.d.	21 (± 2)	55 (± 4)	[179 (± 9)]·10	3.4 (± 0.5)	154 (± 11)	423 (± 25)	16 (± 1)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[79 (± 4)]·10	63 (± 5)	[194 (± 12)]·10	<LOQ	128 (± 5)	[37 (± 3)]·10	24 (± 2)
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	2.1 (± 0.1)	n.d.	<LOQ	30 (± 4)	[285 (± 20)]·10	3.9 (± 0.2)	111 (± 5)	309 (± 12)	28 (± 2)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17 (± 2)	45 (± 2)	[207 (± 16)]·10	18 (± 1)	70 (± 3)	205 (± 8)	16 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	45 (± 1)	[101 (± 6)]·10	7.8 (± 0.9)	64 (± 1)	176 (± 8)	150 (± 8)
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29 (± 1)	406 (± 25)	n.d.	43 (± 2)	107 (± 7)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	14 (± 1)	228 (± 9)	n.d.	60 (± 1)	130 (± 5)	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	10 (± 1)	101 (± 5)	<LOQ	48 (± 8)	125 (± 3)	7.2 (± 0.5)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16 (± 2)	74 (± 1)	<LOQ	11 (± 1)	34 (± 1)	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	18 (± 1)	18 (± 1)	228 (± 7)	2.4 (± 0.2)	56 (± 2)	122 (± 6)	<LOQ

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.11. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-13. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

NS-13													
	ACETONA	MTBE	AC.	ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	11 (± 1)	<LOQ	138 (± 15)	[57 (± 4)]·10 ²	[116 (± 5)]·10 ²	188 (± 9)	766 (± 15)	[138 (± 9)]·10	36 (± 2)	
ENERO 2001	<LOQ	n.d.	n.d.	18 (± 1)	n.d.	255 (± 21)	[55 (± 7)]·10 ²	[108 (± 7)]·10 ²	176 (± 9)	[97 (± 9)]·10	[191 (± 19)]·10	32 (± 1)	
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	14 (± 2)	[714 (± 10)]·10	[1716 (± 16)]·10	30 (± 1)	79 (± 12)	209 (± 12)	64 (± 2)	
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	34 (± 2)	n.d.	[38 (± 5)]·10	[386 (± 25)]·10	[114 (± 5)]·10 ²	6.2 (± 0.4)	18 (± 1)	62 (± 10)	13 (± 1)	
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	9.2 (± 0.5)	n.d.	<LOQ	[65 (± 6)]·10 ²	[188 (± 13)]·10 ²	26 (± 1)	49 (± 2)	123 (± 1)	12 (± 1)	
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	4.4 (± 0.2)	n.d.	n.d.	[240 (± 10)]·10	[434 (± 15)]·10	12 (± 1)	24 (± 1)	80 (± 1)	30 (± 1)	
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	[162 (± 5)]·10	[721 (± 17)]·10	<LOQ	27 (± 2)	108 (± 2)	<LOQ	
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	32 (± 2)	4.9 (± 0.7)	58 (± 6)	19 (± 1)	[559 (± 26)]·10	[1109 (± 22)]·10	223 (± 12)	23 (± 1)	103 (± 3)	60 (± 2)	
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	19 (± 1)	[567 (± 7)]·10	[121 (± 12)]·10 ²	91 (± 1)	28 (± 1)	72 (± 5)	46 (± 2)	
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	[64 (± 7)]·10 ²	[145 (± 9)]·10 ²	13 (± 0)	23 (± 2)	90 (± 9)	81 (± 3)	
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	4.2 (± 0.6)	n.d.	n.d.	[80 (± 9)]·10 ²	[181 (± 10)]·10 ²	14 (± 1)	32 (± 3)	118 (± 12)	107 (± 2)	
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	5.5 (± 0.3)	n.d.	<LOQ	[82 (± 9)]·10 ²	[183 (± 19)]·10 ²	27 (± 1)	47 (± 2)	150 (± 8)	33 (± 2)	
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	4.8 (± 0.3)	n.d.	<LOQ	[77 (± 8)]·10 ²	[214 (± 4)]·10 ²	32 (± 1)	63 (± 1)	180 (± 25)	41 (± 3)	
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	4.5 (± 0.6)	n.d.	<LOQ	[118 (± 9)]·10 ²	[317 (± 10)]·10 ²	34 (± 1)	41 (± 1)	127 (± 1)	53 (± 2)	
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	5.2 (± 0.3)	n.d.	n.d.	[1506 (± 16)]·10	[445 (± 4)]·10 ²	24 (± 1)	56 (± 1)	153 (± 3)	46 (± 3)	

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.12. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-14. Campañas de muestreo: diciembre 2000 – abril 2002.

	NS-14											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEM. 2000	944 (± 12)	n.d.	82 (± 7)	<LOQ	39 (±1)	[171 (±13)]·10 ²	1446 (± 25)	[178 (± 9)]·10	295 (± 6)	[75 (± 6)]·10	[230 (± 7)]·10	n.d.
FEBRERO 2001	314 (± 19)	n.d.	16 (± 1)	<LOQ	12 (± 1)	[48 (± 9)]·10 ²	[625 (± 12)]·10	[748 (± 26)]·10	176 (± 7)	[75 (± 8)]·10	2338 (± 12)	20 (± 1)
MARZO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	5.2 (± 0.3)	[58 (± 7)]·10	72 (± 7)	70 (± 2)	15 (± 1)	39 (± 3)	169 (± 5)	6.1 (± 0.5)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	[150 (± 7)]·10 ²	[87 (± 4)]·10	870 (± 17)	150 (± 2)	390 (± 10)	[308 (± 9)]·10	11 (± 1)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[827 (± 25)]·10	1133 (± 25)	[119 (± 12)]·10	290 (± 14)	771 (± 8)	[188 (± 7)]·10	<LOQ
JUNIO 2001	301 (± 12)	n.d.	n.d.	3.4 (± 0.3)	17 (± 2)	[577 (± 13)]·10	[150 (± 9)]·10	[159 (± 16)]·10	277 (± 25)	[62 (± 3)]·10	2059 (± 12)	33 (± 1)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[133 (± 15)]·10 ²	[144 (± 3)]·10	[179 (± 3)]·10	[41 (± 5)]·10	[74 (± 7)]·10	[176 (± 6)]·10	<LOQ
SEPTIEM. 2001	n.d.	n.d.	5.1 (± 0.5)	n.d.	<LOQ	606 (± 12)	315 (± 15)	328 (± 25)	39 (± 1)	440 (± 12)	[127 (± 9)]·10	23 (± 1)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[69 (± 6)]·10	376 (± 21)	283 (± 7)	38 (± 1)	[28 (± 4)]·10	[108 (± 6)]·10	12 (± 1)
NOVIEM. 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40 (± 2)	116 (± 7)	73 (± 1)	6.2 (± 0.7)	95 (± 5)	337 (± 16)	n.d.
DICIEM. 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28 (± 1)	196 (± 7)	122 (± 4)	6.9 (± 0.4)	136 (± 5)	387 (± 12)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23 (± 1)	83 (± 4)	45 (± 4)	7.1 (± 0.1)	163 (± 7)	457 (± 25)	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25 (± 4)	45 (± 6)	62 (± 8)	12 (± 2)	[28 (± 4)]·10	549 (± 23)	9.1 (± 1.5)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22 (± 1)	31 (± 1)	31 (± 2)	6.2 (± 0.3)	144 (± 2)	353 (± 17)	<LOQ
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12 (± 1)	28 (± 1)	24 (± 1)	4 (± 1)	139 (± 2)	343 (± 3)	<LOQ

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.13. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-17. Campañas de muestreo: diciembre 2000 –enero 2002.

	NS-17											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
DICIEMBRE 2000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49 (± 1)	136 (± 7)	334 (± 15)	<LOQ	42 (± 1)	49 (± 1)	n.d.
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30 (± 1)	139 (± 21)	[45 (± 4)]·10	n.d.	122 (± 3)	169 (± 6)	n.d.
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	15 (± 1)	44 (± 1)	<LOQ	<LOQ	18 (± 1)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	16 (± 2)	n.d.	n.d.	18 (± 1)	n.d.
MAYO 2001	70 (± 3)	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9 (± 0.1)	105 (± 5)	249 (± 17)	n.d.
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	2.1 (± 0.2)	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	26 (± 1)	58 (± 5)	1.9 (± 0.1)	3.4 (± 0.4)	10 (± 1)	n.d.
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.4 (± 0.4)	23 (± 1)	n.d.	<LOQ	7.5 (± 0.7)	<LOQ
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11 (± 1)	30 (± 1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	34 (± 1)	83 (± 3)	<LOQ	2.5 (± 0.5)	3.1 (± 0.1)	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.14. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro NS-20. Campañas de muestreo: enero 2001 –abril 2002.

	NS-20											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	[27 (± 3)]·10	[70 (± 5)]·10	[235 (± 25)]·10	123 (± 6)	[140 (± 13)]·10	[45 (± 3)]·10 ²	137 (± 15)
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	84 (± 12)	260 (± 12)	132 (±7)	[442 (± 11)]·10	[115 (± 5)]·10 ²	108 (± 5)
MARZO 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	51 (± 1)	5.4 (± 0.2)	[103 (± 10)]·10	25 (± 1)	56 (± 2)	45 (± 1)	[182 (± 6)]·10	[573 (± 7)]·10	128 (± 12)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	47 (± 2)	176 (± 18)	90 (± 12)	[628 (± 6)]·10	[152 (± 8)]·10 ²	67 (±2)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	33 (± 3)	126 (± 20)	77 (± 2)	[255 (± 13)]·10	[673 (± 13)]·10	101 (± 15)
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.1 (± 0.1)	14 (± 1)	29 (± 1)	81 (± 7)	106 (± 12)	[327 (± 27)]·10	[757 (± 25)]·10	121 (±6)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	68 (± 2)	82 (± 5)	[115 (± 16)]·10	[410 (± 20)]·10	54 (± 2)
SEPTIEM. 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	40 (± 1)	108 (± 2)	62 (± 6)	[179 (± 13)]·10	[568 (± 13)]·10	68 (± 3)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16 (± 1)	37 (± 1)	76 (± 8)	85 (± 8)	[177 (± 32)]·10	[47 (± 7)]·10 ²	69 (± 1)
NOVIEM. 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	49 (± 2)	136 (± 19)	56 (± 2)	[172 (± 5)]·10	[50 (± 6)]·10 ²	75 (± 3)
DICIEM. 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55 (± 2)	173 (± 5)	83 (± 2)	[286 (± 10)]·10	[73 (± 4)]·10 ²	111 (± 15)
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	34 (± 2)	95 (± 5)	115 (± 5)	[239 (± 12)]·10	[73 (± 4)]·10 ²	112 (± 22)
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	60 (± 3)	223 (± 4)	156 (± 6)	[246 (± 8)]·10	[743 (± 18)]·10	126 (± 9)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	1.5 (± 0.1)	<LOQ	85 (± 4)	271 (± 8)	115 (± 7)	[251 (± 5)]·10	[751 (± 22)]·10	108 (± 12)
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	65 (± 1)	256 (± 12)	103 (± 3)	[415 (± 6)]·10	[1065 (± 5)]·10	138 (± 9)

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.15. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro S-1. Campañas de muestreo: enero 2001 – abril 2002.

	S-1											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ENERO 2001	[270 (± 26)]·10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	327 (± 12)	[245 (± 12)]·10	[42 (± 5)]·10 ²	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FEBRERO 2001	344 (± 15)	<LOQ	138 (± 8)	<LOQ	<LOQ	511 (± 8)	[48 (± 6)]·10 ²	[751 (± 23)]·10	186 (± 5)	20 (± 1)	60 (± 1)	<LOQ
MARZO 2001	[336(± 13)]·10 ²	2.1 (± 0.1)	88 (± 5)	157 (± 8)	<LOQ	[89 (± 6)]·10	[44 (± 6)]·10	[84 (± 5)]·10	22 (± 1)	4.2 (± 0.1)	9 (± 2)	5.7 (± 0.1)
ABRIL 2001	[166 (± 9)]·10 ²	n.d.	77 (± 2)	13 (± 1)	n.d.	[61 (± 6)]·10	[686 (±7)]·10	[911 (± 10)]·10	267 (± 7)	27 (± 3)	47 (± 1)	49 (± 4)
MAYO 2001	[170 (± 5)]·10 ²	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[31 (± 5)]·10	[26 (± 4)]·10 ²	[45 (± 7)]·10 ²	116 (± 12)	44 (± 1)	71 (± 2)	60 (± 2)
JUNIO 2001	[320 (± 8)]·10	n.d.	n.d.	6.7 (± 0.4)	n.d.	217 (± 12)	1671 (± 29)	[250 (± 16)]·10	67 (± 9)	8.5 (± 0.8)	31 (± 1)	15 (± 1)
JULIO 2001	[26 (± 3)]·10 ²	<LOQ	26 (± 1)	n.d.	3.1 (± 0.1)	76 (± 8)	622 (± 25)	714 (± 15)	27 (± 3)	7.9 (± 0.7)	22 (± 1)	44 (± 1)
SEPTIEM. 2001	288 (± 12)	n.d.	<LOQ	3.9 (± 0.2)	n.d.	57 (± 6)	[64 (± 6)]·10	[219 (± 5)]·10	31 (± 1)	8.4 (± 0.9)	16 (± 1)	18 (± 09)
OCTUBRE 2001	[31 (± 4)]·10	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	42 (± 2)	732 (± 24)	[192 (± 10)]·10	20 (± 1)	<LOQ	19 (± 1)	10 (± 1)
NOVIEM. 2001	551 (± 25)	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	24 (± 1)	[53 (± 9)]·10	[175 (± 9)]·10	14 (± 1)	3.2 (± 0.1)	9.4 (± 0.5)	<LOQ
DICIEM. 2001	[226 (± 12)]·10	n.d.	9.2 (± 0.8)	3.8 (± 0.1)	n.d.	39 (± 5)	680 (± 25)	[255 (± 13)]·10	22 (± 1)	4.1 (± 0.6)	12 (± 19)	<LOQ
ENERO 2002	802 (± 27)	n.d.	16 (± 2)	5.1 (± 0.1)	2.9 (± 0.1)	26 (± 1)	496 (± 16)	[149 (± 11)]·10	12 (± 1)	9.9 (± 0.8)	24 (± 1)	32 (± 6)
FEBRERO 2002	[119 (±16)]·10	n.d.	n.d.	4.3 (± 0.1)	3.1 (± 0.2)	101 (± 2)	[105 (± 4)]·10	[220 (± 8)]·10	53 (± 3)	7.8 (± 0.7)	20 (± 3)	50 (± 6)
MARZO 2002	[250 (± 8)]·10	<LOQ	5.4 (± 1.1)	5.6 (± 0.4)	2.1 (± 0.2)	116 (± 4)	1168 (± 10)	[232 (± 3)]·10	63 (± 1)	12 (± 1)	26 (± 1)	50 (± 11)
ABRIL 2002	54 (± 1)	<LOQ	n.d.	2.5 (± 0.1)	n.d.	<LOQ	195 (± 5)	1093 (± 12)	7.2 (± 0.7)	4.7 (± 0.3)	9.1 (± 0.5)	9.4 (± 2.2)

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.16. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro S-4. Campañas de muestreo: febrero 2001 – abril 2002.

	S-4											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	23 (± 1)	36 (± 2)	n.d.	<LOQ	17 (± 1)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	2.1 (± 0.2)	3.1 (± 0.2)	n.d.
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26 (± 1)	<LOQ	10 (± 1)	n.d.	<LOQ	22 (± 3)	8.1 (± 0.8)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13 (± 1)	3.2 (± 0.2)	5.2 (± 0.5)	1.5 (± 0.1)	<LOQ	n.d.	5.2 (± 0.4)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	N	<LOQ	<LOQ
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	6.2 (± 0.1)	19 (± 1)	6.7 (± 0.2)	5.9 (± 0.7)	<LOQ	n.d.
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15 (± 1)	19 (± 1)	20 (± 1)	17 (± 1)	<LOQ	12 (± 2)	23 (± 2)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.2 (± 2.1)	14 (± 1)	n.d.	n.d.	8 (± 2)	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.5 (± 0.5)	10 (± 1)	n.d.	<LOQ	4.5 (± 0.4)	<LOQ
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	3.2 (± 1.1)	3.9 (± 0.1)	10 (± 3)
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	1.1 (± 0.1)	<LOQ	<LOQ	6.7 (± 0.2)	13 (± 1)	2.2 (± 0.1)	4.8 (± 0.4)	8.8 (± 0.8)	10 (± 3)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	3.4 (± 0.2)	0.7 (± 0.1)	0.7 (± 0.2)	<LOQ	1.2 (± 0.2)	2.9 (± 0.1)	<LOQ	1.1 (± 0.1)	<LOQ	<LOQ
ABRIL 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	2.5 (± 0.1)	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.17: Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro S-5. Campañas de muestreo: enero 2001 – abril 2002.

	S-5											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ENERO 2001	230 (± 5)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	420 (± 25)	[72 (± 9)]·10	[136 (± 12)]·10	[54 (± 6)]·10	[709 (± 9)]·10	[91 (± 5)]·10 ²	[45 (± 5)]·10
FEBRERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	19 (± 2)	30 (± 1)	74 (± 15)	25 (± 0.4)	[201 (± 12)]·10	[492 (± 25)]·10	18 (± 1)
MARZO 2001	n.d.	n.d.	<LOQ	9.4 (± 0.8)	n.d.	327 (± 18)	14 (± 1)	38 (± 6)	11 (± 1)	[148 (± 21)]·10	[321 (± 5)]·10	45 (± 1)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94 (± 12)	489 (± 15)	[79 (± 6)]·10	35 (± 5)	[84 (± 5)]·10 ²	[181 (± 6)]·10	208 (± 12)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18 (± 2)	60 (± 1)	22 (± 1)	[117 (± 3)]·10	[291 (± 7)]·10	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.4 (± 0.2)	18 (± 1)	4 (± 1)	240 (± 11)	[61 (± 7)]·10	9.4 (± 0.9)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	[34 (± 5)]·10	738 (± 25)	<LOQ
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25 (± 3)	7.1 (± 0.4)	28 (± 1)	13.5 (± 0.2)	255 (± 12)	[75 (± 5)]·10	13 (± 1)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	12 (± 0.4)	<LOQ	[31 (± 4)]·10	[76 (± 10)]·10	8.4 (± 0.7)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	29 (± 3)	276 (± 8)	49 (± 5)	74 (± 2)	35 (± 1)	208 (± 21)	[67 (± 3)]·10	17 (± 1)
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	7.2 (± 0.6)	2.8 (± 0.6)	265 (± 15)	651 (± 9)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	25 (± 2)	<LOQ	<LOQ	4.4 (± 0.4)	<LOQ	[19 (± 4)]·10	[54 (± 5)]·10	11 (± 3)
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	1.5 (± 0.1)	1.9 (± 0.2)	<LOQ	139 (± 1)	324 (± 4)	10 (± 2)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	1.8 (± 0.3)	<LOQ	86 (± 1)	185 (± 2)	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	2.1 (± 0.1)	n.d.	78 (± 8)	176 (± 19)	<LOQ

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.18. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro S-6. Campañas de muestreo: abril 2001 – abril 2002.

	S-6											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	56 (± 2)	85 (± 5)	n.d.	<LOQ	24 (± 1)	4.4 (± 0.6)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.9 (± 0.4)	16.3 (± 0.2)	n.d.	n	n.d.	5.3 (± 0.2)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26 (± 1)	32 (± 2)	57 (± 2)	20 (± 1)	6.4 (± 0.4)	13 (± 1)	n.d.
OCTUBRE 2001	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	13 (± 1)	18 (± 1)	20 (± 1)	17 (± 1)	<LOQ	6.4 (± 0.5)	19.2 (± 0.1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.4 (± 0.5)	10 (± 1)	n.d.	n.d.	8.2 (± 0.5)	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	7.4 (± 0.7)	n.d.	<LOQ	4.8 (± 0.4)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	4.2 (± 0.1)	9.4 (± 0.7)	<LOQ	2.1 (± 0.5)	3.7 (± 0.3)	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	2.1 (± 0.2)	4.6 (± 0.5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
MARZO 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	2.5 (± 0.1)	3.9 (± 0.2)	<LOQ	1.5 (± 0.4)	<LOQ	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	1.8 (± 0.4)	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.19. Resultados del análisis de muestras recogidas en el piezómetro S-7. Campañas de muestreo: abril 2001 – abril 2002.

	S-7											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ABRIL 2001	n.d.	4.1 (± 0.2)	<LOQ	<LOQ	n.d.	131 (± 5)	[99 (± 5)]·10	[114 (± 9)]·10 ²	681 (± 12)	29 (± 1)	75 (± 4)	16 (± 1)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[391 (± 10)]·10	[413 (± 14)]·10	142 (± 10)	21 (± 3)	40 (± 2)	<LOQ
JUNIO 2001	n.d.	3.1 (± 0.2)	n.d.	3.2 (± 0.2)	n.d.	20 (± 1)	[434 (± 13)]·10	[33 (± 4)]·10 ²	100 (± 8)	n.d.	31 (± 1)	12 (± 1)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[230 (± 9)]·10	[199 (± 16)]·10	22 (± 3)	<LOQ	16 (± 2)	<LOQ
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	3.1 (± 0.1)	<LOQ	<LOQ	n.d.	227 (± 16)	[75 (± 8)]·10	[79 (± 4)]·10	42 (± 3)	7.4 (± 0.6)	18 (± 1)	<LOQ
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26 (± 4)	159 (± 9)	145 (± 7)	8.1 (± 0.9)	<LOQ	17 (± 1)	20 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	68 (± 5)	82 (± 2)	3.4 (± 0.2)	<LOQ	<LOQ	25 (± 3)
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17 (± 2)	42 (± 3)	58 (± 2)	3.3 (± 0.4)	4.1 (± 0.1)	9.4 (± 0.1)	14 (± 2)
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	27 (± 2)	34 (± 3)	2.1 (± 0.3)	1.9 (± 0.2)	4.2 (± 0.3)	<LOQ
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	22 (± 1)	37 (± 3)	1.7 (± 0.3)	<LOQ	2.3 (± 0.1)	<LOQ
MARZO 2002	n.d.	<LOQ	<LOQ	1.4 (± 0.1)	n.d.	<LOQ	7.4 (± 0.2)	11 (± 1)	<LOQ	0.9 (± 0.1)	<LOQ	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	3.2 (± 0.3)	5.4 (± 0.5)	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.20. Resultados del análisis de muestras recogidas en el pozo P-13. Campañas de muestreo: enero 2001 – abril 2002.

	P-13											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	187 (± 3)	57 (± 1)	118 (± 4)	52 (± 1)	687 (± 25)	[152 (± 6)]·10	18 (± 1)
FEBRERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	2397 (± 21)	[107 (± 9)]·10 ²	<LOQ	24 (± 2)	68 (± 9)	12 (± 1)
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	44 (± 2)	[54 (± 5)]·10	n.d.	4.2 (± 0.2)	7.5 (± 2.1)	5.2 (± 0.4)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	235 (± 24)	[251 (± 24)]·10	n.d.	<LOQ	41 (± 5)	10.3 (± 0.2)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	272 (± 24)	[75 (± 5)]·10 ²	<LOQ	17 (± 1)	52 (± 2)	n.d.
JUNIO 2001	<LOQ	n.d.	54 (± 2)	4.2 (± 0.4)	n.d.	<LOQ	305 (± 15)	[45 (± 5)]·10 ²	3.2 (± 0.2)	29 (± 2)	85 (± 3)	48 (± 6)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	114 (± 25)	[579 (± 12)]·10	n.d.	27 (± 1)	150 (± 18)	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	23 (± 1)	3.1 (± 0.1)	48 (± 2)	14 (± 1)	[35 (± 4)]·10 ²	[83 (± 4)]·10 ²	118 (± 6)	22 (± 1)	157 (± 15)	25 (± 3)
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	[332 (± 12)]·10	[85 (± 5)]·10 ²	90 (± 4)	16 (± 1)	48 (± 2)	22 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	5.1 (± 0.4)	n.d.	<LOQ	[268 (± 6)]·10	[95 (± 4)]·10 ²	18 (± 1)	16 (± 1)	48 (± 4)	22 (± 2)
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	3.2 (± 0.2)	n.d.	11.1(± 0.1)	[75 (± 8)]·10	[718 (± 25)]·10	6.5 (± 0.5)	9.2 (± 1)	33 (± 2)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	2.8 (± 0.1)	n.d.	9.2 (± 1.8)	[105 (± 6)]·10	[85 (± 6)]·10 ²	8.9 (± 0.2)	28 (± 1)	77 (± 3)	13 (± 1)
FEBRERO 2002	n.d.	<LOQ	n.d.	2.9 (± 0.2)	n.d.	<LOQ	[143 (± 9)]·10	[131 (± 11)]·10 ²	7.8 (± 0.8)	49 (± 11)	[17 (± 3)]·10	23 (± 1)
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	3.5 (± 0.2)	n.d.	<LOQ	[111 (± 5)]·10	[101 (± 4)]·10 ²	12 (± 3)	60 (± 8)	254 (± 24)	28 (± 3)
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	<LOQ	3.4 (± 0.2)	n.d.	<LOQ	630 (± 13)	[137 (± 3)]·10 ²	4.2 (± 0.5)	87 (± 1)	350 (± 17)	23 (± 2)

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.21. Resultados del análisis de muestras recogidas en el pozo P-14. Campañas de muestreo: febrero 2001 – abril 2002.

	P-14											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
FEBRERO 2001	<LOQ	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11 (± 1)	<LOQ	<LOQ	19 (± 1)	<LOQ
MARZO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	2.4 (± 0.2)	4.1 (± 0.2)	n.d.	n.d.	6.4 (± 0.6)	4.4 (± 0.2)
ABRIL 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27 (± 1)	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	4.5 (± 0.3)
MAYO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55 (± 2)	20 (± 1)	<LOQ	<LOQ	14 (± 1)	<LOQ	n.d.
JUNIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26 (± 1)	11 (± 1)	5.2 (± 0.6)	<LOQ	<LOQ	5.4 (± 0.6)	n.d.	6.2 (± 0.7)
JULIO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	51 (± 2)	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	10 (± 2)	23 (± 2)	2.2 (± 0.1)	<LOQ	12 (± 1)	n.d.
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.7 (± 0.8)	7.4 (± 0.8)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	4.2 (± 0.2)	n.d.
ENERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	3.2 (± 0.8)	6.1 (± 0.6)	n.d.
FEBRERO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1 (± 0.4)	3.7 (± 0.1)	<LOQ	3.3 (± 0.1)	5.6 (± 0.4)	<LOQ
MARZO 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9 (± 0.1)	2.4 (± 0.1)	<LOQ	1.2 (± 0.1)	2.8 (± 0.2)	n.d.
ABRIL 2002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	2.5 (± 0.1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

Tabla III.22. Resultados del análisis de muestras recogidas en el pozo P-0. Campañas de muestreo: febrero 2001 – abril 2002.

	P-0											
	ACETONA	MTBE	AC. ETILO	BENCENO	MIBK	TOLUENO	ETILBENC.	m,p-XILENO	o-XILENO	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	NAFTALENO
SEPTIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	82 (± 6)	153 (± 10)	[61 (± 7)]·10	102 (± 2)	5.2 (± 0.3)	7.2 (± 0.5)	<LOQ
OCTUBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	68 (± 4)	8.2 (± 0.7)	[68 (± 3)]·10	121 (± 3)	<LOQ	9.1 (± 0.5)	11 (± 1)
NOVIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	86 (± 12)	[150 (± 5)]·10	[241 (± 17)]·10	362 (± 12)	3.4 (± 0.4)	8.4 (± 0.6)	30 (± 4)
DICIEMBRE 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	45 (± 4)	[134 (± 7)]·10	[194 (± 6)]·10	250 (± 14)	3.8 (± 0.3)	11 (± 1)	n.d.
ENERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ	40 (± 6)	805(± 19)	936 (± 20)	168 (± 2)	3.9 (± 0.6)	11 (± 1)	<LOQ
FEBRERO 2001	n.d.	n.d.	n.d.	2.1 (± 1.1)	n.d.	24 (± 6)	656(± 18)	1078 (± 14)	186 (± 3)	3.2 (± 0.2)	7.2 (± 2.1)	7.5 (± 2.5)
MARZO 2001	n.d.	<LOQ	<LOQ	3.2 (± 0.1)	n.d.	33 (± 2)	[64 (± 4)]·10	1347 (± 7)	207 (± 13)	3.1 (± 0.4)	9.1 (± 1.1)	<LOQ
ABRIL 2001	n.d.	2.1 (± 0.2)	n.d.	<LOQ	n.d.	11 (± 1)	286 (± 11)	[70 (± 4)]·10	110 (± 8)	3.2 (± 0.1)	8.4 (± 1.8)	<LOQ

Valores de concentración en µg/L (± d.e.) y n=3.

n.d.: No detectado, <LOQ: Por debajo del límite de cuantificación.

IV

IV. Construcción del modelo de flujo y transporte

La información obtenida a partir del análisis de las muestras recogidas en el acuífero y recopiladas en el capítulo anterior, constituye un elemento clave para poder abordar el siguiente objetivo: la construcción de un modelo de flujo y transporte de contaminantes que reproduzca el comportamiento del acuífero objeto de estudio.

Para la construcción de un modelo matemático de flujo y transporte de contaminantes en aguas subterráneas que pueda ser aplicado con éxito al estudio de la evolución de los mismos y al análisis de la viabilidad de las propuestas de remediación han de completarse una serie de etapas. El diagrama de flujo de la figura IV.1. representa las distintas etapas y en él se indica el capítulo de esta memoria que aborda cada una de ellas.

En primer lugar hay que definir los objetivos a alcanzar, que podrán ser más o menos ambiciosos o más o menos exigentes, pero que en todo caso comprenderán la simulación del flujo de agua subterránea y de los procesos de transporte de contaminantes, para más tarde someter al sistema simulado a un estrés determinado (bombeos, inyecciones, barreras hidráulicas, etc) y predecir el resultado, obteniendo mediante la consideración de las diferentes opciones disponibles una solución óptima desde el punto de vista de la efectividad de la descontaminación.

El segundo paso consiste en la recopilación y obtención de datos necesarios para la caracterización del sistema que va ser modelado. Así pues, debe obtenerse una visión tridimensional de la zona de estudio, caracterizando en el espacio y en el tiempo los parámetros geológicos, hidrogeológicos e hidrodinámicos (permeabilidad, transmisividad, coeficientes de almacenamiento, porosidad efectiva, elevaciones del agua subterránea, direcciones de flujo, dispersividad, etc). También es necesario

conocer las características físico-químicas del acuífero, como la naturaleza de los contaminantes, su distribución espacio-temporal y sus propiedades (velocidad de degradación, coeficientes de adsorción, fracción de materia orgánica, etc). Se deben, obtener asimismo, datos referentes a los factores extrínsecos al sistema, tales como tasa de precipitaciones e infiltraciones, evapotranspiración, topografía, presencia y características de masas superficiales de agua (ríos, lagos, recargas naturales y/o artificiales), etc.

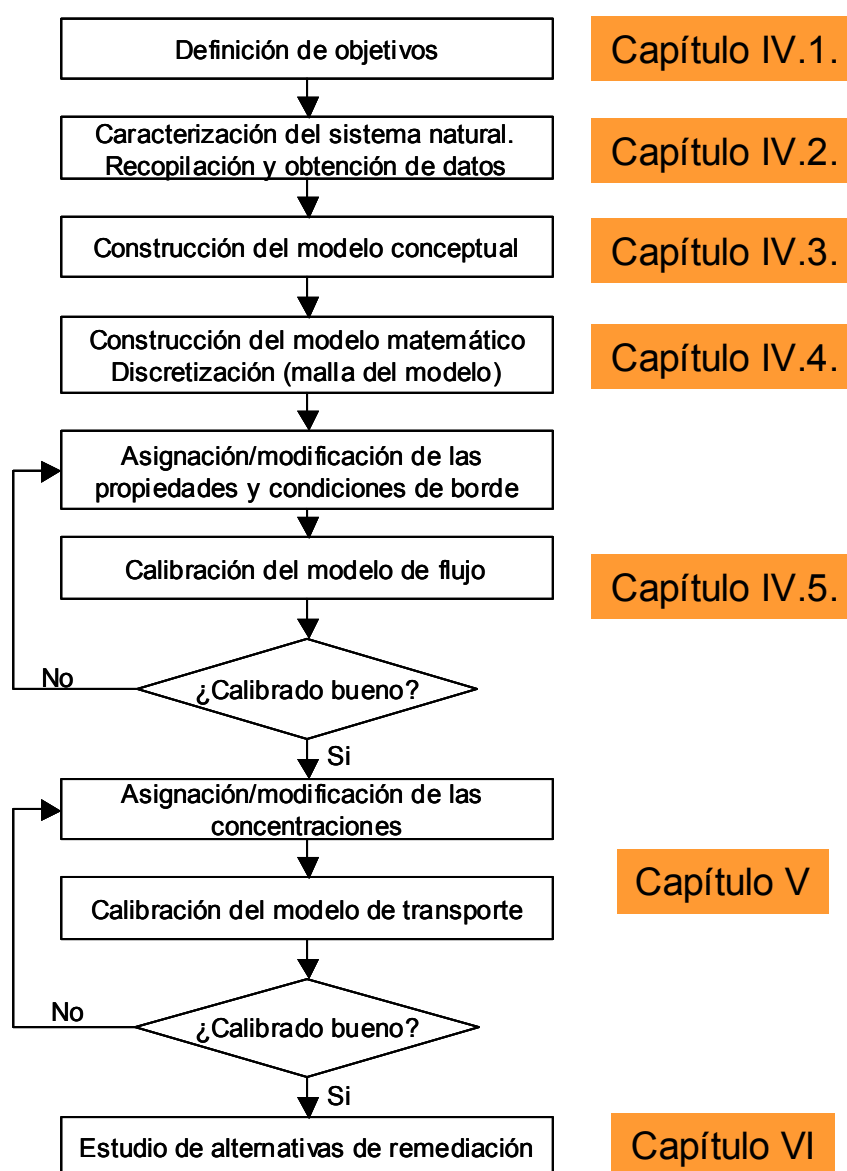


Figura IV.1. Diagrama de flujo con las etapas de construcción de un modelo de flujo y transporte

Esta etapa de adquisición de datos constituye, en general, la fase más larga y costosa de la investigación y es también la más crucial, ya que un modelo será tanto más perfecto cuanto mejores y más numerosos sean los datos de partida disponibles. En esta fase se lleva a cabo la campaña de perforación e instalación de piezómetros de control, la toma de muestras de agua subterránea, la realización de ensayos hidrogeológicos y de bombeo, etc.

Una vez se ha recopilado la mayor cantidad de información útil se procede, en una tercera etapa, a la construcción de un modelo conceptual que simplifique las características del mismo. De este modelo conceptual simplificado se pasa, en una cuarta etapa, al modelo matemático, en el que todos los parámetros se encuentran discretizados mediante un mallado tridimensional que estructura el sistema en celdas, cada una de ellas con sus características definidas (potencial hidráulico, permeabilidad, concentración etc).

En la siguiente etapa se asignarán las condiciones de borde que delimitan el sistema (presencia de bordes de recarga constante, ríos, lagos, bordes impermeables, manantiales, etc), tras lo cual se procede a la ejecución, calibración y validación del modelo mediante el método de iteraciones y modificaciones de variables para finalmente obtener un resultado acorde con los datos de campo obtenidos.

Es necesario indicar que previamente al modelado del transporte de contaminantes, hay que resolver el modelado de flujo ya que controla el transporte advectivo. Una vez construido y modelado el flujo podemos proceder a realizar el modelo de transporte de contaminantes, estudiando la evolución espacial y temporal de la pluma de contaminación. En esta fase, al igual que en la fase de modelado de flujo, el calibrado final se ajustará mediante un método iterativo en el que se modifiquen las variables de entrada hasta lograr una buena regresión entre los datos estimados por el modelo y los datos obtenidos en las campañas de muestreo.

Finalmente con los modelos de flujo y transporte ajustados se podrá estudiar el comportamiento del acuífero, sometido a diferentes situaciones de estrés, tales como extracciones de agua, inyecciones, implantación de barreras hidráulicas o físicas,

drenajes. De esta manera se podrá visualizar la evolución temporal de la pluma de contaminación y a su vez analizar la viabilidad de implantar distintas alternativas de remediación.

IV.1. Definición de objetivos

El objetivo general de este modelo es simular los flujos de agua subterránea y los procesos de transporte de contaminantes en el aluvial del río Najerilla (tramo Najera-Somalo) para explicar y predecir la evolución del episodio de contaminación por compuestos orgánicos detectado en la última década.

Este objetivo general engloba una serie de objetivos estratégicos más específicos:

- Mejorar el entendimiento del acuífero.
- Predecir las trayectorias y las velocidades de flujo del agua subterránea en el acuífero de estudio.
- Predecir la evolución temporal y espacial de la pluma, con especial atención por la afección de la contaminación a puntos de agua de uso público como pozos o fuentes.
- Estimar la persistencia de los contaminantes en el acuífero considerando la degradación de los mismos por atenuación natural
- Estimar los posibles focos generadores de la contaminación a la vista de las concentraciones monitorizadas.
- Estudiar la viabilidad y efectos de tres sistemas de remediación:
 - Pozos de bombeo (ubicación, número de pozos, tasa de bombeo)
 - Zanjas de drenaje (ubicación, diseño, tasa de extracción)
 - Sistema de compuerta (ubicación, diseño de paredes).

IV. 2. Caracterización del sistema natural

La zona de estudio se localiza en la Comunidad Autónoma de La Rioja y más concretamente en los términos municipales de Nájera, Huercanos, Uruñuela y Torremontalbo (figura IV.2).

El acceso a la zona se realiza a través de la N-120 (Burgos-Logroño) y desde la autopista Vasco-Aragonesa (A-68) desde Cenicero. La comunicación entre las localidades de Nájera, Uruñuela y Cenicero, que atraviesa toda la zona de estudio, se realiza a través de la carretera comarcal 113.



Figura IV.2. Zona de ubicación del acuífero.

Nájera es la población más importante de la zona. Localizada al SO de Logroño del que dista 27 Km. Su altitud es de 485 metros sobre el nivel del mar. El municipio, de 39,84 kilómetros cuadrados, cuenta con unos 7.200 habitantes y es cabecera y centro comercial de una amplia comarca que se extiende desde Canales (en la Sierra de la Demanda) y las Viniegras (en la Sierra de Cameros) hasta Torremontalbo, donde el Najerilla desemboca en el Ebro. La economía de la zona es eminentemente agrícola, dominando el cultivo de vid, si bien, la localidad de Nájera destaca por ser el centro de una importante industria dedicada a la fabricación del mueble, así como la existencia de otro tipo de industrias dedicadas a la fabricación de barnices y pinturas.

La red fluvial está dominada por el río Najerilla que fluye de Sur a Norte hasta su desembocadura en el Ebro.

Topográficamente la zona se localiza en el mapa topográfico a escala 1:50.000, número 203 (22-10) de Nájera (ITGME, 1990).

En cuanto a la climatología, ésta es continental, caracterizada por inviernos muy fríos y veranos calurosos. No obstante estas condiciones se acentúan en las zonas meridionales (más altas) de la región, quedando más suavizado en las zonas de menor altitud como son los valles del Iregua y Ebro. En la figura IV.3, se muestra el mapa de isoyetas o precipitaciones anuales (Gobierno de La Rioja, 2001) de la zona de estudio.

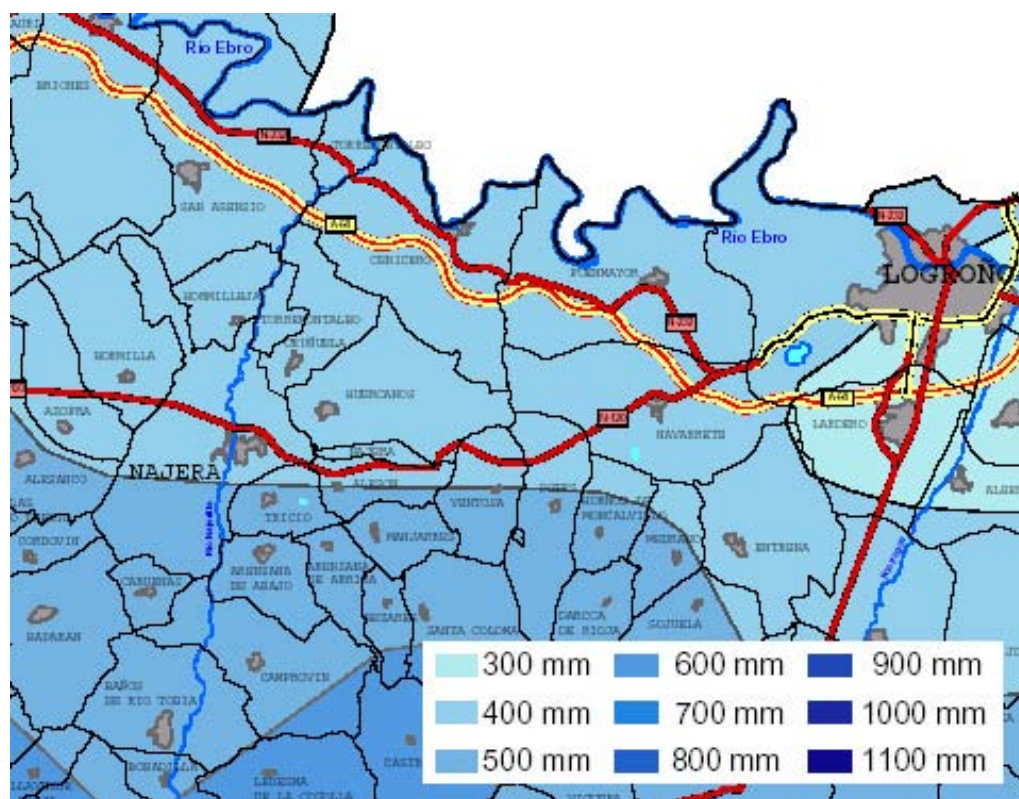


Figura IV.3. Precipitaciones anuales en la zona de estudio (Mapa de isoyetas, Gobierno de La Rioja, 2001)

Como puede apreciarse la zona de estudio tiene unas precipitaciones medias entorno a los 400 mm anuales.

IV.2.1. Geología de la zona de estudio

La zona de estudio se localiza en la parte occidental de la Cuenca del Ebro, entre los relieves mesozoicos de la Sierra de Cantabria al Norte, y las sierras de la Demanda y Cameros al Sur, correspondiendo al “Surco Terciario del Ebro” constituido en esta zona por materiales terciarios y cuaternarios.

El esquema geológico de la zona se ajusta a lo señalado en el Mapa Geológico de España (ITGME, 1990) que puede observarse en las figuras IV. 4 y IV.5, con el siguiente esquema litoestratigráfico.

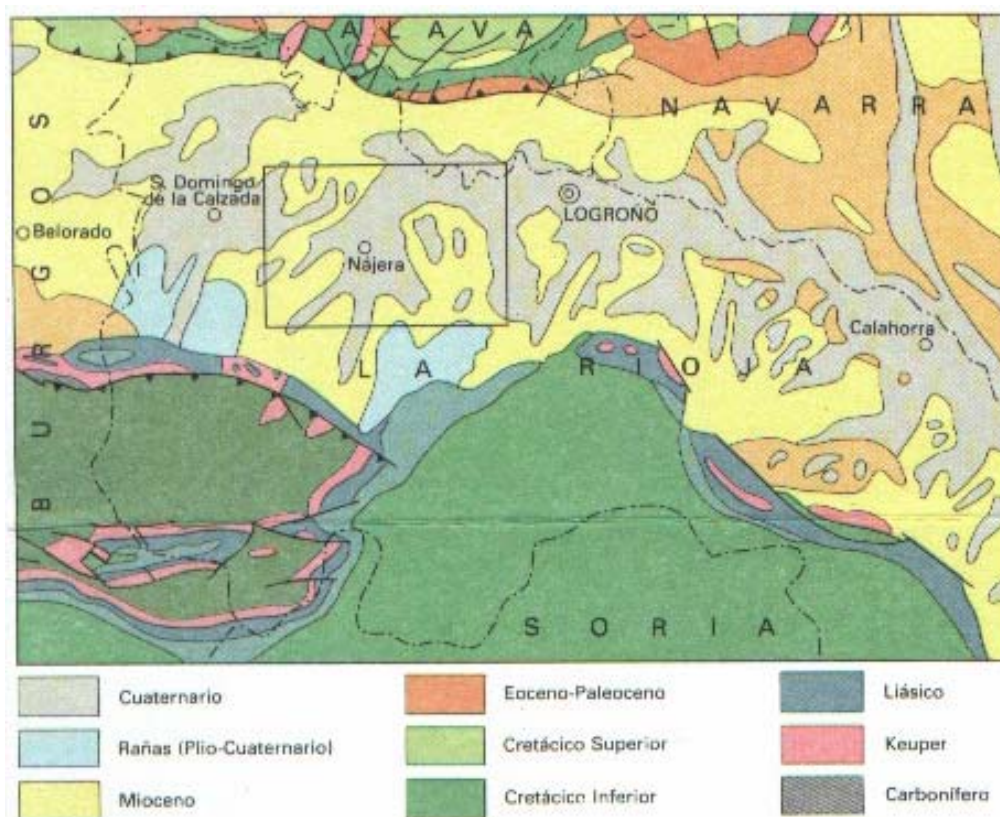


Figura IV.4 : Esquema regional geológico de la zona. Mapa Geológico de España (ITGME, 1990)

Terciario.

El terciario está representado por sedimentos depositados en ambiente continental en un dispositivo de abanicos aluviales que, con procedencia meridional, tienden a

rellenar el surco riojano. Los depósitos terciarios riojanos se agrupan en unidades tectosedimentarias (UTS) hasta un total de cinco, correspondiendo a la zona de estudio la número 3.

Su edad es Oligoceno-Mioceno inferior (Arveniense-Ageniense). En concreto, en nuestra zona de estudio se localiza la unidad litológica número 3 (figura IV.6) compuesta por areniscas de grano fino, limonitas y arcillas rojas del Oligoceno superior-Mioceno inferior. En la zona de Nájera se ha medido una potencia aproximada de 180 m, disponiéndose las areniscas en lentejones y evolucionando paulatinamente hacia facies más finas (arcillas rojas).

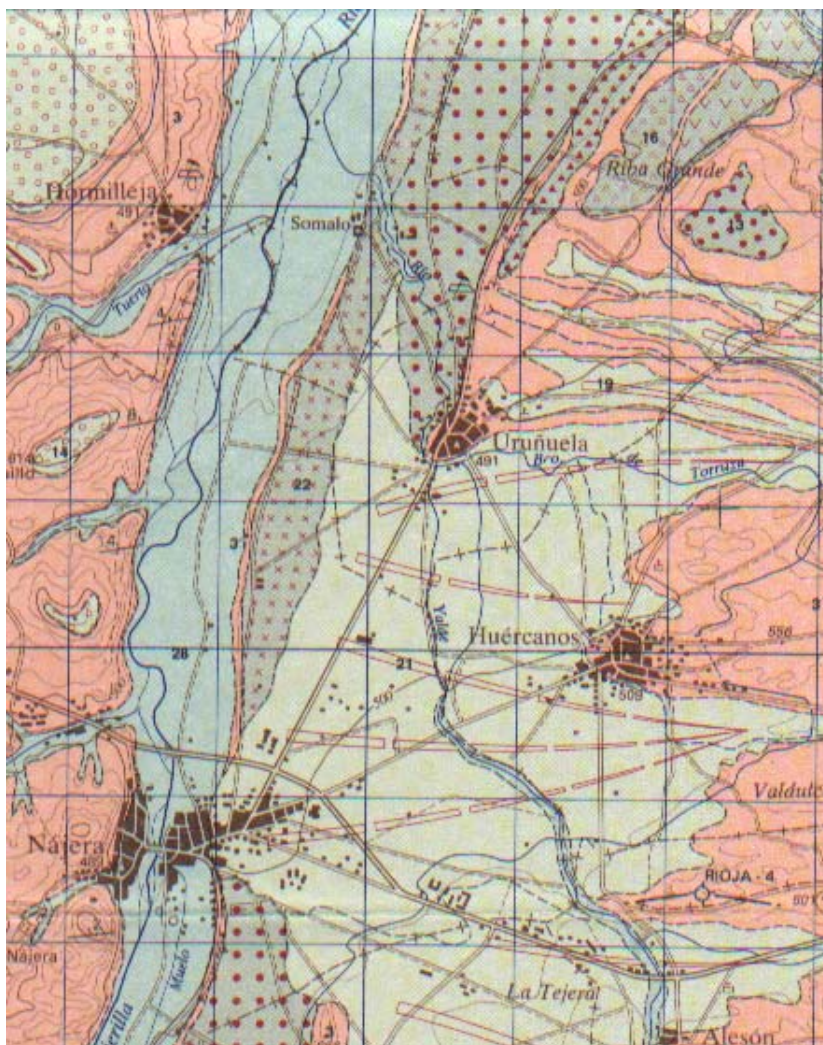


Figura IV.5.: Mapa Geológico de la zona de estudio. Mapa Geológico de España (ITGME, 1990)

Cuaternario:

Sobre los materiales terciarios se sitúan los depósitos correspondientes al cuaternario, dentro de los cuales podemos distinguir tres tipos: glaciares y abanicos, terrazas y llanura de inundación. En la zona de estudios se localizan las unidades litológicas número 19, 20, 21, 22 y 28.

Cantos en matriz limo-arcillosa (19, 21), glaciares y abanicos:

En general están constituidos por gravas y bolos silíceos, cuarcíticos y en ocasiones calcáreos, empastados en una matriz limo-arenosa. La potencia de estos sedimentos aunque variable es de orden métrico, si bien rara vez superan los 10 metros, como atestiguan los sondeos y pozos realizados en la zona.

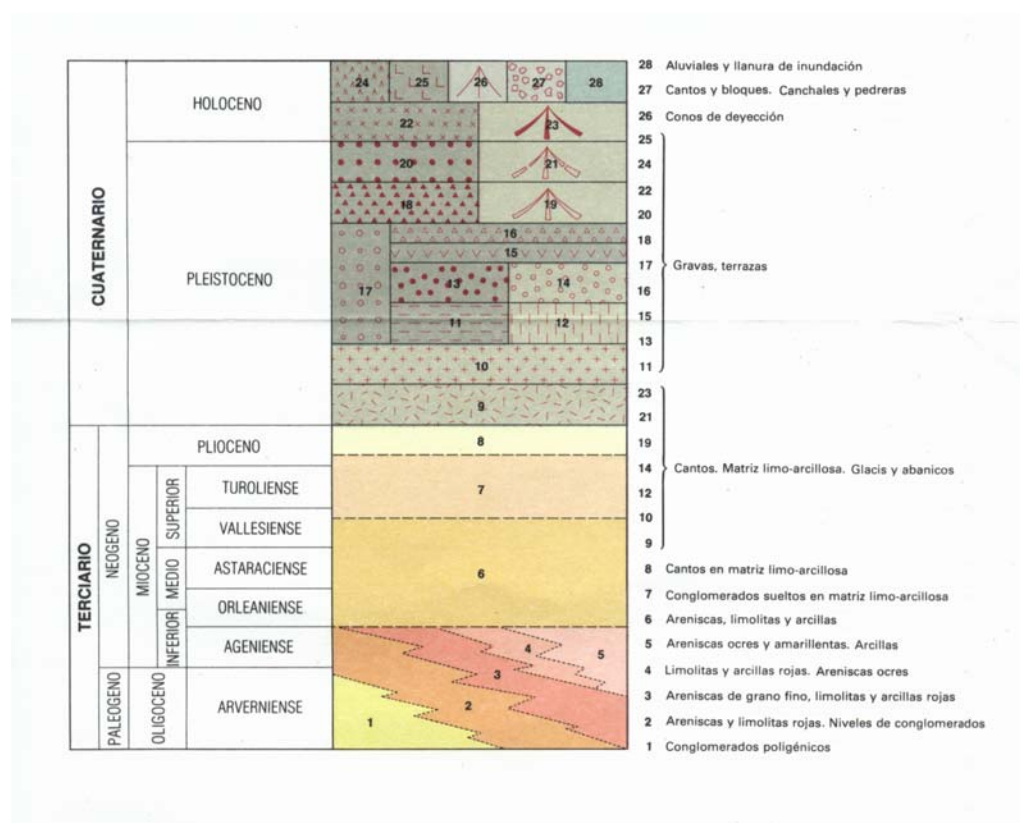


Figura IV.6. Leyenda de unidades litológicas. Mapa Geológico de España (ITGME, 1990)

Gravas (20, 22), terrazas:

Se han depositado en la margen derecha del río Najerilla hasta el entronque con el sistema aluvial de terrazas del río Ebro. Se distingue un sistema de terrazas a distintos niveles, que en la margen derecha del río son básicamente dos, una situada entre 15-18 metros sobre el cauce del río Najerilla (número 22) y otra a 20-25 m (número 20).

Terrazas a niveles superiores (números 13, 14, 15 y 16) carecen de interés en este estudio ya que no presentan una continuidad suficiente y se encuentran “colgadas” sobre la base impermeable terciaria, lo que supone absoluta desconexión con el resto del sistema acuífero.

El sistema de terrazas de la margen derecha del Najerilla, conecta al norte, con las terrazas del aluvial del río Ebro de manera que ambos sistemas son correlacionables.

La composición litológica de estos materiales es de gravas y bolos predominantemente silíceos, muy heterogéneos, redondeados o subredondeados englobados en una matriz predominantemente limo-arcillosa y arenosa, lo que a efectos hidrogeológicos confiere a estos depósitos unas características similares a los anteriores de glaciares y abanicos. Su potencia es variable entre 5 y 10 metros.

Llanura de inundación (28)

En toda la zona de estudio, el río Najerilla presenta una activa llanura de inundación hasta su confluencia con el río Ebro que en algunos puntos alcanza el kilómetro de anchura. Su composición es básicamente de gravas, arenas y limos y su relación hidrológica con el río es total.

IV.2.2. Hidrogeología

Los materiales que se pueden considerar acuíferos en la zona de estudio son los depósitos cuaternarios que deben su permeabilidad a su porosidad intergranular. En este sistema se encuentran incluidos los materiales detríticos de glaciares y abanicos

aluviales que junto con las terrazas aluviales constituyen un único acuífero sin solución aparente de continuidad.

Los materiales terciarios constituyen el nivel de base impermeable, dada su composición predominantemente limoso-arcillosa, si bien no es descartable la existencia de niveles colgados en los tramos areniscosos de mayor desarrollo, cuya importancia hidrogeológica es prácticamente nula.

Dado que los estudios previos indican la aparición de compuestos contaminantes en el acuífero desde la localidad de Nájera hacia el Norte, y que el supuesto foco emisor principal se sitúa muy próximo al casco urbano de dicha localidad, se toma como límite sur del estudio la zona sur de esta localidad. Este límite no coincide con ningún límite hidrogeológico de ningún tipo como muestra la figura IV.5.

El acuífero se extiende hasta el río Ebro, entroncándose con el acuífero aluvial del mismo nombre. No obstante hay que reseñar que la zona de estudio está surcada por el río Yalde, cuyo cauce se desarrolla al este de Nájera, atraviesa la localidad de Uruñuela y desemboca en el río Najerilla, a la altura de Somalo. El río atraviesa e incide el acuífero aluvial, especialmente entre Uruñuela y Somalo, actuando como elemento drenante del acuífero en esta zona y compartimentándolo, de manera que puede establecerse que el límite norte del acuífero, en la zona que nos ocupa, lo constituye el río Yalde.

En cuanto al límite oeste, hay que fijarlo a priori en el río Najerilla, si bien como se describe más adelante, el escarpe que limita la llanura de inundación con las terrazas, abanicos y conos constituye el drenaje natural del acuífero como lo atestiguan las numerosas fuentes y manantiales que en dicho escarpe aparecen.

En cuanto al límite este del acuífero, hay que hacerlo coincidir con el contacto discordante con los materiales terciarios (figura IV.5) que afloran a lo largo de la zona, ya que el río Yalde presenta una cota muy superior a la del agua subterránea (de 10 a 5 m) y por lo tanto debe estar colgado en relación al acuífero.

IV.2.2.1. Inventario de puntos de agua.

La principal herramienta de trabajo dentro de cualquier estudio hidrogeológico es el inventario de puntos de agua subterránea, ya que de ellos se extrae toda la información necesaria para interpretar el funcionamiento hidrogeológico del sistema y constituyen los puntos de muestreo de las aguas.

En este trabajo se ha realizado un análisis profundo de los estudios previos en los que pudieran aparecer datos históricos sobre pozos o piezómetros de utilidad para completar el inventario. Tres han sido los estudios previos consultados: la Fase 1 del estudio del Gobierno de La Rioja encargado a Covitecma (Gobierno de La Rioja, 1996), la Fase 2 del mismo estudio (Gobierno de La Rioja, 1997) y el estudio de la Confederación Hidrográfica del Ebro de 2001 (CHE, 2001). Los principales datos de estos estudios se recogen en el Anexo I.

El primer trabajo analizado (Gobierno de La Rioja, 1996) recoge un total de 54 pozos, alguno de los cuales se localizan fuera de la zona de interés. En muchos de los pozos inventariados en este trabajo no se dispone de medida del nivel piezométrico, y únicamente se dispone de información de su localización a través de las coordenadas UTM y de su cota (z).

Los pozos de este primer estudio son generalmente de poca profundidad aprovechando el acuífero del cuaternario. La profundidad de estos pozos varía desde 5,50 m (pozo 24) a los 21 metros (pozo 39). Los niveles freáticos medidos varían considerablemente, encontrándose entre 3,75 m (pozo 48) y 14,10 m (pozo 39).

Es importante indicar que los pozos inventariados en este primer trabajo no corresponden a la totalidad de los pozos existentes en el término municipal. Se desconoce el número total de pozos existentes, pero se ha constatado, por inspección visual durante las distintas campañas de muestreo realizadas, que hay un importante número de casas de labor en las que existen pozos no inventariados.

El segundo trabajo analizado (Gobierno de La Rioja, 1997) constituye una continuidad del primero. Así se amplía el número de pozos inventariados en la primera fase, alcanzándose un total de 67 (Anexo I).

Pero además de incrementar el número de puntos de agua, en este segundo trabajo se realizaron un total de 20 sondeos mecánicos, de los cuales 13 se encuentran dentro de nuestra zona de estudio.

El tercer y último trabajo analizado (Confederación Hidrográfica del Ebro, 2001) se recoge un importante número de puntos de agua, con información detallada de la posición, cota de afloramiento del terciario y niveles freáticos observados. No obstante, en este trabajo existe un importante número de puntos de agua que no contienen la cota de terciario ni el nivel piezométrico, muchos de ellos debido a que se trata de fuentes o surgencias en los que resulta difícil determinar estos niveles. En este tercer estudio se incluye también alguno de los puntos de agua ya inventariados en los dos estudios anteriores.

Para la mayor parte de los puntos las coordenadas X, Y, Z, se determinaron mediante GPS de precisión centimétrica. En cuanto a la coordenada Z de las surgencias o fuentes, en ningún caso puede considerarse como exacta, ya que en general las surgencias no son localizadas, son zonas de manantío que pueden drenar a diferente nivel en función del nivel general en el acuífero. Por otra parte, dada la inflexión que se produce en las líneas de flujo en las zonas de drenaje, las cotas correspondientes a las surgencias del escarpe de la terraza se han considerado como las cotas de la base del acuífero en esa zona.

Al analizar y realizar un estudio comparativo de los tres trabajos se ha comprobado que existen ciertas diferencias en las coordenadas X, Y, Z que proporciona cada uno de los trabajos para los distintos puntos de agua. Para resolver estas discrepancias se han realizado visitas a la zona empleando GPS de precisión centimétrica junto con la topografía y cartografía digitalizada de la zona, que contiene el valor de la cota topográfica cada 5 metros.

IV.2.2.2. Evolución piezométrica.

En este trabajo se ha realizado el seguimiento del nivel piezométrico en una red de control constituida por siete piezómetros (NS-1, NS-11; NS-12, NS-13, NS-14, NS-17 y NS-20). El seguimiento se ha realizado a lo largo de más de tres años (enero 1998 – abril 2001) en un total de 28 campañas de medición. La determinación del nivel piezométrico se ha realizado mediante sonda hidronivel, empleando como punto de referencia los brocales de los pozos. Los resultados se muestran en la tabla IV.2 y gráficamente en la figura IV.7.

Se ha observado que las variaciones estacionales del nivel piezométrico son pequeñas. Las máximas diferencias observadas (tabla IV.1) en cada piezómetro, tienen valores comprendidos entre los 0,21 m del NS-12 y los 0,69 m del NS-13 y se producen en distintos meses por lo que parece deducirse que el efecto estacional es leve en este acuífero.

Tabla IV.1. Variaciones observadas del nivel piezométrico para los siete piezómetros monitorizados

Piezómetro	Máximo Nivel observado		Mínimo Nivel Observado		Diferencia (m)
	Nivel (m)	Fecha	Nivel (m)	Fecha	
NS-1	8.88	Junio 1998	9.30	Febrero 2001	0.42
NS-11	5.39	Enero 1998	5.74	Octubre 2000	0.35
NS-12	6.76	Enero 1998	6.97	Diciembre 2000	0.21
NS-13	7.14	Mayo 2000	7.83	Junio 2000	0.69
NS-14	6.63	Enero 1998	6.95	Marzo 2001	0.32
NS-17	7.17	Julio 2000	7.60	Noviembre 2000	0.43
NS-20	7.00	Septiembre 1999	7.55	Marzo 2001	0.55

En la última fila de la tabla IV.2 se ha calculado la media de la cota del nivel freático resultante de las 28 campañas de seguimiento. Este valor medio ha sido el que posteriormente se ha empleado como nivel piezométrico en la modelización matemática.

A partir de los datos de las campañas de medición y de los datos históricos de los tres estudios analizados (Anexo I), se ha realizado el mapa de isopiezas (figura IV.8). Como puede observarse en dicho mapa, la dirección general de flujo es en sentido S-N, hacia el drenaje principal del acuífero que se localiza en Fuente Edesa y en el río Yalde (entre Somalo y Uruñuela).

Tabla IV.2. Evolución del nivel freático observado en las distintas campañas piezométricas realizadas (enero 1998-abril2001)

	NS1		NS11		NS12		NS13		NS14		NS17		NS20	
UTM X:	523420.41		523067.72		523126.15		523162.37		523107.71		522979.21		522853.07	
UTM Y:	4697745.33		4696266.07		4696249.75		4696281.26		4696299.77		4695968.4		4697008.01	
COTA (Z)	497.34 m		506.44 m		507.61 m		508.51 m		507.04 m		510.08 m		501.55 m	
Fecha muestreo	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)	Nivel estático (m)	Cota N.F. (m)
21-ene-98	-	-	5.39	501.05	6.76	500.85	7.48	500.13	6.63	500.41	-	-	-	-
15-abr-98	8.95	488.39	5.60	500.84	6.90	500.71	7.75	499.86	6.84	500.20	7.26	502.82	-	-
11-may-98	8.90	488.44	5.57	500.87	6.87	500.74	7.75	499.86	6.83	500.21	7.27	502.81	-	-
15-jun-98	8.88	488.46	5.54	500.90	6.83	500.78	7.60	500.01	6.73	500.31	7.21	502.87	-	-
10-jul-98	8.90	488.44	5.54	500.90	6.83	500.78	7.59	500.02	6.74	500.30	7.30	502.78	-	-
13-ago-98	-	-	5.55	500.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25-ene-99	9.00	488.34	5.55	500.89	6.87	500.74	7.70	499.91	6.85	500.19	7.34	502.74	7.20	494.35
10-sep-99	8.81	488.53	5.48	500.96	6.82	500.79	7.63	499.98	6.87	500.17	7.23	502.85	7.00	494.55
20-oct-99	8.97	488.37	5.50	500.94	6.83	500.78	7.70	499.91	6.82	500.22	7.23	502.85	7.12	494.43
16-nov-99	9.00	488.34	5.50	500.94	6.77	500.84	7.73	499.88	6.83	500.21	7.36	502.72	7.10	494.45
20-dic-99	9.00	488.34	5.45	500.99	6.87	500.74	7.74	499.87	6.85	500.19	7.34	502.74	7.12	494.43
18-ene-00	8.97	488.37	5.45	500.99	6.83	500.78	7.63	499.98	6.81	500.23	7.30	502.78	7.26	494.29
15-feb-00	9.00	488.34	5.43	501.01	6.82	500.79	-	-	6.80	500.24	7.27	502.81	7.30	494.25
05-abr-00	9.05	488.29	5.49	500.95	6.87	500.74	7.47	500.14	6.87	500.17	7.32	502.76	7.45	494.10
02-may-00	8.93	488.41	5.50	500.94	6.86	500.75	7.14	500.17	6.85	500.19	7.35	502.73	7.44	494.11
02-jun-00	8.94	488.40	5.49	500.95	6.77	500.84	7.83	499.78	6.84	500.20	7.29	502.79	7.39	494.16
05-jul-00	8.86	488.48	5.40	501.04	6.81	500.80	7.70	499.91	6.75	500.29	7.20	502.88	7.28	494.27
08-jul-00	8.89	488.45	5.47	500.97	6.83	500.78	7.62	499.99	6.78	500.26	7.17	502.91	7.25	494.30
02-ago-00	8.83	488.51	5.49	500.95	6.85	500.76	7.53	500.08	6.80	500.24	7.20	502.88	7.13	494.42
29-ago-00	8.89	488.45	5.50	500.94	6.87	500.74	7.64	499.97	6.79	500.25	7.29	502.79	7.14	494.41
16-oct-00	9.00	488.34	5.74	500.70	6.86	500.75	7.62	499.99	6.84	500.20	7.34	502.74	7.48	494.07
06-nov-00	9.01	488.33	5.47	500.97	6.90	500.71	7.73	499.88	6.85	500.19	7.60	502.48	7.38	494.17
18-nov-00	9.04	488.30	5.49	500.95	-	-	7.77	499.84	6.89	500.15	7.37	502.71	7.38	494.17
11-dic-00	9.02	488.32	5.50	500.94	6.97	500.67	7.72	499.89	6.87	500.17	7.42	502.66	7.40	494.15
04-ene-01	9.13	488.21	5.49	500.95	6.86	500.75	7.77	499.84	6.89	500.15	7.44	502.64	7.47	494.08
06-feb-01	9.30	488.04	5.43	501.01	6.83	500.78	7.79	499.82	6.82	500.22	7.40	502.68	7.40	494.15
08-mar-01	9.07	488.27	5.53	500.91	6.94	500.64	7.82	499.79	6.95	500.09	7.45	502.63	7.55	494.00
10-abr-01	9.13	488.21	5.45	500.99	6.90	500.71	7.83	499.78	6.91	500.13	7.44	502.64	7.42	494.13
MEDIA N.F.	8.98	488.36	5.50	500.94	6.85	500.76	7.66	499.93	6.83	500.21	7.32	502.76	7.30	494.25

NOTA: Se han destacado los valores mínimo (amarillo) y máximo (azul) del nivel estático registrado en cada piezometro.

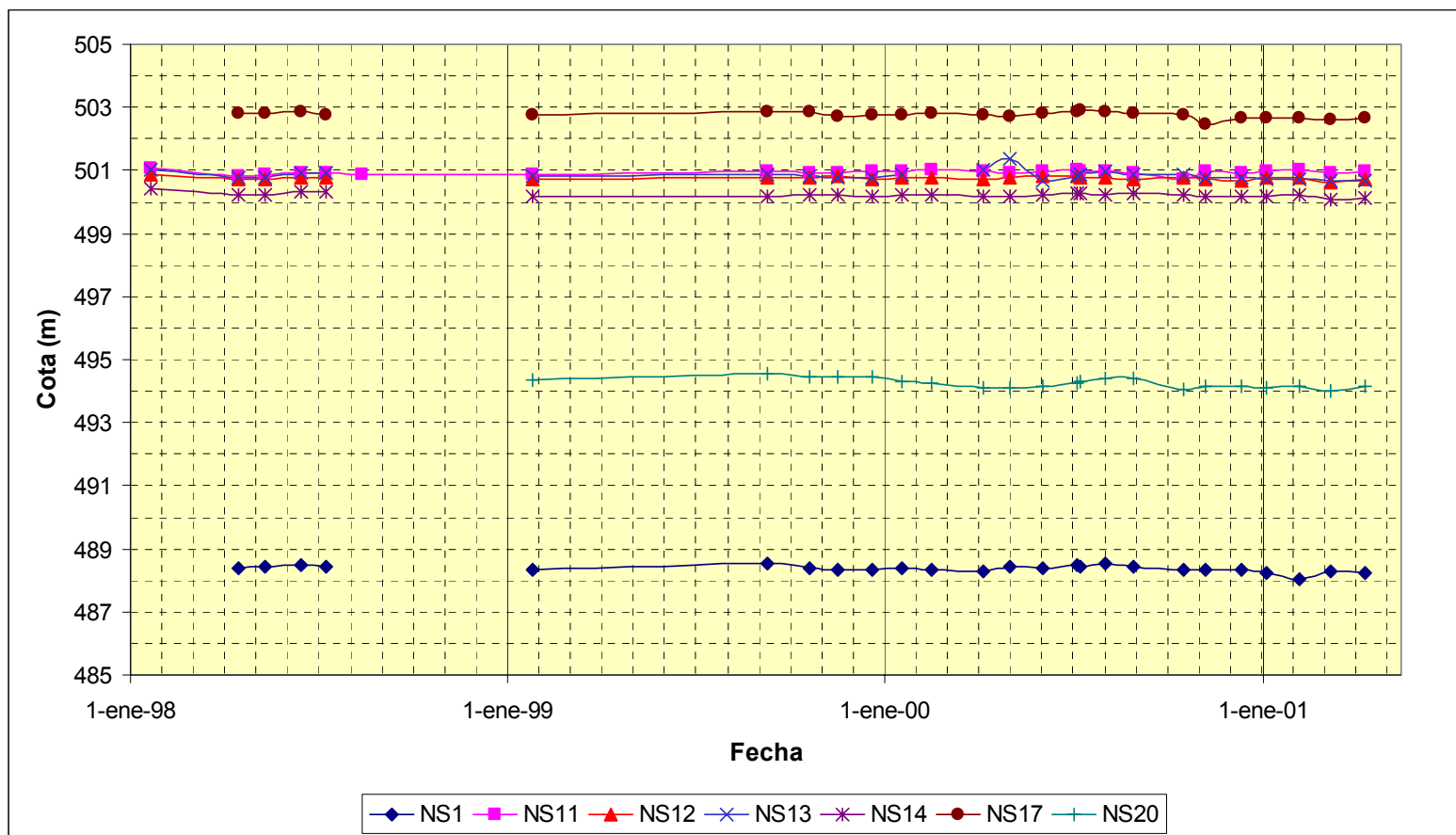


Figura IV.7. Evolución del nivel freático observado en las distintas campañas piezométricas realizadas (enero 1998-abril2001).

Además se producen numerosos drenajes discontinuos en forma de fuentes o manantiales en el escarpe de la terraza, como consecuencia de la intercepción del acuífero.

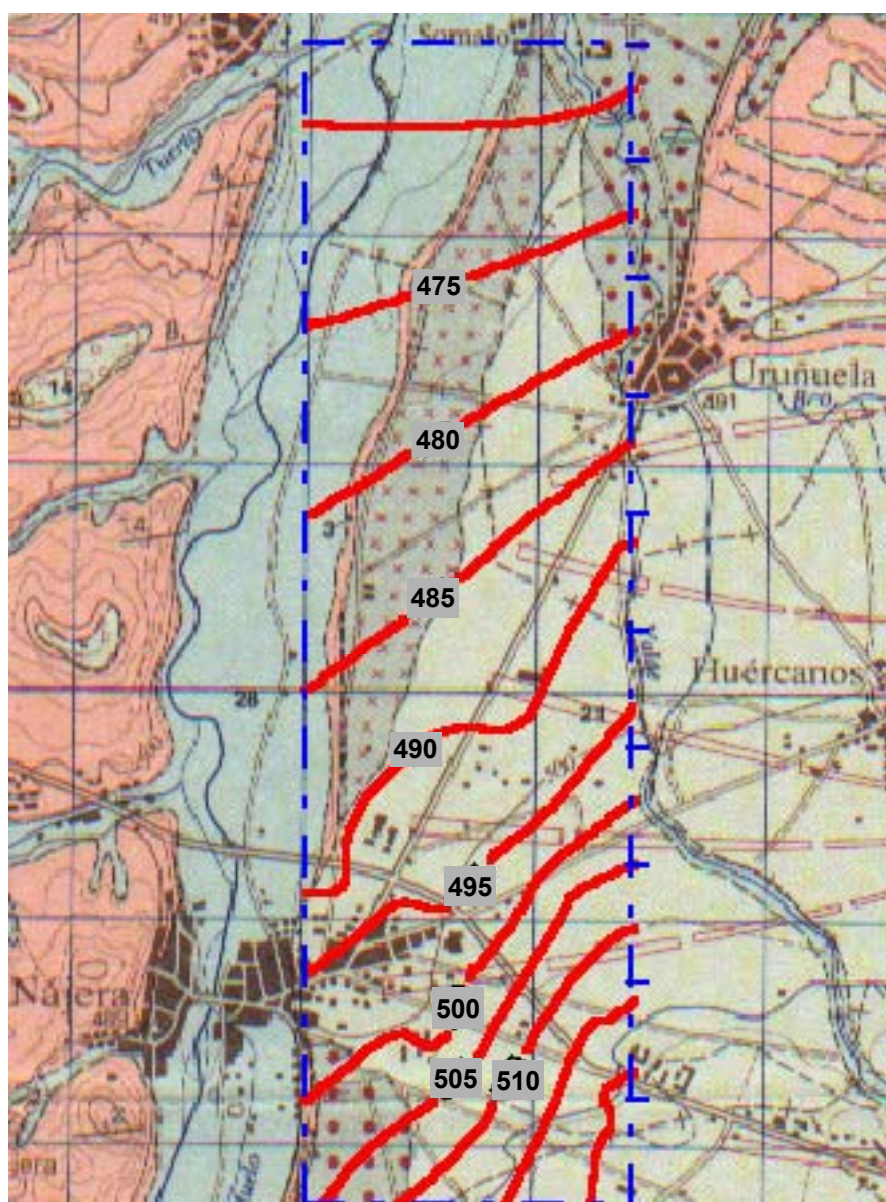


Figura IV.8 : Mapa de isopiezas obtenido

Antes de comentar el funcionamiento hidrogeológico del acuífero es necesario señalar que este acuífero se caracteriza por estar constituido por paleocanales de

gravas o bolo, que a efectos hidrogeológicos constituyen zonas o pasos de permeabilidad preferente, y por tanto es factible que si existe independencia entre paleocanales, cada uno tenga su propia piezometría probablemente algo diferente a la presentada en el mapa de isopiezas.

IV.2.2.3. Funcionamiento hidrogeológico del acuífero

La recarga del acuífero se produce principalmente a partir de las precipitaciones que directamente caen sobre el acuífero. Otras posibles fuentes de recarga pueden ser las pérdidas del río Yalde a los materiales tipo glacis, y los retornos de la zona de riego.

Los retornos de riego procedentes de la actividad agrícola se deben fundamentalmente al riego por goteo de la viña. En los últimos años el cultivo de cereales se ha sustituido de forma generalizada por la viña. Este cambio en el tipo de cultivo ha afectado a la recarga ya que el cereal se regaba por inundación a partir de aguas superficiales. Así, los retornos que se registraban entonces, eran sustancialmente mayores a los actuales, de manera que el nivel freático en el acuífero era más elevado, produciéndose un importante aumento en el caudal drenante a través de los manantiales de la zona del escarpe de la terraza. En la actualidad, esos mismos manantiales, continúan siendo una zona drenante, pero sus caudales son muy escasos, llegando en algunos casos a secarse la surgencia.

Existe una clara desconexión hidrogeológica entre el río Najerilla y el acuífero de las terrazas debido a los materiales terciarios que afloran en una estrecha banda entre la llanura de inundación y las terrazas. Por ello, el río Najerilla no constituye una fuente de recarga para nuestro sistema, y así se ha considerado en la modelización matemática.

El límite basal impermeable del acuífero está constituido por los materiales terciarios que, como se ha mencionado, afloran en el escarpe existente entre la llanura de inundación y las terrazas. La proliferación en dicho escarpe de numerosas surgencias pone de manifiesto el carácter impermeable del terciario sobre el que se asienta el acuífero. Es de señalar que si bien se conocen un importante número de fuentes

localizadas en dicho escarpe, son mucho más numerosos los rezumes y zonas de manantío que se encuentran presentes a lo largo de todo el escarpe. Las cotas de drenaje de las surgencias están condicionadas por la cota de la estrecha banda de materiales impermeables terciarios que aflora en dicho escarpe y por lo tanto es muy variable, constituyendo el rebosadero natural del acuífero en su lado oeste.

El factor drenante del escarpe condiciona el funcionamiento del sistema, dado que el agua infiltrada circula a través del acuífero según la dirección del flujo establecida en el mapa de isopiezas en dirección S-N, y es drenada en parte a través de las surgencias del escarpe. El agua drenada fluye superficialmente hasta alcanzar la llanura de inundación a menor cota, donde se infiltra o alcanza el río directamente en función de la posición de los niveles freáticos de esta zona del aluvial.

No obstante, dada la dirección de flujo, el principal drenaje del acuífero es Fuente Edesa, que vierte al río Yalde y que constituye el abastecimiento de la localidad de Uruñuela. Geológicamente se ubica en el extremo norte del sistema de abanicos que se desarrolla entre Nájera, Huércanos y Uruñuela y que conecta y se superpone a la terraza aluvial. Su cota de drenaje es similar a la de Fuente Chafariz (471-472) por encima de la cota del río Yalde en esa zona (470).

En este trabajo se han realizado medidas de aforo de dicha fuente estimándose su valor en aproximadamente $55 \text{ m}^3/\text{h}$. Este caudal, mucho mayor que el observado en el resto de las surgencias, se debe a la existencia de uno o varios paleocanales generados por el río Najerilla y asociados a dicha fuente, que imponen la existencia de sistemas de flujo preferente, o zonas de permeabilidad preferente que hace que las aguas subterráneas fluyan hacia esa zona.

Por otra parte, el río Yalde debe constituir el drenaje último de esta zona de acuífero, aguas abajo de Fuente Edesa, ya que se produce un descenso rápido en cota (465-460 m), y atraviesa prácticamente de forma transversal el acuífero. Otro indicador que apoya la hipótesis de que el río Yalde constituye el drenaje norte del acuífero es el hecho de que no se ha detectado contaminación más al norte de este cauce.

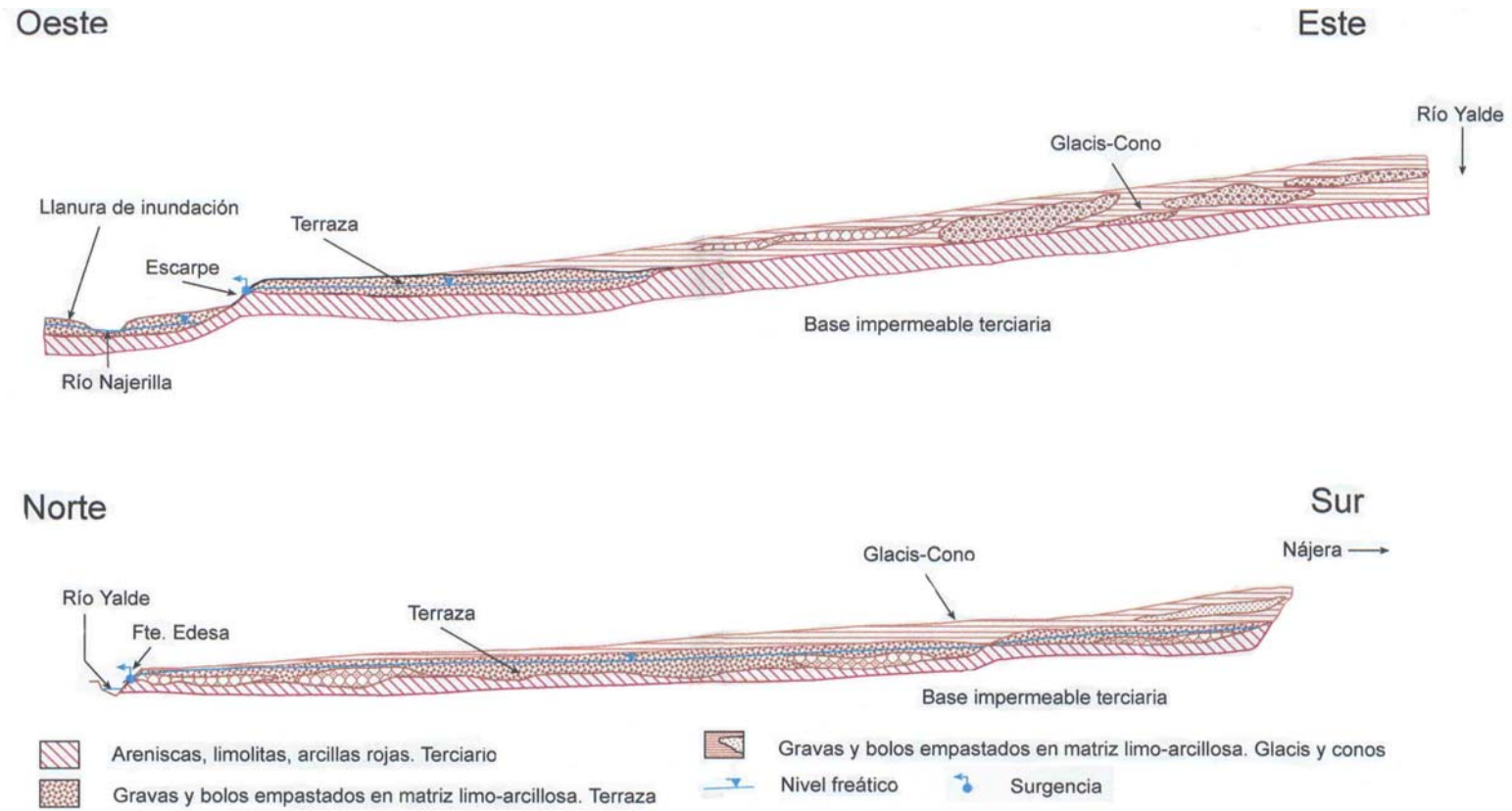


Figura IV.9 : Cortes hidrogeológicos esquemáticos. (Fuente CHE 2001)

De manera gráfica la figura IV.9 muestra dos cortes hidrogeológicos en las direcciones O-E y N-S que representan la geología de la zona y la hidrogeología descrita en este apartado. Este esquema hidrogeológico se repite al norte del río Yalde, entre este río y el río Ebro, rebosando por el escarpe de la terraza y supuestamente con un esquema de isopiezas similar.

IV.2.3. Caracterización del acuífero

Los acuíferos pueden considerarse como grandes depósitos subterráneos de almacenamiento de agua, a través de los cuales el agua fluye desde cotas elevadas hasta cotas más bajas. Un acuífero está caracterizado por tres propiedades físicas: conductividad hidráulica, K , transmisividad, T , y coeficiente de almacenamiento, S .

La determinación de estos tres parámetros es crucial para el desarrollo adecuado del modelo de flujo y de transporte. La conductividad hidráulica es una medida de la capacidad del acuífero para transmitir agua y es quizás la variable más importante que gobierna el flujo de aguas subterráneas. La velocidad del agua subterráneas y de los contaminantes en ella disueltos, esta directamente relacionada con la conductividad hidráulica de la zona saturada. Así variaciones en la conductividad hidráulica del suelo influyen directamente en el destino y transporte, pudiendo dar lugar a rutas de migración preferenciales.

Los métodos más comunes para cuantificar los parámetros que caracterizan el acuífero son los ensayos de bombeo y los "slug test" (Kruseman y de Ridder 1991, Dawson y Istok 1991).

El ensayo de bombeo consiste en la extracción de un caudal constante de agua de un pozo durante un periodo de tiempo determinado. A lo largo de este tiempo se realizan medidas periódicas del nivel del agua tanto en el pozo de bombeo como en los pozos de observación más próximos al pozo de bombeo al objeto de determinar las características hidráulicas del acuífero en dicha área. El ensayo de bombeo es sin duda el mejor método de caracterización del acuífero ya que proporciona los mejores valores en la estimación de los parámetros, sin embargo resulta ser también el más costoso por el tiempo y equipamiento necesario. Otro inconveniente adicional del

ensayo de bombeo es el importante volumen de agua contaminada que se extrae en cada prueba y que debe ser de alguna manera tratada para la eliminación de esa contaminación.

La interpretación de un ensayo de bombeo no es única. El mismo comportamiento puede obtenerse para varias combinaciones de condiciones geológicas. Existen numerosos métodos de interpretación de los datos de un ensayo de bombeo, y la selección del más adecuado debe realizarse teniendo en cuenta las condiciones específicas de la zona (Kruseman y de Ridder 1991, Dawson y Istok 1991).

Los "slug-test" son comúnmente usados como alternativa a los ensayos de bombeo ya que son más fáciles de llevar a cabo (Bouwer 1989, Bouwer y Rice 1976). Sin embargo este tipo de ensayos sólo sirve para determinar la conductividad hidráulica en las inmediaciones del pozo, por lo que éste deberá realizarse en el mayor número de pozos que sea posible para tener una razonable caracterización del acuífero. Los "slug-test" proporcionan buenos resultados cuando la transmisividad es menor de 650 m²/día. Este tipo de ensayo se lleva a cabo introduciendo en el pozo un testigo o "slug" sólido que provoca la inmediata elevación del nivel del agua en el pozo, y permitiendo que el nivel de agua se estabilice mientras se toman medidas de dicho nivel a intervalos de tiempo pequeños. La mayor ventaja de este tipo de ensayo, además de su menor costo, es que no se produce extracción de agua contaminada del acuífero.

IV.2.3.1. Ensayos de bombeo.

En este trabajo se han realizado dos ensayos de bombeo en los dos pozos denominados con los códigos S-6 y S-7, construidos a tal efecto en el lugar que se ha considerado foco principal de la pluma de contaminación.

Los ensayos de bombeo se realizaron mediante electrobombas sumergibles verticales con caudal de 5000 l/h para elevaciones de 15 metros. El caudal de extracción ha quedado limitado por la disponibilidad de bombas para la realización de los ensayos de bombeo. El nivel piezométrico se controló tanto en los pozos de bombeo como en los piezómetros próximos mediante sonda hidronivel. En la figura

IV.10 se muestra la ubicación de los pozos de bombeo y de los piezómetros próximos a estos en los que se ha controlado el nivel piezométrico.



Figura IV.10. Ubicación de los pozos de bombeo y piezómetros de control

Ensayo de bombeo pozo S-6

a) Bombeo continuo

El ensayo de bombeo en el pozo S-6 se realizó los días 7 y 8 de abril de 2001. El sondeo tiene una profundidad de unos 10 metros y el contacto entre las gravas cuaternarias y el sustrato terciario (y por lo tanto la base del acuífero) se sitúa sobre los 8,50 metros de profundidad. El bombeo se inició con una electrobomba sumergible con caudal teórico de elevación de 5.000 l/h para una elevación de 15 metros.

A lo largo del bombeo, mediante medidas de aforo, se pudo comprobar que la bomba no proporcionaba el caudal teórico indicado (el caudal observado fue de 1650 l/h), por

lo que se procedió a detener el bombeo entre los minutos 525 y 535 y se reemplazó la bomba por otra de mayor potencia que sí arrojaba el caudal teórico indicado. Dado que los descensos alcanzados no han sido elevados (no han superado el 10% de espesor saturado de acuífero), no se ha considerado la corrección de Dupuit (Custodio y Llamas 1996)

Los niveles estáticos iniciales al comienzo del bombeo se muestran en la tabla IV.3.

Tabla IV.3. Niveles freáticos medidos antes de iniciar el ensayo de bombeo

Punto control piezométrico	Nivel (m)	Cota N.F. (m)
NS17	7.96	502.12
S6	5.49	501.75
S7	5.92	501.78
S-1	4.77	501.48
S-5	4.65	-
NS11	5.49	500.95
NS12	6.87	500.74
NS13	7.79	500.72
NS14	6.91	500.13

El nivel freático tras el cese de bombeo y los descensos registrados en los diferentes piezómetros controlados se muestran en la tabla IV.4.

Tabla IV.4. Niveles freáticos medidos al finalizar el ensayo de bombeo

Punto control piezométrico	Nivel (m)	Cota (m)	Descenso (m)
NS17	7.96	502.12	0.00
S6 (pozo de bombeo)	5.85	501.39	0.36
S7	6.12	501.58	0.20
S-1	4.81	501.44	0.04
S-5	4.66	-	0.01
NS11	5.50	500.94	0.01
NS12	6.88	500.73	0.01
NS13	7.79	500.72	0.00
NS14	6.91	500.13	0.00

Como puede observarse, el bombeo no afectó a los puntos de control más alejados del pozo de bombeo, los sondeos NS17, NS13 y NS14.

Como se ha mencionado, el bombeo se inició con una bomba que solo proporcionaba un caudal máximo de 0,46 l/s. En el minuto 535, con un descenso de 6 centímetros se detuvo el ensayo para cambiar el equipo de bombeo. Tras el cambio de bomba y tras una parada del bombeo inferior a 10 minutos, se reanudó con un caudal de 1,63 l/s (5.800 l/hora). En el minuto 1.200 se alcanzó el descenso máximo de 36 centímetros en el pozo de bombeo, manteniéndose constante el nivel hasta la parada del bombeo en el minuto 1.560. En la figura IV.11 se presenta la evolución de los descensos.

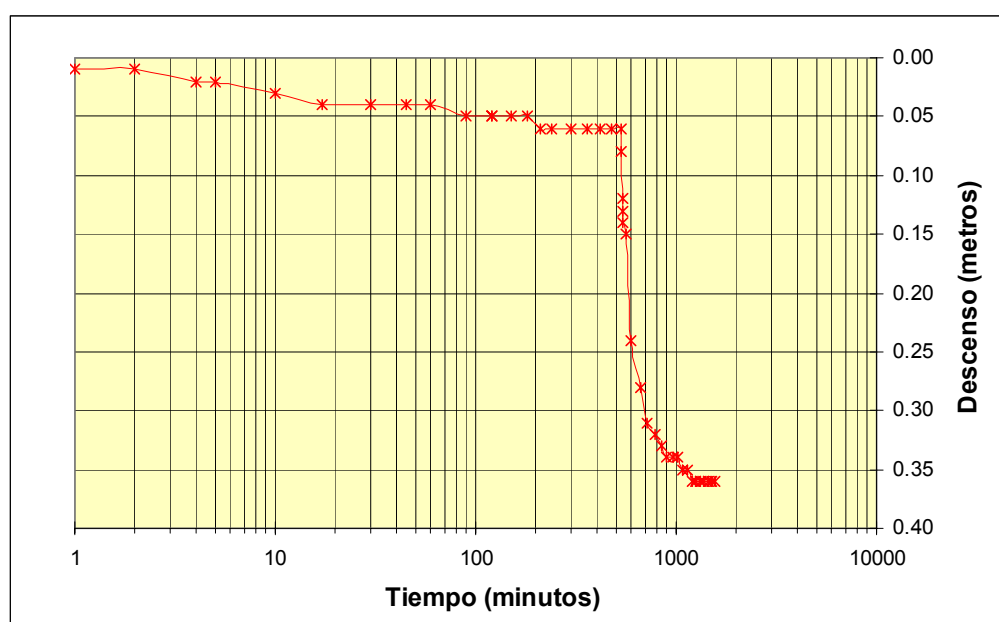


Figura IV.11. Descensos observados en el pozo S-6 durante el ensayo de bombeo del pozo S-6

La transmisividad (T) del acuífero se ha estimado empleando dos métodos; el método de Theis (Theis 1935, Theis et al. 1963, Custodio y Llamas 1996) y el método de Jacob (Jacob 1963, 1963-b, Custodio y Llamas 1996). Los resultados obtenidos para el pozo de bombeo son similares en ambos métodos, dando un valor según Theis de $140 \text{ m}^2/\text{día}$ y de $112 \text{ m}^2/\text{día}$ según Jacob.

El piezómetro más próximo (piezómetro 1 o S-7) está situado a 13 metros del pozo de bombeo. El primer centímetro de descenso se observa en el minuto 17 de bombeo, observándose una evolución de sus descensos hasta el minuto 1140, momento en el que se estabilizó definitivamente con un descenso final de 20 centímetros. En la figura IV.12 se presenta la evolución de niveles.

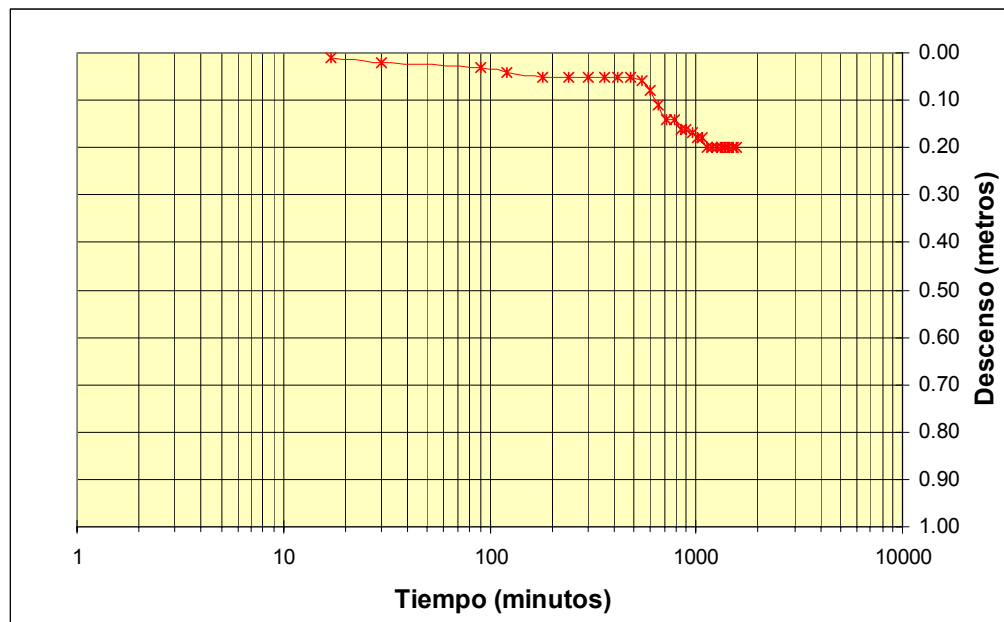


Figura IV.12. Descensos observados en el pozo S-7 durante el ensayo de bombeo del pozo S-6

La figura IV.12 permite un ajuste mediante el método gráfico de Theis con un valor de T de $87 \text{ m}^2/\text{día}$ y un coeficiente de almacenamiento (S) de 0.22. Por el método de Jacob, se obtienen valores de $61 \text{ m}^2/\text{día}$ para T y de 0.2 para S , muy próximos a los de Theis y del orden de los obtenidos para el pozo de bombeo S6.

En cuanto al piezómetro 2 (S-1), se encuentra a una distancia de 44 metros del pozo de bombeo. El cono de descenso lo alcanza a partir del minuto 90, registrándose un descenso total de 4 cm, que se mantienen estabilizados desde el minuto 720 de bombeo. En la figura IV.13, se presenta la evolución de descensos frente al tiempo en dicho piezómetro.

La figura IV.13 de los descensos observados en el piezómetro S-1, no se ha considerado para el cálculo de los valores de T y S dado que los descensos obtenidos son muy pequeños para poder obtener ajustes fiables con los diferentes métodos.

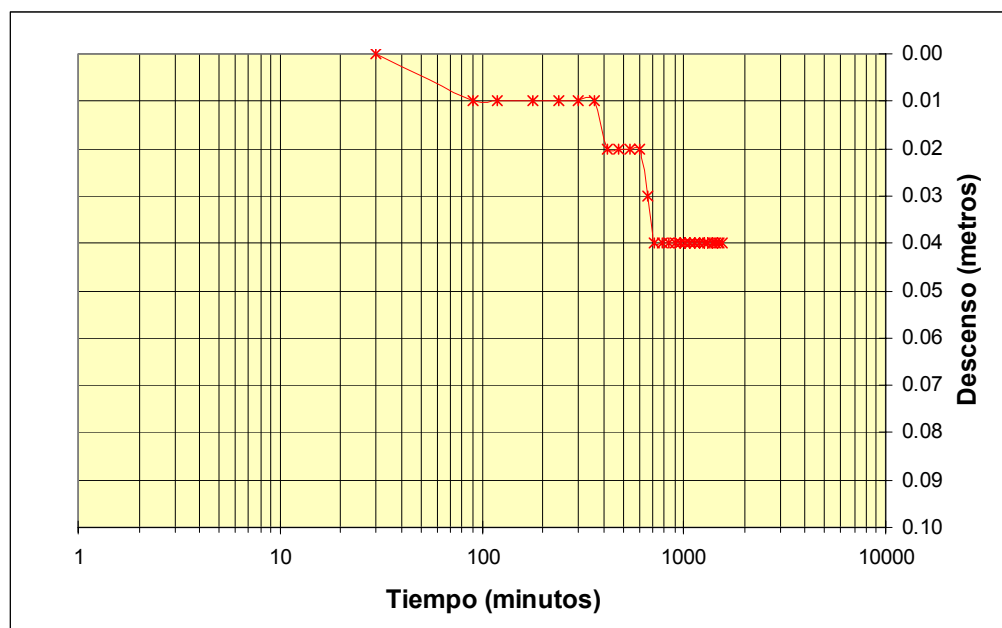


Figura IV.13. Descensos observados en el pozo S-1 durante el ensayo de bombeo del pozo S-6

Finalmente hay que resaltar que en los sondeos S-5, NS-11 y NS-12 se ha observado un descenso de 1 centímetro en cada uno de ellos.

Si se acepta que el bombeo alcanza el régimen estacionario y se representa en una gráfica semilogarítmica los descensos registrados frente a la distancia al punto de bombeo, se obtiene la gráfica de la figura IV.14.

De esta gráfica se deduce una transmisividad T de $450 \text{ m}^2/\text{día}$, sensiblemente mayor que la obtenida con los métodos en régimen variable. No obstante dado que sólo se han considerado cuatro puntos para el ajuste de la recta, debemos considerar este método menos fiable que los anteriores.

El radio de influencia, que se correspondería con el punto de intersección de la línea de ajuste con el eje de abscisas, sería en este caso del orden de 175 – 200 metros, que viene a coincidir de forma grosera con el radio de influencia observado durante el bombeo, en el que los últimos piezómetros en registrar un descenso (únicamente de 1 cm) se sitúan sobre los 150 metros del pozo de bombeo.

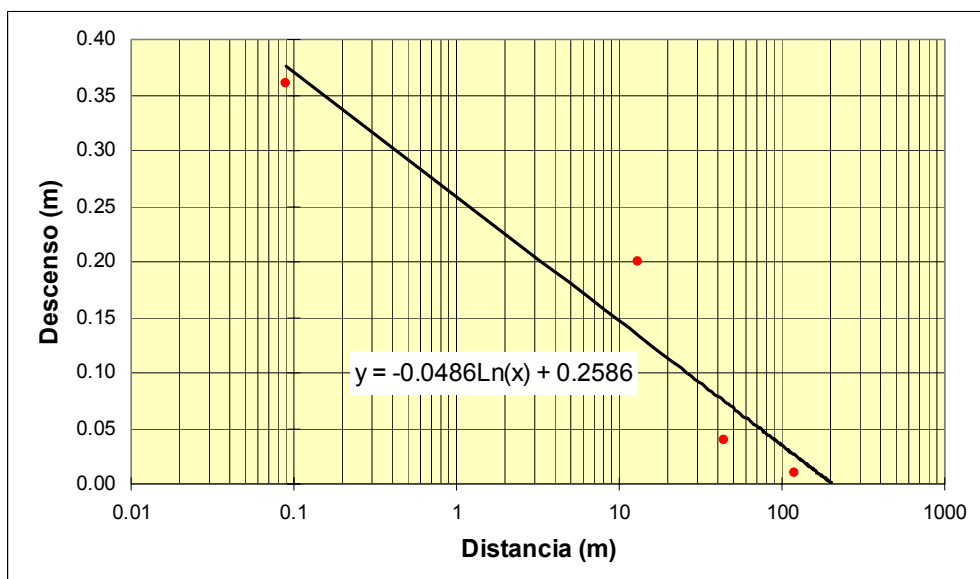


Figura IV.14. Descensos observados en régimen permanente

b) Ensayo de recuperación

Tras la parada del equipo de bombeo se procedió al control de la evolución de niveles en recuperación tanto en el pozo de bombeo como en los piezómetros S-1 y S-7. La recuperación en todos ellos fue total, como puede verse en las figuras IV.15, IV.16 y IV.17 que reflejan la evolución de niveles en los diferentes puntos de control.

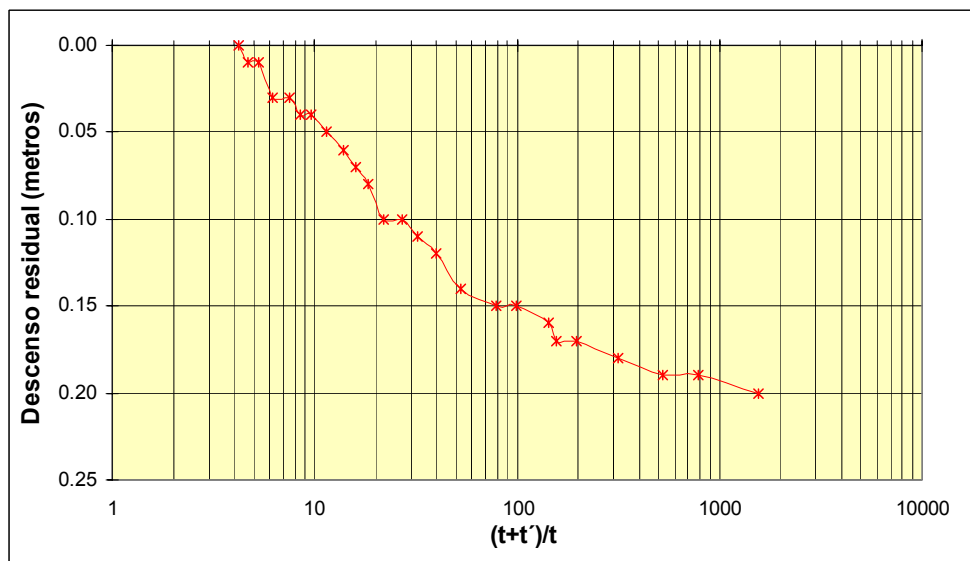


Figura IV.15. Recuperación del pozo de bombeo S-6 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

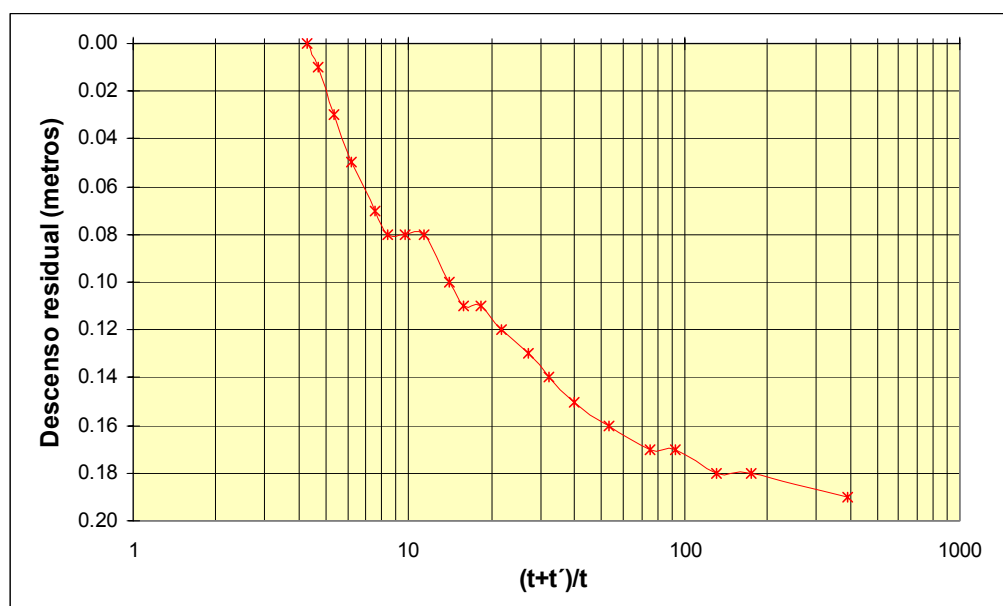


Figura IV.16. Recuperación del piezómetro S-7 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

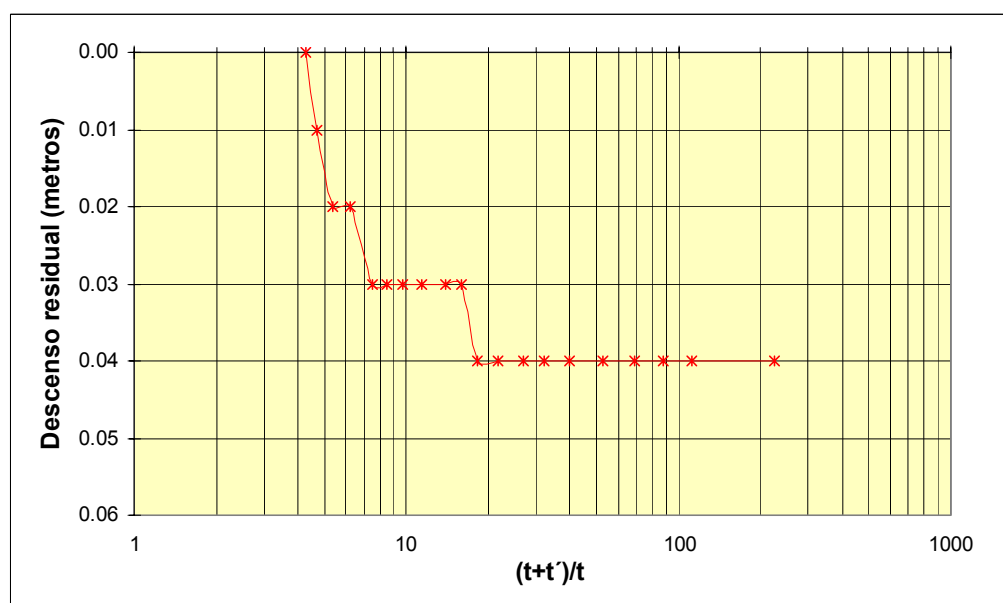


Figura IV.17. Recuperación del piezómetro S-1 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

La transmisividad deducida a partir de las gráficas de recuperación según el método de Jacob oscila en torno a los 100 – 200 m²/día, del mismo rango que los deducidos durante el bombeo.

Ensayo de bombeo pozo S-7

a) Bombeo continuo

El ensayo de bombeo en el pozo S-7 se realizó los días 5 y 6 de mayo de 2001. Al igual que el S-6, el sondeo tiene una profundidad de unos 10 metros y el contacto entre las gravas cuaternarias y el sustrato terciario se sitúa en torno a los 8,50 metros de profundidad. El bombeo se realizó con una electrobomba sumergible con caudal teórico de elevación de 5.000 l/h para una elevación de 15 metros. Para la interpretación del ensayo de bombeo se han tenido en cuenta las correcciones de Dupuit para el pozo de bombeo.

Los niveles estáticos iniciales al comienzo del bombeo se muestran en la tabla IV.5 :

Tabla IV.5. Niveles freáticos medidos antes de iniciar el ensayo de bombeo

Punto control piezométrico	Nivel (m)	Cota N.F. (m)
NS17	7.90	502.18
S6	5.45	501.79
S7	5.90	501.80
S-1	4.76	501.49
S-5	4.68	-
NS11	5.50	500.94
NS12	6.84	500.77
NS13	7.77	500.74
NS14	6.90	500.14

El nivel freático tras el cese de bombeo y los descensos registrados en los diferentes piezómetros controlados se muestra en el tabla IV.6:

Tabla IV.6. niveles freáticos medidos al finalizar el ensayo de bombeo

Punto control piezométrico	Nivel (m)	Cota (m)	Descenso (m)
NS17	7.90	502.18	0.00
S6	5.64	501.60	0.19
S7	6.45	501.25	0.55
S-1	4.79	501.46	0.03
S-5	4.69	-	0.01

Punto control piezométrico	Nivel (m)	Cota (m)	Descenso (m)
NS11	5.51	500.93	0.01
NS12	6.85	500.76	0.01
NS13	7.77	500.74	0.00
NS14	6.9	500.14	0.00

Como puede observarse, los descensos obtenidos en este segundo ensayo son prácticamente similares a los del primero, aunque se observan descensos algo superiores en el pozo de bombeo. También al igual que en el caso anterior, no se vieron afectados los puntos de control más alejados al pozo de bombeo, los piezómetros NS17, NS13 y NS14.

El bombeo se inició con un caudal de 1,63 l/s (unos 5.000 l/h, aproximadamente 140 m³/día). En la figura IV.18 puede observarse cómo el descenso se mantiene muy constante hasta el minuto 720, en el que se produjo la estabilización de niveles con un descenso total de 55 cm. El ensayo de bombeo se prolongó durante 1260 minutos, momento en que todos los piezómetros se encontraban estabilizados.

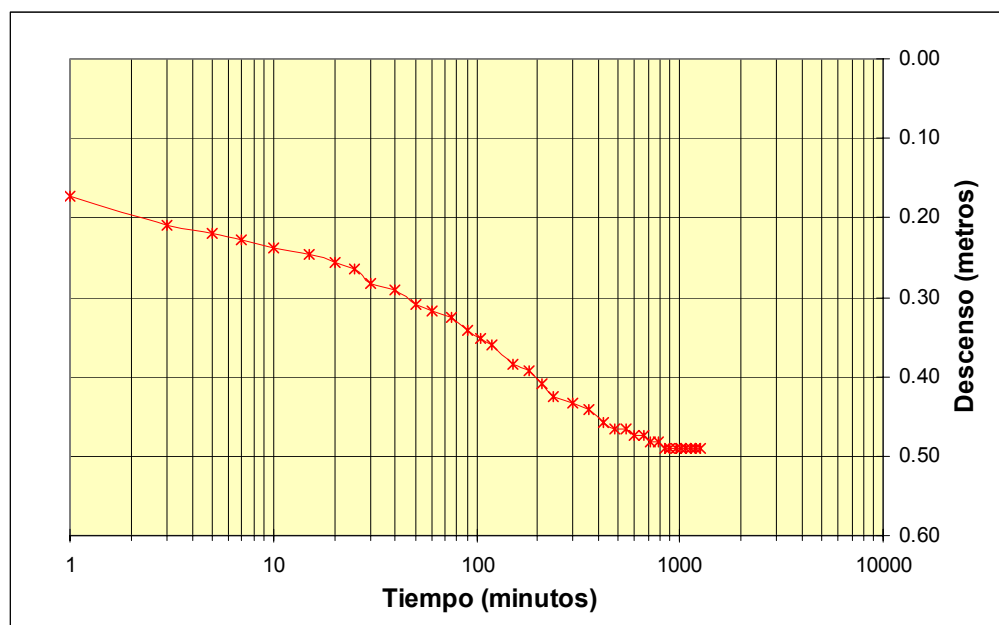


Figura IV.18. Descensos observados en el pozo S-7 durante el ensayo de bombeo del pozo S-7

La transmisividad (T) obtenida para el pozo de bombeo es similar para ambos métodos empleados, dando un valor según Theis de $150 \text{ m}^2/\text{día}$ y de $140 \text{ m}^2/\text{día}$ según Jacob.

De la misma manera que en el ensayo de bombeo del S-6 se monitorizó el descenso producido en el piezómetro más próximo, el S-7, en este ensayo se ha registrado la evolución en el piezómetro 1 (S-6) situado a 13 metros del pozo de bombeo (S-7). El primer centímetro de descenso se observa en el minuto 7 de bombeo, observándose una evolución muy uniforme de sus descensos hasta el minuto 720, momento en el que se estabilizó definitivamente con un descenso final de 18 centímetros. En la figura IV.19 se presenta la evolución de niveles de este piezómetro.

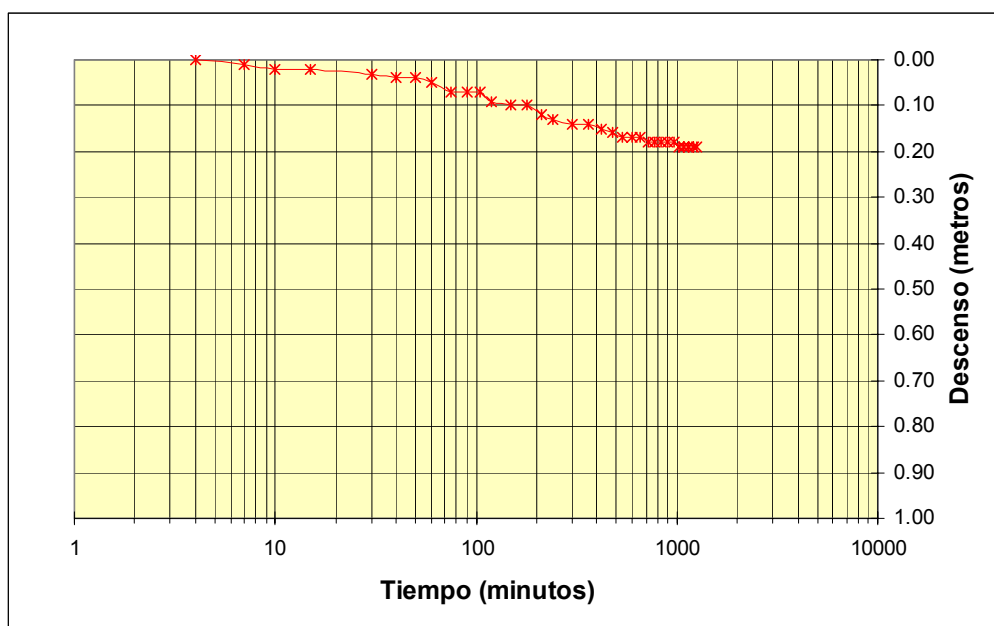


Figura IV.19. Descensos observados en el pozo S-6 durante el ensayo de bombeo del pozo S-7

La figura IV.19 del pozo S-6, permite un ajuste mediante el método gráfico de Theis con un valor de T de $200 \text{ m}^2/\text{día}$ y un coeficiente de almacenamiento (S) de 0,05. Por el método de Jacob, se obtienen valores de $230 \text{ m}^2/\text{día}$ para T y de 0,12 para S . Como puede observarse, los valores de T son muy próximos entre sí y cercanos a los obtenidos para el pozo de bombeo, mientras que se observa una mayor diferencia en los valores de S .

En cuanto al piezómetro 2 (S-1), se encuentra a una distancia de 50 metros del pozo de bombeo. El cono de descenso lo alcanza a partir del minuto 210, registrándose un descenso total de 3 cm, que se mantienen estabilizados desde el minuto 840 de bombeo. Estos tiempos son algo mayores que en el caso del primer bombeo. En la figura IV.20 se presenta la evolución de descensos frente al tiempo en dicho piezómetro. El valor de T obtenido por Jacob para este piezómetro es del orden de $500 \text{ m}^2/\text{día}$, con un valor de S de 0,06.

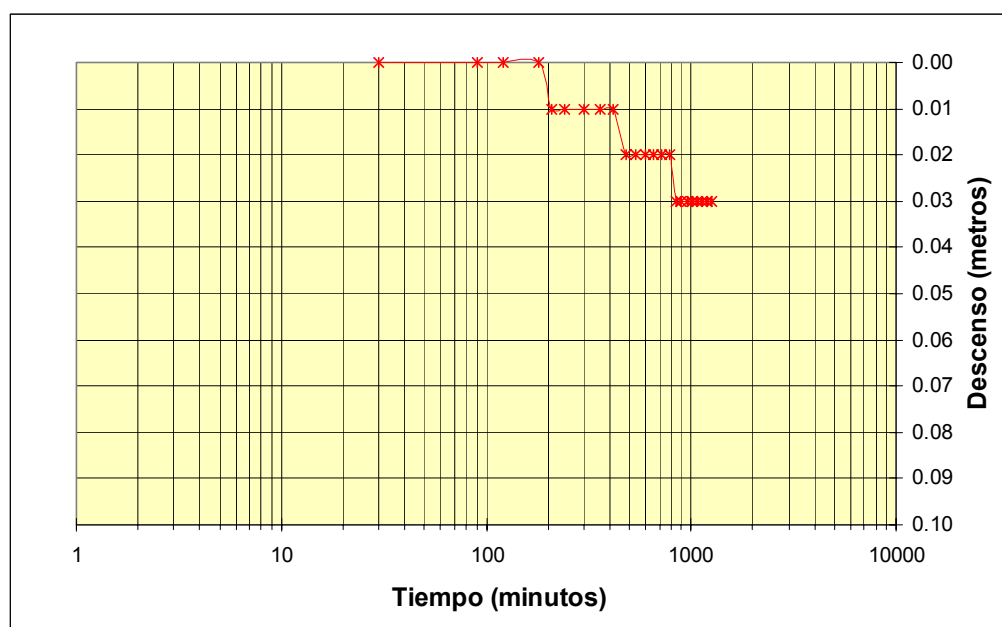


Figura IV.20. Descensos observados en el piezómetro S-1 durante el ensayo de bombeo del pozo S-7

Finalmente resaltar que al igual que en el caso del primer bombeo, realizado en el pozo S-6, en los sondeos S-5, NS-11 y NS-12 se ha observado un descenso de 1 centímetro en cada uno de ellos.

Aceptando que el bombeo alcanza el régimen estacionario y representando en una gráfica semilogarítmica los descensos registrados frente a la distancia al punto de bombeo, se obtiene la gráfica de la figura IV.21. De esta gráfica se deduce una transmisividad T del orden de $320 \text{ m}^2/\text{día}$. Al igual que en el primer bombeo, la transmisividad obtenida en régimen permanente es sensiblemente mayor que la

obtenida con los métodos en régimen variable, pero sigue manteniéndose dentro del mismo rango. El radio de influencia, que se correspondería con el punto de intersección de la línea de ajuste con el eje de abscisas, sería en este caso del orden de 125 – 150 metros, que nuevamente coincide con los datos obtenidos en el bombeo.

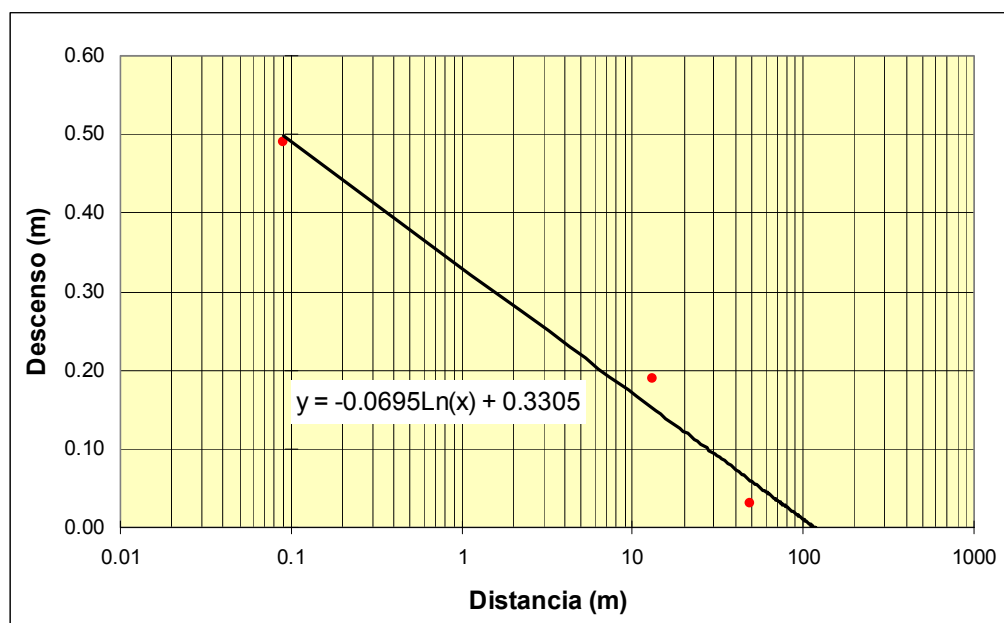


Figura IV.21. Descensos observados en régimen permanente

b) Ensayo de recuperación

Al igual que en el ensayo anterior, tras la parada del equipo de bombeo se procedió al control de la evolución de niveles en recuperación tanto en el pozo de bombeo como en los piezómetros, en este caso S-1 y S-6. Nuevamente la recuperación de niveles fue total, como puede verse en las figuras IV.22, IV.23 y IV.24 que reflejan la evolución de niveles en los diferentes puntos de control.

Las transmisividades deducidas a partir de las gráficas de recuperaciones según Jacob para el pozo de bombeo (S-7) y el piezómetro S-6, son de 150 y 160 m²/día respectivamente.

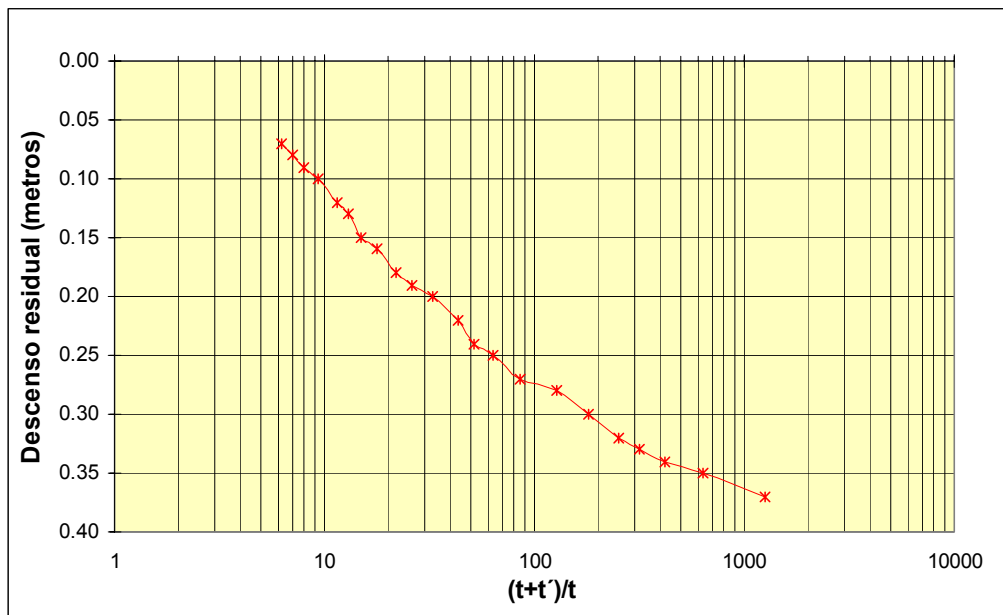


Figura IV.22. Recuperación del pozo de bombeo S-7 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

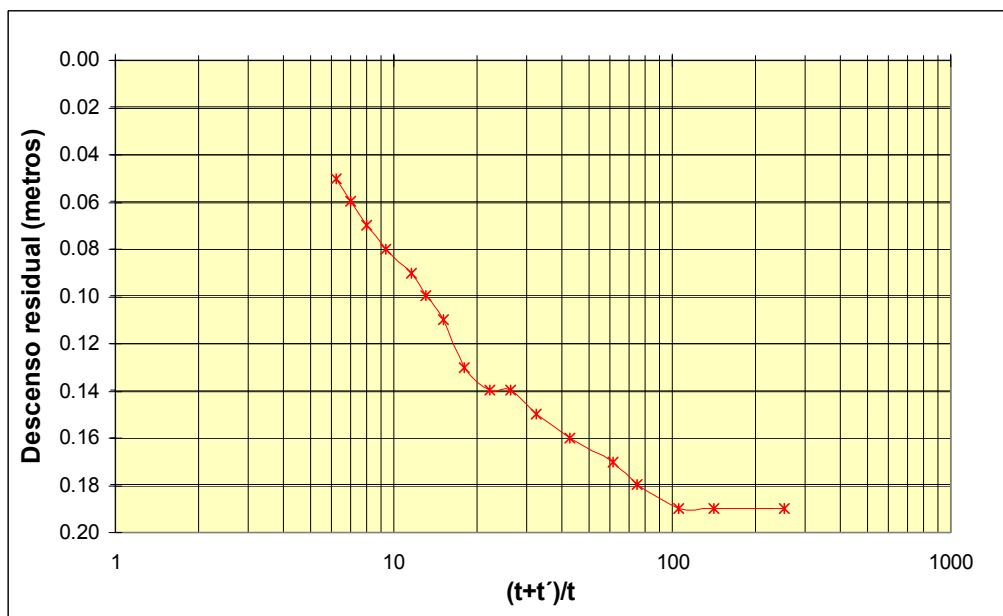


Figura IV.23. Recuperación del piezómetro S-6 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

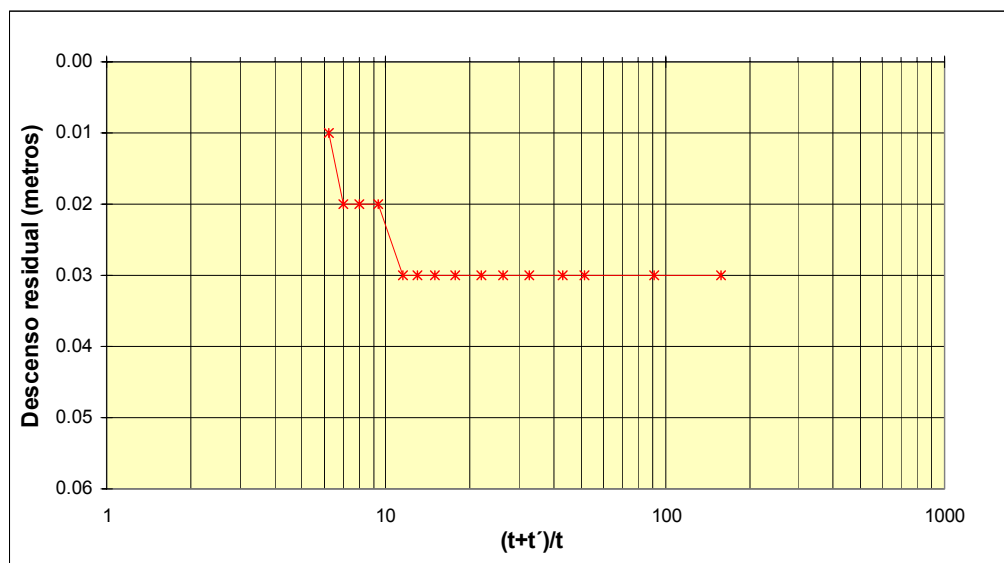


Figura IV.24. Recuperación del piezómetro S-1 (t = tiempo de recuperación, t' = tiempo de bombeo)

Resumen y conclusiones de los ensayos de bombeo en S-6 y S-7

En la tabla IV. 7 se presentan los valores de T y S deducidos a partir de los dos ensayos de bombeo realizados:

Tabla IV.7. Relación de valores de transmisividad y coeficiente de almacenamiento obtenidos.

Punto de control	Bombeo				Recuperación
	THEIS		JACOB		T (m ² /d)
	T (m ² /d)	S	T (m ² /d)	S	
Pozo de bombeo S-6	140	-	112	-	200
S-7	87	0.22	61	0.20	230
S-1	-	-	-	-	-

Punto de control	Bombeo				Recuperación
	THEIS		JACOB		T (m ² /d)
	T (m ² /d)	S	T (m ² /d)	S	
Pozo de bombeo S-7	150	-	140	-	150
S-6	200	0.05	230	0.12	160
S-1*	-	-	520*	0.06*	-

* Los valores de S1 deben tomarse con más reserva ya que corresponden a un descenso muy pequeño (3 cm)

Las transmisividades deducidas considerando régimen estacionario tras la estabilización de los descensos en todos los puntos de control nos permiten deducir valores del orden de 100 – 250 m²/día. Los radios de influencia deducidos supuesto alcanzado el régimen permanente son del orden de 150 – 200 metros, semejantes a los observados durante la realización de los bombeos.

A partir de estos resultados podemos calcular la conductividad hidráulica, K , empleando la ecuación $T=Kb$, siendo b el espesor saturado del acuífero. De esta manera obtenemos los siguientes resultados (tabla IV.8).

Tabla IV.8. Valor de la conductividad hidráulica K , obtenida a partir de los ensayos de bombeo

Punto de control	T (m ² /d)		b (m)	K (m/s)	
	Theis	Jacob		Theis	Jacob
Bombeo 1, pozo S-6	140	112	8.5 - 5.49 = 3.01	5.38e-4	4.31e-4
Bombeo 2, pozo S-7	150	140	8.5 - 5.9 = 2.6	6.68e-4	6.23e-4

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los dos ensayos de bombeo se pueden tomar como parámetros característicos del acuífero, valores de T entorno a los 140 m²/día, valores de conductividad hidráulica del orden de 5e-4 (m/s) y valores de S de 0,12.

En las figuras IV.25 y IV.26 se representan gráficamente las isopiezas iniciales y finales correspondientes a cada bombeo así como una distribución de los descensos originados.

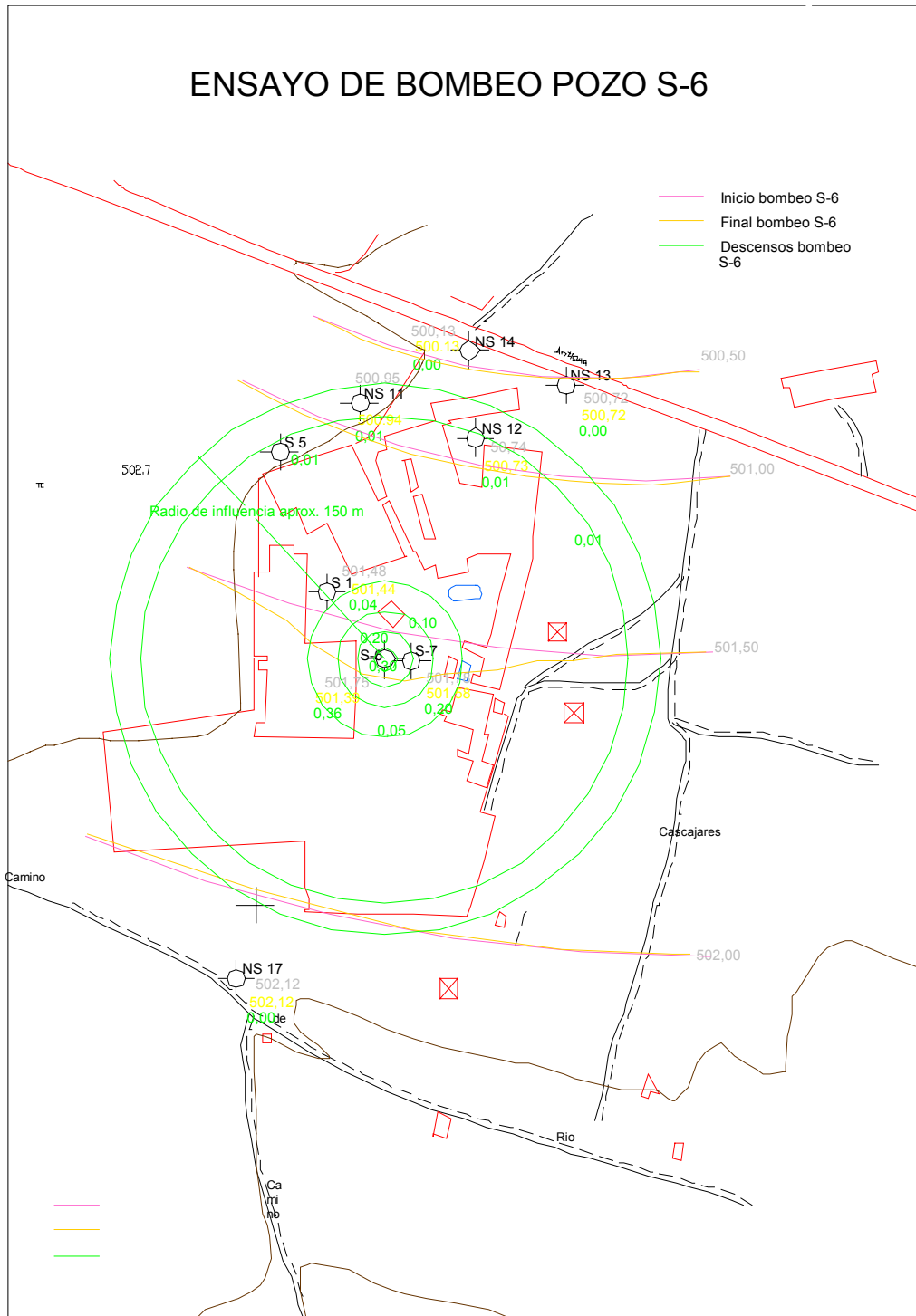


Figura IV.25 Plano de isopiezas iniciales y finales observadas en el ensayo de bombeo realizado en el pozo S-6. En verde se representa el radio de influencia.

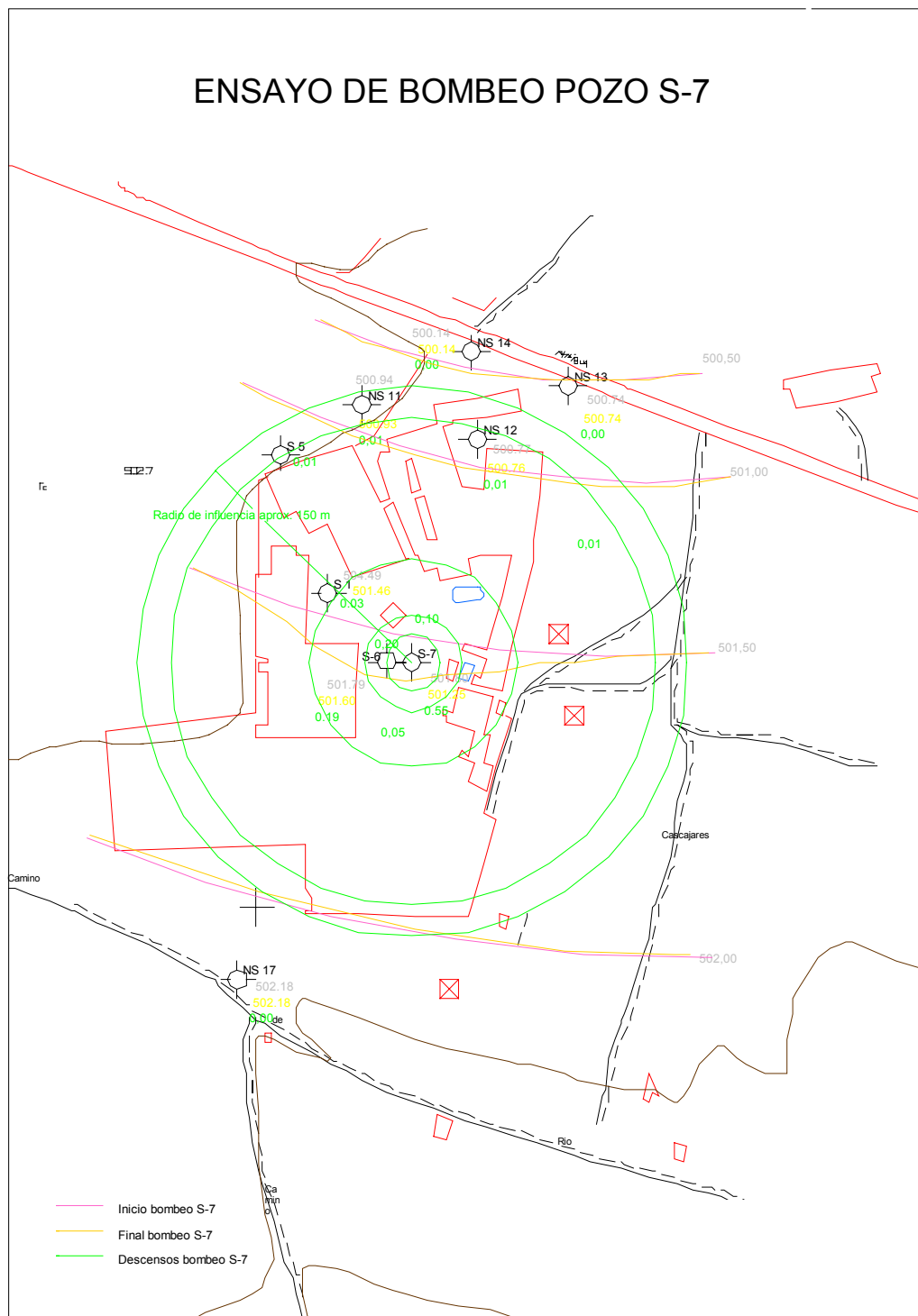


Figura IV.26 Plano de isopiezas iniciales y finales observadas en el ensayo de bombeo realizado en el pozo S-7. En verde se representa el radio de influencia.

IV.2.4. Definición de la contaminación.

Como se ha expuesto en el apartado III.8, en este trabajo se ha realizado un seguimiento de la evolución de la contaminación presente en el acuífero a través de campañas de muestreo de periodicidad mensual. No obstante estas campañas se iniciaron en diciembre de 2000, por lo que resulta de gran interés conocer datos anteriores que aporten información crucial para el desarrollo y ajuste del modelo de transporte de contaminantes.

Por ello se ha efectuado una revisión de los estudios y actuaciones llevadas a cabo por diferentes organismos desde el momento en que se tuvo conocimiento de la existencia del episodio contaminante en el acuífero aluvial del río Najerilla. Las principales fuentes de información han sido los estudios y trabajos técnicos llevados a cabo por el Gobierno de La Rioja (Gobierno de La Rioja, 1996 y 1997), la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE, 2001) y empresas especializadas (AT Consultores 1998). También se ha recopilado una información muy valiosa a lo largo de las inspecciones, campañas de muestreo y entrevistas con los vecinos de la zona afectada.

Según estos trabajos, en la primavera-verano de 1994 en el transcurso de una serie de excavaciones de las obras del nudo de la N-120 (Vigo-Logroño) con la C-113 (Najera-Cenicero), aparecieron unas aguas con un fuerte olor a disolvente y color negruzco (figura IV.27). Aunque se considera ese momento como la fecha de la detección de la contaminación, se han recopilado testimonios que sitúan el comienzo del episodio contaminante en fechas anteriores a 1994.

Así entre 1975 y 1980 se detectó un fuerte olor a disolventes y cierta coloración negra en las aguas del pozo inventariado como P17 (ver ubicación en figura IV.27), y situado en la antigua carretera N-120. Este pozo fue clausurado en 1980 (Gobierno de La Rioja, 1996).

En 1986 se detectó contaminación en un pozo ubicado en la intersección de lo que en la actualidad es la variante de Nájera con la carretera de Nájera a Huércanos,

concretamente en el pozo inventariado como P22 (ver figura IV.27) (Gobierno de La Rioja en 1996).

En 1991 varios fueron los pozos en los que se volvió a detectar esta contaminación tal y como señalaron los propietarios de los pozos inventariados con los números P2, P6, P7 y P23 de la figura IV.27. Los signos de contaminación detectados en todos los casos fueron fuerte olor a disolvente y coloración negra en el agua del pozo. (Gobierno de La Rioja, 1996).

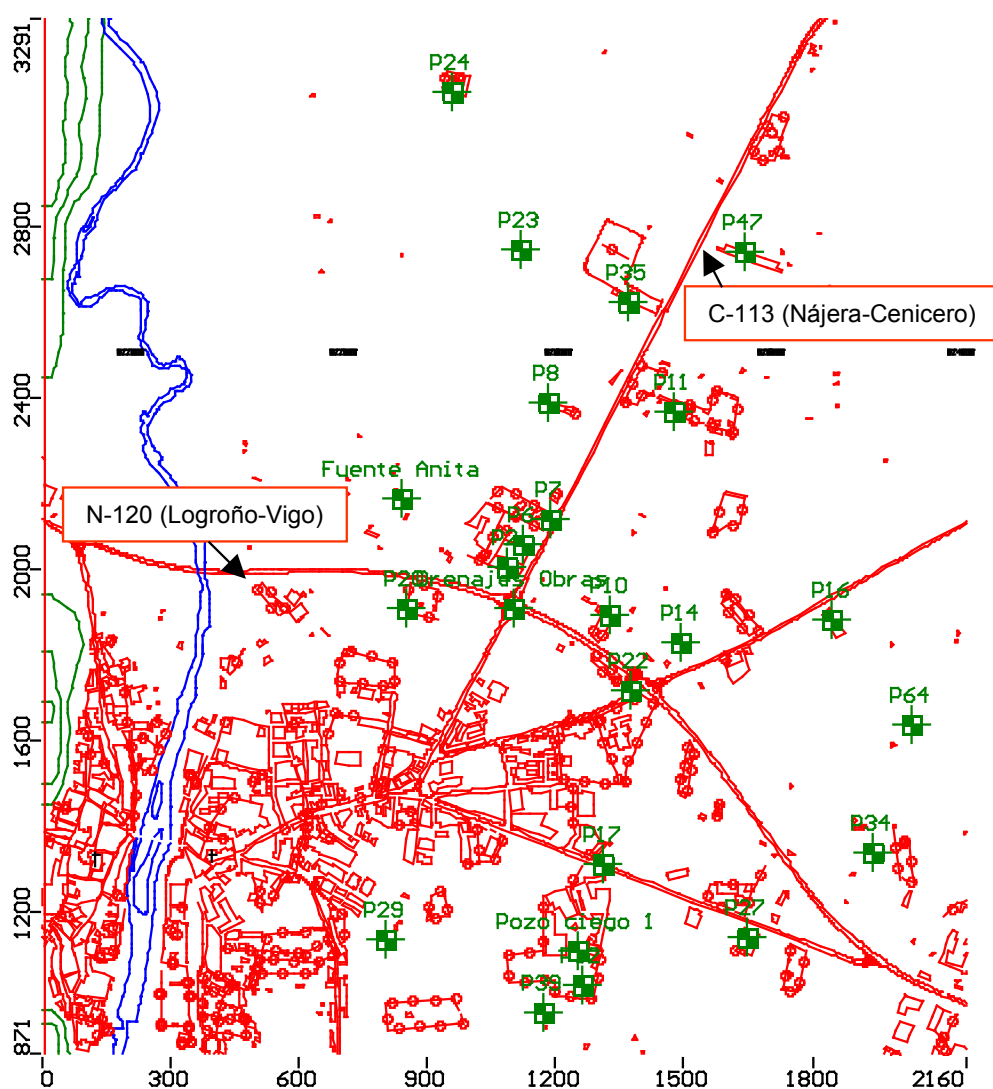


Figura IV.27 Mapa de la zona de estudio con los puntos donde se detecta la contaminación.

En octubre de 1994 y tras la detección de la contaminación en el nudo de la N-120, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) realizó una serie de análisis en los pozos inventariados como P6, P8, P10 y P16 (figura IV.27) así como en dos muestras de agua de filtración de las obras de la variante (Gobierno de La Rioja 1996). Los resultados obtenidos mostraron contaminación por hidrocarburos en todas las muestras analizadas. En todos los pozos próximos al nudo (P6, P8 y P10) y en la muestra de la variante analizada se detectó el mismo tipo de contaminación, siendo la fracción mayoritaria la de los isómeros de alquilbenceno C3-C4. Esta misma composición aparece en el análisis de un disolvente industrial conocido como "white spirits" (también recibe otros nombres como "Mineral Spirits", "Petroleum Spirits", "Stoddard solvent", "Texsolve S" o "Varsol 1") y empleado en pintura, revestimientos, limpieza en seco, etc.

Por otra parte, esta zona fue estudiada en la segunda fase del Inventario Nacional de Espacios Contaminados en diciembre de 1994. Durante esta fase se realizó una campaña analítica en distintos manantiales (Fuente Anita, drenaje de las obras) y pozos (P6, P35, P8, P16, P11 y Pozo Ciego1), determinándose en todos ellos el contenido en BTEX (Gobierno de La Rioja, 1996). La ubicación de dichos puntos se muestra en la figura IV.27.

Los resultados de este trabajo mostraron la existencia de contaminación en los pozos próximos al drenaje de las obras siendo además de destacar las elevadas concentraciones registradas en el pozo ciego 1. Según el informe del Inventario Nacional de Espacios Contaminados, en este pozo que se encontraba hormigonado y tenía unos 10 metros de longitud y 2 de profundidad se vertían los residuos (lodos y aguas) generados en la fabricación de las pinturas plásticas.

Atendiendo a la problemática detectada, el Gobierno de La Rioja a través de la antigua Secretaría General para el Medio Ambiente, inició la realización de un estudio que profundizara en la caracterización y evaluación de la contaminación, dentro del marco del Plan Nacional de Recuperación de Espacios Contaminados, estudio que se desarrolló en dos fases.

La primera fase de este estudio (Gobierno de La Rioja, 1996) se desarrolló en 1996. Tomando como punto de referencia el nudo de la N-120, se realizó la toma de muestras en los pozos ubicados en sus alrededores.

Esta primera fase concluyó, en relación al tipo de contaminantes detectados, que no se habían detectado PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos), hidrocarburos clorados ni BTEX, indicando que si se habían mostrado la presencia de disolventes orgánicos polares (con altos niveles de acetona), C3-C4 alquilbencenos y metales.

A este respecto hay que indicar que sorprende la afirmación realizada en este estudio en relación con la ausencia de BTEX, ya que su presencia se constataba en muestreos anteriores y posteriormente se ha verificado (y confirmado en este trabajo) que junto con el grupo de C3-C4 alquilbencenos, son los principales contaminantes presentes en la zona de estudio.

En relación con los disolventes polares detectados, este estudio mostró un gran número de pozos contaminados con concentraciones entre 80 y 300 mg/L, mostrando en algunos pozos concentraciones superiores a los 1000 mg/L, siendo en la mayor parte de las muestras el componente mayoritario la acetona (entorno al 90%).

Hay que indicar que las concentraciones de acetona indicadas en este estudio son demasiado elevadas en relación con las detectadas posteriormente, por lo que se ha trabajado con muchas reservas a la hora de emplear los datos de este trabajo para el posterior modelado de transporte de contaminantes.

En relación a los C3-C4 alquilbencenos, la fase I concluye que se trata de la fracción mayoritaria de compuestos orgánicos presentes en el agua, oscilando sus concentraciones entre 20 y 127 mg/L. Este tipo de compuestos ya había sido detectado en muestreos anteriores, y posteriormente se ha comprobado su persistencia.

Además dentro de este estudio se realizó la determinación de algunos metales (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Mo, Zn), encontrándose todos por debajo de los umbrales establecidos por la legislación, a excepción del Mn, que se detectó en dos pozos con

valores de 6,7 y 14,6 mg/L muy superiores a la concentración máxima admisible de 0,05 mg/L (R.D 1138/90, aguas de uso potable).

El estudio no explica las razones de estos elevados niveles. Aunque el origen de esta contaminación no se ha determinado y no puede descartarse la existencia de otros focos de contaminación, es posible que las elevadas concentraciones de Mn se deban al papel protagonista de este metal en la serie de reacciones redox involucradas en los procesos de degradación anaerobia de compuestos orgánicos, como los BTEX en las aguas subterráneas y que se ha explicado en el capítulo I.2.7.

En la segunda fase (Gobierno de La Rioja, 1997) se determinó el contenido en BTEX, compuestos aromáticos C9, C10, hidrocarburos y otros compuestos extraíbles en pentano mediante la extracción de la muestra acuosa con pentano y posterior análisis por cromatografía de gases (GC/FID). También se determinaron compuestos orgánicos polares (MTBE, acetona, acetato de etilo, isopropanol, MIBK y 1-propanol) mediante inyección directa de la muestra en el cromatógrafo de gases (GC/FID).

Esta fase de estudio concluyó, que dentro de la zona de interés existían tres zonas contaminadas (figura IV.28). La primera (Zona 1) situada en la zona norte coincidiendo con la ubicación de los sondeos NS1 y NS2; la segunda (Zona 2) ubicada en la empresa en la que se detectó un pozo ciego en la fase I y alrededor de la cual, en esta fase II, se han situado los sondeos NS11, NS12, NS13 y NS14, y la tercera (Zona 3) en la zona de nudo de la N-120 donde se produjo la detección de la contaminación.

En la primera zona (Zona 1), únicamente se detectó contaminación en las aguas por hidrocarburos en el piezómetro NS2, identificándose tolueno, xilenos y fracciones más pesadas cuyo perfil cromatográfico parecía indicar que se trataba de un gasoleo biodegradado. No se detectó en ninguno de estos sondeos disolventes orgánicos polares. La contaminación detectada en esta zona es leve y probablemente debida a escapes procedentes de un tanque enterrado de gasóleo de 10 m³ (que data de 1975), que utiliza una empresa próxima a la zona, y que está situado aguas arriba del sondeo NS2.

En la segunda zona (Zona 2), la contaminación detectada fue de mayor envergadura. Se estudiaron los resultados obtenidos en las muestras de los sondeos NS11, NS12, NS13, NS14 y se compararon con los del sondeo NS17 situado aguas arriba. En los sondeos NS12, NS13 y NS14 se detectaron BTEX en concentraciones elevadas, siendo el componente mayoritario el xileno en NS12 y NS13.

Por otra parte, todos los sondeos mostraron contaminación por compuestos aromáticos C9-C10. Este tipo de compuestos tienen un perfil cromatográfico similar al Solvesso 100, o White Spirit, nombre con el que se identifica uno de los disolventes hidrocarbonados obtenidos de la destilación del petróleo, y que como se ha mencionado anteriormente ya fue detectado en algunas muestras de la fase I.

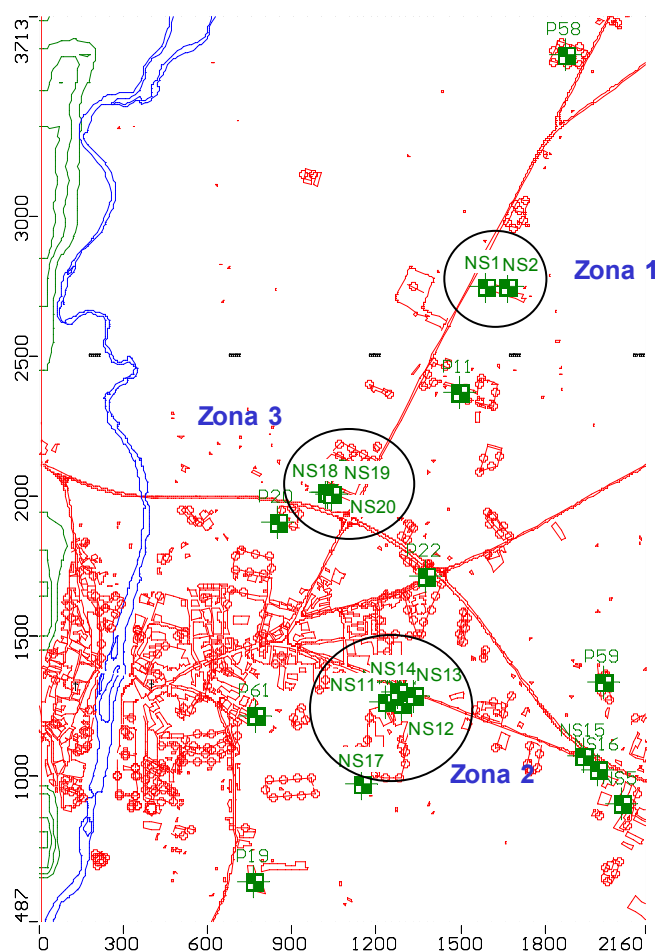


Figura IV.28 Localización de las distintas zonas de contaminación (Gobierno de La Rioja 1997)

En relación al análisis de los disolventes orgánicos polares, llama especialmente la atención las elevadas concentraciones detectadas en el sondeo NS14, con valores de acetona de 2.8 g/L, y concentraciones importantes en el resto de compuestos analizados (acetato de etilo, isopropanol, MIBK y 1-propanol).

En este estudio también se indica que durante la realización de los sondeos de esta zona se pudo constatar, cómo en todos ellos en la cota de 6-8 m, se producía la aparición de ciertos fangos mezclados con las gravas, de color negro y olor indefinido (aceite, barniz, disolvente).

Las altas concentraciones registradas en los sondeos NS11, NS12, NS13 y NS14 y la inexistencia de estos compuestos en las aguas del sondeo NS17, situado aguas arriba, parecen indicar que de acuerdo con la hidrogeología de la zona, el foco o focos potencialmente causantes de la contaminación estaría situado dentro de la zona 2 entre el sondeo NS17 y los otros cuatro sondeos.

En la tercera zona (zona 3) se detectó la presencia de BTEX y elevadas concentraciones de compuestos aromáticos C9-C10. Además se detectaron concentraciones altas de acetona e isopropanol.

Según este estudio la contaminación detectada durante la realización de los sondeos en esta zona coincide plenamente con la de los sondeos de la zona 2. Este estudio señala que debido a la alta permeabilidad del suelo, es posible que el origen de la contaminación detectada en las zonas 2 y 3 sea el mismo.

Fuera de estas tres zonas indicadas, únicamente el pozo P22 mostró contaminación por hidrocarburos, identificándose BTEX, compuestos aromáticos C9-C10 y otros compuestos extraíbles con pentano. El perfil cromatográfico de esta muestra fue muy similar al de las muestras de los sondeos NS12 y NS13 de la zona 2, por lo que el estudio concluye que podría tratarse del mismo tipo de contaminación.

Así pues, con la información extraída de los trabajos previos indicados y con los resultados obtenidos en las campañas de muestreo realizadas dentro de este trabajo

se dispone de una importante cantidad de información que permite abordar el ajuste del modelo de transporte.

Pero además, hay que resaltar que a finales de 2000 se detectó lo que hasta el momento se considera el principal foco origen de la pluma de contaminación. Este foco situado en el interior de unas instalaciones industriales se encuentra ubicado aproximadamente en las coordenadas locales $X=1250$ $Y=1130$. Tras su detección, se procedió a la excavación y retirada del suelo contaminado hasta llegar a la zona saturada (figura IV.29). Finalmente en el verano de 2001 se profundizó en las excavaciones y se procedió a la retirada de un importante espesor de la zona saturada contaminada, cubriendo de nuevo con suelo no contaminada la excavación realizada.



Figura IV.29. Excavación del principal foco contaminante detectado.

Así pues, a partir del análisis de los estudios previos y de los resultados obtenidos en las determinaciones de las muestras tomadas en las distintas campañas de muestreo (capítulo III.8), y de los hechos relatados en esta sección, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- Los análisis previos de las muestras de aguas subterráneas del acuífero llevados a cabo por GC/MS mostraron, entre otros, la presencia de los siguientes compuestos: acetona, acetato de etilo, metil-isobutil-cetona (MIBK) metil-ter-butyl-eter (MTBE), benceno, tolueno, etilbenceno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno y naftaleno.

2.- Los estudios previos (Gobierno de La Rioja, 1996 y 1997) muestran valores muy elevados de acetona. A lo largo del seguimiento realizado en este trabajo (2001 y 2002), se ha podido comprobar que la concentración de este compuesto ha descendido hasta niveles que parecen indicar que el episodio contaminante por acetona (y el resto de disolventes polares) ha cesado.

3.- Se observa como en las fuentes (Fuente Anita, Fuente Edesa y Fuente del Pobre) sólo ocasionalmente se registran valores elevados de algunos compuestos.

4.- En relación a la evolución de los compuestos aromáticos (BTEX, TMBs y naftaleno), parece detectarse un descenso a partir del año 2001, aunque esta tendencia no es clara en todos los puntos de control, mostrándose en algunos casos, diferencias importantes entre muestras consecutivas.

5.- La contaminación detectada en la zona 2 de la figura IV.28 podría estar relacionada con la observada en la zona 3. El modelo de flujo y transporte que se desarrollan en este trabajo demostrará si ambas zonas están o no conectadas.

6.- A finales del 2000 se detecta dentro de la zona 2 el principal foco contaminante detectado hasta el momento. Dicho foco fue retirado en verano de 2001. La ubicación de este punto como principal foco contaminante y la reducción del mismo a partir de verano de 2001 condicionarán el modelo de transporte.

IV.3. Construcción del Modelo Conceptual

Una vez recopilada la mayor cantidad de información útil, se ha procedido a la construcción de un modelo conceptual del sistema que simplifique las características del mismo, como etapa previa al modelo matemático. Es importante destacar la importancia de esta etapa, ya que un planteamiento inadecuado o erróneo del modelo conceptual puede condicionar de manera decisiva el posterior ajuste y convergencia del modelo matemático.

El objetivo, por tanto, de este modelo conceptual es realizar una idealización o simplificación de las características conocidas de nuestra zona de estudio para facilitar la posterior aproximación práctica. En el modelo conceptual de flujo se han establecido los siguientes aspectos:

- Dominio del sistema.
- Número de niveles/capas a considerar
- Entradas y salidas de agua del sistema (recargas, drenajes, ríos, etc)

IV.3.1. Dominio del sistema.

A la hora de definir el dominio del sistema se han considerado tres aspectos clave. El primero y más obvio, es el de cubrir el área de interés. Por ello se ha seleccionado inicialmente una extensión de algo más de 2 Km de ancho (exactamente 2.160 m dirección E-O) por unos 6 Km de longitud (exactamente 5.800 m dirección N-S), de manera que entren dentro de esta extensión los pozos y sondeos en los que se ha detectado la contaminación, los potenciales focos causantes de la misma y las fuentes, manantiales o puntos de agua que se consideran de interés por ser empleados para el abastecimiento de agua potable. La figura IV.30, muestra la fotografía aérea y la figura IV.31 el plano cartográfico de la zona seleccionada.



Figura IV.30. Fotografía de la zona seleccionada

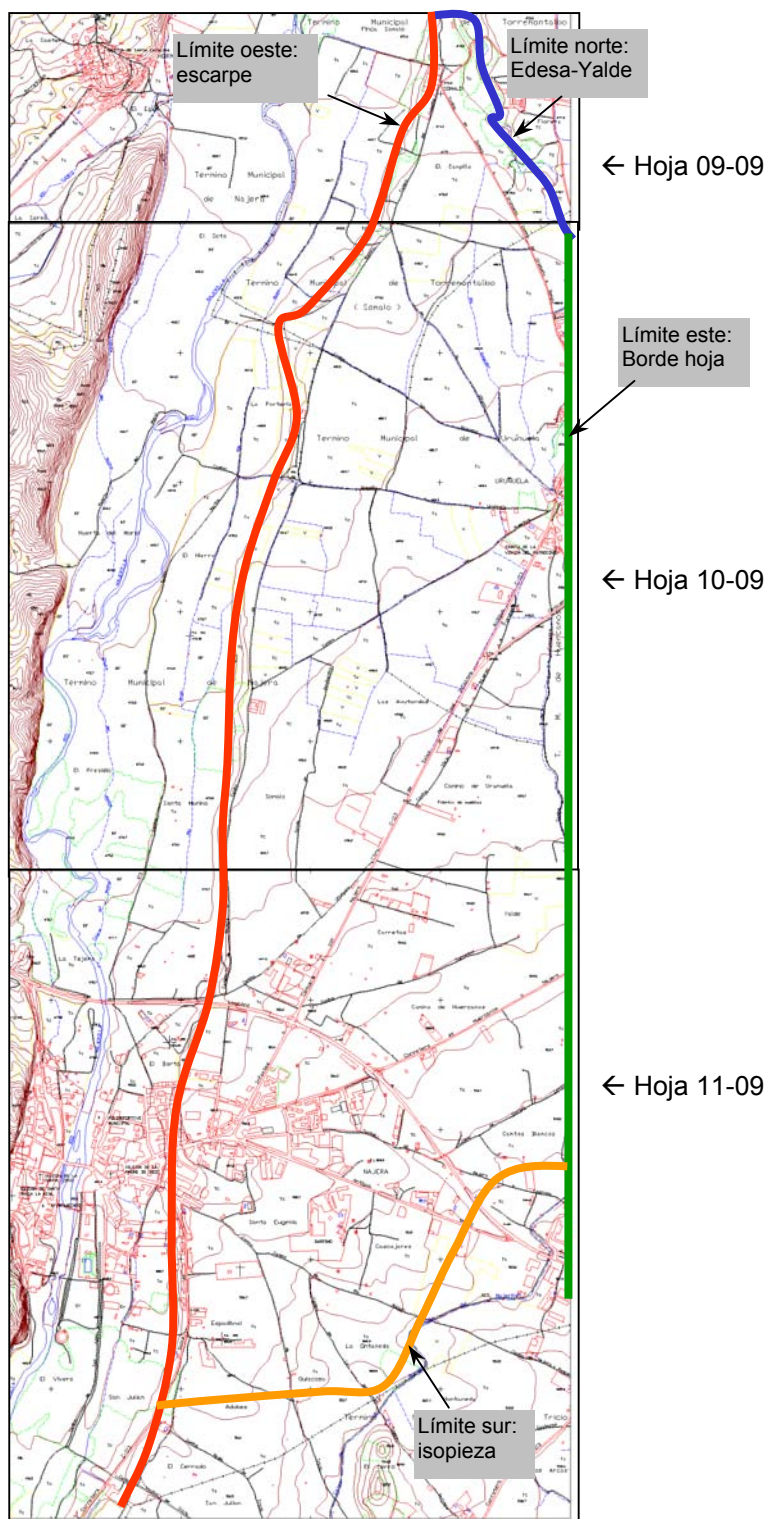


Figura IV.31 Plano cartográfico de la zona seleccionada

La extensión seleccionada cubre fuentes alejadas de los potenciales focos (como fuente Edesa) cuyo control es de sumo interés por ser empleadas para el abastecimiento de agua potable, y en las que no se ha registrado niveles preocupantes de contaminación hasta el momento, pero a las que en un principio pudiera llegar la pluma de contaminación en un futuro.

El segundo aspecto considerado, es la selección de un dominio que sea lo suficientemente grande como para que las condiciones de borde seleccionadas no influyan de manera significativa en los resultados. Considerando la ubicación del principal foco contaminante, y la dirección de flujo, se ha seleccionado un dominio que respetara esta regla.

El tercer aspecto a considerar, es el aprovechamiento de condiciones de borde naturales, como cursos de agua superficiales (ríos, lagos, etc), bordes geológicos (afloramientos, escarpes, etc) o divisores de agua subterránea (rebordes de la superficie de agua subterránea).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, podría pensarse que el río Najerilla supone el límite oeste más lógico del dominio, sin embargo como ya se ha comentado en el apartado que describe la hidrogeología de la zona, el escarpe que limita la llanura de inundación con las terrazas, abanicos y conos, constituye el drenaje natural del acuífero de estudio (como lo atestiguan los numerosos manantiales), y por tanto se ha considerado este escarpe como límite oeste del dominio.

Como límite norte del dominio se ha considerado fuente Edesa y también el río Yalde que atraviesa la zona norte desde Uruñuela hasta desembocar en el Najerilla a la altura de Somalo. Este río atraviesa e incide en el acuífero aluvial, especialmente entre Uruñuela y Somalo, actuando como elemento drenante del acuífero en la zona norte.

En cuanto al límite este, habría que hacerlo coincidir con los materiales terciarios (Ver mapa geológico figura IV.5) que afloran al oeste de la localidad de Huercanos, a varios kilómetros de la zona de interés. Esta opción se ha descartado ya que dichos afloramientos se producen a mucha distancia de la zona de interés, y no se dispone

de la información necesaria de la misma. También se ha descartado considerar como límite este el curso del río Yalde, puesto que aguas arriba de Uruñuela (en el lado este del sistema) presenta una cota muy superior a la del agua subterránea y por lo tanto se deduce que el Yalde se encuentra colgado en relación al acuífero. Esta falta de límites naturales claros también se produce en el límite sur del dominio.

Por otra parte, hay que considerar que toda la información recopilada se encuentra dentro de la zona cartografiada por las hojas 09-09, 10-09 y 11-09 , tal y como se muestra en la figura IV.31. Por esta razón, y dado que no existen en los lados este y sur del dominio condiciones de borde naturales próximos a la zona de estudio, se ha tomado como límite este el establecido por las hojas indicadas y como límite sur el establecido por una isopieza. Estos límites se establecerán en el modelo numérico como celdas de carga constante (constant head) que serán calculadas a partir del mapa de isopiezas obtenido en el apartado IV.2.2 (figura IV.8).

IV.3.2. Número de niveles/capas a considerar

Desde el punto de vista de la estratigrafía del suelo, en este trabajo se ha considerado la existencia de dos capas.

La capa superior, que constituye el acuífero en sí mismo, está formada por los materiales o depósitos cuaternarios de mayor permeabilidad (figura IV.9 de cortes hidrogeológicos). En esta capa se encuentran incluidos los materiales detríticos de glaciares y abanicos junto con las terrazas aluviales constituyendo una única capa, ya que su conductividad hidráulica es similar, y puesto que en realidad ambos materiales constituyen un único acuífero sin solución de continuidad.

Los materiales terciarios sobre la que se asienta la capa superior, constituyen la capa inferior. Estos materiales, dada su composición limo-arcillosa, presentan una permeabilidad mucho más baja que los anteriores.

Por su parte la elección de un sistema con sólo dos capas, simplifica el modelo matemático, y supone un ahorro de memoria y tiempo de cálculo computacional.

Modelos con tres, cuatro o más capas, implican un incremento importante de la complejidad del modelo y de las necesidades de memoria de cálculo.

IV.3.3. Entradas y salidas de agua del sistema

La convergencia de un modelo matemático, se consigue cuando se logra cuadrar el balance de materia, para lo cual es necesario establecer las entradas y salidas de agua del sistema.

Las entradas de agua están constituidas en este sistema, por las zonas de carga constante en los límites este y sur del sistema, las posibles aportaciones del río Yalde al acuífero en el límite norte, y la recarga debida fundamentalmente a las precipitaciones, que se aplica sobre la capa superior de toda la extensión del sistema.

Como salidas del sistema se han considerado; el drenaje la zona del escarpe que limita al oeste la llanura de inundación con las terrazas, abanicos y conos, y en la que son continuas las surgencias de agua y manantiales, y el drenaje o salida que supone fuente Edesa y que puede suponer el río Yalde.

IV.4. Construcción del modelo matemático

Una vez establecido el modelo conceptual, la siguiente etapa es la implementación de ese modelo en un modelo matemático que simule el comportamiento real del acuífero. En este modelo matemático el dominio del sistema se encuentra discretizado mediante un mallado tridimensional que estructura el sistema en celdas, cada una de ellas con sus características definidas (carga hidráulica, permeabilidad, concentración, etc). En este trabajo se ha empleado Visual MODFLOW 3.0 como aplicación para el desarrollo del modelo matemático.

El modelo matemático en Visual MODFLOW se ha creado a partir de un mapa base que recoge el dominio del sistema definido en el modelo conceptual. Visual MODFLOW soporta archivos BMP y DXF, por lo que se ha empleado como mapa base la fotografía aérea que muestra la figura IV.27 y el mapa de la figura IV.28.

Los mapas se han georeferenciado empleando coordenadas locales, tomándose como origen del modelo (punto $X_{LOCAL}=0$ e $Y_{LOCAL}=0$) el punto al que corresponden las coordenadas UTM, $X_{UTM}=521829.1$ e $Y_{UTM}=4694996.6$. La extensión del modelo cubre un área de 2160 m dirección E-O y 5800 m dirección N-S.

IV.4.1. Discretización: diseño de la malla del modelo

Una vez definido el dominio, la siguiente fase es diseñar la malla del modelo. Para ello se han tenido en cuenta las cuatro recomendaciones de Spitz y Moreno (1996):

- 1- Garantizar la estabilidad de la solución del modelo
- 2- Incrementar la resolución del modelo
- 3- Minimizar la dispersión numérica
- 4- Minimizar los requerimientos de computación.

Para cumplir con la primera recomendación se han realizado espaciamientos uniformes en la malla, creando celdas de 50x50 metros. Teniendo en cuenta las dimensiones del dominio se establecieron 44 columnas ($2160/50$) y 116 filas ($5800/50$).

No obstante, la malla cerca del área de interés debe ser lo suficientemente pequeña para representar de forma adecuada variaciones locales en las características del suelo, la carga hidráulica y la geoquímica y para incrementar la resolución del modelo (segunda recomendación). También es recomendable que no haya más de un pozo por celda. Por esta razón, en el área donde se detecta la mayor concentración de contaminantes, que es también donde se encuentra la mayor concentración de pozos y piezómetros, se ha realizado un refinado de la malla. Este refinado ha consistido en dividir las columnas y filas que interseccionan sobre la zona de interés por un factor de 2, de manera que las celdas en dicha zona tienen dimensiones de 25x25m. El resultado final del mallado empleado se muestra en la figura IV.32.

Con este mallado el número de columnas es de 49 y el de filas de 123, lo que hace un total de $49 \times 123 = 6.027$ celdas. No se ha procedido a un mayor refinado de la malla, porque se ha comprobado el buen funcionamiento del modelo y porque una

mayor resolución supone un mayor coste en memoria y tiempo de simulación computacional (cuarta recomendación).

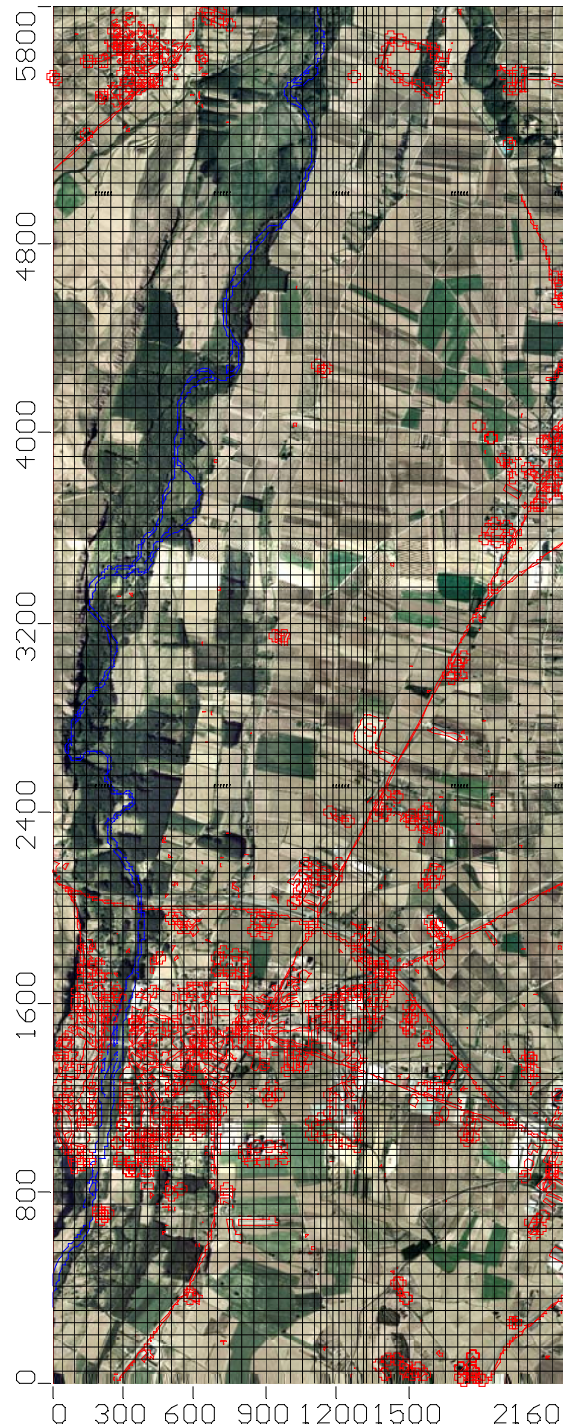


Figura IV.32. Mallado de la zona de estudio (49 columnas x 123 filas).

Para minimizar la dispersión numérica (tercera recomendación) se recomienda orientar la malla en la dirección general del flujo de agua, ya que la dispersión numérica se produce cuando la velocidad del agua se divide en las componentes paralelas a los ejes de la malla. A partir de los mapas de isopiezas, podemos deducir que la dirección general de flujo en este acuífero es Sur-Norte, con una ligera inclinación hacia el Oeste (hacia el drenaje del escarpe). Por esta razón la malla se ha orientado en la dirección Sur-Norte.

La siguiente etapa de la discretización es el establecimiento de las distintas capas. Según el modelo conceptual se establecieron dos capas: la capa superior formada por los materiales o depósitos cuaternarios de mayor permeabilidad y la capa inferior constituida por los materiales terciarios sobre la que se asienta la capa superior.

Según muestra la figura IV.33, inicialmente Visual MODFLOW establece dos capas de espesor uniforme a lo largo todo el dominio del sistema por lo que es necesario establecer la elevación de cada una de ellas. Para establecer la elevación de la superficie del suelo (capa superior), se ha empleado los datos de la topografía cedidos por la Dirección General de Calidad Ambiental del Gobierno de La Rioja. A partir de estos datos se ha realizado una interpolación de la superficie empleando el método Kriging (Waterloo Hydrogeologic, 2002; Deustch y Journal, 1998) cuya representación se muestra en la figura IV.34.

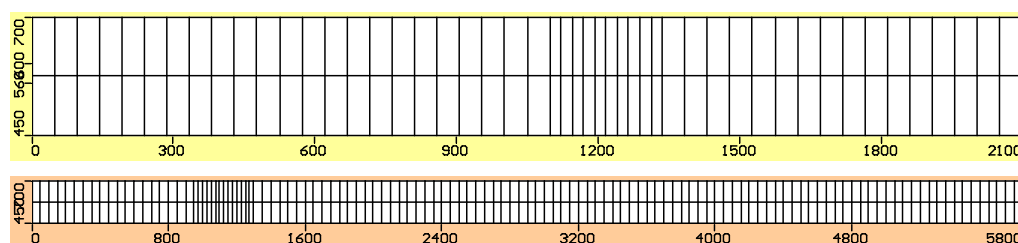


Figura IV.33. Vista de la sección transversal y longitudinal antes de definir la elevación de cada capa.

La elevación de la segunda capa, o capa inferior, se corresponde lógicamente con el límite inferior de la capa superior, y en este modelo representa la profundidad del material cuaternario y la cota a la que aflora el terciario impermeable.

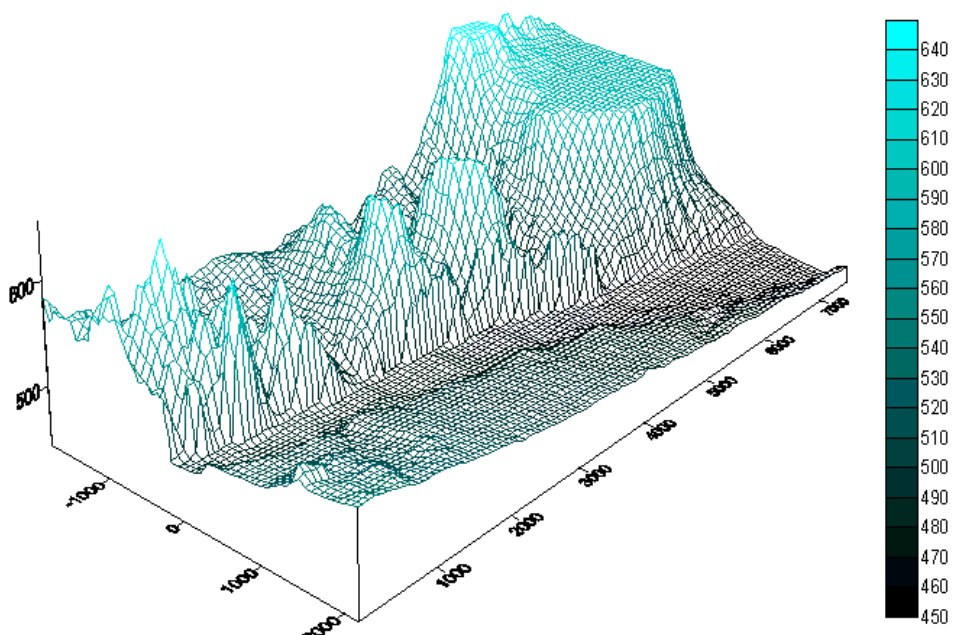


Figura IV.34.: Superficie topográfica de la zona.

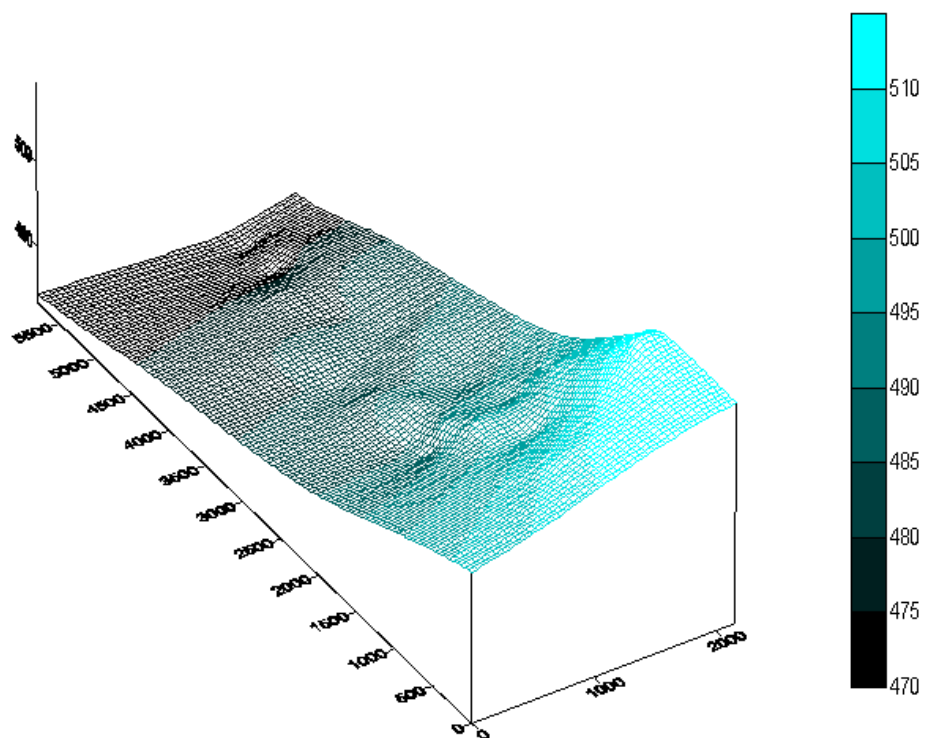


Figura IV.35. Superficie de terciario.

La estimación de la elevación de esta capa se ha realizado a partir de los datos obtenidos en la realización de sondeos y pozos en la zona (Gobierno de La Rioja, 1997) y también a partir de la localización de manantiales y surgencias. A partir de esta información, y al igual que en el caso anterior, se ha llevado a cabo una interpolación de la superficie empleando el método Kriging, dando lugar a una superficie más suavizada que la anterior, y cuya representación gráfica se muestra en la figura IV.35.

Las superficies obtenidas (figuras IV.34 y IV.35) se importaron a Visual MODFLOW dando lugar a un mallado (figura IV.36) en el cual las capas dejan de presentar un espesor uniforme, y donde se pueden apreciar las características topográficas de la zona (escarpe, llanura de inundación, etc). De esta manera el espesor de la capa superior representa el espesor del acuífero por el cual circulará el agua subterránea.

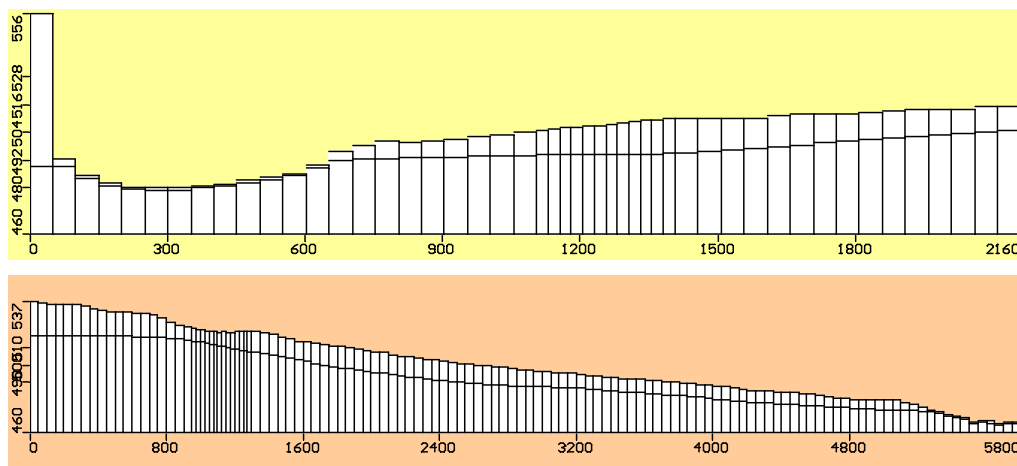


Figura IV.36. Vista de la sección transversal y longitudinal después de definir la elevación de cada capa.

IV.4.2. Asignación de propiedades del acuífero.

Una vez realizada la discretización del sistema es posible asignar a cada celda o grupo de celdas las propiedades básicas que controlan el flujo y el transporte de contaminantes.

En primer lugar se definió la conductividad hidráulica teniendo en cuenta las características hidrogeológicas del sistema. A la capa superior que constituye el

acuifero, se le asignó el valor de la conductividad hidráulica (K) obtenida en los ensayos de bombeo; $K=0.0005$ m/s (capítulo IV.2.3.1). A la capa inferior, constituida por materiales terciarios, se le asignó un valor mucho más bajo, $K=1.10^{-10}$ m/s, propio de este tipo de materiales más impermeables (figura IV.37). Se asumió en ambas capas que la isotropía de esta propiedad se producía en las tres dimensiones, $K_x=K_y=K_z$.

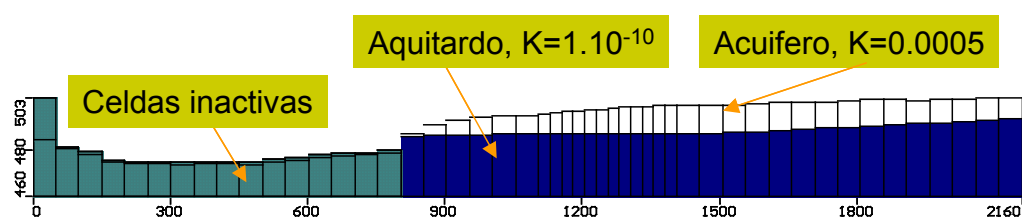


Figura IV.37. Asignación de la conductividad hidráulica al modelo matemático de flujo.

Junto a la conductividad hidráulica, se asignó al modelo matemático el valor del coeficiente de almacenamiento estimado en los ensayos de bombeo ($S=0.12$) (capítulo IV.2.3.1) y un valor para la porosidad efectiva de 0,2 según trabajos anteriores de la zona (Gobierno de la Rioja, 1997).

IV.4.2. Asignación de las condiciones de borde.

La siguiente etapa en la construcción del modelo matemático es la asignación de las condiciones de borde, que establecen las entradas y salidas de agua del sistema. A partir del modelo conceptual (figura IV.31), se han definido condiciones de borde del tipo: carga constante, río, dren y recarga.

Al asignar estas condiciones al modelo matemático, es necesario especificar una variable fundamental: el tiempo. Hasta el momento hemos hablado de variables no dependientes del tiempo, pero tanto en la asignación de las condiciones de borde como en la variación de las concentraciones de contaminantes del modelo de transporte, es necesario establecer la escala de tiempo que se está simulando.

A la hora de seleccionar este periodo de tiempo se han tenido en cuenta los datos relativos a la aparición de los primeros indicios de contaminación (1975-1980), así como una estimación de la evolución de la contaminación en el futuro (hasta el 2025). Por ello se ha tomado como origen ($t=0$) el 1 de enero de 1975, y como fin del periodo el 1 de enero de 2025. Este periodo abarca 50 años o 18.250 días, y supone un importante requerimiento de memoria y tiempo de simulación computacional, que se ha considerado necesario sacrificar en virtud de la obtención de una información más valiosa. En la tabla IV.9 se recoge la equivalencia entre la escala temporal utilizada y el año correspondiente.

Tabla IV.9. Escala temporal empleada en el modelo matemático.

Año	Día	Año	Día	Año	Día	Año	Día	Año	Día
1975	0	1985	3653	1994	6940	2004	10592	2014	14245
1977	731	1987	4383	1996	7670	2006	11323	2016	14975
1979	1416	1989	5114	1998	8401	2008	12053	2018	15706
1981	2192	1990	5479	2000	9131	2010	12784	2020	16436
1983	2922	1992	6209	2002	9862	2012	13514	2025	18250

Teniendo en cuenta el marco temporal seleccionado, se ha procedido a establecer las siguientes condiciones de borde.

IV.4.3.1. Carga constante.

En los límites este y sur del modelo (figura IV.31, límites del dominio) se han definido celdas de carga constante. En estas celdas se establece que a lo largo de todo el periodo de simulación (desde $t=0$ hasta $t=18250$), la altura del nivel freático se mantiene constante, y constituye por tanto la entrada principal de agua al sistema. La carga de cada celda se ha establecido a partir del mapa de isopiezas obtenido (figura IV.8). No obstante a lo largo del proceso de calibración del modelo de flujo, fue necesario realizar ajustes sobre los valores inicialmente propuestos.

IV.4.3.2. Río

En el límite norte del dominio se han establecido celdas tipo río. Como muestra la figura IV.38, las celdas corresponden a la zona en la que el río Yalde atraviesa la zona norte desde Uruñuela hasta desembocar en el Najerilla a la altura de Somalo.

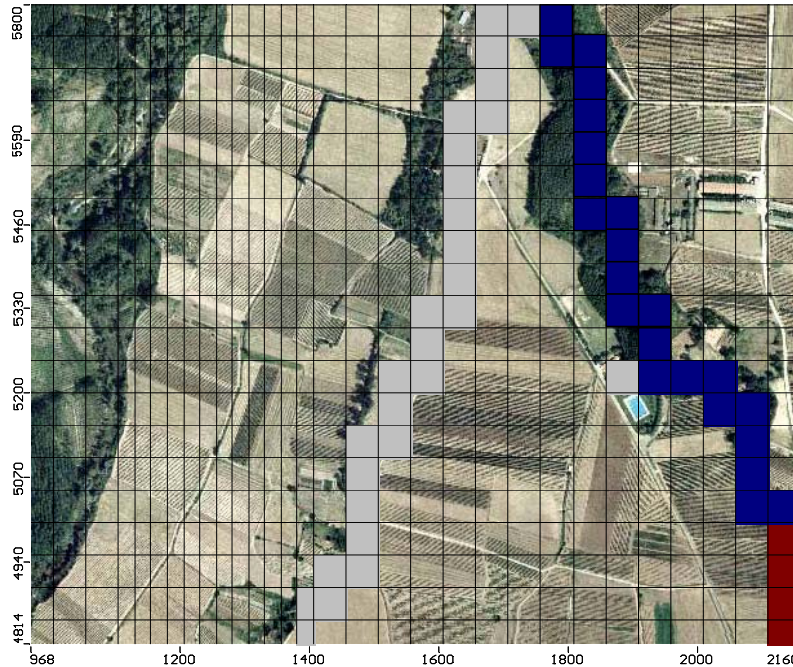


Figura IV.38: Celdas tipo río (azul), drenaje (gris) y carga constante (granate).

En función del nivel piezométrico del acuífero y del nivel de la superficie del río, éste puede funcionar como elemento que aporte o que retire agua del sistema. Por ello fue necesario establecer, en cada una de las celdas tipo río (figura IV.39), los valores correspondientes a la elevación de la superficie de agua del río ($H_{\text{río}}$), a la elevación ($B_{\text{río}}$), espesor (M) y conductividad vertical (K_z) del lecho del río, y anchura del río (W).

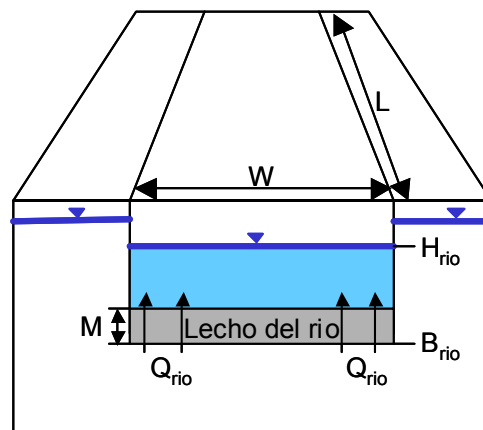


Figura IV.39. Esquema de una celda tipo río

Los valores de la anchura y elevación de la superficie del río y del lecho del río se midieron y estimaron, para cada celda, a partir de visitas a la zona indicada del río Yalde. El valor del espesor del lecho del río (M), se estimó en 0,1 metros y el de la conductividad hidráulica del lecho (K_z) en 1×10^{-4} m/s. Esta estimación se realizó teniendo en cuenta los materiales que constituyen el lecho del río y el tamaño del mismo.

A partir de esta información Visual MODFLOW estima el valor de la conductancia (C) (ecuación 116), un parámetro que representa la resistencia al intercambio de flujo entre el agua del río y el agua del acuífero a través del lecho del río.

$$C = \frac{K \times L \times W}{M} \quad (116)$$

donde L = longitud del río (en cada celda equivale a la longitud de la celda).

IV.4.3.3. Drenajes

En el límite oeste del dominio, que se corresponde geológicamente con el escarpe que limita la llanura de inundación con las terrazas, abanicos y conos, se establecieron celdas tipo dren. Este límite constituye el drenaje natural del acuífero como queda atestiguado por las numerosas surgencias, manantiales y fuentes presentes a lo largo de más de cuatro kilómetros de escarpe.

Las celdas tipo dren retiran agua del sistema si la carga excede un cierto umbral o altura. La velocidad de drenaje o retirada de este agua del sistema será mayor cuanto mayor sea la diferencia entre el nivel piezométrico del acuífero y la elevación establecida como altura de drenaje. En este caso en concreto, dado que se trata de drenajes naturales a través de manantiales o surgencias, se ha establecido que se produzca esa retirada cuando la carga sea mayor que la base de la celda más 0.1 metros (elevación de drenaje = base celda + 0.1).

Además de la elevación del drenaje, el modelo matemático requiere del establecimiento del valor de la conductancia en las celdas tipo dren. En este caso la

conductancia representa la resistencia al flujo entre el drenaje y el acuífero, y describe la pérdida de carga entre el drenaje y el agua subterránea del sistema. Para un sistema de drenaje convencional esta pérdida es debida al efecto que sobre el flujo ejercen la presencia de materiales extraños alrededor de la zona de drenaje, las paredes del drenaje, y el grado de obturación del ranurado del drenaje por la presencia de raíces de plantas, precipitaciones químicas, etc. (Waterloo Hydrogeologic, 2002).

No existe una ecuación general para el cálculo de la conductancia en una celda tipo dren. En la mayoría de los casos la detallada información requerida para su cálculo se desconoce por el modelador. Esta detallada información incluye la distribución pormenorizada de cargas alrededor del drenaje, la conductividad hidráulica del acuífero en la proximidades del drenaje, la distribución del material de relleno, el número y tamaño del ranurado de las conducciones drenantes, la cantidad de material obturado en el drenaje y su conductividad hidráulica. Por esta razón, en general, la conductancia es un valor que se estima inicialmente y que es ajustado durante la calibración del modelo de flujo.

En este trabajo se han diferenciado dos tipos de celdas dentro de las celdas definidas como tipo dren. El primer tipo corresponde a las celdas en las que se tiene constancia de la existencia de una fuente o manantial de caudal significativo (tabla IV.10). A estas celdas se les ha asignado un valor inicial relativamente alto de la conductancia de $250 \text{ m}^2/\text{día}$. El segundo tipo corresponde a las celdas que representan zonas de surgencia y que suponen un menor drenaje del acuífero. El valor inicial de la conductancia para estas celdas se tomó igual a $10 \text{ m}^2/\text{día}$.

Tabla IV.8 Ubicación de las celdas en las que se sitúa una fuente o manantial (conductancia de $250 \text{ m}^2/\text{día}$).

Fuente o Manantial	Código CHE	Coordenada Local X	Coordenada Local Y	Fila	Columna
Fte. Anita	2210/2/0003	841	2166	73	17
Man. Camino Somalo1	2210/2/0004	893	2978	57	19
Fte. la Granja	2210/2/0005	946	3209	52	19
Fte. Edesa	2210/2/0012	1942	5219	12	44
Man. Camino Somalo 2	2210/2/0014	1475	4981	17	35
Fte. Chafariz	2210/2/0016	1596	5533	6	38
Fte. La Sidra-La Mayordoma	2210/2/0074	1309	4764	22	31
Man. Camino Somalo 3	2210/2/0080	1464	5075	15	36

IV.4.3.4. Recarga

La recarga representa la entrada de agua al sistema como resultado de las precipitaciones que percolan a través del suelo y se incorporan al agua subterránea. Así pues, la recarga se define como la diferencia entre las precipitaciones y la suma de las pérdidas por escorrentía y evapotranspiración:

$$\text{Recarga} = \text{Precipitaciones} - \text{Escorrentía} - \text{Evapotranspiración}$$

Para estimar el valor de la recarga, no se suelen realizar mediciones en campo, sino que se asume igual a un porcentaje de las precipitaciones. Este porcentaje normalmente se encuentra entre el 5% y el 20% dependiendo de diferentes factores como el uso predominante del suelo (agrícola, industrial, municipal, etc), la topografía (pendiente del terreno) y el material de cobertura del suelo (zonas pavimentadas o no).

En este trabajo se estimó una recarga de 80 mm anuales por metro cuadrado. Esta cantidad supone un 20% de las precipitaciones anuales producidas en la zona de estudio (unos 400 mm, ver figura IV.3). Se seleccionó este porcentaje debido a que la mayor parte del dominio se dedica a uso agrícola, no se encuentra pavimentada y su pendiente es reducida. Esta recarga, como es evidente, únicamente se asignó a la capa superior del modelo matemático.

IV.4.3.5. Celdas inactivas para el flujo

Cuando se define el mallado del modelo, Visual MODFLOW considera que todas las celdas incluidas dentro del rectángulo (figura IV.32) son activas desde del punto de vista de flujo, de manera que el modelo intentará calcular la altura piezométrica en todas ellas, aunque estas se encuentren fuera del dominio establecido por las condiciones de borde.

Por esta razón, cuando las condiciones de borde definen los límites del dominio, como es nuestro caso, las celdas que se encuentren fuera de este dominio deben ser designadas como inactivas o de no-flujo. Las celdas así definidas son ignoradas por

el modelo y no son incluidas en las subrutinas de cálculo de flujo, ni de transporte de contaminantes, con lo que supone también un ahorro en la memoria y el tiempo de cálculo requerido.

Finalmente, las figuras IV.40, IV.41 y IV.42 muestran las condiciones de bordes y las celdas inactivas establecidas en el dominio del sistema.

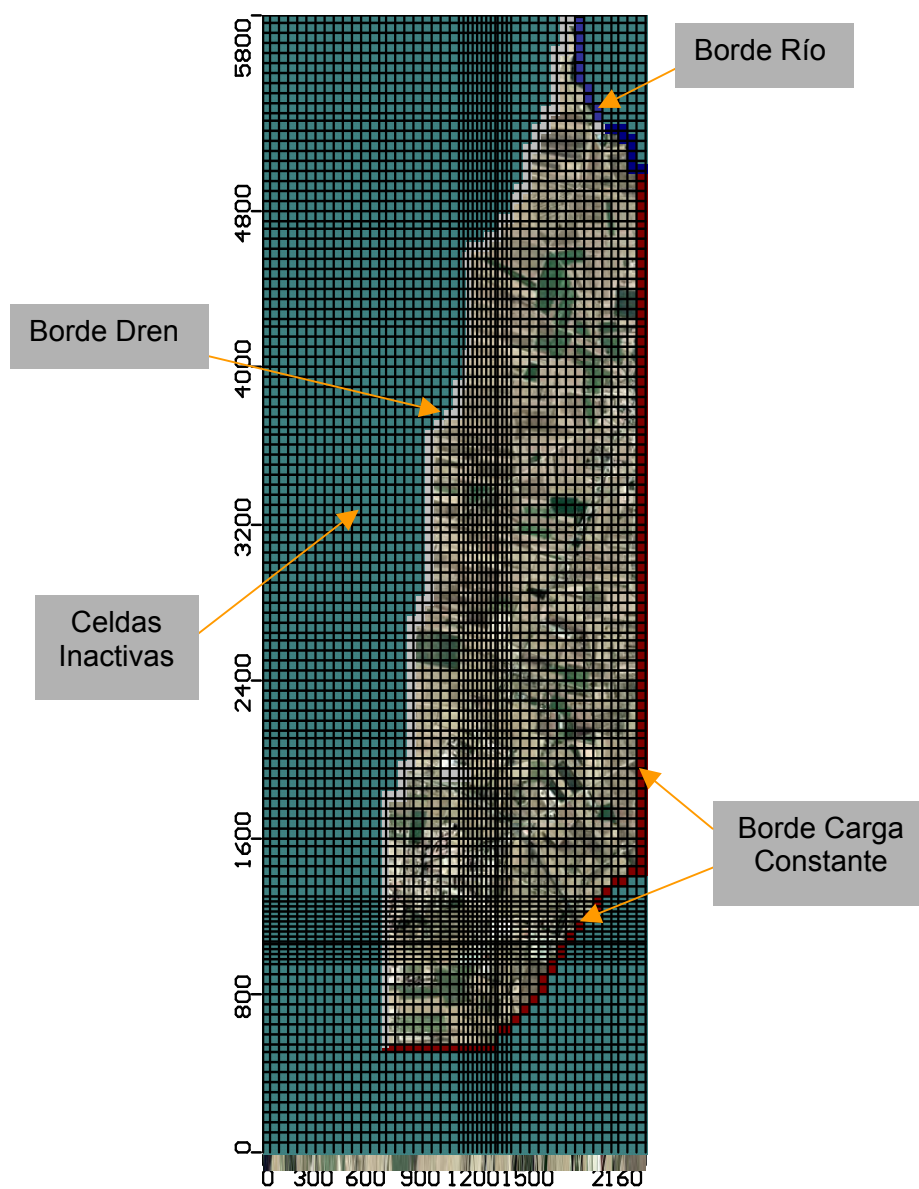


Figura IV.40: Plano del dominio con las celdas inactivas y condiciones de borde establecidas.

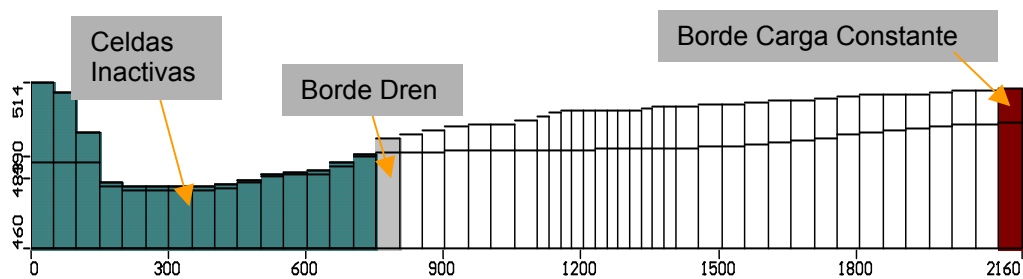


Figura IV.41. Corte transversal con las celdas inactivas y condiciones de borde establecidas.

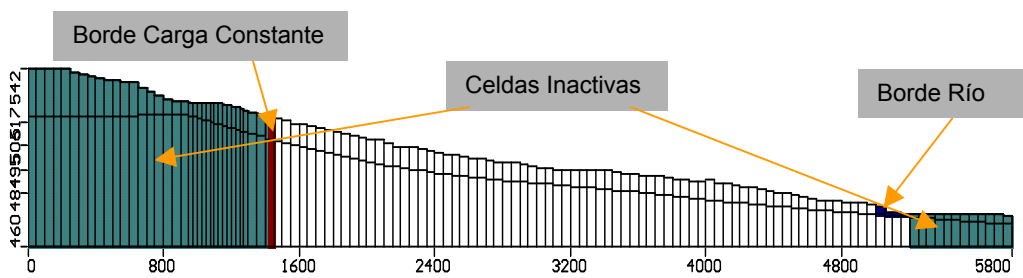


Figura IV.42: Corte longitudinal de la zona con las celdas inactivas y condiciones de borde establecidas.

IV.5. Calibración del modelo de flujo

La calibración es el proceso de modificación de los parámetros de entrada del modelo hasta que los resultados del mismo corresponden razonablemente con las condiciones reales del sitio (Waterloo Hydrogeologic, 2002).

En este trabajo de investigación, los niveles obtenidos en las campañas piezométricas realizadas, junto con los datos del inventario de puntos de agua, se han empleado como puntos de calibración.

Antes de la primera ejecución del modelo de flujo, Visual MODFLOW, requiere de la selección de unos niveles o cargas iniciales. Una buena selección de estos niveles puede reducir el tiempo de simulación necesario. En muchos casos como nivel inicial se selecciona un valor concreto, próximo al valor medio de los niveles, que se asigna a todo el modelo (Waterloo Hydrogeologic, 2002). En este trabajo se han empleado como niveles iniciales una superficie interpolada empleando el método Kriging, a partir de los datos obtenidos en las campañas piezométricas (figura IV.43).

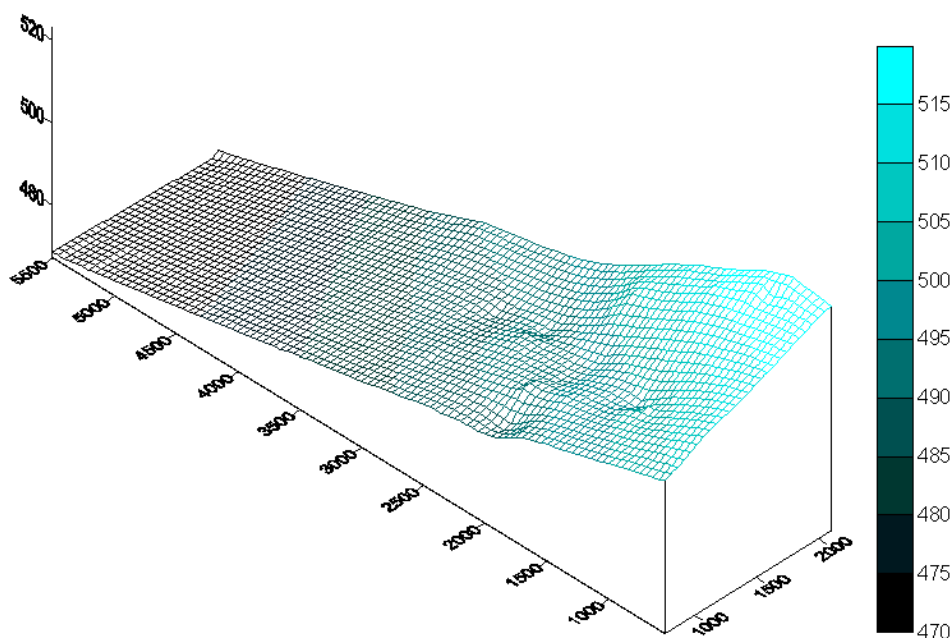


Figura IV.43. Superficie de los niveles iniciales introducidos en el modelo de flujo.

IV.5.1. Condiciones de ejecución del modelo de flujo

Inicialmente para la ejecución del modelo de flujo se empleó MODFLOW 96. Posteriormente Waterloo Hydrogeologic Inc., desarrolló MODFLOW 2000, que fue empleado en este trabajo tras su adquisición.

La simulación del modelo de flujo se ha realizado en estado estacionario, utilizando como valores iniciales de las cargas la superficie anteriormente descrita (figura IV.43) y como solucionador numérico de las ecuaciones de flujo, el método *WHS Solver* (Waterloo Hydrogeologic, 2002). Este solucionador, como el resto de solucionadores disponibles, aproxima la solución de un gran número de ecuaciones de derivadas parciales de forma iterativa a través de una solución aproximada.

WHS Solver trabaja empleando un doble plano, o doble bucle de iteraciones para así lograr la solución para un tiempo dado. Las denominadas iteraciones externas (*outer-iterations*) son empleadas para ajustar en cada iteración los parámetros hidrogeológicos del modelo de flujo (conductividad, espesor saturado, almacenamiento, etc) en las matrices factorizadas. Los distintos niveles de factorización permiten que esas matrices sean inicializadas de forma diferente para incrementar la eficacia y estabilidad del modelo. Por su parte, las denominadas iteraciones internas (*inner-iterations*) son usadas para solucionar de forma iterativa las matrices creadas en las iteraciones externas (*outer-iterations*).

Las condiciones empleadas en WHS-Solver fueron las siguientes:

- Número máximo de iteraciones externas: 500
- Número máximo de iteraciones internas: 25
- Criterio de convergencia de las iteraciones externas: 0.6 metros
- Criterio de convergencia de las iteraciones internas: 0.001 metros
- Factor de variación para las iteraciones externas (*damping factor*): 0.4

Para el resto de condiciones se seleccionaron los valores por defecto establecidos por Visual MODFLOW (Waterloo Hydrogeologic 2002).

En relación a la recarga se estableció que se aplicara sólo a la capa superior del modelo, de manera que si la celda de la capa 1 o superior se encuentra seca, o si se establece como celda inactiva para el flujo, la recarga de dicha celda no se infiltra a las celdas inferiores activas. En este caso, por tanto, las celdas inactivas o secas actúan como barrera impermeable a la recarga. Esta opción se ha elegido frente a la que permite establecer que la recarga se aplique a la celda activa de la capa más alta.

Uno de los principales problemas que surgen en la simulación del modelo de flujo, y que también se han dado en este estudio, es la aparición de "celdas secas" como consecuencia de que la elevación del nivel freático desciende por debajo del límite inferior de la capa. En la versión inicial de MODFLOW, cuando una celda de una capa no confinada (como es el caso de este trabajo) se quedaba seca, dicha celda no podía ser de nuevo resaturada o rehidratada. Esta circunstancia se produce con frecuencia en el curso de la simulación o durante el proceso iterativo, y por tanto hace inactivas para el resto de la simulación aquellas celdas que en un momento dado se secan, constituyéndose así en la principal causa de oscilaciones en MODFLOW. Este problema, se ha superado en las versiones posteriores en las que se permite la resaturación de celdas secas.

En este trabajo se ha especificado que la resaturación de las celdas secas se realice cada dos iteraciones ($wetting\ interval=2$), empleando un umbral de rehidratación de 0,5 metros ($wetting\ threshold=0,5$). Este umbral indica que para resaturar una celda seca, la altura en las celdas adyacentes a la celda seca debe ser mayor que la elevación del fondo de la celda seca más 0,5 metros. El método de rehidratación empleado tiene en cuenta únicamente la altura de la celda inmediatamente inferior a la celda seca para determinar si la celda seca debe ser resaturada o no.

Tras el establecimiento de las condiciones anteriores se procedió a la ejecución del modelo de flujo. En la primera ejecución la convergencia del modelo no se produjo, y se procedió de manera sistemática a la modificación de los parámetros de entrada con el objeto de buscar tendencias claras que permitieran avanzar hacia la convergencia y solución del modelo de flujo. Empleando esta estrategia se realizaron simulaciones del modelo para un amplio rango de valores de la conductividad

hidráulica alrededor del valor obtenido en los ensayos de bombeo. En la mayoría de los casos el modelo convergía numéricamente pero aparecían numerosas zonas con celdas secas. Lo mismo sucedió en las distintas simulaciones realizadas con distintos valores de la recarga. También se procedió a la simulación del modelo dividiendo el dominio del sistema en distintas zonas de distinta conductividad hidráulica, y modificando las condiciones de rehidratación de la celdas, pero todos los intentos fueron infructuosos. Las simulaciones que convergieron numéricamente en estos casos generaba un importante número de celdas secas como las que se muestran en las figuras IV.44, IV.45 y IV.46.

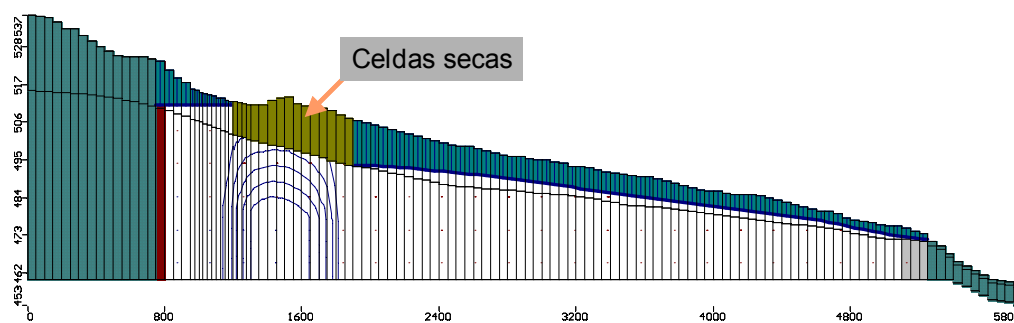


Figura IV.44: Corte longitudinal (vista de una columna).

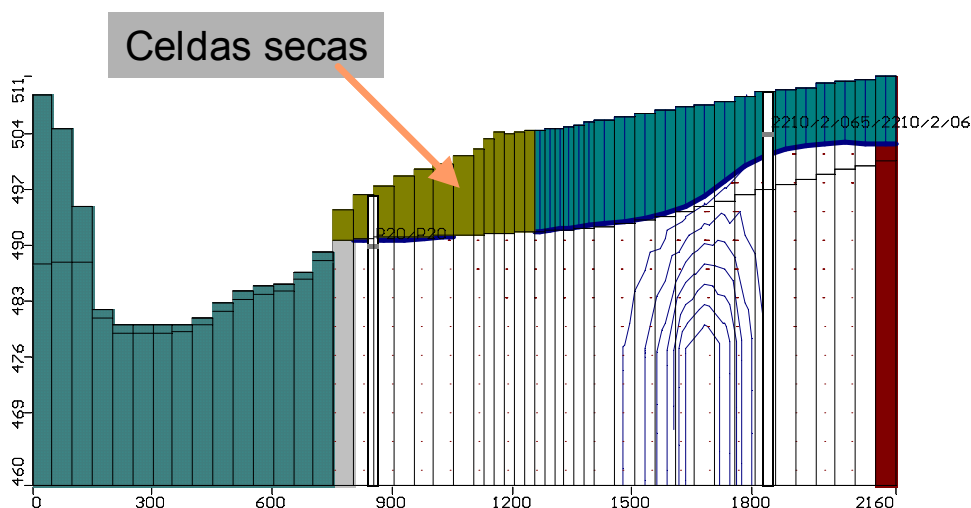


Figura IV.45: Corte transversal (vista de una fila).

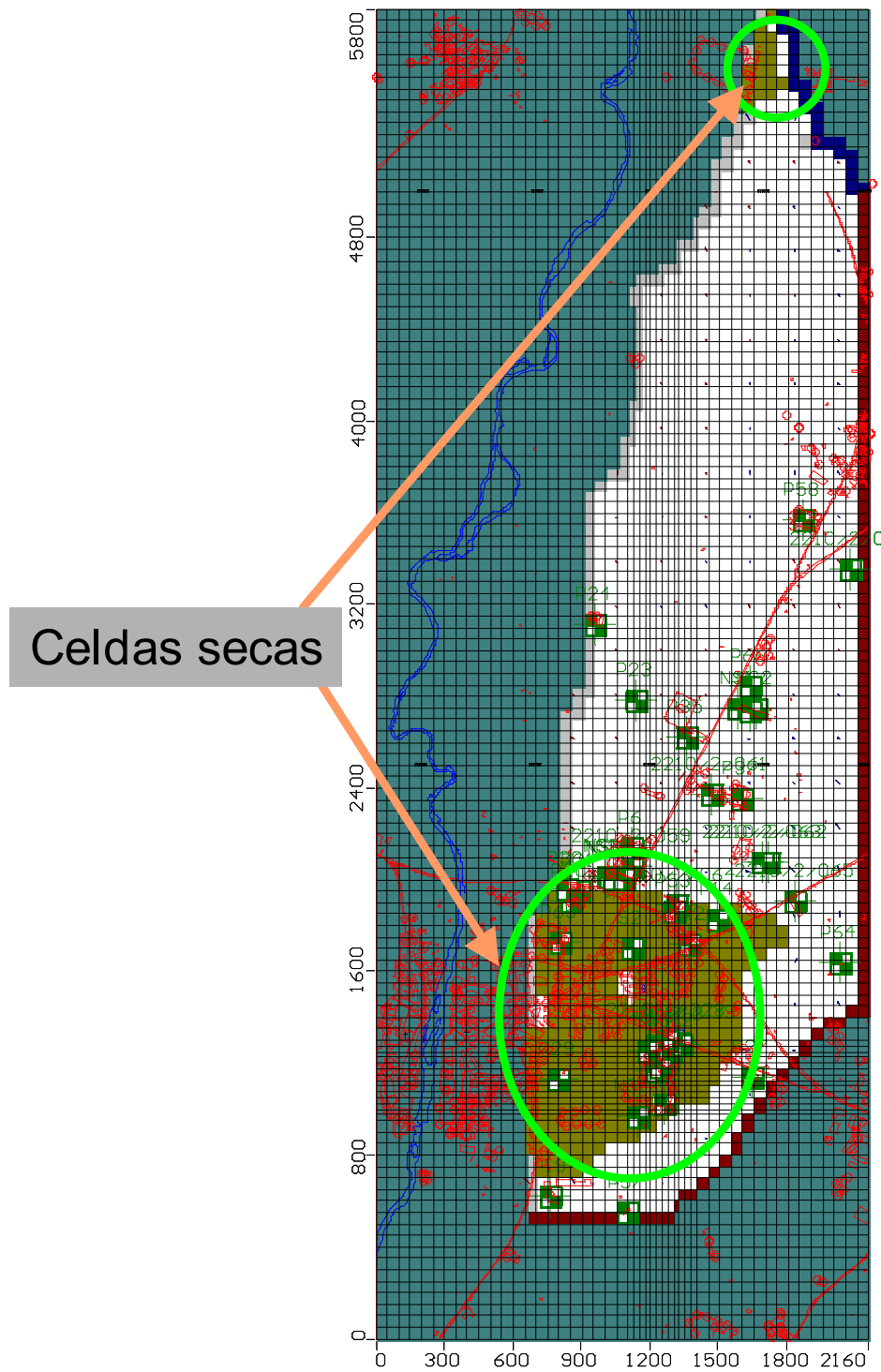


Figura IV.46. Zonas de celdas secas a las que dieron lugar las simulaciones iniciales.

IV.5.2. Empleo de PEST en la calibración del modelo de flujo

Dadas las dificultades presentadas para mejorar la calibración del modelo de flujo, se empleó un programa de estimación de parámetros PEST (Parameter ESTimation) implementado para MODFLOW por Waterloo Hydrogeologic (Waterloo Hydrogeologic, 1999)

PEST está considerado como el programa más potente y robusto en la estimación de parámetros siendo utilizado para la automatización y mejora de la calibración del modelo. PEST es empleado como herramienta guía en el proceso de calibración del modelo para obtener el mejor conjunto de valores de los parámetros que dan lugar a una buena calibración. Se recomienda el empleo de PEST solo después de que el modelo haya sido ejecutado varias veces usando las estimaciones iniciales y una vez comprobada la validez del modelo conceptual mediante la convergencia de alguna de las simulaciones, tal y como se ha realizado en este trabajo (Waterloo Hydrogeologic , 1999). Una vez el modelo es capaz de converger, es cuando PEST puede ser empleado para optimizar los parámetros del modelo seleccionados con el fin de lograr una mejor calibración.

El funcionamiento de PEST debe partir de un modelo conceptual válido y del establecimiento de una serie de parámetros que PEST puede modificar (p.ej. conductividad, recarga). Además a PEST se le aporta una lista de observaciones (niveles de agua) que constituyen la función objetivo para la calibración. Con estos datos PEST realiza el siguiente bucle:

- 1º. Ejecuta el modelo
- 2º. Lee los resultados de la ejecución
- 3º. Calcula los residuales
- 4º. Si los residuales son tolerables se finaliza la iteración. Si no lo son, se asignan nuevos valores a los parámetros.
- 5º. Se actualizan los archivos de entrada con los nuevos parámetros
- 6º. Se ejecuta el modelo (paso 1º) y se reinicia el proceso iterativo.

Hay que tener presente que PEST no puede calibrar un modelo, simplemente minimiza los residuales de un juego de observaciones, y por tanto no puede garantizar resultados razonables. Es decir, PEST puede conducir a parámetros que minimicen los residuales pero que no sean nada realistas si el modelo conceptual no es correcto.

En este trabajo se estableció que los parámetros que podía modificar PEST fueran la conductividad K y la recarga. Se obligó a mantener el carácter isotrópico del terreno $K=K_x=K_y=K_z$, estableciéndose como valor inicial de $K=0.0005$ y como valor inicial de la recarga 80 mm anuales por metro cuadrado. Como puntos de calibración o función objetivo se han empleado los niveles de monitoreo de las campañas piezométricas realizadas.

Una vez establecidas estas condiciones se ejecutó PEST. Los resultados de las primeras simulaciones dieron lugar a celdas secas o en algunos casos inundadas y por tanto a ajustes de muy mala calidad. Por ello se procedió a modificar las condiciones de borde, concretamente el valor de la conductancia en las celdas tipo dren. Así pues, mediante la variación de la conductancia en las celdas tipo dren y la ejecución posterior de PEST, se estableció un proceso iterativo hasta que se alcanzó la mejor calibración posible. Los resultados iniciales y finales de los parámetros ajustados se muestran en la tabla IV.9.

Tabla IV.9 Valores iniciales y finales de los parámetros ajustados en el proceso de calibración.

	Valor inicial	Valor final
Parámetros estimados por PEST		
Conductividad hidráulica K (m/s)	0.0005	0.00067
Recarga (mm/m ² año)	80.00	75.64
Parámetros no estimados por PEST		
Conductancia celdas dren (fuentes o mantiales)	250	500
Conductancia celdas dren (surgencias)	10	50

El valor final obtenido de la conductividad (0.00067 m/s) es ligeramente superior al tomado como valor inicial (0.0005), encontrándose dentro de los valores típicos de este tipo de suelo, y coincide con el valor de la conductividad hidráulica obtenida en el ensayo de bombeo 2 realizado en el pozo S-7 cuyo resultado empleando la ecuación de Theis era de 0.000668.

El valor de la recarga $75.64 \text{ mm/m}^2\text{año}$, es también un valor muy próximo al inicial ($80 \text{ mm/m}^2\text{año}$), y supone aproximadamente un 18.9% de las precipitaciones anuales. En cuanto a los valores de la conductancia de la celdas tipo dren, la variación entre los valores iniciales y finales es mucho más pronunciada. Como ya se indicaba en el apartado IV.4.3.3 de esta memoria, la conductancia en una celda tipo dren, es un parámetro difícil de conocer, por lo que la estimación inicial suele ser muy grosera y su valor es ajustado durante la calibración del modelo de flujo, como se ha realizado en este caso.

IV.5.3. Análisis de la calibración

La calibración es sin duda la etapa más crítica del proceso de modelización del flujo de aguas subterránea, porque la calidad de dicha calibración determina inevitablemente la credibilidad de las conclusiones y las recomendaciones que se puedan extraer de los resultados de la simulación.

La aceptabilidad de una calibración es una medida subjetiva puesto que cada modelo tiene diferentes objetivos y debe ser calibrado en diferentes condiciones. Sin embargo, hay algunos métodos comúnmente aceptados para evaluar e interpretar la calibración usando criterios cuantitativos. En este trabajo se ha analizado la correlación de residuos (datos observados frente a datos estimados e histograma de residuales) y el balance hídrico del sistema (balance de materia).

IV.5.3.1. Gráfica de datos calculados vs. datos observados

La forma más común de evaluar cuantitativamente la calibración de un modelo es graficar la distribución de niveles observados versus niveles calculados. En la figura IV.47 se muestra dicha correlación junto con la estadística de la calibración (parte inferior de la figura)

El número de puntos (piezómetros y pozos) empleados para la calibración ha sido de 38. El punto que presentó mayor diferencia entre el valor estimado y el observado, es decir mayor residual, fue el P21, con un residuo de 2.47 m.

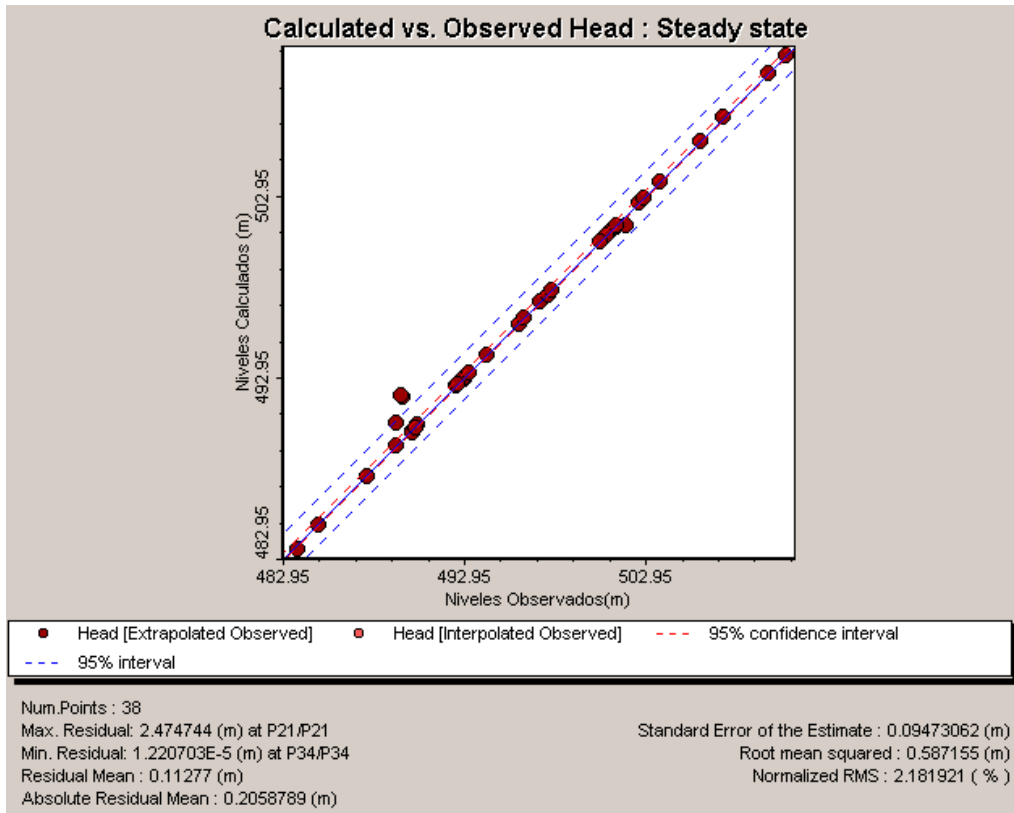


Figura IV.47. Representación y ajuste de datos calculados frente a datos observados

La media residual definida como:

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i \tag{117}$$

donde R_i es el residual $R_i = X_{calculado} - X_{observado}$

dio un valor de 0.113 m. No obstante este valor puede ser engañoso, ya que los residuales positivos (sobre-calculados) y negativos (sub-calculados) pueden restarse y compensarse dando un valor próximo a cero. Por esta razón se emplea también la media residual absoluta, $|\bar{R}|$, en la que se considera el valor absoluto del residual.

$$|\bar{R}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |R_i| \tag{118}$$

El valor obtenido en la calibración de $|\bar{R}|$ fue de 0.206 m.

Visual MODFLOW también calcula el error estándar de la estimación (SEE) y el promedio de la raíz de los cuadrados de los residuales (Root Mean Squared Residual– RMS):

$$SEE = \sqrt{\frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n}} \quad (119)$$

$$RMS = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n R_i^2} \quad (120)$$

Los valores obtenidos de ambos parámetros en esta calibración han sido $SEE= 0.094$ m y $RMS=0.587$ m. No obstante el valor de RMS no tiene el mismo significado si el cambio de nivel en el dominio del modelo es 10 o 100 m. Por ello se emplea el RMS Normalizado, que es igual al valor de RMS dividido por la máxima diferencia observada en los niveles:

$$RMS_{Normalizado} = \frac{RMS}{(X_{observado})_{maximo} - (X_{observado})_{minimo}} = 2.18\% \quad (121)$$

En general se considera que valores de RMS Normalizado por debajo de 10% indican una calibración aceptable, considerándose una calibración buena si se encuentra por debajo del 5%. En nuestro caso el valor obtenido ha sido de 2.18%.

IV.5.3.2. Histograma de distribución de residuales

El histograma de residuales permite comparar de forma cualitativa la distribución de residuales obtenida a una distribución normal. Idealmente, la distribución de los residuales de un número elevado de puntos debe ser similar a la curva de distribución normal de student, con la mayoría de los residuos agrupados alrededor del valor cero.

La figura IV.48, muestra la distribución obtenida en la calibración. Como puede verse la distribución se ajusta bastante bien a la distribución normal, con la excepción de los puntos correspondientes a los pozos P20 y P21 y que dan un valor residual de 2.28 y 2.47, respectivamente.

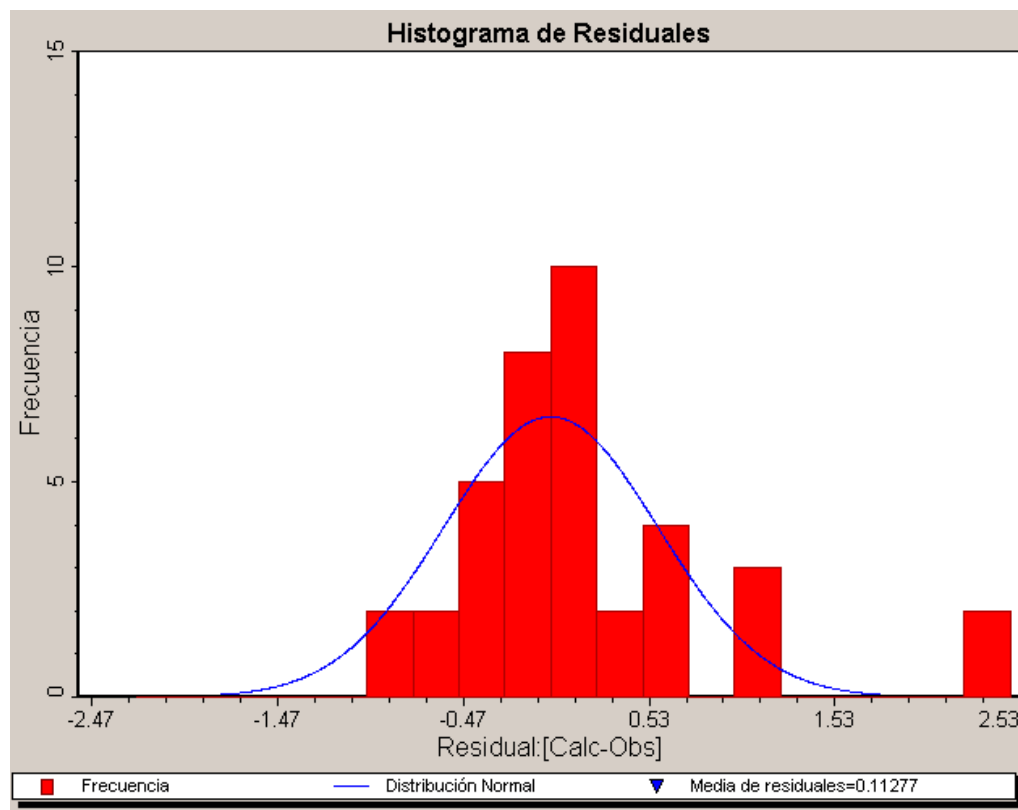


Figura IV.48. Histograma de residuales obtenido en la calibración

IV.5.3.3. Balance de materia del sistema

Las ecuaciones diferenciales que regulan el flujo de las aguas subterráneas están basadas en la conservación de la masa, de manera que la masa de agua que entra en el sistema debe ser igual a la masa de agua que abandona el sistema. Por tanto un correcto calibrado del modelo de flujo será aquel que de lugar a un balance de materia sin discrepancias entre las entradas y salidas de agua del sistema.

La tabla IV.10 y la figura IV.49 muestran el balance de materia obtenido en este caso.

Tabla IV.10. Balance de materia del sistema

ENTRADAS		SALIDAS	
Celdas carga constante	3759,254 m ³ /día	Celdas carga constante	77,306 m ³ /día
Celdas tipo dren	0 m ³ /día	Celdas tipo dren	4852,332 m ³ /día
Recarga	1100,729 m ³ /día	Recarga	0 m ³ /día
Río Yalde	196,553 m ³ /día	Río Yalde	138,812 m ³ /día
TOTAL ENTRADA	5056,536 m³/día	TOTAL SALIDA	5068,450 m³/día
Diferencia ENTRADA - SALIDAS = -11,914 m ³ /día			
% Discrepancia = -0.240%			

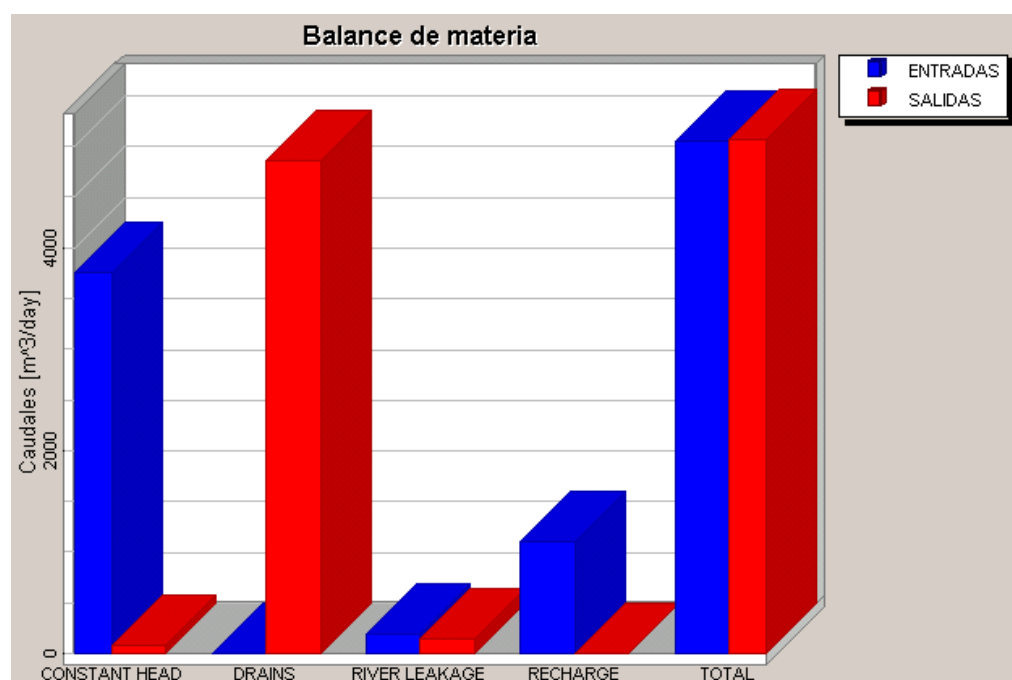


Figura IV.49. Representación del balance de materia.

Como puede verse en la tabla IV.10 y en la figura IV.49, la principal entrada de agua al sistema se produce por las celdas de carga o nivel constante (74,3%) y por la recarga (21,8%). El resto (3,9%) corresponde a las infiltraciones del río Yalde.

La principal salida de agua del sistema la constituyen las celdas tipo dren situadas en el escarpe y supone más del 95% de las salidas totales del sistema (95,74%). El resto de salidas son a través del río Yalde (2,74%) en una cantidad similar a la entrada, y a través de las celdas de nivel constante (1,52%). Los resultados del balance de materia muestran por tanto una perfecta coincidencia con el planteamiento del modelo conceptual en relación a las principales entradas y salidas del sistema.

La diferencia entre caudales de entrada y salida es de $-11,914 \text{ m}^3/\text{día}$, lo que supone un -0.240% de discrepancia. Este reducido valor supone una evaluación cuantitativa positiva de la modelización del flujo realizada.

IV.5.3.4. Revisión cualitativa de los resultados del modelo.

En los apartados anteriores hemos visto como el modelo cumple con una serie de criterios cuantitativos de calibración. No obstante, una parte importante del proceso de calibración es la revisión cualitativa de los resultados del modelo, es decir, de la comprobación de que los resultados del modelo son razonables basándonos en la experiencia y el conocimiento del acuífero.

Específicamente, en este apartado, se ha comprobado por una parte que los contornos de nivel coinciden de forma cualitativa con el mapa de isopiezas y que el transporte de partículas que simula el modelo ajustado concuerda, en líneas generales, con los resultados observados en la migración de la contaminación.

Las figuras IV.50, IV.51, y IV.52 muestran los contornos de nivel o isopiezas calculas por el modelo (líneas de trazo rojo). Si comparamos la figura IV.50 con el mapa de isopiezas calculado a partir de las campañas piezométricas (figura IV.8) veremos que la concordancia es muy elevada, lo que confirma que el modelo calibrado responde perfectamente al modelo conceptual. Esta misma concordancia se ve reflejada en los cortes longitudinal (figura IV.51) y transversal (figura IV.52).

En estas mismas figuras se muestran los vectores velocidad (representados por flechas) que visualizan la velocidad (proporcional a la longitud de la flecha) y la dirección del agua. Como puede observarse la dirección predominante es norte, con una ligera tendencia hacia el oeste que se agudiza conforme nos acercamos al drenaje del escarpe. En la zona sur del dominio, coincidiendo con la zona limitada por las isopiezas 510 y 505, los vectores velocidad son mayores, lo que implica una zona de mayor velocidad de flujo del agua subterránea como consecuencia de la mayor pendiente del terreno.

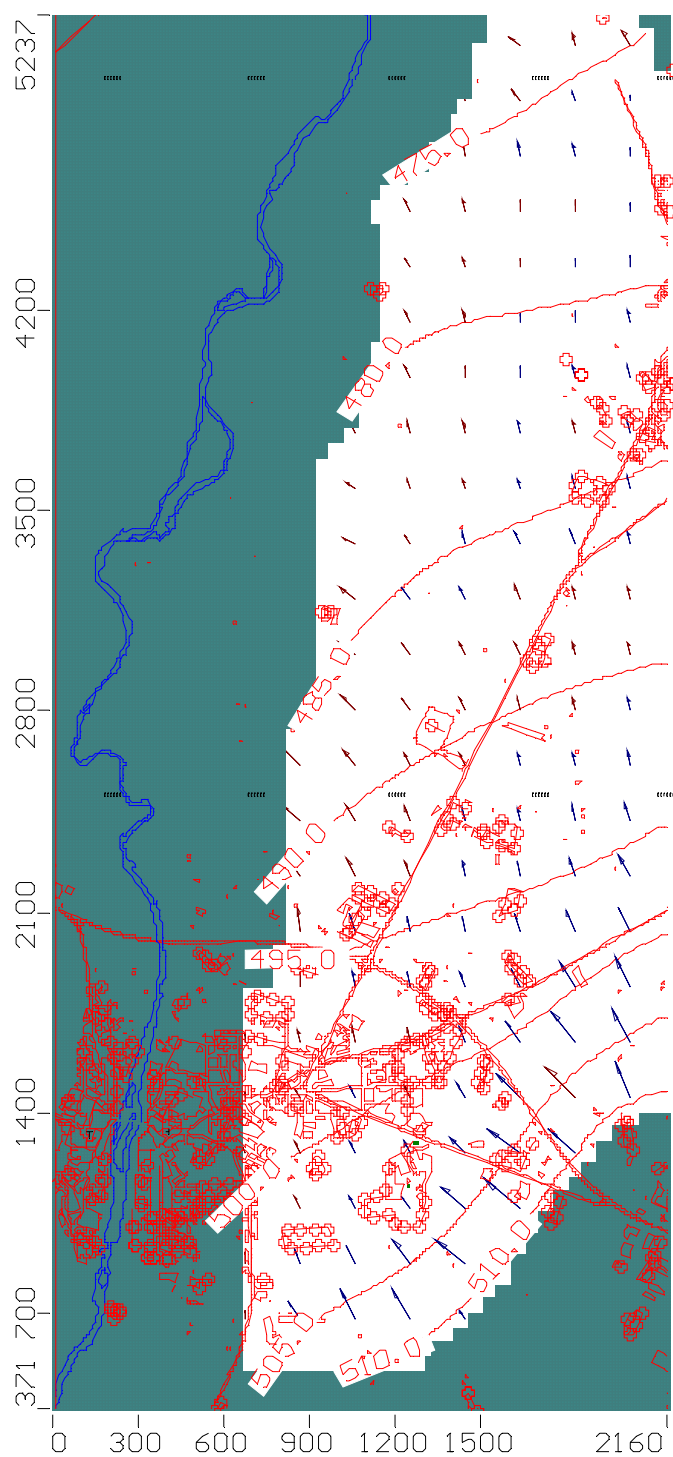


Figura IV.50. Mapa de contornos de nivel y vectores velocidad calculadas por el modelo calibrado.

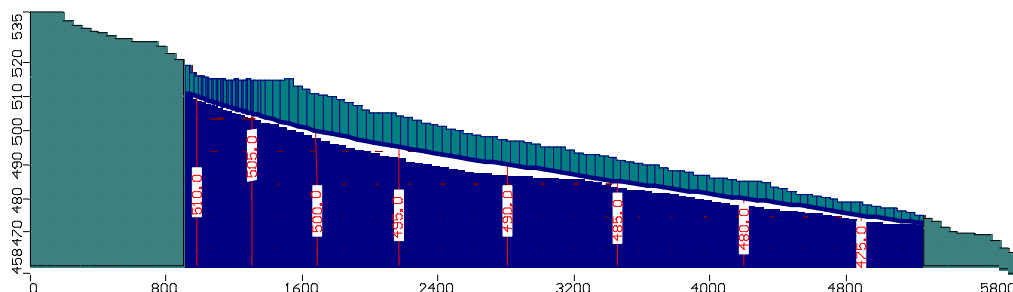


Figura IV.51: Corte longitudinal que muestra los contornos de nivel calculados por el modelo calibrado.

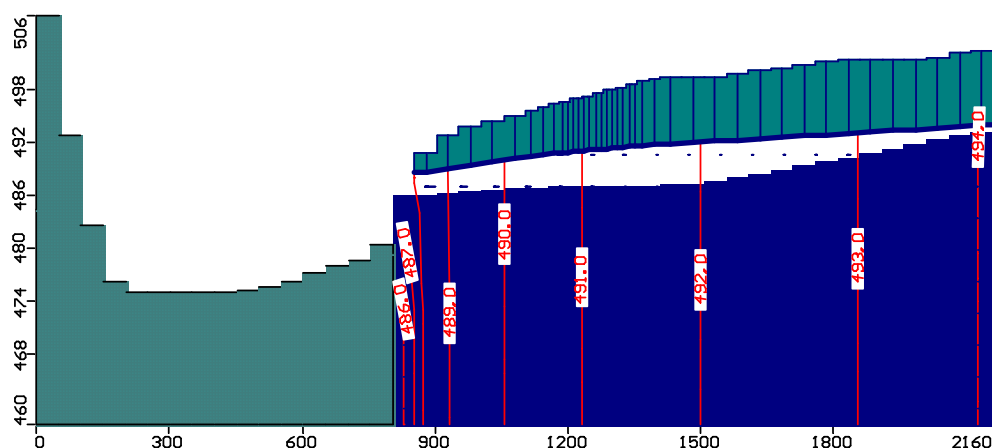


Figura IV.52: Corte transversal que muestra los contornos de nivel calculados por el modelo calibrado.

Como se ha mencionado en los apartados anteriores relativos a la definición de la contaminación, los compuestos detectados en el nudo de la N-120 han mostrado históricamente una alta correlación con los compuestos detectados en el piezómetro NS-14 situado a unos 800 metros de distancia. Parece por tanto demostrado que existe una relación entre ambos puntos, por lo que si el modelo de flujo calibrado es correcto debe dar una explicación coherente a dicha correlación.

Para ello se ha realizado un rastreo de partículas empleando MODPATH (Pollock 1994) situando 10 partículas en la zona del nudo de la N-120 y otras diez partículas en la zona que se considera principal foco de la contaminación (figura IV.53). MODPATH permite el rastreo tridimensional de la trayectoria de partículas en flujo estacionario, de manera que se puede determinar la posición de las partículas en un tiempo determinado.

Para las diez partículas situadas en la zona del Nudo se ha realizado una simulación regresiva en el tiempo, de manera que las líneas marrones indican el camino que ha seguido la partícula hasta alcanzar dicho punto. Cada una de las marcas en forma de punta de flecha equivale a un periodo de 20 días. La figura IV.53, muestra la relación clara entre el nudo de la N-120 y el piezómetro NS14, ya que las partículas que llegan al nudo pasan antes por el piezómetro indicado. El tiempo estimado para la migración de la partícula desde el piezómetro NS14 hasta el nudo es de unos 180 días (6 meses).

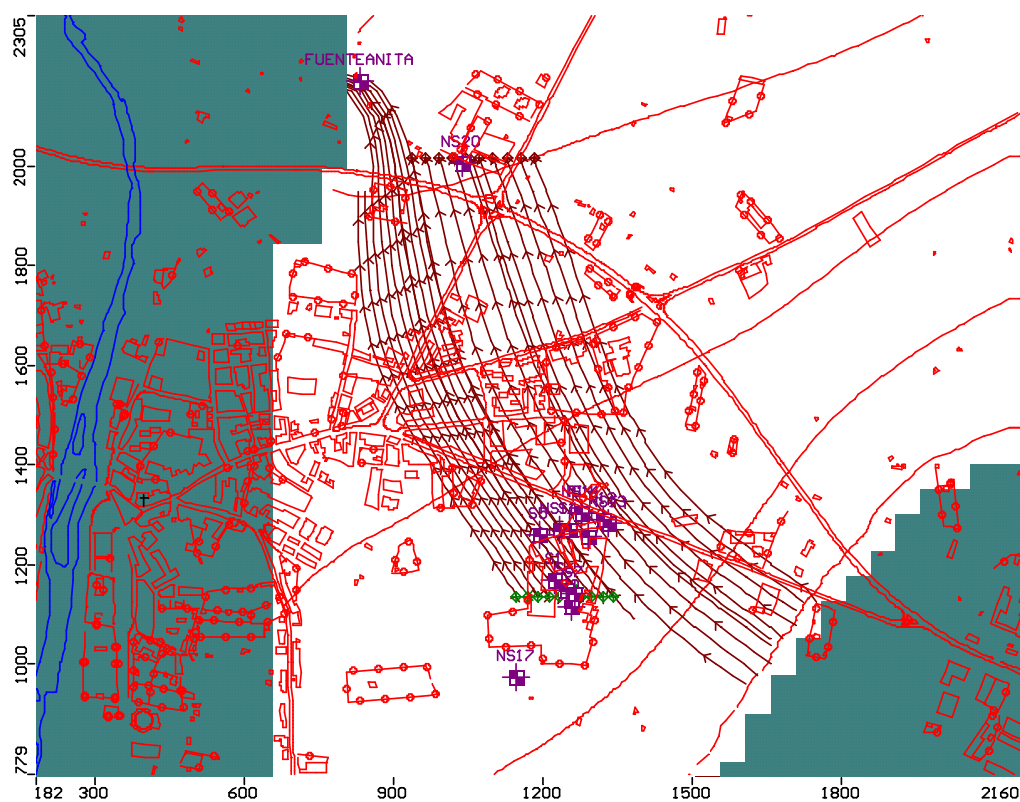


Figura IV.53. Rastreo de partículas simulado en la zona de interés.

En el caso de las diez partículas situadas en la zona del principal foco contaminante, la simulación ha sido progresiva en el tiempo, de manera que las líneas marrones indican el camino a seguir por dichas partículas. Al igual que en las anteriores partículas cada una de las marcas en forma de punta de flecha equivale a un periodo de 20 días. La trayectoria de estas partículas indica que el agua subterránea circula

en dirección Norte-Este hasta drenarse en la zona del escarpe, preferentemente en las zonas de manantiales o fuentes como es el caso de Fuente Anita.

Los resultados obtenidos tras la simulación del rastreo de estas partículas ratifican aún más la fiabilidad de la calibración realizada.

V

V. Modelo de Transporte de contaminantes

Una vez construido el modelo de flujo se procedió a la realización del modelo de transporte de contaminantes, estudiando la evolución espacial y temporal de la pluma de contaminación.

El seguimiento de la evolución temporal de la contaminación se ha realizado monitorizando las concentraciones de trece compuestos: acetona, acetato de etilo, MIBK, MTBE, BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, o-,m- y p-xileno), 1,2,4-TMB, 1,3,5-TMB y naftaleno. Los datos obtenidos de las campañas de muestreo realizadas dentro de este trabajo unidos a los datos históricos obtenidos de estudios anteriores (y recogidos en el Anexo II), han aportado la información necesaria para realizar el modelo de transporte. No obstante hay que destacar que las características físicas y químicas de estos trece compuestos son muy dispares, por lo que es inabordable la realización de un modelo de transporte que englobe a los trece compuestos en conjunto.

De estos trece compuestos, en los casos de la acetona, BTEX, MIBK, y TMBs se cuenta con suficientes datos históricos para abordar un modelado con garantías de éxito.

Sin embargo en tres de estos compuestos (acetato de etilo, MTBE y naftaleno) los datos disponibles son escasos. Se trata de compuestos que en general no son detectados de manera continua, pero que en momentos puntuales han aparecido en concentraciones relativamente pequeñas y con extensiones afectadas muy reducidas. Estas circunstancias no permiten realizar un modelado que aporte información valiosa al sistema, y dado que los datos disponibles son escasos se hace imposible realizar una correcta calibración del modelo de transporte para estos compuestos.

No obstante, como ya se ha indicado, las propiedades de los contaminantes son muy dispares (constantes de reparto, polaridad, velocidad de degradación, etc). También cabe la posibilidad de que el origen de la contaminación sea diferente para cada uno de estos compuestos. Por ello, teniendo en cuenta estas características, el posible distinto origen de la contaminación y las posibilidades que ofrece MODFLOW en paquetes especializados como el de modelado de BTEX, se han agrupado estos compuestos en cuatro grupos para su modelización:

1. **ACETONA**: se ha modelado la pluma de acetona (capítulo V.2)
2. **BTEX**: se ha modelado la pluma de contaminación de BTEX como suma de las concentraciones de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (capítulo V.3)
3. **MIBK**: se ha modelado la pluma de MIBK (capítulo V.4)
4. **TMB**: se ha modelado la pluma de contaminación de TMB, considerando las sumas de las concentraciones determinadas de 1,2,4-TMB y 1,3,5-TMB. (capítulo V.5).

En esta fase, al igual que en la fase de modelado de flujo, el calibrado final se ajustará mediante un método iterativo en el que se modifiquen las variables de entrada hasta lograr una buena regresión entre los datos estimados por el modelo y los datos obtenidos en las campañas de muestreo.

V.1. Aspectos comunes del modelo de transporte

Con independencia del compuesto del que se trate existen ciertos factores en el modelo de transporte que son comunes a todos ellos y que se han analizado en esta sección.

V.1.1. Biodegradación

Como se ha indicado en el capítulo I.2, la ecuación que modela el transporte de contaminantes pretende reproducir los procesos que se producen en la naturaleza y que afectan a la concentración de los contaminantes (advección, dispersión,

adsorción, biodegradación). Uno de estos procesos es la biodegradación. Antes de iniciar el proceso de modelado de transporte debemos determinar si dicha biodegradación realmente se produce en base a los datos disponibles.

En el proceso de biodegradación los compuestos orgánicos de interés en este trabajo (BTEX, TMBs, etc), sirven como sustrato de carbono orgánico para el crecimiento de los microorganismos responsables de dicha degradación. Este mecanismo supone la transferencia de electrones desde compuestos dadores de electrones (compuestos orgánicos, BTEX, TMB, etc) a aceptores de electrones (oxígeno, nitratos, manganeso (IV), hierro (III), sulfato y dióxido de carbono). A su vez este proceso puede ocurrir en condiciones aerobias o anaerobias. En condiciones aerobias, el oxígeno disuelto es usado como el aceptor de electrones final durante la respiración aerobia. En condiciones anaerobias, los aceptores de electrones son utilizados siguiendo el siguiente orden que depende del potencial redox del agua: desnitrificación, reducción de manganeso (IV), reducción de hierro (III), reducción de sulfatos y metanogénesis (Chapelle et al 1993, Atlas 1998).

Durante la respiración aeróbica, el oxígeno es reducido a agua, y por tanto la concentración de oxígeno disuelto disminuye. En condiciones anaerobias cuando el nitrato es el elemento aceptor de electrones, el nitrato se reduce a NO_2^- , N_2O , NO , NH_4^+ , o N_2 , dando lugar a un descenso en la concentración de nitratos. Cuando en esas mismas condiciones anaerobias es el hierro (III) el que hace el papel de aceptor de electrones, el hierro se reduce a hierro (II) y por tanto la concentración de hierro (II) aumentará. Si es el sulfato el elemento aceptor de electrones, el mecanismo reductor da lugar a la formación del H_2S , y por tanto la concentración de sulfato decrecerá. Durante todos estos procesos (respiración aeróbica, desnitrificación, reducción de hierro (III), reducción de sulfatos) la alcalinidad se verá incrementada. Por último si el CO_2 hace el papel de aceptor de electrones, será reducido vía metanogénesis con el consiguiente incremento en la concentración de metano (Wiedemeier et al 1999)

Conforme se produce el proceso de biodegradación, y el siguiente elemento aceptor de electrones entra en juego, el agua subterránea va incrementando su carácter reductor y el potencial redox disminuirá. El potencial de oxidación-reducción (ORP) puede

ser empleado como un indicador para conocer la reacción de oxidación-reducción que se está realizando en ese momento en el lugar de medida.

Por tanto el proceso de biodegradación conlleva cambios sustanciales en la composición química del agua subterránea que deben ser analizados para demostrar que la biodegradación se ha producido o se está produciendo. Wiedemeier (1999) diseñó una tabla de parámetros analíticos ponderados para evaluar si la biodegradación de compuestos organoclorados se producía de forma anaerobia. A cada uno de los parámetros (oxígeno, pH, nitratos, etc) se asignaba un valor en función de su concentración. Finalmente la suma de estos valores reportaba un resultado que permitía interpretar la evidencia de la biodegradación. Siguiendo las líneas básicas de esta metodología, en este trabajo, se ha diseñado una tabla (tabla V.1) adaptada a la biodegradación de compuestos orgánicos para determinar si en nuestro caso existen indicios claros de biodegradación anaerobia.

Tabla V.1. Tabla de valoración de indicios de biodegradación anaerobia.

Parámetro	Concentración	Interpretación	Valor
Oxígeno	<0.5 mg/L o menos del 10% de %saturación	Proceso de biodegradación anaerobio	3
	>5 mg/L	Medio aerobio	-3
Nitratos	<1mg/L	El nitrato se reduce y disminuye su concentración	2
Hierro II	>1mg/L	El hierro (III) actúa como aceptor de electrones reduciéndose a hierro (II)	3
Sulfatos	<20 mg/L	El sulfato actúa de elemento aceptor de electrones	2
Manganeso II	>1mg/L	Reducción de manganeso (IV)	3
ORP	<50 mV	Medio reductor posible	2
	<-100 mV	Medio reductor	3
pH	5<pH<9	Rango óptimo para medio reductor	0
	5>pH>9	Fuera del rango óptimo del medio reductor	-2
Temperatura	>20°C	Por encima de 20°C los procesos bioquímicos se aceleran	1
CO ₂	>2xconcentración fondo	Producto del proceso de oxidación	1
BTEX	>0.1 mg/L	Fuente de materia orgánica	2

Una vez aplicada la tabla V.1 al punto en cuestión, se realizará la siguiente interpretación de los resultados.

Puntuación	Interpretación
0 – 3	Evidencias insuficientes para considerar biodegradación anaerobia
3 – 7	Escasas evidencias para considerar biodegradación anaerobia
7 – 10	Evidencias suficientes para considerar biodegradación anaerobia
>10	Fuertes evidencias de biodegradación

En la tabla V.2. se muestra la aplicación de esta metodología y los resultados obtenidos para un total de 20 puntos distribuidos por la zona de estudio. La valoración se ha aplicado a partir de datos históricos de los distintos parámetros. Finalmente los 20 puntos estudiados se han ordenado de menor a mayor puntuación obtenida.

Tabla V.2. Resultados obtenidos para un total de 20 puntos distribuidos por la zona de estudio

Parámetro	P52	NS1	*0062	P11	NS17	Fuente Chafariz	Fte. Edesa	Fuente Granja	P6	P23
Oxígeno (mg/L, %)	8.7 91%	9.0 92%	8.7 89%	9.3 98%	8.9 93%	9.1 93%	9.7 99%	7.5 76%	2.9 31%	1.4 15%
Nitratos (mg/L)	-	-	-	-	-	30.0	37.3	6.6	-	-
Hierro II (mg/L)	-	-	-	-	-	-	<0.05	<0.05	-	-
Sulfatos (mg/l)	-	-	-	-	-	3.5	3.3	-	-	-
Mn II (mg/l)	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-
ORP (mV)	290	260	230	280	287	303	303	217	303	130
pH	7.20	7.20	7.54	7.25	7.15	7.25	7.25	7.04	8.10	6.87
Temperatura	14.4	13.8	13.6	14.9	14.0	14	13.8	13.5	14.4	14.9
CO ₂ (mg/L)	12	21	15	15	9	21	21	45	3	-
BTEX (mg/L)	0.01	0.008	0.010	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.013	<L.D.
TOTAL PUNTOS	-3	-3	-3	-3	-3	-1	-1	-1	0	2

* Pozo 2210/2/0062

Parámetro	*0065	NS11	S4	S1	S5	NS12	NS20	NS14	NS13	F.Anita
Oxígeno (mg/L, %)	5.8 60%	1.4 14%	1.4 16%	2.1 22%	1.7 18%	1.3 14%	0.7 8%	0.9 9%	0.7 8%	4.6 48%
Nitratos (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
Hierro II (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.25
Sulfatos (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn II (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6
ORP (mV)	268	-70	-100	-208	-200	-200	-200	-325	-275	-40
pH	7.23	7.03	6.99	7.01	7.12	6.74	6.65	6.64	6.67	7.08
Temperatura	15.3	14.6	15.4	15.5	15.5	16	15.3	15	16.5	14.2
CO ₂ (mg/L)	15	18	21	30	21	36	50	85	>100	70
BTEX (mg/L)	<L.D.	<L.D.	0.02	12.0	0.300	5.5	>1.0	21.0	20.4	0.006
TOTAL PUNTOS	2	4	5	6	7	8	9	9	9	11

* Pozo 2210/2/0065

Los resultados obtenidos muestran que en la zona próxima al foco de contaminación (NS12, NS13, NS14, NS11, S1, S4 y S5) se puede confirmar la existencia de biodegradación anaerobia, a pesar de no contar con datos de concentraciones de nitratos, hierro y sulfatos, lo que probablemente hubiera elevado la puntuación final obtenida.

Por otro lado la puntuación elevada del NS20 y de Fuente Anita, permiten determinar la extensión de la pluma en la que se produce degradación anaerobia. La figura V.1 muestra la extensión aproximada de dicha pluma.

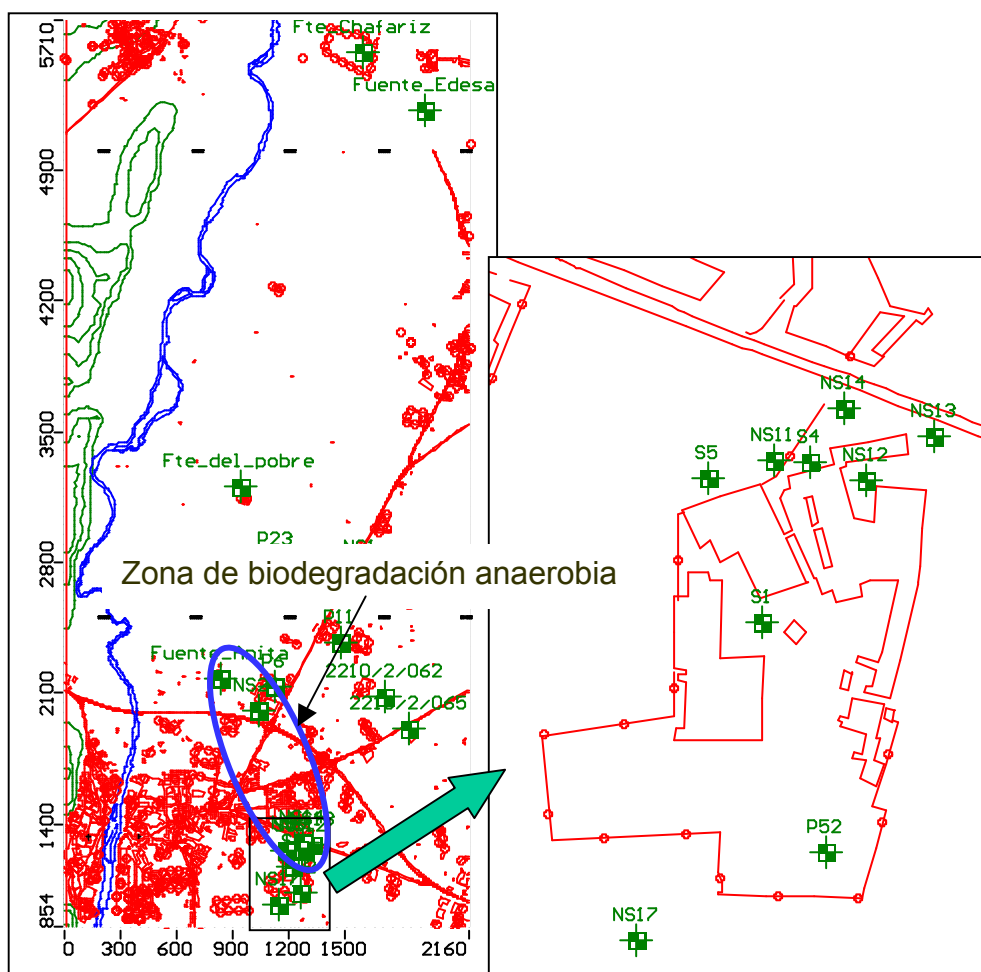


Figura V.1 Extensión aproximada en la que existen indicios de biodegradación anaerobia

Como se ha mencionado, la falta de datos históricos de concentraciones de nitratos, hierro, manganeso y sulfatos en muchos de estos puntos ha reducido la puntuación obtenida. No obstante los niveles de oxígeno en el agua, por debajo de 2 mg/L y los negativos potenciales de oxido-reducción (por debajo de -200 en 6 casos) son claros indicios de situación anaerobia.

Únicamente en los puntos correspondientes a las fuentes se han podido emplear datos históricos de concentración de nitratos, hierro, manganeso y sulfatos. Como se puede observar existe una marcada diferencia entre los valores dados por Fuente Anita y el resto de las Fuentes. Así la concentración de nitratos en las fuentes más alejadas (Fuente Chafariz y Fuente Edesa) supera los 30 mg/L, mientras que la concentración en Fuente Anita (la más cercana) es de 0.4 mg/L. Entre estos dos niveles se encuentra la Fuente la Granja, que muestra una concentración intermedia de 6.6 mg/L. En el caso del hierro y manganeso, las concentraciones detectadas en Fuente Anita, por encima de los 4 mg/L de Fe(II) y de los 6 mg/L de Mn(II), son claro síntoma de biodegradación anaerobia, no habiéndose obtenido concentraciones significativas de hierro en el resto de las fuentes más alejadas.

Por tanto podemos afirmar que la biodegradación anaerobia se produce y tendrá diferente influencia en los distintos casos de modelado estudiados, ya que la biodegradación de un compuesto depende de su naturaleza físico-química.

V.1.2. Dispersividad

Un parámetro que debemos conocer antes de abordar la modelización del transporte de contaminantes y que es independiente del tipo de compuesto es la dispersividad. La dispersividad representa la extensión de un contaminante a lo largo de la dirección preferencial de la pluma, y por tanto tiene unidades de longitud. Se sabe, en base a los resultados experimentales, que al aumentar la escala de la pluma o del sistema estudiado se incrementa la dispersividad. Por tanto la dispersividad es un parámetro dependiente de la escala, aunque los datos experimentales muestran que para una escala dada pueden observarse variaciones de incluso tres ordenes de magnitud (Gelhar et al 1992)

Existen varios métodos para realizar una estimación de la dispersividad longitudinal α_L . Sin duda el método más fiable es realizar un ensayo en campo con trazadores. No obstante el tiempo necesario y el coste de este ensayo hacen que la estimación a través de este método sea totalmente inviable. Por ello se suele recurrir a un método mucho más sencillo y económico que considera que la dispersión longitudinal es 0.1 veces la longitud de la pluma (Gelhar et al 1992, Pickens et al 1981, Spitz et al 1996). Esta aproximación asume que la dispersividad varía linealmente con la escala. No obstante, posteriormente Xu y Eckstein (1995) ajustaron los mismos datos publicados por Gelhar et al en 1992, y obtuvieron la siguiente relación (ecuación 122) para estimar la dispersividad:

$$\alpha_L = 0.83(\text{Log}_{10}L_p)^{2.414} \quad (122)$$

donde L_p es la longitud de la pluma [L].

Si aplicamos la ecuación de Xu y Eckstein a nuestra pluma de contaminación considerando que dicha pluma se extiende desde la zona del foco de contaminación hasta Fuente Anita (unos 1100 metros), la ecuación reporta un valor de dispersividad α_L igual 12.2 m.

En cualquier caso el parámetro de la dispersividad va a llevar asociado una gran variabilidad pues se trata de una estimación realizada en base a algo tan impreciso como la longitud de la pluma. Sin embargo, para el modelado matemático es necesario aportar una estimación inicial, y estas relaciones proporcionan, en general, buenos datos iniciales para la modelización.

Del mismo modo que con la dispersividad longitudinal, puede ser necesario estimar la dispersividad transversal horizontal (α_H) y vertical (α_V). Existen varias relaciones que estiman la dispersividad transversal horizontal y vertical a partir de la longitudinal. Para la dispersividad transversal se emplea comúnmente la relación $\alpha_H=0.1\alpha_L$ (Gelhar et al 1992) o $\alpha_H=0.33\alpha_L$ (ASTM 1995, USEPA 1986). Por su parte la dispersividad vertical se estima como $\alpha_V=0.05\alpha_L$ (ASTM 1995) o bien como un valor entre $0.025\alpha_L$ y $0.1\alpha_L$ (USEPA 1986).

Una estrategia empleada en el modelado de acuíferos (Anderson 1979) es partir de un valor estimado de dispersividad a partir de las relaciones anteriores u obtenido en la literatura para acuíferos de similares características, y posteriormente calibrar el modelo ajustando la dispersividad (junto con otras variables de transporte) hasta que los valores observados y calculados alcanzan una regresión aceptable. Esta estrategia requiere dos pasos. Una primera etapa consistente en calibrar el modelo de flujo según las condiciones hidráulicas presentes en el acuífero, y una segunda etapa posterior, en la que se realiza el calibrado del transporte de contaminantes mediante iteraciones usando varios valores de la dispersividad. No obstante en el ajuste de un modelo no existe una única solución, ya que además de la dispersividad existen otras variables de flujo, como la conductividad hidráulica o la porosidad efectiva, y de transporte como el retardo o la biodegradación, que pueden ser desconocidas (Davis et al 1993).

En cada uno de los modelos de transporte que se describen en los siguientes apartados se indica el valor de la dispersividad horizontal y vertical estimados, si bien se ha optado preferentemente por la relación $\alpha_H=0.1\alpha_L$ (Gelhar et al 1992) y $\alpha_V=0.05\alpha_L$ (ASTM 1995).

V.2. Modelo de Transporte: Pluma de contaminación de Acetona

Las principales propiedades físicas y químicas de la acetona a considerar en el modelo de transporte se muestran en la tabla V.3.

Tabla V.3. Principales propiedades físico-químicas de la acetona desde el punto de vista de transporte

Propiedad	Valor-Información	Referencia bibliográfica
Formula química	C ₃ H ₆ O	
Peso molecular	58.08	CRC 2002-2003
Punto de fusión	-95.35°C	CRC 2002-2003
Punto de ebullición	56.2°C a 1 atm	CRC 2002-2003
Densidad (a 20°C)	0.78998 mg/L	CRC 2002-2003
Solubilidad en agua a 20°C	Completamente miscible	CRC 2002-2003
Solubil. Disol. orgánicos	Soluble en benceno y etanol	CRC 2002-2003
Log K _{ow} ⁽¹⁾	-0.24	Sangster 1989
Log K _{oc} ⁽²⁾	0.73*	Lyman 1982
Log K _{oc}	-0.236**	Di Toro, 1985
Presión de vapor a 20°C	181,72 mmHg	Riddick et al. 1986
Difusividad en agua 25°C	1.14x10 ⁻⁵ cm ² /s	CRC 2002-2003
Constante de Ley de Henry	4.26x10 ⁻⁵ atm·m ³ /mol	CRC 2002-2003

(1) K_{ow}= Coeficiente de reparto octanol-agua.

(2) K_{oc}= Coeficiente de adsorción del suelo normalizado para el contenido total de la materia orgánica.

*Valor estimado empleando la ecuación 4-13 de Lyman (1982)

** Valor calculado empleando la ecuación de Di Toro (1985) : Log K_{oc}=0.00028+0.983xLogK_{ow}.

NOTA DEL AUTOR : No existe un valor medido de la K_{oc} de la acetona. En la bibliografía se ha localizado valores de K_{oc} estimados a partir de relaciones lineales generalizadas entre K_{ow} y K_{oc} (Lyman 1982). En la mayor parte de la bibliografía aparece el valor de la K_{oc} de la acetona estimado a partir de la ecuación de Lyman. No obstante para compuestos orgánicos semivolátiles no ionizados, como la acetona, Di Toro (1985) propuso una ecuación más acertada que la de Lyman. En este trabajo se ha empleado la estimación realizada a partir de la ecuación de Di Toro.

La total miscibilidad de la acetona en el agua y el bajo valor de Log K_{oc} sugieren que la adsorción de acetona en suelos y sedimentos no es significativa. En ausencia de agua, se ha comprobado la adsorción de vapores de acetona a los componentes

arcillosos del suelo mediante puentes de hidrógeno (Goss 1992, Steinber y Kreamer 1993). La adsorción depende de la humedad relativa, de manera que un incremento de la humedad en el suelo hace disminuir drásticamente la adsorción. En suelos saturados, es el contenido en materia orgánica, indicado por K_{oc} , y no los puentes de hidrógeno, el factor que controla la adsorción de la acetona (Steinberg y Kreamer 1993)

El transporte de la acetona desde el agua a la atmósfera depende del valor de la constante de Henry. Así, la volatilización de la acetona del agua, aunque no es muy rápida es significativa. No obstante la velocidad de volatilización es difícil de estimar ya que depende de factores ambientales como profundidad del agua, concentración de sólidos suspendidos, velocidad del viento, temperatura, etc.

Los dos principales procesos de transporte de la acetona en suelos son la infiltración y la volatilización. Como infiltración entendemos el proceso de transporte de acetona desde el suelo hasta el agua subterránea. La velocidad de infiltración por agua de lluvia desde el suelo al agua subterránea va a depender de las características de adsorción del suelo. Dado el bajo valor de K_{oc} la adsorción de acetona en el suelo será débil, lo cual va a permitir una rápida migración de la acetona hasta alcanzar el agua subterránea. Por su parte la velocidad de volatilización va a depender de las características del suelo (contenido de humedad, porosidad, etc). Dado que la acetona se adsorbe débilmente en el suelo, la volatilidad va a depender fundamentalmente del contenido de humedad del suelo. En suelos secos la volatilización de la superficie del suelo es alta debido a la alta presión de vapor de la acetona. En suelos húmedos, la velocidad de volatilización es similar a la de la acetona en agua y depende de la constante de la ley de Henry.

En relación con la degradación de la acetona, existen numerosos trabajos sobre la biodegradabilidad de la acetona en medio aerobio empleando diferentes microorganismos procedentes de plantas depuradoras de aguas residuales (Babeu and Vaishnav 1987, Urano y Kato, 1986). Estos estudios indican que la acetona es fácilmente biodegradable con microorganismos aclimatados o después de un periodo de acondicionamiento de un día. Sin embargo las publicaciones científicas sobre biodegradación anaerobia de la acetona son escasas, siendo mayoría los trabajos

realizados a escala planta piloto en laboratorios y encontrándose solamente un trabajo realizado en campo. La tabla V.4 recoge los trabajos existentes:

Tabla V.4. Resumen de trabajos previos sobre degradación anaerobia de acetona.

Lugar	Régimen Redox	Tipo de estudio	Concentración inicial	Tiempo (días)	Velocidad
Finger Lakes region, NY ¹⁾	Met/SO ₄	Campo			Biodegradable
Norman, OK ²⁾	Met/SO ₄	Laboratorio	81 mg/L		12 mgL ⁻¹ día ⁻¹
Empire, MI ³⁾	NO ₃	Laboratorio	81 mg/L	85	Biodegradable
Empire, MI ³⁾	SO ₄	Laboratorio	81 mg/L	244	Biodegradable

¹⁾Major, 1994

²⁾Suflita y Mormile, 1993

³⁾Mormile et al, 1994

A pesar de los escasos trabajos existentes, todos ellos coinciden en indicar que la biodegradación de la acetona parece producirse muy rápidamente en medio anaerobio. El trabajo de Major (1994) indica una rápida biodegradación de la acetona en un acuífero con medio anaerobio reductor (metanogénesis/sulfato reductor) contaminado con disolventes organoclorados. El autor de este trabajo observó que la distribución de la acetona era mucho menor que la de otros compuestos organoclorados, si bien la movilidad de la acetona se correspondía con la del flujo de las aguas subterráneas, lo que de manera cualitativa es una evidencia de que la acetona es biodegrada en este medio.

El trabajo de Mormille et al. (1994) realizado en laboratorio, muestra que una concentración inicial de 81 mg/L de acetona se biodegrada completamente en 85 y 244 días en medio nitrato- y sulfato-reductor, respectivamente. La biodegradación fue acompañada de una reducción del 100% de la concentración de nitratos y del 76% del contenido en sulfatos, respectivamente.

El único trabajo que reporta una constante de velocidad de biodegradación de la acetona es el de Suflita y Mormile (1993). Este estudio, que se realizó en el laboratorio con un periodo de adaptación de 25 días previo al inicio de la biodegradación de la acetona, sugiere una cinética de orden cero con una constante de 12 mgL⁻¹día⁻¹ lo que equivale a una periodo de vida media de dos días. No obstante hay que tener en cuenta que las velocidades obtenidas a escala laboratorio son generalmente más rápidas que las velocidades obtenidas en estudios de campo,

por lo que no es posible recomendar el uso del único valor obtenido para ser aplicado en un modelo de transporte con absoluta seguridad. Teniendo en cuenta estas consideraciones y la conversión a una cinética de primer orden, Aronson y Howard (1997) propusieron el empleo de un rango de valores con un límite superior que consideraba un orden de magnitud menor que la constante de velocidad de orden cero determinada en el estudio (0.037 días^{-1} , equivalente a una vida media de 19 días) y con un límite inferior que consideraba otro orden de magnitud inferior al anterior (0.0037 días^{-1} , equivalente a una vida media de 187 días). Finalmente hay que tener en cuenta que este trabajo realizó la determinación de la constante de velocidad considerando únicamente la acetona. Por tanto la presencia de otros compuestos pueden producir una reducción de la velocidad aunque es probable que la acetona se mantenga como fuente prioritaria de carbono.

V.2.1. Introducción de parámetros al modelo de transporte

Una vez conocidas las propiedades de la acetona que afectan al transporte se inició el procedimiento de asignación de parámetros al modelo numérico de Visual MODFLOW. El programa de transporte de masa que se ha seleccionado para la modelización de la acetona ha sido el MT3DMS desarrollado por Zheng y Wang en 1999. Dentro de este programa se ha especificado como modelo de adsorción, el modelo lineal (controlado por el equilibrio) dado que este modelo es el recomendado cuando las concentraciones observadas son significativamente menores que la solubilidad de los compuestos puros en agua (Jury et al 1991). El valor del coeficiente de distribución K_d se ha estimado de la siguiente manera:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (76)$$

donde f_{oc} es la fracción total de carbono orgánico del suelo ($\text{mg C}_{\text{orgánico}} / \text{mg suelo}$). Este parámetro depende de las características del suelo y en general presenta valores dentro de un rango amplio desde 0.01 hasta 0.0001. La bibliografía consultada (Domenico y Schwartz, 1990) muestra valores de f_{oc} próximos a 0.0001 para el tipo de terreno estudiado (acuífero aluvial). Por tanto considerando este valor y dado que $\text{Log } K_{oc} = -0.236$ (Di Toro, 1985) el valor de K_d que se ha empleado es:

$$K_d = 5.813 \times 10^{-14} \text{ 1/}\mu\text{g/L}$$

También se ha establecido en la simulación de MODFLOW una velocidad de degradación de la acetona de primer orden irreversible. Teniendo en cuenta los datos de la bibliografía existentes a lo largo de la calibración del modelo de transporte se manejaron valores dentro del rango de 0.037 días⁻¹ hasta 0.0037 días⁻¹. Finalmente se comprobó que la velocidad que proporcionaba un mejor ajuste de los datos era la de 0.0037 días⁻¹.

En esta fase del modelado se introdujeron también los valores de la dispersividad:

Dispersividad longitudinal, $\alpha_L = 12.2 \text{ m}$.

Dispersividad horizontal, $\alpha_H = 0.1 \alpha_L$

Dispersividad vertical, $\alpha_V = 0.05 \alpha_L$

y del coeficiente de difusión molecular de la acetona en el agua

$$D = 1.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

V.2.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte

Una vez definidas las características del acuífero y los parámetros que afectan al transporte de la acetona, se introdujeron en el modelo las concentraciones de acetona observadas en las distintas campañas de muestreo (capítulo III.8) y las recopiladas en los estudios previos.

Para ello el programa MODFLOW requiere que se definan pozos o piezómetros de observación (observation wells) en los que debe especificarse su ubicación (coordenadas locales) y la relación de concentraciones observadas en el tiempo (figura V.2.)

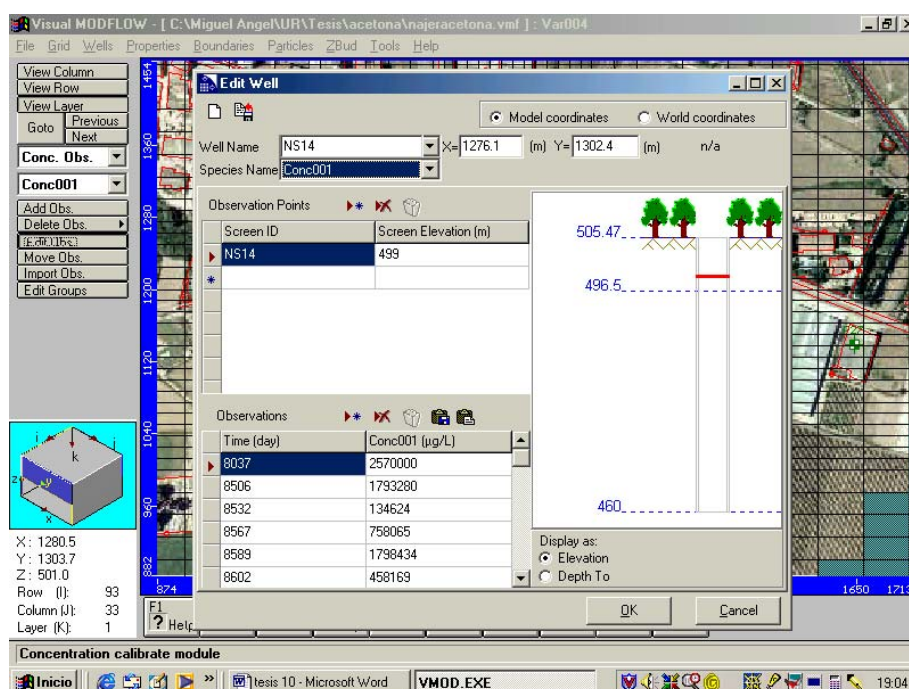


Figura V.2. Introducción de las concentraciones observadas en el modelo de transporte (piezómetro NS-14).

V.2.3. Asignación de los potenciales focos causantes de la pluma de acetona

El último paso antes de la ejecución del modelo, es el establecimiento de los potenciales focos de contaminación.

Como se ha comentado en el capítulo IV.2.4, a finales del 2000 se detectó el que hasta el momento se considera principal foco origen de la pluma de contaminación ubicado entre el triángulo formado por los pozos S6, S7 y P0, aproximadamente en las coordenadas locales X=1250 Y=1130. Tras su detección, se procedió a la excavación y retirada del suelo contaminado hasta llegar a la zona saturada. Finalmente en el verano de 2001 se profundizó en las excavaciones y se procedió a la retirada de un importante espesor de la zona saturada contaminada, cubriendo de nuevo con suelo no contaminado la excavación realizada.

Considerando este punto como foco principal y a la vista de los datos de las concentraciones de acetona observadas y recopiladas se establecieron los

potenciales focos contaminantes en el modelo. Estos focos potenciales fueron posteriormente modificándose en extensión y en concentración inicial para ajustar las concentraciones observadas a las estimadas por el modelo numérico.

V.2.4. Ejecución del modelo de transporte de acetona

Con MT3DMS es posible seleccionar el método de solución para la ecuación de transporte advectivo de entre los siguientes 6 métodos:

- Método de las características (MOC)
- Método de las características modificado (MMOC)
- Método híbrido de las características (HMOC)
- Método estándar de diferencias finitas (UFD)
- Método central de diferencias finitas
- Método TVD de tercer orden

Como ya se ha descrito el capítulo I.3, cada uno de estos métodos presenta una serie de ventajas e inconvenientes. En este trabajo se han realizado ejecuciones del modelo con distintos métodos, no obstante la mayor parte de los métodos han dado problemas de convergencia y/o han requerido un excesivo tiempo de cálculo. Únicamente el método estándar de diferencias finitas (UFD) ha mostrado un buen comportamiento, permitiendo la ejecución completa del modelo con un coste computacional asumible.

A pesar de que el flujo se simula en régimen permanente, la simulación de transporte debe simularse en régimen transitorio para poder observar la evolución de la pluma en el tiempo. El periodo total de simulación del modelo de transporte se ha establecido en 18250 días. Como ya se indicó en el modelo de flujo en la selección de este periodo se ha tenido en cuenta los datos relativos a la aparición de los primeros indicios de contaminación (1975-1980), así como una estimación de la evolución de la contaminación en el futuro (hasta el 2025).

Por otro lado es necesario establecer cuando se inicia la contaminación. Como ya se ha comentado, no se conoce el momento exacto de las infiltraciones, únicamente se tienen unos primeros indicios, basados en testimonios de vecinos de la zona, de que los primeros síntomas aparecieron hace unos 20 años. Por este motivo se ha

establecido como tiempo en el que se inicia la contaminación el de $t=3000$ días, que se corresponde con el año 1983.

Para alcanzar el modelo de transporte que mejor se ajusta a los resultados y que por tanto mejor reproduce la realidad ha sido necesario realizar numerosas simulaciones modificando principalmente el valor de la velocidad de degradación y ajustando los potenciales focos contaminantes.

V.2.5. Resultados del modelo de transporte de acetona

El ajuste o calibrado del modelo de transporte se ha realizado mediante un largo proceso iterativo en el que como principales variables de entrada se han considerado la velocidad de degradación y la concentración y posición de los potenciales focos de contaminación. Las representaciones gráficas de las concentraciones observadas y estimadas frente al tiempo para cada uno de los puntos de control, han constituido los elementos decisivos para modificar el valor de las variables de entrada en cada iteración.

El ajuste de las concentraciones estimadas por el modelo de transporte con las concentraciones obtenidas a partir de las campañas de muestreo y los datos históricos, se representan en las gráficas Concentración vs. Tiempo para cada uno de los pozos y piezómetros monitorizados.

La figura V.3, muestra la gráfica del piezómetro NS-14. En este punto es donde mayor concentración de acetona se ha detectado a lo largo de las campañas de muestreo y también en los datos históricos. La concentración de acetona en este punto ha llegado a superar los 2 g/L, y se ha reducido drásticamente a lo largo de 1999 y 2000, hasta prácticamente desaparecer en 2001 (a principios de año se registraban valores de 100-200 ppb que fueron reduciéndose hasta hacerse indetectables en meses posteriores).

El piezómetro NS-12 se sitúa próximo al NS-14 y muestra una evolución similar a la de éste, aunque registrando concentraciones más reducidas (figura V.4). Por su parte el piezómetro NS-13 aunque se encuentra próximo al NS-12 y NS-14 muestra

concentraciones aún mas bajas, de un orden de magnitud inferior a la de NS-12 aproximadamente (figura V.5). Por último, próximo a la zona delimitada por los piezómetros anteriores se encuentra el NS-11, que muestra una importante disparidad entre los datos estimados por el modelo numérico y los observados (figura V.6). El modelo numérico estima concentraciones elevadas similares a las registradas en el NS-12. No obstante los datos reales muestran únicamente concentraciones cercanas a los 5000 ppb en mayo-junio de 1998, no detectándose posteriormente concentraciones de acetona. Esta circunstancia también se reproduce para este piezómetro en el resto de compuestos estudiados (BTEX, TMBs, MIBK). La explicación de este aparente "aislamiento" del piezómetro NS-11, puede fundamentarse en la ya comentada existencia de paleocanales de conductividad hidráulica preferente que pueden dar lugar a zonas aisladas. Evidentemente esta circunstancia es imposible de considerar en un modelo numérico que considera el medio totalmente homogéneo.

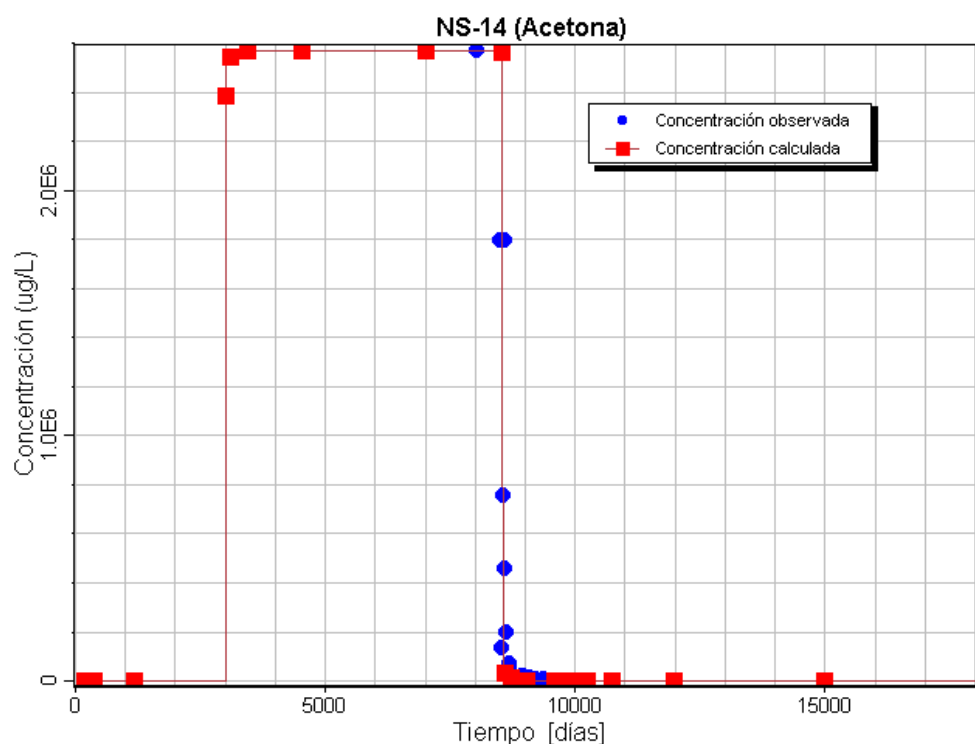


Figura V.3. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-14.

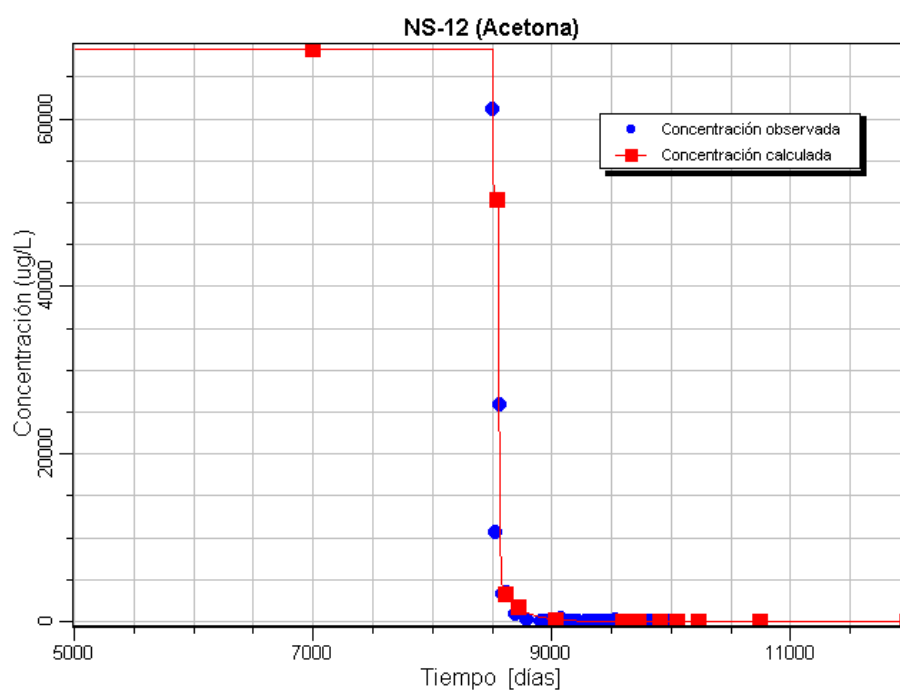


Figura V.4. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-12.

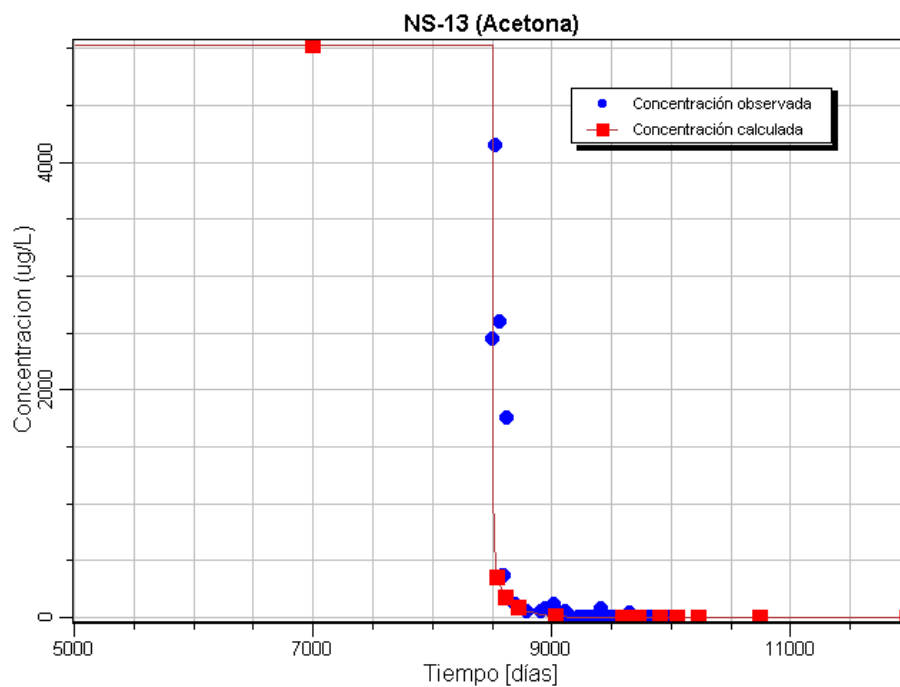


Figura V.5. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-13

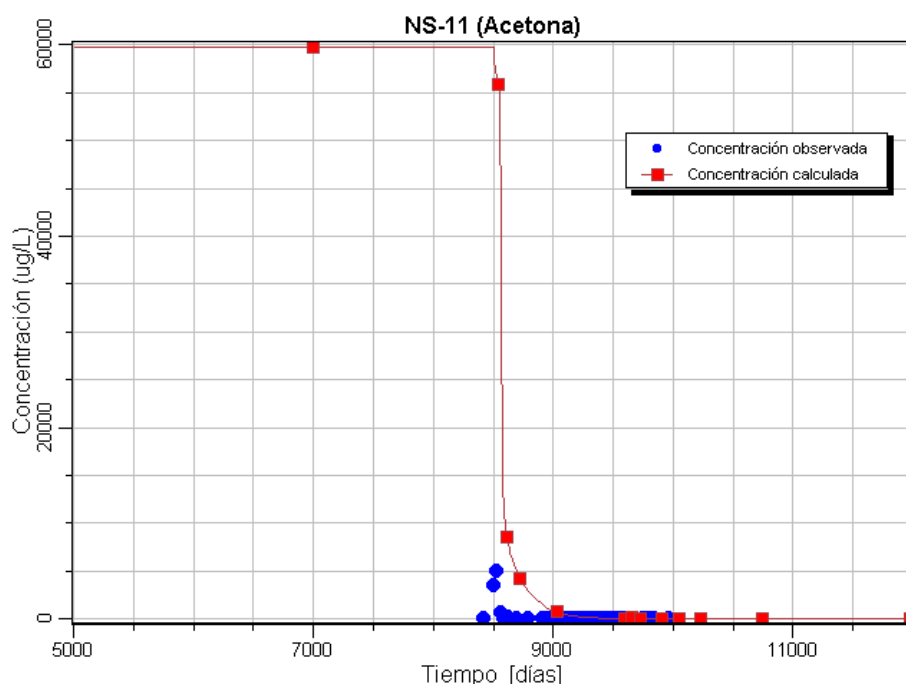


Figura V.6. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-11.

El piezómetro NS-20 es seguramente el que mayor y más interesante información aporta sobre la evolución de la pluma. Este piezómetro se encuentra situado en el nudo de la N-120 donde se detectó por primera vez la contaminación, y a unos 1100 metros de la ubicación del NS-14 (piezómetro que muestra mayor concentración). La comparación entre la evolución de la concentración de la acetona en el NS-20 con la de los piezómetros próximos al NS-14, puede indicarnos si existe conexión entre ellos. La figura V.7, muestra como el modelo numérico se ajusta a los datos observados produciéndose el descenso en la concentración de acetona en el NS-20 coincidiendo con el descenso en los piezómetro NS-14, NS-12 y NS-13. Este comportamiento paralelo es una evidencia clara de la conexión entre ambos piezómetros.

En relación al descenso de la concentración observado en el NS-20, hay que destacar que los datos reales muestran una mayor velocidad de descenso que los datos estimados por el modelo numérico. Para intentar corregir este desajuste se han realizado simulaciones aumentando la velocidad de degradación dentro del rango recomendado ($0.037-0.0037 \text{ días}^{-1}$) con resultados infructuosos. El aumento de la

velocidad de degradación reduce la concentración de la pluma y retarda su avance, obteniéndose en el punto NS-20 concentraciones mas bajas de las observadas. Del mismo modo se realizaron simulaciones disminuyendo el ya bajo valor de la constante de distribución, K_d , con objeto de reducir el retardo producido por la adsorción. Incluso se realizaron simulaciones considerando que no se producía adsorción, pero los resultados obtenidos no suponían una mejora significativa y provocaban un desajuste en las concentraciones de otros puntos de control. Se combinaron también ambos efectos; aumento de la velocidad de degradación y reducción del retardo, no obteniéndose buenos resultados.

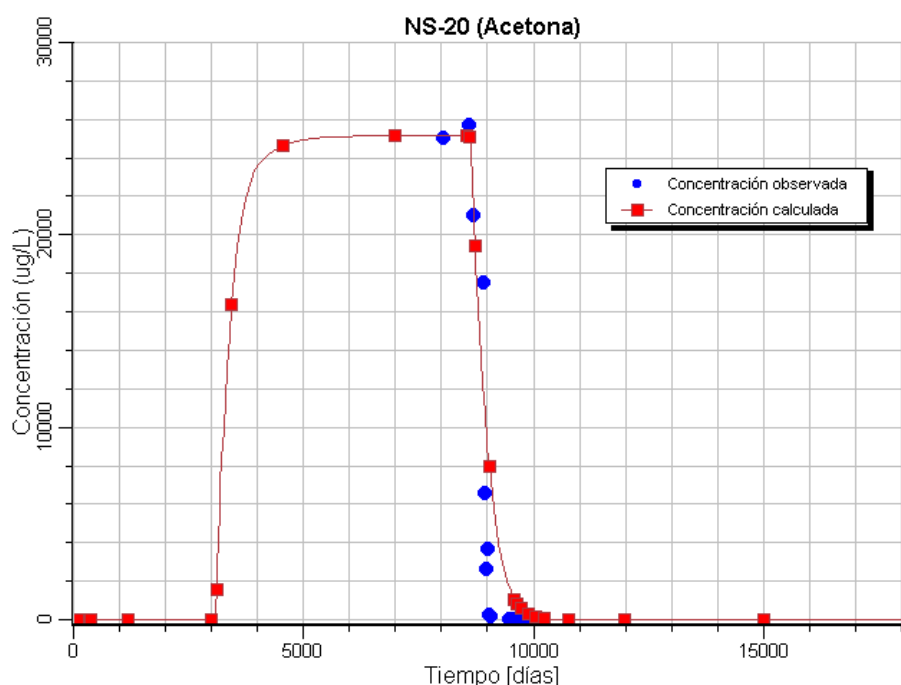


Figura V.7. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-20.

El piezómetro NS-17, se ubica aguas arriba de la zona en la que se encuentran los focos contaminantes. Como consecuencia de ello este piezómetro no se ha visto afectado por la contaminación, y las concentraciones observadas a lo largo del tiempo no han mostrado valores relevantes (figura V.8). Únicamente en algún caso se ha detectado acetona en concentraciones inferiores a 200 ppb probablemente debidas a contaminación cruzada del equipo de bombeo-extracción que previamente se había empleado en piezómetros contaminados.

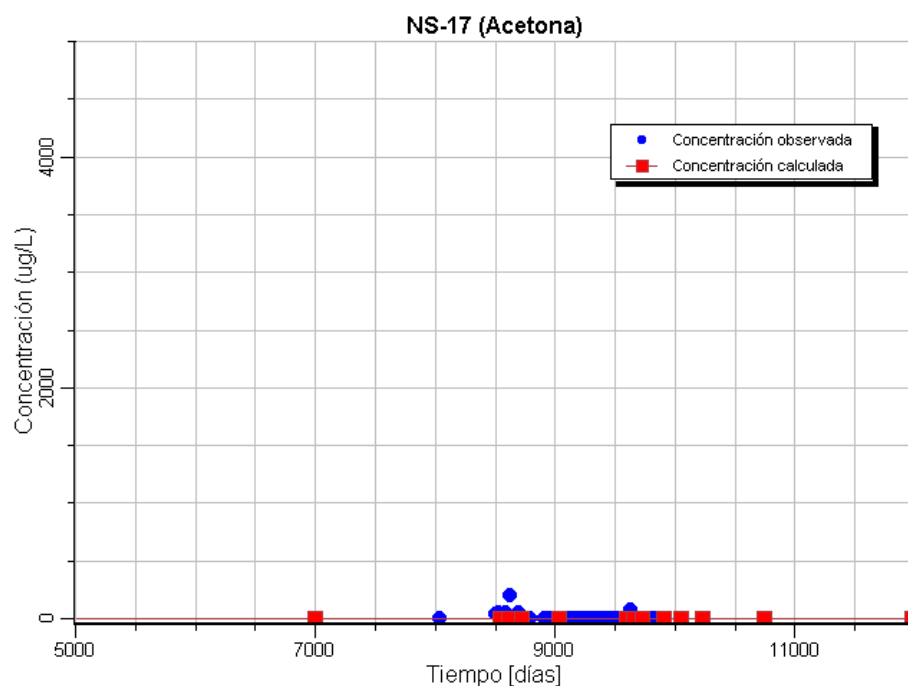


Figura V.8. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-17.

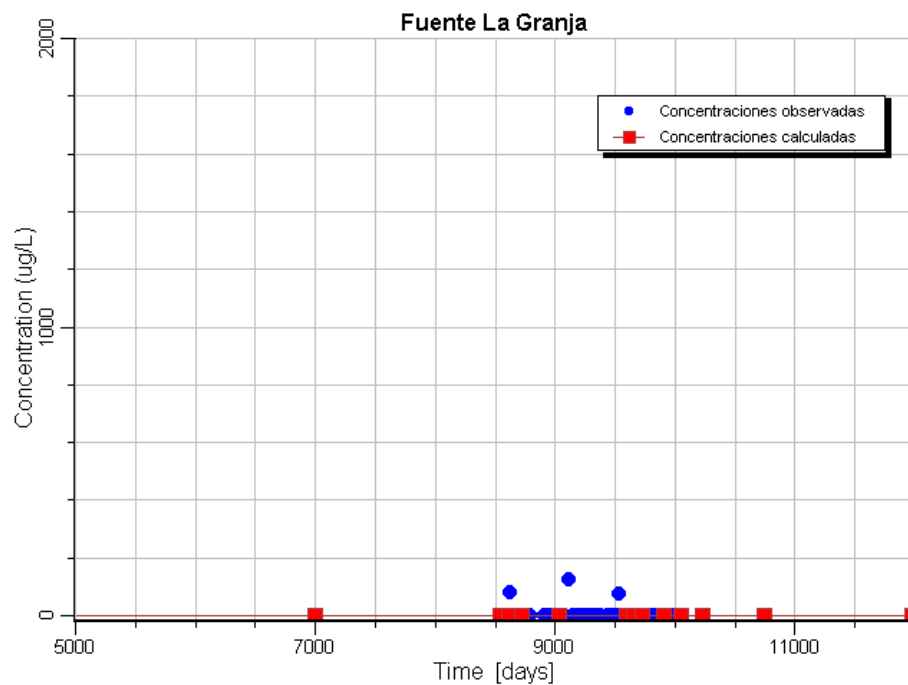


Figura V.9. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para Fuente La Granja.

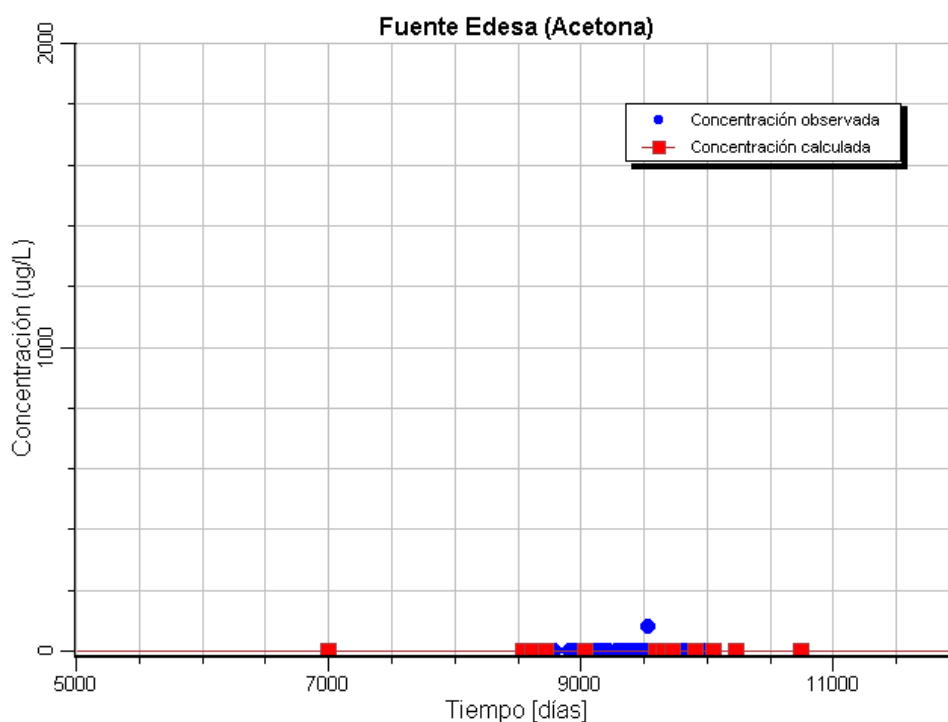


Figura V.10. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para Fuente Edesa.

Algo similar ocurre con Fuente La Granja y Fuente Edesa, situadas aguas abajo de los focos de contaminación, pero a una distancia lo suficientemente elevada como para que la pluma no alcance estos puntos (figuras V.9 y V.10). El modelo numérico predice que la pluma de acetona no llega a alcanzar dichas fuentes coincidiendo con los valores observados.

El piezómetro NS-1 se encuentra también fuera del alcance de la pluma, no obstante la figura V.11 muestra que se han llegado a observar concentraciones puntuales entre 3000-6000 ppb. El origen de esta ligera contaminación, puede deberse probablemente, a un foco más próximo distinto al que estamos considerando.

La figura V.12 muestra la evolución de la concentración de acetona en el pozo de control S1. En dicha figura puede apreciarse la presencia de un pico de contaminación que alcanza valores superiores a 16000 ppb y que aparece alrededor del día 9600 de la escala temporal, lo que se corresponde aproximadamente con abril de 2001.

Se ha comprobado que en dicho periodo se produjo una fuga en una tubería subterránea que conducía acetona desde un depósito enterrado a una planta química cercana al punto S1, siendo probablemente esta la causa de la contaminación detectada. Dicha fuga fue rápidamente detectada y corregida. Esta rápida intervención correctora se tradujo en un descenso de la concentración observada como lo demuestra el hecho de que en septiembre de 2001 ya no se detectara presencia de acetona en este punto.

Para que el modelo matemático tuviera en cuenta este suceso fue necesario definir un foco puntual de duración limitada, independiente del foco principal causante del resto de la contaminación. Este segundo foco se ubicó espacialmente en el lugar por donde circula la conducción (en las proximidades del S1). La carga contaminante asignada se ajustó hasta lograr una perfecta correlación como se muestra en la figura V.12.

La figura V.13 que representa la evolución de la concentración de acetona en el pozo S5 no presenta valores anteriores a 9500 días, ya que dicho pozo, al igual que el S1, S4, P13, P14, S6 y S7 fueron construidos en 2001. Por ello no es posible realizar una comparación de los datos estimados con los datos observados para periodos anteriores a los 9500 días. No obstante en dicha gráfica podemos observar un pequeño pico de unos 200 ppb que aparece entorno al día 9600 de la escala temporal. El desplazamiento de la pequeña pluma generada en el escape de tubería cercana al punto S1 (segundo foco), y comentada anteriormente, es la causante de este pico de contaminación. El pozo S5 se encuentra en línea recta aguas abajo del pozo S1 por lo que la contaminación que llega al S1 se propaga hasta alcanzar el S5 detectándose el mismo comportamiento aunque con concentraciones mucho más atenuadas.

Las gráficas de las figuras V.14 a V.18 corresponden a la evolución de los pozos S7, S6, S4, P14 y P13. Estos pozos fueron construidos en 2001 y no aportan resultados significativos ya que los valores observados de acetona en dichos puntos corresponden a periodos de tiempo en los que se considera que la pluma de acetona ha desaparecido.

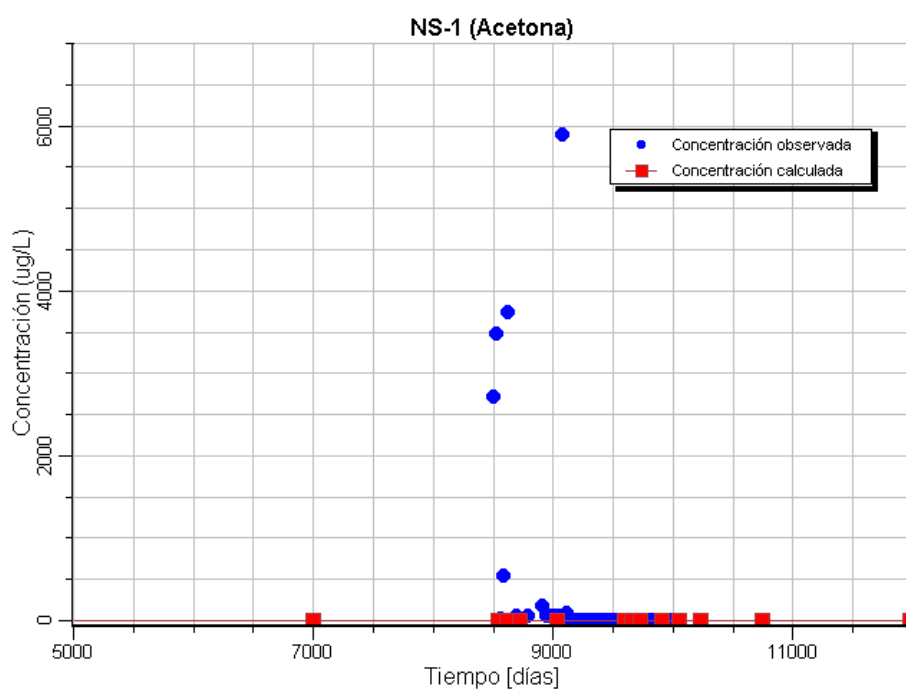


Figura V.11. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-1.

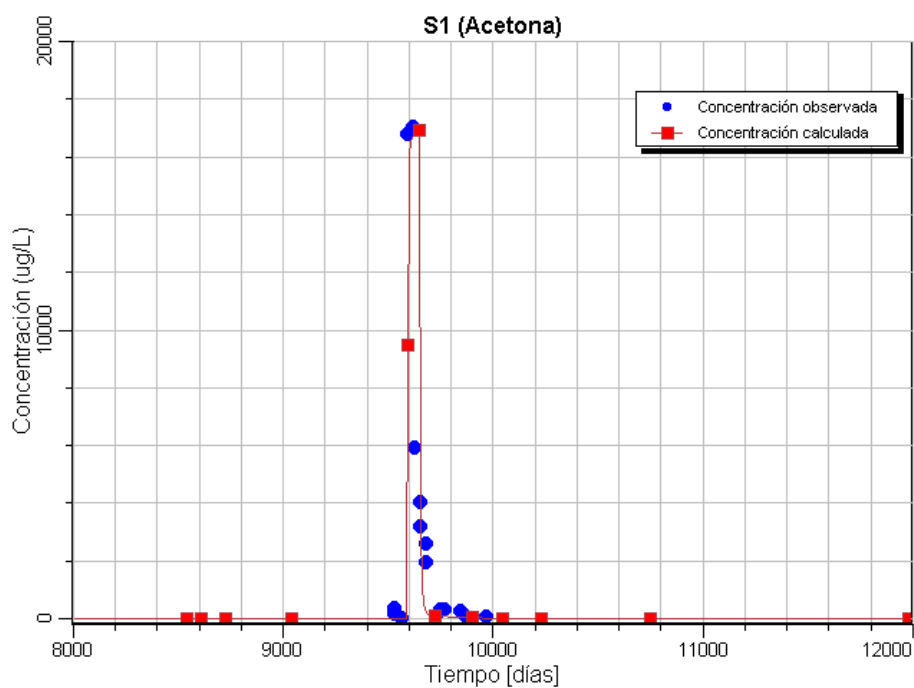


Figura V.12. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el S-1.

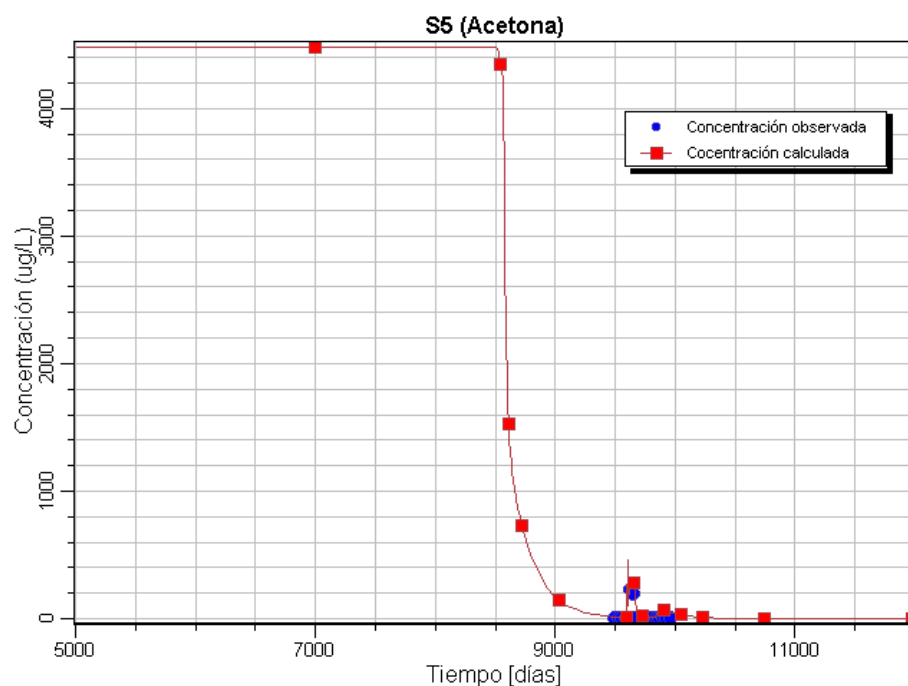


Figura V.13. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el S-5.

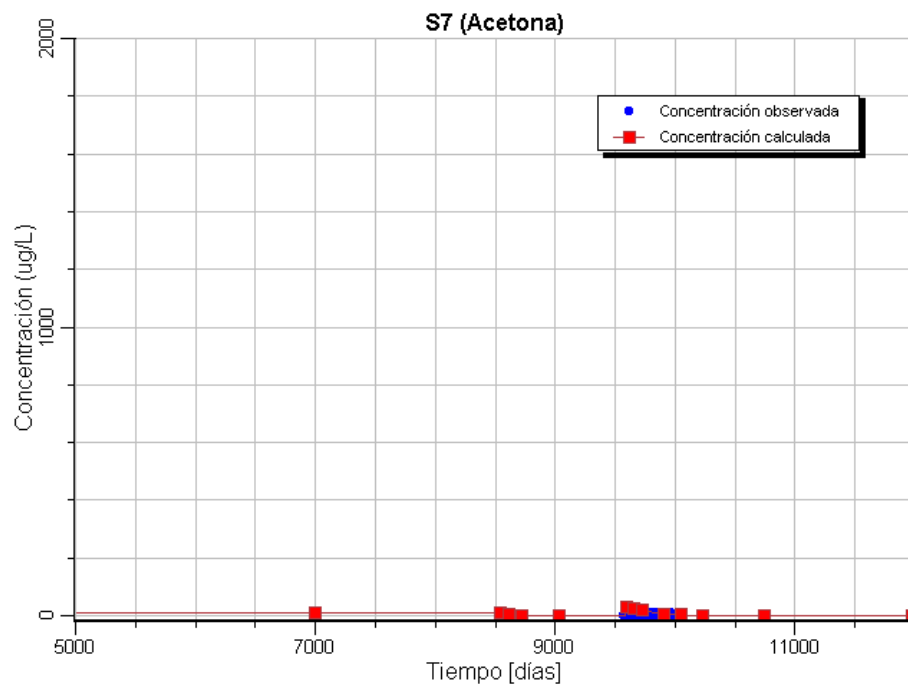


Figura V.14. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el S-7.

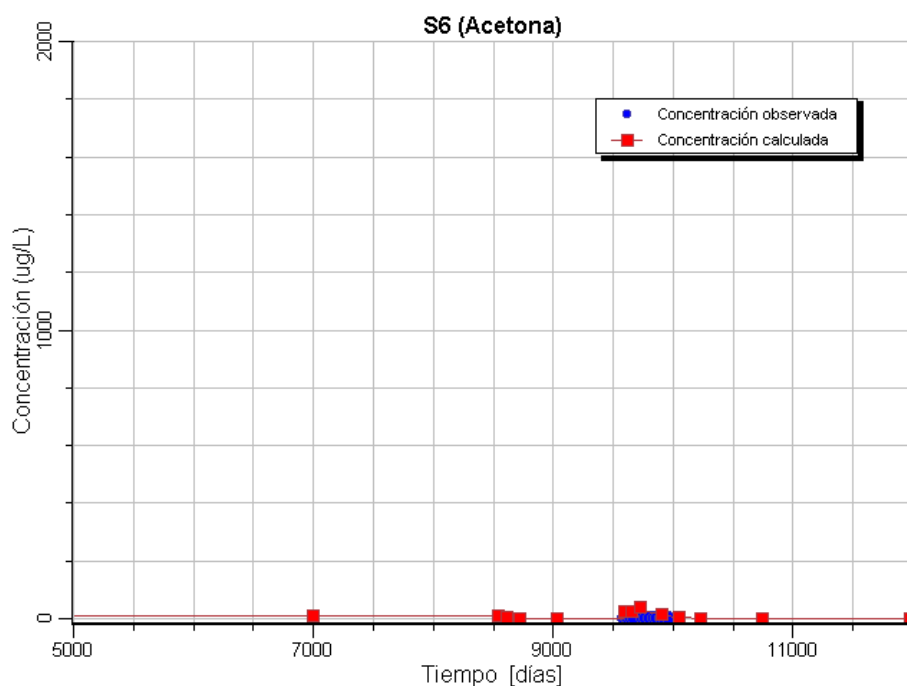


Figura V.15. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el S-6.

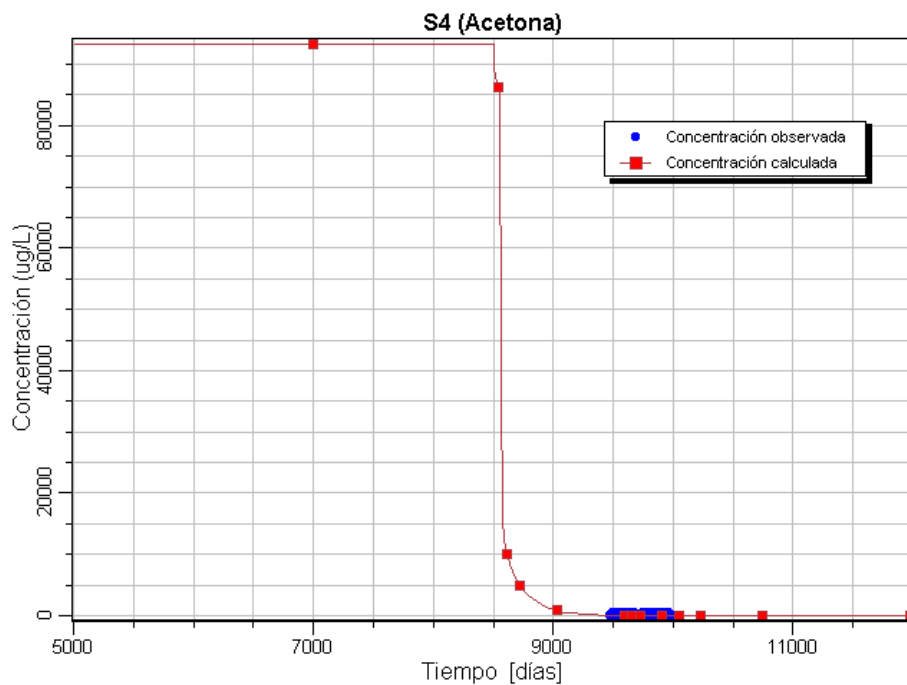


Figura V.16. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el S-4.

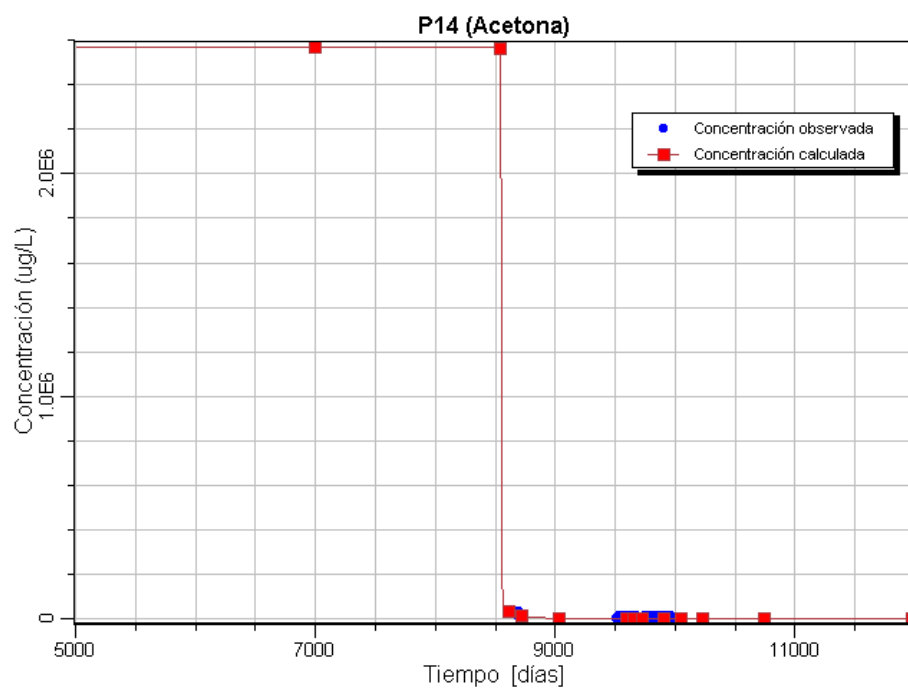


Figura V.17. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el P-14.

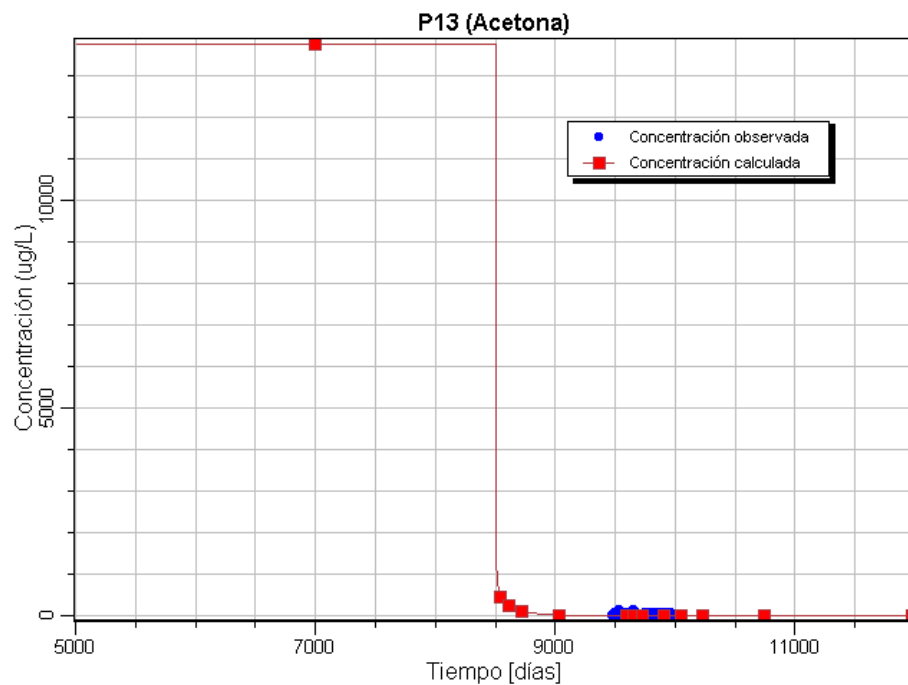


Figura V.18. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el P-13.

Las figuras V.19 a V.27 muestran la evolución de la pluma de contaminación de acetona. Partiendo de una situación inicial en la que no existía contaminación (tiempo= 0, año 1975, figura V.19), en un momento dado (desconocido en la realidad) se inicia el proceso de contaminación por acetona extendiéndose a lo largo del acuífero y alcanzando el piezómetro NS-20 (tiempo 6000, año 1991, figura V.20). A partir de verano de 1998, el acuífero inicia un proceso de recuperación y se observa una disminución paulatina de las concentraciones (figuras V.22 y V.23).

En abril de 2001 tiene lugar el episodio descrito de la fuga de una tubería de acetona, lo que se muestra en la figura V.24, produciéndose una segunda pluma de pequeñas dimensiones próxima al pozo S1. Esta pequeña pluma se desplaza hasta alcanzar a la pluma mayor como se muestra en la figura V.25.

A partir de ese momento las concentraciones de acetona se reducen sensiblemente y en la figura V.26 que representa mayo de 2002 los valores estimados se encuentran en torno a los 100 ppb. Por último la figura V.27 que representa la situación de octubre de 2003 muestra una pluma de acetona que ha desaparecido totalmente.

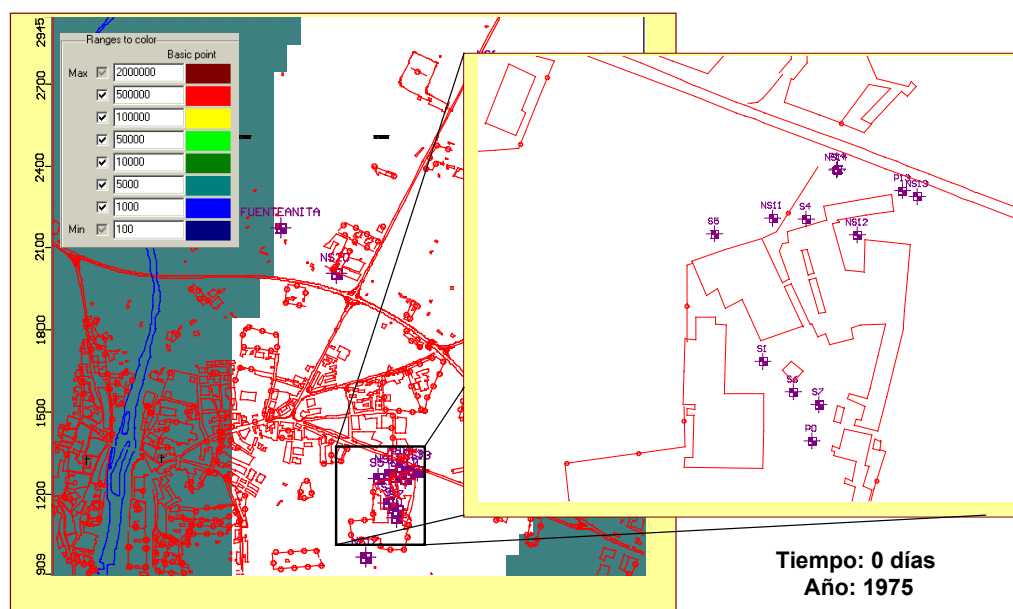


Figura V.19. Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 0 días, año 1975).

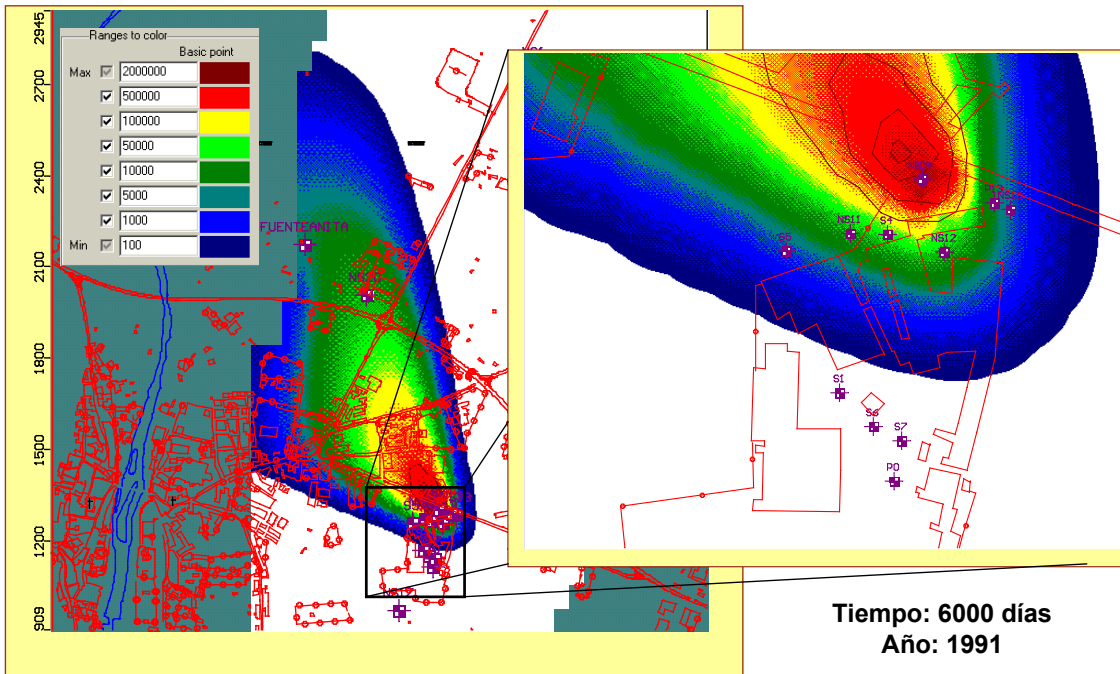


Figura V.20. Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 6000 días, año 1991).

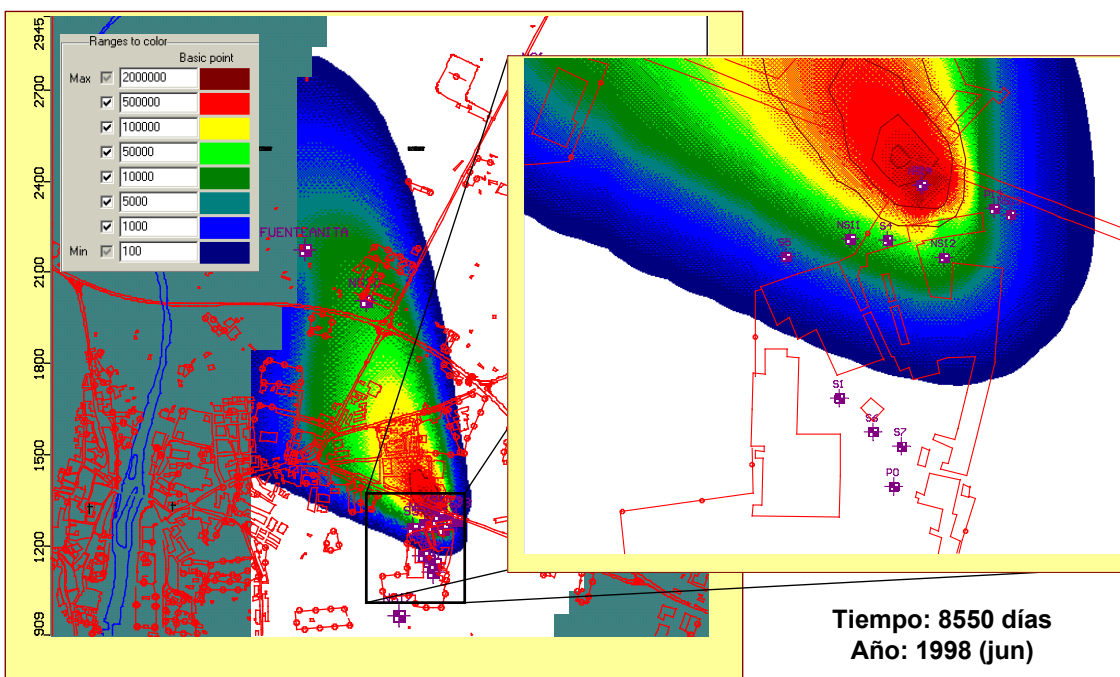


Figura V.21. Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 8550 días, año 1998).

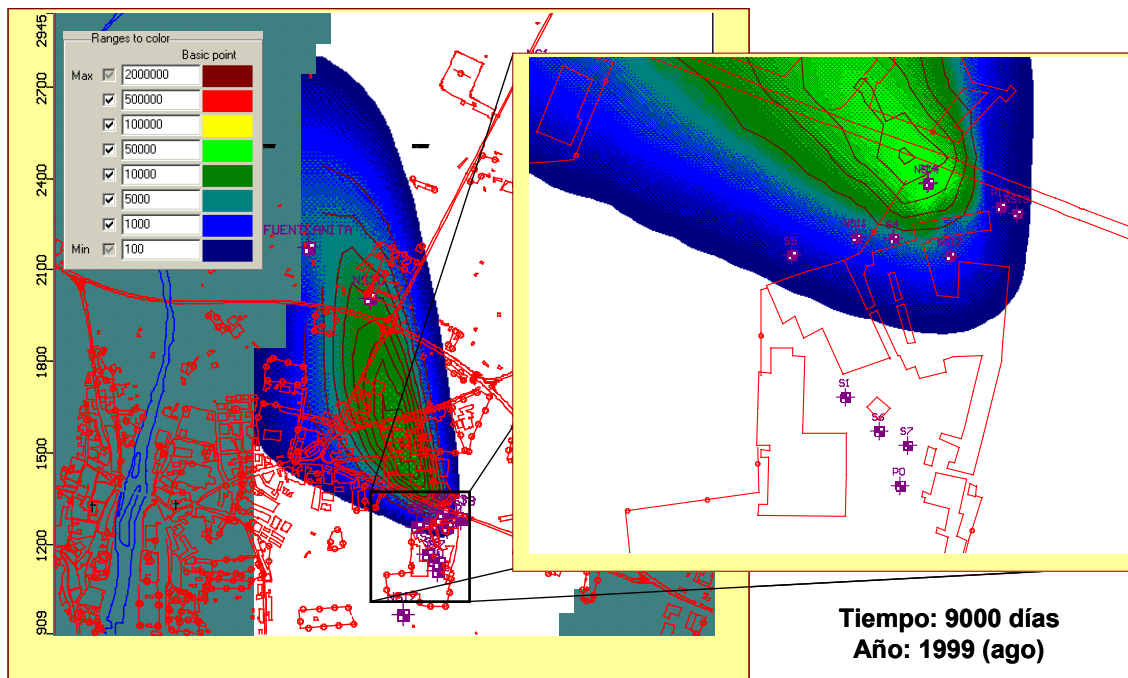


Figura V.22. Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 9000 días, año 1999).

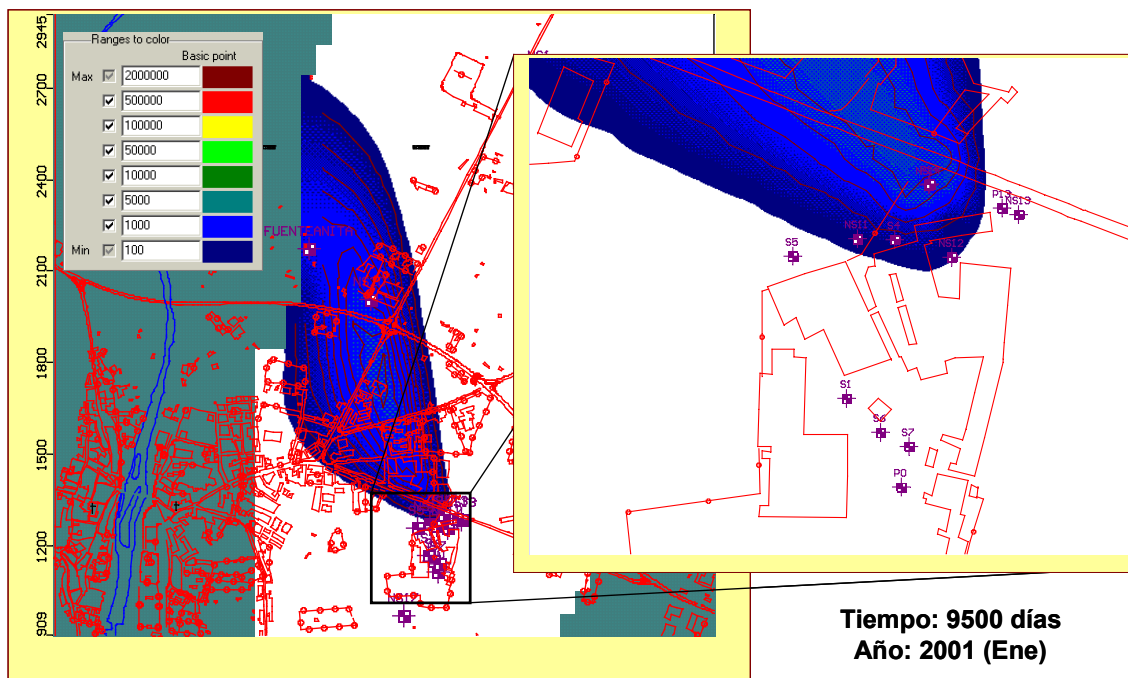


Figura V.23. Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 9500 días, año 2001).

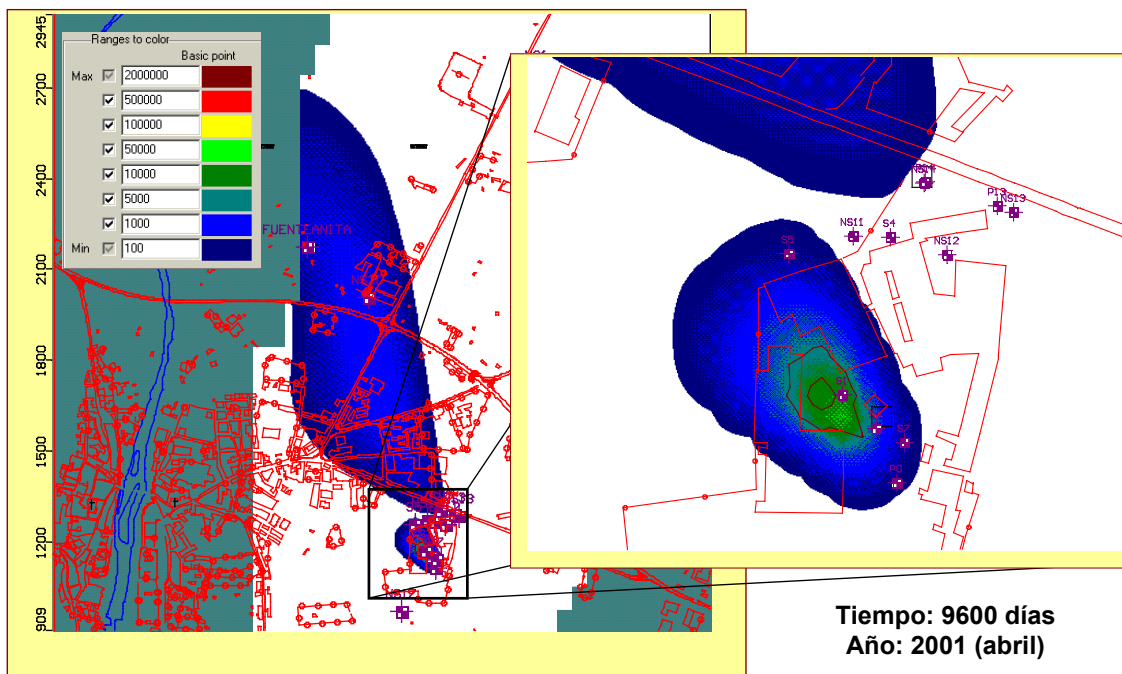


Figura V.24 Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 9600 días, año 2001).

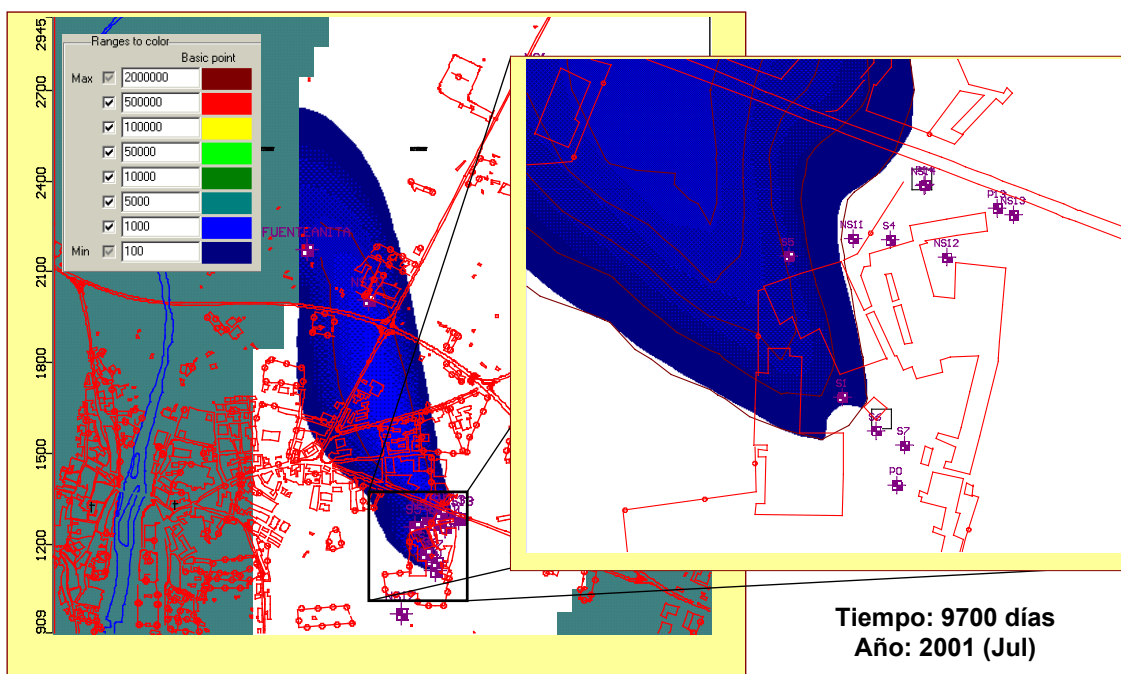


Figura V.25 Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 9700 días, año 2001).

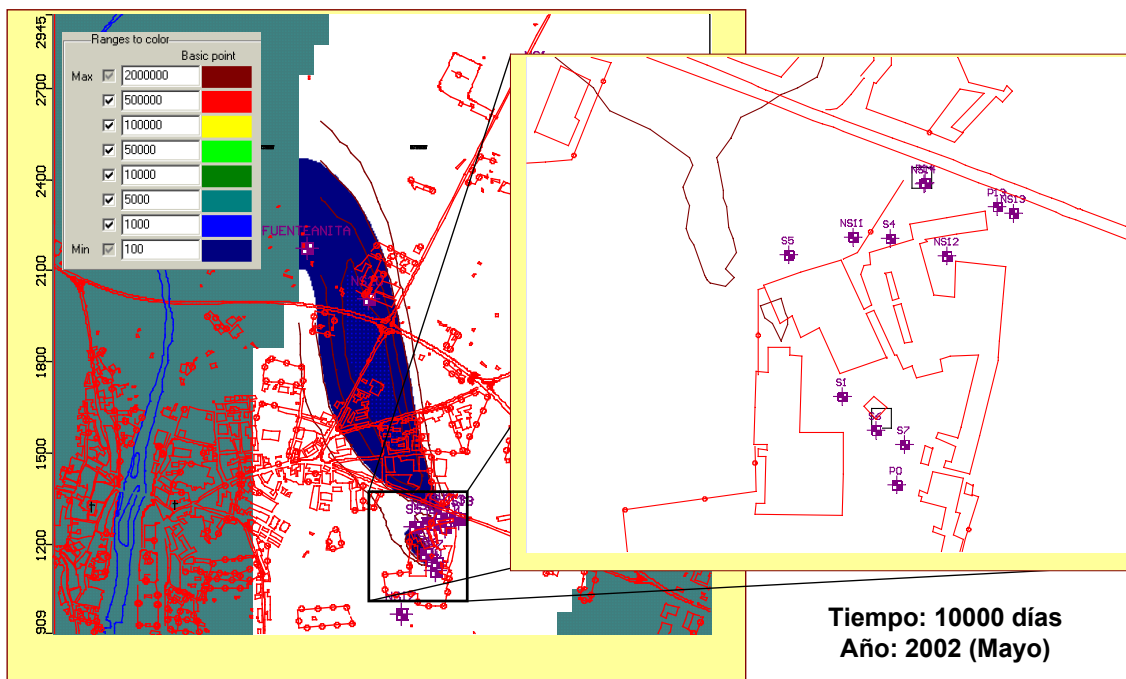


Figura V.26 Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 10000 días, año 2002).

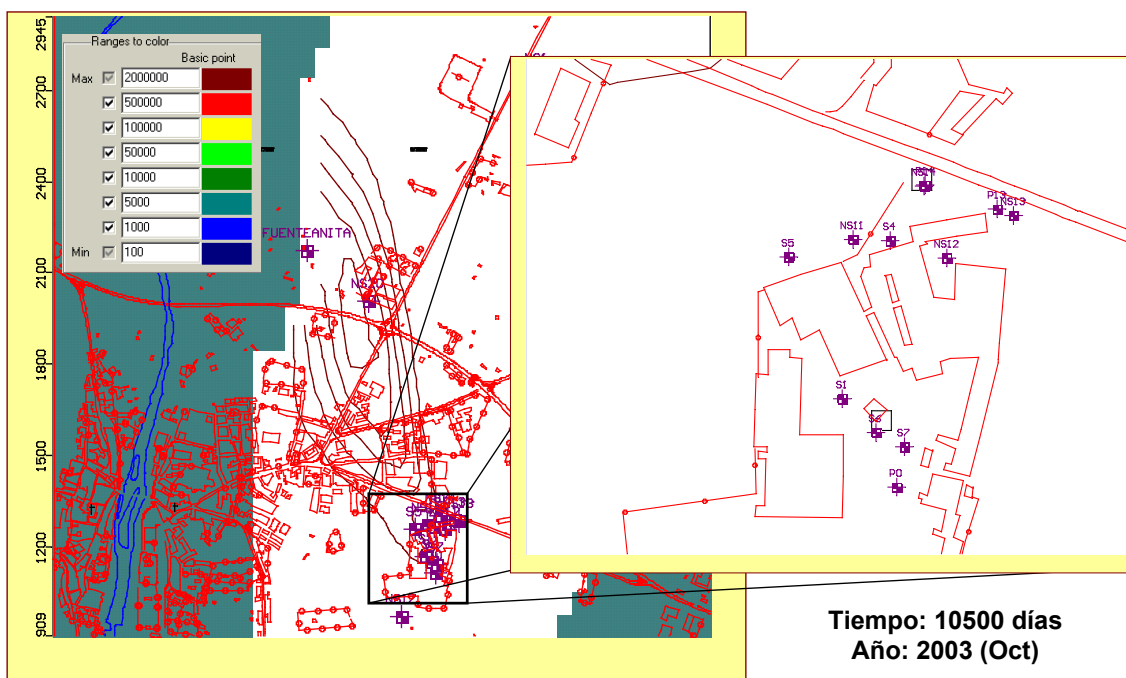


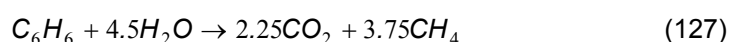
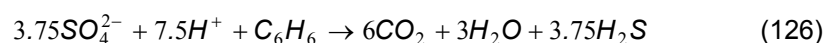
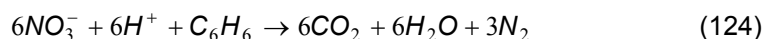
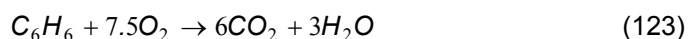
Figura V.27 Extensión de la pluma de acetona (tiempo de simulación = 10500 días, año 2003).

V.3. Modelo de Transporte: Pluma de contaminación de BTEX

En la simulación del transporte de BTEX se ha empleado la última versión de RT3D (Reactive Transporte in 3-Dimensions) implementada en Visual MODFLOW en 2002 (Waterloo Hydrogeologic, 2002). RT3D es un programa que resuelve simultáneamente las ecuaciones de derivadas parciales que describen el flujo y el transporte de múltiples contaminantes en aguas subterráneas en tres dimensiones.

La particularidad de RT3D es que incluye un solucionador implícito para reacciones que permite hacer al programa suficientemente flexible como para simular varios tipos de reacciones químicas y microbiológicas. Tanto la primera versión de RT3D (v1.0), como la versión posterior empleada en nuestro estudio (v2.5) soportan diferentes módulos preprogramados que pueden ser empleados en la simulación de diferentes tipos de contaminantes. Dentro de estos paquetes se incluye un módulo específico para la simulación de la degradación cinética de BTEX que es el que ha sido utilizado en este trabajo para el modelo de transporte de BTEX:

El módulo "*Kinetic-limited degradation of BTEX using multiple electron acceptors*" simula la biodegradación limitada por la cinética para BTEX vía cinco diferentes rutas de degradación: respiración aeróbica, desnitrificación, reducción de hierro, reducción de sulfato y metanogénesis (Clement et al 1997). La estequiometría de estas reacciones de degradación y el orden secuencial en el que se producen se describen en las siguientes ecuaciones (se emplea el benceno como ejemplo de BTEX):



Las ecuaciones de transporte que resuelve este modelo son:

$$R_{HC} \frac{\partial [HC]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [HC]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [HC])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [HC]_s + r_{HC} \quad (128)$$

$$R_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [O_2]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [O_2])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [O_2]_s + r_{O_2} \quad (129)$$

$$R_{NO_3^-} \frac{\partial [NO_3^-]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [NO_3^-]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [NO_3^-])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [NO_3^-]_s + r_{NO_3^-} \quad (130)$$

$$R_{Fe^{2+}} \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [Fe^{2+}])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [Fe^{2+}]_s + r_{Fe^{2+}} \quad (131)$$

$$R_{SO_4^{2-}} \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [SO_4^{2-}])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [SO_4^{2-}]_s + r_{SO_4^{2-}} \quad (132)$$

$$R_{CH_4} \frac{\partial [CH_4]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial [CH_4]}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (v_i [CH_4])}{\partial x_i} + \frac{q_s}{\theta} [CH_4]_s + r_{CH_4} \quad (133)$$

donde R es el factor de retardo; $[HC]$, $[O_2]$, $[NO_3^-]$, $[Fe^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$ y $[CH_4]$ son las concentraciones en la fase acuosa del hidrocarburo (BTEX), oxígeno, nitrato, hierro II, sulfato y metano, respectivamente, $[ML^{-3}]$; D_{ij} es el coeficiente de dispersión hidrodinámica $[L^2T^{-1}]$; v_i es la velocidad de transporte en la dirección i $[LT^{-1}]$; θ es la porosidad del suelo; q_s es el flujo volumétrico de agua por unidad de volumen de acuífero de las fuentes o sumideros $[T^{-1}]$; los términos de concentración con subíndice s (p.ej. $[HC]_s$) representan la concentración de la fuente-sumidero $[ML^{-3}]$; y finalmente r representa el término de la reacción.

En este modelo, la velocidad de degradación se considera que es directamente proporcional a la concentración del hidrocarburo (se supone una cinética de primer orden). Un término cinético tipo Monod (Clement et al 1997) es usado para tener en cuenta la presencia (o ausencia) de los aceptores de electrones y un modelo de inhibición es usado para simular el proceso secuencial de utilización de aceptores de electrones. Las expresiones cinéticas usadas para modelar la velocidad de degradación de los BTEX son:

$$r_{HC,O_2} = -k_{O_2} [HC] \left(\frac{[O_2]}{K_{O_2} + [O_2]} \right) \quad (134)$$

$$r_{HC,NO_3^-} = -k_{NO_3^-} [HC] \left(\frac{[NO_3^-]}{K_{NO_3^-} + [NO_3^-]} \right) \left(\frac{K_{i,O_2}}{K_{i,O_2} + [O_2]} \right) \quad (135)$$

$$r_{HC,Fe^{2+}} = -k_{Fe^{3+}} [HC] \left(\frac{[Fe^{3+}]}{K_{Fe^{3+}} + [Fe^{3+}]} \right) \left(\frac{K_{i,O_2}}{K_{i,O_2} + [O_2]} \right) \left(\frac{K_{i,NO_3^-}}{K_{i,NO_3^-} + [NO_3^-]} \right) \quad (136)$$

$$r_{HC,SO_4^-} = -k_{SO_4^-} [HC] \left(\frac{[SO_4^-]}{K_{SO_4^-} + [SO_4^-]} \right) \left(\frac{K_{i,O_2}}{K_{i,O_2} + [O_2]} \right) \left(\frac{K_{i,NO_3^-}}{K_{i,NO_3^-} + [NO_3^-]} \right) \left(\frac{K_{i,Fe^{3+}}}{K_{i,Fe^{3+}} + [Fe^{3+}]} \right) \quad (137)$$

$$r_{HC,CH_4} = -k_{CH_4} [HC] \left(\frac{[CO_2]}{K_{CH_4} + [CO_2]} \right) \left(\frac{K_{i,O_2}}{K_{i,O_2} + [O_2]} \right) \left(\frac{K_{i,NO_3^-}}{K_{i,NO_3^-} + [NO_3^-]} \right) \left(\frac{K_{i,Fe^{3+}}}{K_{i,Fe^{3+}} + [Fe^{3+}]} \right) \left(\frac{K_{i,SO_4^-}}{K_{i,SO_4^-} + [SO_4^-]} \right) \quad (138)$$

donde r_{HC,O_2} es la velocidad de destrucción de hidrocarburos (en este caso BTEX) utilizando oxígeno, r_{HC,NO_3^-} es la velocidad de destrucción utilizando nitratos, $r_{HC,Fe^{2+}}$ es la velocidad de destrucción utilizando Fe(III) (o produciendo Fe^{2+}), r_{HC,SO_4^-} es la velocidad de destrucción empleando sulfatos, r_{HC,CH_4} es la velocidad de destrucción vía metanogénesis, $[O_2]$ es la concentración de oxígeno $[ML^{-3}]$, k_{O_2} es la constante de la velocidad de degradación de primer orden de los hidrocarburos utilizando oxígeno como aceptor de electrones $[T^{-1}]$, K_{O_2} es la constante de semi-saturación de Monod $[ML^{-3}]$, K_{i,O_2} es la constante de inhibición del oxígeno $[ML^{-3}]$; y la misma nomenclatura se emplea para el resto de las ecuaciones.

Si a la constante de semisaturación se le asigna un valor arbitrario muy pequeño, entonces estamos simulando una dependencia de orden cero respecto de los

donores de electrones, y por tanto la ecuación se convertirá en una expresión de primer orden respecto de los hidrocarburos.

Dado que las concentraciones de Fe(III) y CO₂ susceptibles de ser empleadas para la biodegradación, no pueden ser medidas bajo condiciones normales en campo (Wiedemeier et al 1995), estos términos son reemplazados por unos términos de aproximación, “*assimilative capacity*”, definidos como:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}_{max}] - [Fe^{2+}] \quad (139)$$

$$[CO_2] = [CH_{4max}] - [CH_4] \quad (140)$$

donde $[Fe^{2+}_{max}]$ y $[CH_{4max}]$ son los máximos niveles medidos (o esperados) en campo de Fe²⁺ y CH₄, respectivamente, y representan la capacidad total del acuífero para la reducción del hierro y la metanogénesis.

La velocidad global de destrucción de hidrocarburos considerando todos los procesos degradativos será:

$$r_{HC} = r_{HC,O_2} + r_{HC,NO_3^-} + r_{HC,Fe^{2+}} + r_{HC,SO_4^-} + r_{HC,CH_4} \quad (141)$$

Las velocidades de utilización de los aceptores de electrones (o de formación de los productos en su caso) se obtienen a partir de las velocidades específicas de destrucción de los hidrocarburos multiplicadas por un coeficiente de rendimiento, Y, determinado. Así obtenemos las siguientes expresiones:

$$r_{O_2} = Y_{O_2/HC} \cdot r_{HC,O_2} \quad (142)$$

$$r_{NO_3^-} = Y_{NO_3^-/HC} \cdot r_{HC,NO_3^-} \quad (143)$$

$$r_{Fe^{2+}} = -Y_{Fe^{2+}/HC} \cdot r_{HC,Fe^{2+}} \quad (144)$$

$$r_{SO_4^-} = Y_{SO_4^-/HC} \cdot r_{HC,SO_4^-} \quad (145)$$

$$r_{CH_4} = -Y_{CH_4/HC} \cdot r_{HC,CH_4} \quad (146)$$

RT3D asume para BTEX los siguientes valores (Wiedemeier et al 1995):

$$Y_{O_2/HC} = 3.14 \quad (147)$$

$$Y_{NO_3^-/HC} = 4.9 \quad (148)$$

$$Y_{Fe^{2+}/HC} = 21.8 \quad (149)$$

$$Y_{SO_4^{2-}/HC} = 4.7 \quad (150)$$

$$Y_{CH_4/HC} = 0.78 \quad (151)$$

Hay que indicar que el modelo cinético descrito y considerado por RT3D asume que las reacciones de degradación ocurren sólo en la fase acuosa, lo que de algún modo supone una asunción conservativa.

V.3.1. Introducción de parámetros en el modelo de transporte

La versión empleada de RT3D asigna de forma automática el valor de 14 de las 21 constantes que deben especificarse. Estas 14 constantes corresponden a las constantes de semisaturación, a los coeficientes de inhibición y a los coeficientes de rendimiento de la reacción y son:

Constante de semisaturación del oxígeno, $K_{O_2} = 0.5$ mg/L

Constante de semisaturación del nitrato, $K_{NO_3^-} = 0.5$ mg/L

Constante de semisaturación del Fe(III), $K_{Fe^{3+}} = 0.5$ mg/L

Constante de semisaturación del sulfato, $K_{SO_4^{2-}} = 0.5$ mg/L

Constante de semisaturación del metano, $K_{CH_4} = 0.5$ mg/L

Coefficiente de inhibición del oxígeno, $K_{i,O_2} = 0.001$ mg/L

Coefficiente de inhibición del nitrato, $K_{i,NO_3^-} = 0.001$ mg/L

Coefficiente de inhibición del Fe(III), $K_{i,Fe^{3+}} = 0.001$ mg/L

Coefficiente de inhibición del sulfato, $K_{i,SO_4^{2-}} = 0.001$ mg/L

Coefficiente de rendimiento del oxígeno, $Y_{O_2/HC} = 3.14$

Coefficiente de rendimiento del nitrato, $Y_{NO_3^-/HC} = 4.9$

Coefficiente de rendimiento del hierro II, $Y_{Fe^{2+}/HC} = 21.8$

Coefficiente de rendimiento del sulfato, $Y_{SO_4^{2-}/HC} = 4.7$

Coefficiente de rendimiento del metano, $Y_{CH_4/HC} = 0.78$

Las 7 constantes restantes que deben ser especificadas son las velocidades de reacción y las concentraciones máximas observadas de Fe^{2+} y metano:

- Velocidad de degradación de BTEX vía proceso aerobio (k_{O_2})
- Velocidad de degradación de BTEX vía desnitrificación ($k_{NO_3^-}$)
- Velocidad de degradación de BTEX vía reducción de Fe(III) ($k_{Fe^{3+}}$)
- Velocidad de degradación de BTEX vía reducción de sulfatos ($k_{SO_4^{2-}}$)
- Velocidad de degradación de BTEX vía metanogénesis (k_{CH_4})
- Máxima concentración observada en campo de Fe^{2+}
- Máxima concentración observada en campo de metano

En relación a las velocidades de degradación de BTEX, Aronson y Howard (1997) realizaron una importante recopilación de velocidades obtenidas tanto en trabajos de campo como en estudios de laboratorio. En la tabla V.5 se muestra una comparación del rango y del valor medio de los estudios considerados por Aronson y Howard.

Tabla V.5. Constantes de velocidad de degradación anaerobia de BTEX recopiladas por Aronson y Howard (1997), (Constantes de velocidades de primer orden en días⁻¹).

Tipo de estudio	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Rango (todos los estudios)	0-0.071	0-5.18	0-6.5	0-0.68	0-1.7	0-0.24
Valor medio (todos los estudios)	0.0046 n=113	0.37 n=150	0.13 n=94	0.030 n=93	0.068 n=86	0.031 n=55
Valor medio (estudios laboratorio)	0.0059 n=66	0.12 n=64	0.059 n=44	0.024 n=49	0.062 n=41	0.043 n=26
Rango (estudios en campo)	0-0.038	0-0.30	0-0.15	0-0.21	0-0.32	0-0.057
Valor medio (estudios en campo)	0.0036 n=41	0.059 n=46	0.015 n=37	0.025 n=33	0.039 n=34	0.014 n=26
Rango (est. reducción NO_3^-)	0-0.045	0-5.18	0-6.5	0-0.68	0-1.7	0-0.24
Valor medio (est. reducción NO_3^-)	0.0023 n=38	0.63 n=42	0.28 n=34	0.040 n=38	0.12 n=35	0.047 n=18
Rango (est. reducción Fe(III))	0-0.024	0-0.087	0-0.0032	0-0.056	0-0.02	0-0.02
Valor medio (est. reducción Fe(III))	0.0035 n=11	0.021 n=10	0.0011 n=8	0.0078 n=8	0.0052 n=8	0.0050 n=8
Rango (est. reducción sulfatos)	0-0.047	0.011-0.11	0-0.029	0-0.16	0.024-0.17	0.032-0.17
Valor medio (est. reducción sulfatos)	0.016 n=9	0.049 n=9	0.0098 n=7	0.065 n=5	0.091 n=4	0.079 n=3
Rango (est. metanogénesis)	0-0.052	0-0.186	0-0.46	0-0.21	0-0.10	0-0.08
Valor medio (est. metanogénesis)	0.005 n=16	0.029 n=22	0.05 n=14	0.021 n=11	0.021 n=8	0.015 n=7

Los estudios a escala laboratorio son los únicos que permiten realizar un balance de materia exhaustivo a un contaminante y en algunos casos, el valor de la constante de velocidad obtenido en estos estudios se ha empleado en lugar del valor obtenido en las determinaciones de campo (Wilson et al 1996). Sin embargo los resultados de los estudios de laboratorio pueden verse fuertemente influenciados por numerosos factores tales como fuentes, toma de muestra, condiciones de incubación, periodo de estudio, contenido de sedimentos, etc (Wiedemeier et al 1996b). Por todo ello se recomienda el empleo de constantes determinadas en estudios de campo para la modelización matemática (Wiedemeier et al 1996b).

Si comparamos en la tabla V.5 los valores medios de las constantes de degradación de primer orden obtenidas en campo y en laboratorio podemos observar que los valores son parecidos. En todos los casos, salvo en el o-xileno donde ambos valores coinciden, el valor medio de los estudios de laboratorio es mayor. En general, se reconoce que los estudios a escala laboratorio proporcionan medidas más altas de la velocidad de biodegradación que los estudios realizados en campo (Wiedemeier et al 1996 b). Los datos de la constante de degradación de BTEX en laboratorio son entre dos y cuatro veces superiores a los encontrados en estudios de campo.

La tabla V.5 también muestra el rango y valor medio de las constantes de degradación para cada uno de los BTEX en los procesos con diferentes aceptores de electrones. En general, parece observarse que la reducción de nitratos y la reducción de sulfatos son las fases que presentan una mayor velocidad de degradación de BTEX.

Los valores medios de las constantes de velocidad para la etapa de reducción de sulfatos se han calculado a partir de un número reducido de estudios (n=3-9), mientras que el número de estudios considerados para calcular el valor en la etapa de reducción de nitratos ha sido mucho más elevado (n=18-42). Por tanto la similitud de las constantes de velocidad de ambos procesos redox debe considerarse con prudencia a la vista del reducido número de estudios considerados en el caso de la reducción de sulfatos.

La etapa más lenta parece ser la reducción de hierro (III), que muestra constantes de velocidad mas bajas que las de la metanogénesis. No obstante debemos igualmente considerar con prudencia estas conclusiones ya que el número de estudios considerado es reducido (n=8-11).

Aronson y Howard (1997), resaltaron un aspecto muy importante que es frecuentemente aludido en la literatura; las velocidades de degradación son específicas del lugar de estudio. Un extenso estudio de tres acuíferos diferentes de Estados Unidos mostró que las velocidades de biodegradación varían dentro y entre los distintos puntos de los acuíferos con variaciones por encima de dos ordenes de magnitud para un mismo compuesto (Dobbins 1992). Por esta razón se trabaja con rangos para los valores de la constantes de velocidad de primer orden y para cada uno de los BTEX.

Como se ha indicado anteriormente, RT3D requiere que se especifique una velocidad de degradación conjunta de todos los BTEX en cada una de las distintas etapas (proceso aerobio, k_{O_2} ; desnitrificación, $k_{NO_3^-}$; reducción de Fe(III), $k_{Fe^{3+}}$; reducción de sulfatos, $k_{SO_4^{2-}}$; y metanogénesis, k_{CH_4}). Los datos de Aronson y Howard de la tabla V.5, muestran valores para los distintos compuestos, pero no reportan ningún valor global para la suma de BTEX. Evidentemente dicho valor va a venir condicionado por la proporción en que cada compuesto se encuentre dentro de la concentración total de BTEX. En este trabajo se ha calculado dicha proporción teniendo en cuenta todas las muestras analizadas y los datos históricos. El resultado obtenido ha sido:

- Benceno: 1%
- Tolueno: 18%
- Etilbenceno: 16%
- m-, p-xileno: 57%
- o-xileno: 8%

Teniendo en cuenta esta proporción se ha calculado (tabla V.6) un rango y un valor medio aproximado de la constante de velocidad de degradación de BTEX para las distintos procesos que se emplearán como el primer dato de entrada del proceso iterativo que conduzca a la calibración del modelo matemático.

Tabla V.6. Rango y un valor medio aproximado de la constante de velocidad de degradación de BTEX.

Constante de velocidad de primer orden (días ⁻¹)	Rango	Valor medio
Proceso aerobio (k_{O_2})	0-0.32	0.0324
Desnitrificación ($k_{NO_3^-}$)	0-6.5	0.2076
Reducción de Fe(III) ($k_{Fe^{3+}}$)	0-0.087	0.0081
Reducción de sulfatos ($k_{SO_4^{2-}}$)	0-0.17	0.0613
Metanogénesis (k_{CH_4})	0-0.46	0.0267

En relación con las otras dos variables a especificar: máxima concentración observada en campo de hierro (II) $[Fe^{2+}_{max}]$ y máxima concentración observada en campo de metano $[CH_{4,max}]$ se han considerado los siguiente valores a partir de datos históricos y de muestreo

$$[Fe^{2+}_{max}] = 63.8 \text{ mg/L}$$

$$[CH_{4,max}] = 0.4 \text{ mg/L}$$

Pero además del establecimiento de estos parámetros específicos de RT3D es necesario establecer los relativos al modelo de adsorción. Al igual que el caso de la acetona (capítulo V.2), se ha especificado como modelo de adsorción, el modelo lineal dado que este modelo es el recomendado cuando las concentraciones observadas son significativamente menores que la solubilidad de los compuestos puros en agua (Jury et al 1991). El valor de la constante de distribución K_d de los BTEX se ha calculado a partir de los valores de K_{oc} de cada uno de los compuestos (benceno, tolueno,...) considerando la proporción media de cada uno de ellos. En la tabla V.7 se muestra el resultado de un estudio estadístico de los valores de K_{oc} para cada compuesto con indicación del valor máximo, mínimo y medio encontrado en la bibliografía (USEPA 1996). En dicha tabla se muestra el valor medio obtenido para K_{oc} considerando la composición de la mezcla de BTEX.

El valor del coeficiente de distribución K_d se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

Tabla V.7. Sumario estadístico de valores medidos de K_{oc} (L/kg) para BTEX.

	Nº de datos (n)	Mínimo	Máximo	Media
Benceno	13	31	100	66
Tolueno	12	94	247	145
Etilbenceno	5	165	255	207
o-Xileno	4	222	258	241
m-Xileno	3	158	289	204
p-Xileno	3	260	347	313
Valor de K_{oc} estimado teniendo en cuenta la composición de la mezcla:				227

donde f_{oc} es la fracción total de carbono orgánico del suelo (mg $C_{orgánico}$ / mg suelo). Este parámetro depende de las características del suelo y la bibliografía consultada (Domenico y Schwartz 1990) muestra valores de f_{oc} próximos a 0.0001 para el tipo de terreno estudiado. Se ha considerado este valor, ya que ha sido aplicado satisfactoriamente en el modelado de la pluma de contaminación de la acetona. Por tanto el valor de K_d que se obtiene y que se ha empleado es: 2.27×10^{-11} 1/ μ g/L

Finalmente se ha calculado el coeficiente de difusión molecular de los BTEX, de manera similar a como se ha realizado con K_{oc} , es decir, teniendo en cuenta el valor de dicho coeficiente para cada uno de los compuestos y la proporción en la mezcla final de BTEX. De esta manera se obtiene un coeficiente de $D_{BTEX} = 8.74 \times 10^{-6}$ cm²/s.

V.3.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte

Una vez establecidos los parámetros requeridos por el modelo de transporte, se introdujeron en la aplicación las concentraciones de BTEX observadas en las distintas campañas de muestreo y las recopiladas en los estudios previos. El valor de la concentración de BTEX se dio como la suma de las concentraciones de benceno, tolueno, etilbenceno, m-,o-y p-xileno observadas.

Además de estos valores, se establecieron las concentraciones iniciales de oxígeno disuelto (9.0 mg O₂/L), de nitratos (20 mg NO₃⁻/L) y de sulfatos (5 mg SO₄⁼/L). Estas concentraciones se establecieron en todas las celdas activas del dominio como

concentraciones iniciales a tiempo cero en base a los resultados obtenidos en zonas del acuífero no contaminadas. Además se estableció que las concentraciones iniciales de metano, hierro (II) y BTEX fueran inicialmente ($t=0$) igual a cero.

V.3.3 Asignación de los potenciales focos causantes de la pluma de BTEX

Como paso previo a la ejecución del modelo numérico de transporte deben establecerse los potenciales focos de contaminación. Para ello se ha tenido en cuenta los datos históricos y la evolución de los mismos, y se han situado en un principio dos potenciales focos próximos a la zona donde aparecieron residuos enterrados tras las excavaciones del 2000, es decir, en las proximidades de los pozos S6, S7 y P0.

No obstante estos potenciales focos han sido ajustados a lo largo del proceso iterativo de calibración del modelo de transporte, conjugando la concentración de los mismos con los valores de las constantes de velocidad de degradación hasta alcanzar una buena correlación entre las concentraciones observadas y las estimadas por el modelo numérico.

V.3.4 Ejecución del modelo de transporte de BTEX

Con RT3D v2.5 es posible seleccionar el método de solución para la ecuación de transporte advectivo de entre los siguientes 6 métodos:

- Método de las características (MOC)
- Método de las características modificado (MMOC)
- Método híbrido de las características (HMOC)
- Método estándar de diferencias finitas (UFD)
- Método central de diferencias finitas
- Método TVD de tercer orden

Dado que en el caso de la acetona el método estándar de diferencias finitas (UFD) proporcionó buenos resultados se optó inicialmente por emplear este método en la

ejecución del modelo de transporte de BTEX. Sin embargo, tras numerosos intentos, no se consiguió que ninguna de las simulaciones realizadas llegara a converger, deteniéndose la ejecución del modelo aproximadamente cuando se alcanzaba el día 5500 de la simulación (de un total de 18500 días). Posiblemente la causa de esta no convergencia estriba en la alta dispersión numérica que puede darse cuando se emplea este método.

Tampoco resultó fructífero el empleo del método central de diferencias finitas y del método TVD de tercer orden, dando ambos problemas de convergencia. Por esta razón se recurrió al empleo de los métodos de rastreos de partículas (MOC, MMOC y HMOC) que presentan menos problemas de dispersión numérica. En concreto se empleó el modelo MMOC por su eficacia computacional.

Sin embargo el empleo de métodos basados en el rastreo de partículas no está exento de complicaciones. RT3D determina automáticamente el paso de tiempo (timestep size) del modelo de transporte de contaminantes como una función de la velocidad y del tamaño de la malla, minimizando la dispersión numérica y las oscilaciones (Zheng 1990). Este paso de tiempo es constante a lo largo de toda la simulación y desafortunadamente no puede ser incrementado, de manera que en algunos casos puede dar lugar a tiempos de simulación excesivamente elevados.

En nuestro caso el paso de tiempo calculado fue de 0,88 días lo que supone que para llegar a completar una simulación de 18250 días, el ordenador (Pentium III, 128 Mb RAM) emplea más de 6 horas de simulación. Los pasos de tiempo normalmente se encuentran entre 5-25 días, pero dada nuestra configuración de malla y nuestra velocidad el valor se reduce considerablemente dando lugar a un excesivo tiempo de simulación.

Para reducir los tiempos de cálculo se recortó el periodo de simulación a un total de 10.000 días, iniciando el periodo ($t=0$) en el día 5000 de la antigua escala de 18250 días, lo que se corresponde con el 9-9-1988. De esta manera la simulación abarca el periodo comprendido entre el 9-9-1988 y el 26-1-2016. Como tiempo en el que se inicia la contaminación se estableció $t=30$ días (9-10-1988). Con estas condiciones la simulación empleaba en torno a las 4 horas de ejecución.

V.3.5. Resultados del modelo de transporte de BTEX

El proceso de calibrado del modelo de transporte de BTEX, al igual que en el caso de la acetona, se ha realizado mediante un largo proceso iterativo en el que las principales variables han sido las velocidades de degradación y los potenciales focos de contaminación. El proceso iterativo, en este caso, se ha visto agravado por el excesivo tiempo requerido en cada simulación.

Como primeros datos de entrada del proceso iterativo se emplearon los valores medios aproximados de las constantes de velocidad de degradación de BTEX indicados en la tabla V.6. Tras la ejecución del modelo numérico con estos valores se observó que la pluma de contaminación de BTEX no alcanzaba el piezómetro NS20 donde se habían detectado concentraciones importantes de BTEX. Esta circunstancia condujo a reducir las velocidades de degradación y a modificar los potenciales focos de contaminación en la siguiente simulación, o segunda etapa del proceso iterativo. De esta manera a lo largo del proceso iterativo se ajustaron los valores de las velocidades de reacción. El proceso iterativo se dio por finalizado cuando tras la nueva iteración, no se observaron mejoras en la correlación entre los valores estimados por el modelo y los valores observados. Los valores de las constantes de velocidad de degradación finalmente obtenidos se recogen en la tabla V.8 junto con los valores empleados en la primera iteración.

Tabla V.8. Valores de las constantes de velocidad de degradación de BTEX ajustadas.

Constante de velocidad de primer orden (días ⁻¹)	Valor inicial (primera iteración)	Valor final (última iteración)
Proceso aerobio (k_{O_2})	0.0324	0.01
Desnitrificación ($k_{NO_3^-}$)	0.2076	0.05
Reducción de Fe(III) ($k_{Fe^{3+}}$)	0.0081	0.009
Reducción de sulfatos ($k_{SO_4^{2-}}$)	0.0613	0.008
Metanogénesis (k_{CH_4})	0.0267	0.022

De acuerdo con estos resultados la desnitrificación es la etapa más rápida, lo que coincide con lo indicado en la bibliografía (Aronson y Howard 1997). Le sigue la

metanogénesis y la degradación aerobia. Como etapas más lentas se encuentran la reducción de hierro (III) y sulfatos.

El ajuste de las concentraciones estimadas por el modelo de transporte con las concentraciones obtenidas a partir de las campañas de muestreo y los datos históricos se representan en las gráficas Concentración vs. Tiempo para cada uno de los pozos y piezómetros monitorizados.

La figura V.28 muestra la gráfica del piezómetro NS-14. Este punto es uno de los que mayores concentraciones ha presentado alcanzando valores superiores a los 50 mg/L de BTEX. La gráfica muestra como a partir del día 4.500 en la escala temporal (que corresponde a enero de 2001) se produce un descenso en las concentraciones de BTEX detectadas, disminuyendo por debajo de los 70 $\mu\text{g/L}$ en el día 5.000 de la simulación (mayo de 2002). El piezómetro NS-12 situado próximo al NS-14 muestra un comportamiento similar, aunque, como en el caso de la acetona, registrando concentraciones más bajas (figura V.29).

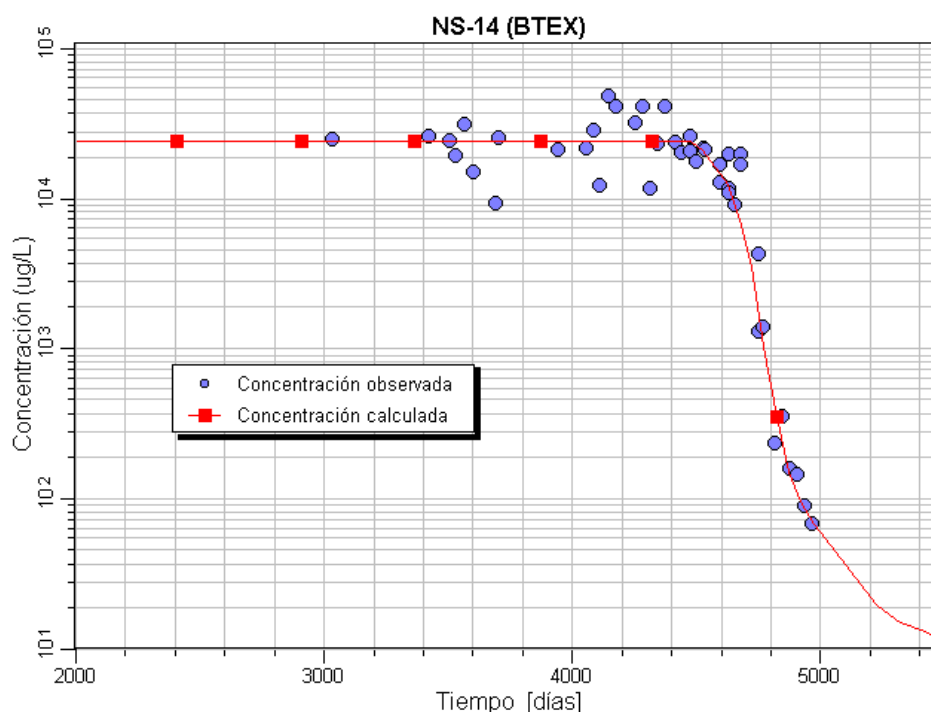


Figura V.28. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-14.

Por otra parte el piezómetro NS-13 (figura V.30) presenta un comportamiento extraño, distinto al de los piezómetros anteriores aunque se encuentren muy próximos a éste. En el piezómetro NS-13 no se registra un descenso de las concentraciones a partir del día 4500, por el contrario a partir del día 4800 parece producirse un incremento de la contaminación detectada. Este comportamiento también se puede apreciar en la gráfica del pozo P-13 situado a escasos 5 metros del NS-13 (figura V.31). Se desconoce cual puede ser la causa de este comportamiento, e incluso si pudiera existir un nuevo foco de contaminación responsable de la evolución observada en el NS-13 y P-13, pero en cualquier caso parece existir una desconexión entre el NS-13 y los piezómetros de sus alrededores (NS-14 y NS-12) que ya se intuía en el modelo de transporte de la acetona.

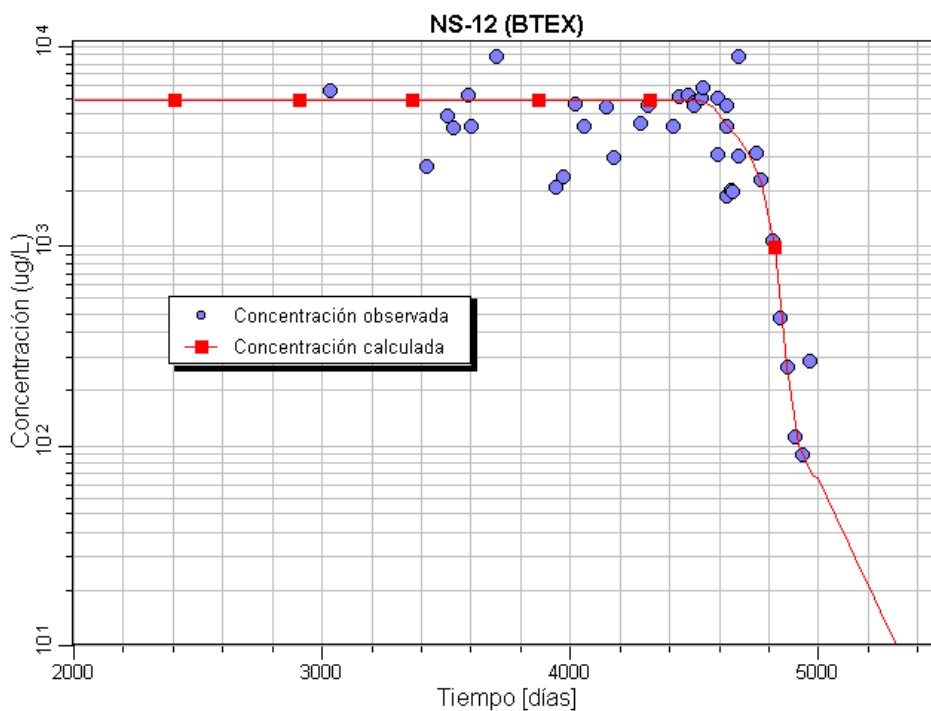


Figura V.29. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-12.

Próximo a los piezómetros NS-12 y NS-14 se sitúan el NS-11 y el S4, que muestran un comportamiento alejado del estimado por el modelo numérico. Como puede verse en las figuras V.32 y V.33 el modelo numérico estima unas concentraciones próximas

a los 4500 $\mu\text{g/L}$ en ambos piezómetros, sin embargo los valores observados tanto en NS-11 como en S4 no superan, en su mayor parte, los 500 $\mu\text{g/L}$. En el caso del piezómetro NS-11, el modelo de transporte de la acetona ya puso de manifiesto esta circunstancia, esgrimiendo como posible causa de esta disparidad la existencia de paleocanales. Teniendo en cuenta el comportamiento observado en el S4 y la proximidad al NS-11, es posible que el origen de ambos comportamientos sea el mismo y que se vea también afectado por la presencia de un paleocanal.

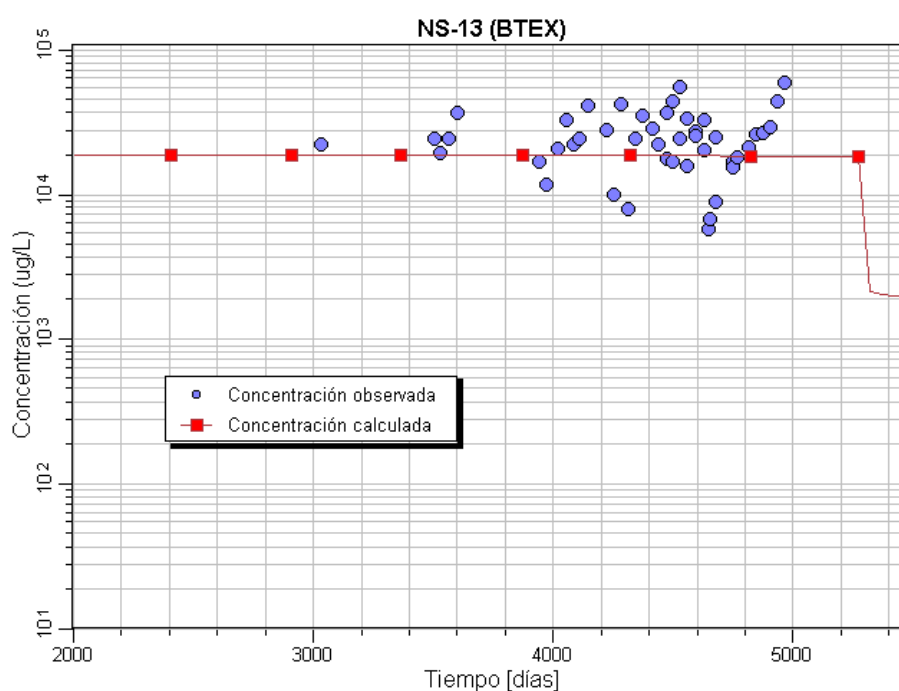


Figura V.30. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-13.

Por último dentro de esta zona, se sitúa el pozo P-14 (figura V.34). Este pozo fue construido a escasos 3 metros del piezómetro NS-14, sin embargo a lo largo de las campañas de muestreo ha mostrado un comportamiento muy distinto tanto hidrológicamente como desde el punto de vista de los niveles de contaminantes detectados. Se desconoce la causa de esta diferencia, aunque se cree que puede deberse a una defectuosa construcción del pozo. Así, en la campañas de muestreo se ha llegado a vaciar numerosas veces el pozo P-14, a pesar de que dicho pozo tiene un mayor diámetro (cercano a los 30 cm) que el NS-14.

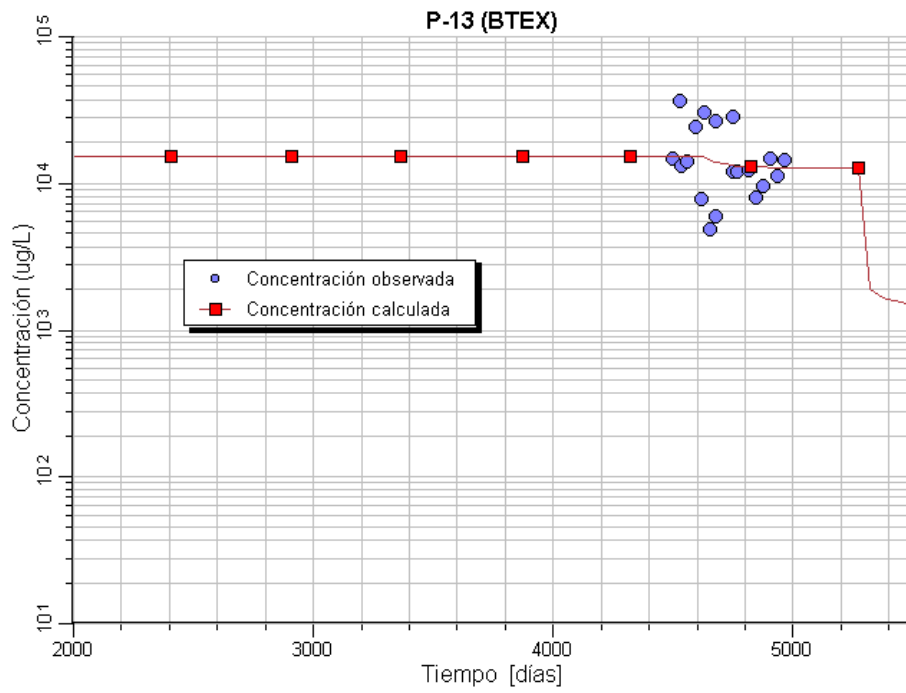


Figura V.31. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el pozo P-13.

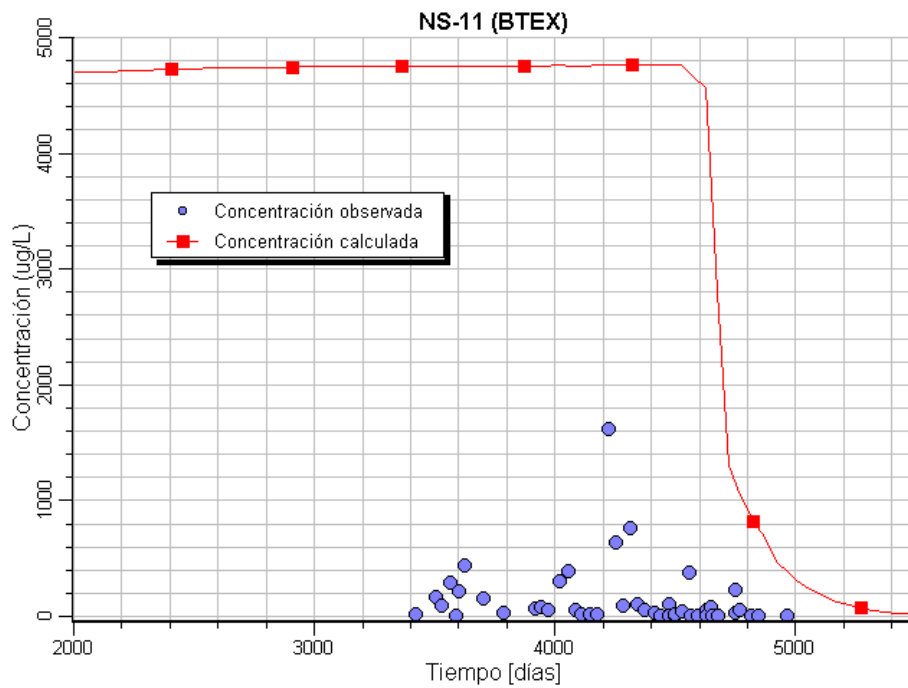


Figura V.32. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-11.

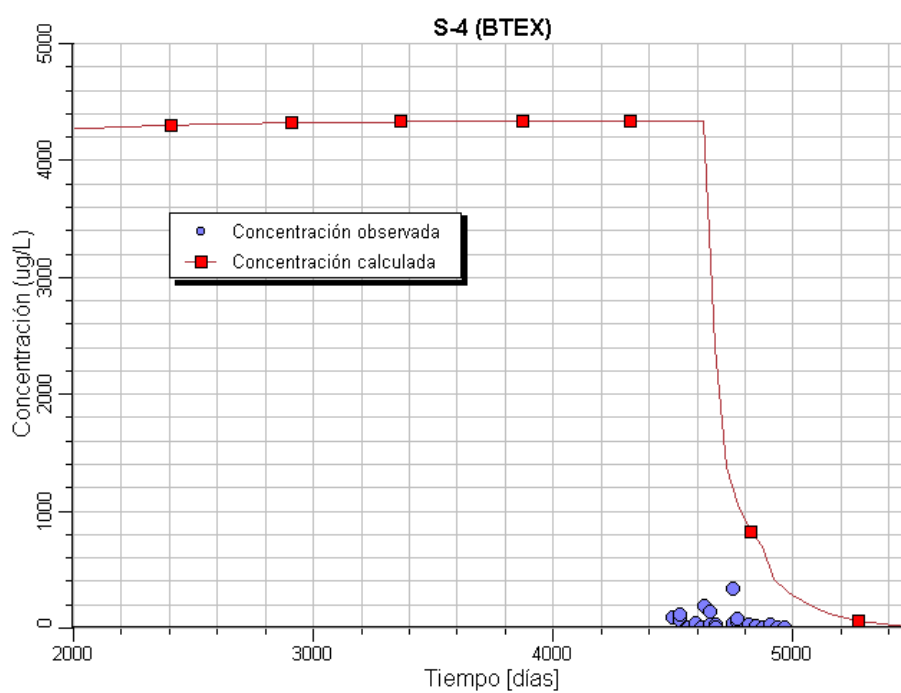


Figura V.33. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-4.

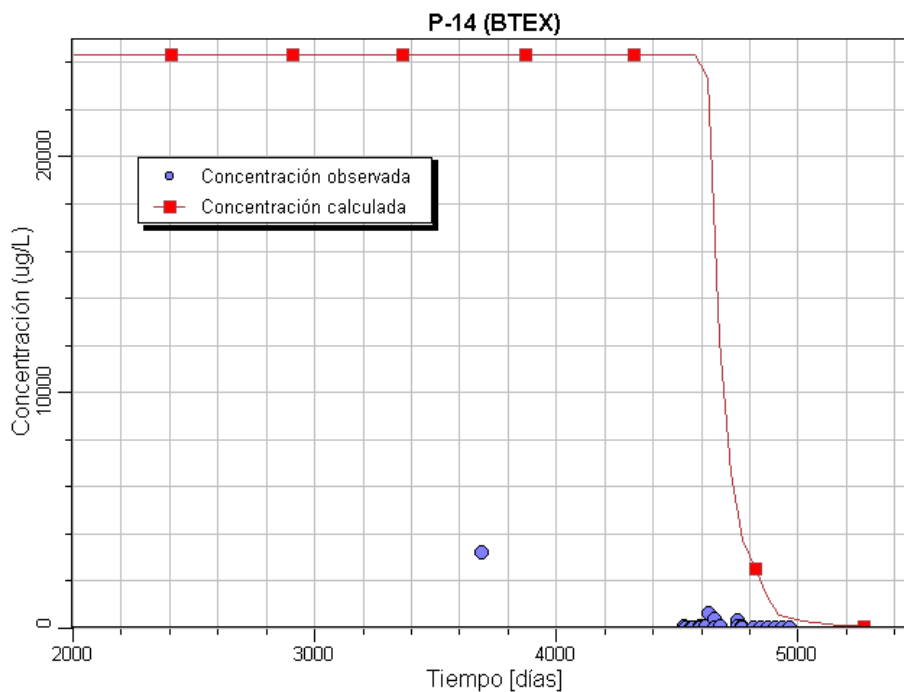


Figura V.34. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el pozo P-14.

Lejos de esta zona, a más de un kilómetro de distancia, se encuentra el piezómetro NS-20 (figura V.35). Las concentraciones observadas en este piezómetro no presentan una tendencia clara, y sus valores se encuentran dentro de un amplio rango (entre 100 y 2000 $\mu\text{g/L}$). No obstante al tratarse de un punto alejado de los potenciales focos generadores de la contaminación, es un elemento clave para el ajuste de los parámetros de transporte y de las velocidades de degradación. El modelo de transporte de la acetona ha demostrado la conexión de este piezómetro con la zona del NS-14. En el caso de la acetona el descenso de la concentración en el NS-14 daba lugar a un relativamente rápido descenso en el NS-20. Sin embargo en el caso de los BTEX, el descenso de la concentración en el NS-20 estimado por el modelo se produce de manera más lenta y más amortiguada. Esto es debido a la diferencia en la constante de distribución K_d , que determina la adsorción de los contaminantes al suelo y que es mayor en el caso de los BTEX ($2,27 \times 10^{-11} \text{ l}/\mu\text{g/L}$) que en la acetona ($5,81 \times 10^{-14} \text{ l}/\mu\text{g/L}$). El mayor valor de K_d , provoca un desplazamiento más lento de la pluma (retardo) lo que hace que los cambios producidos en las proximidades del potencial foco contaminante se aprecien más tarde en los puntos más alejados.

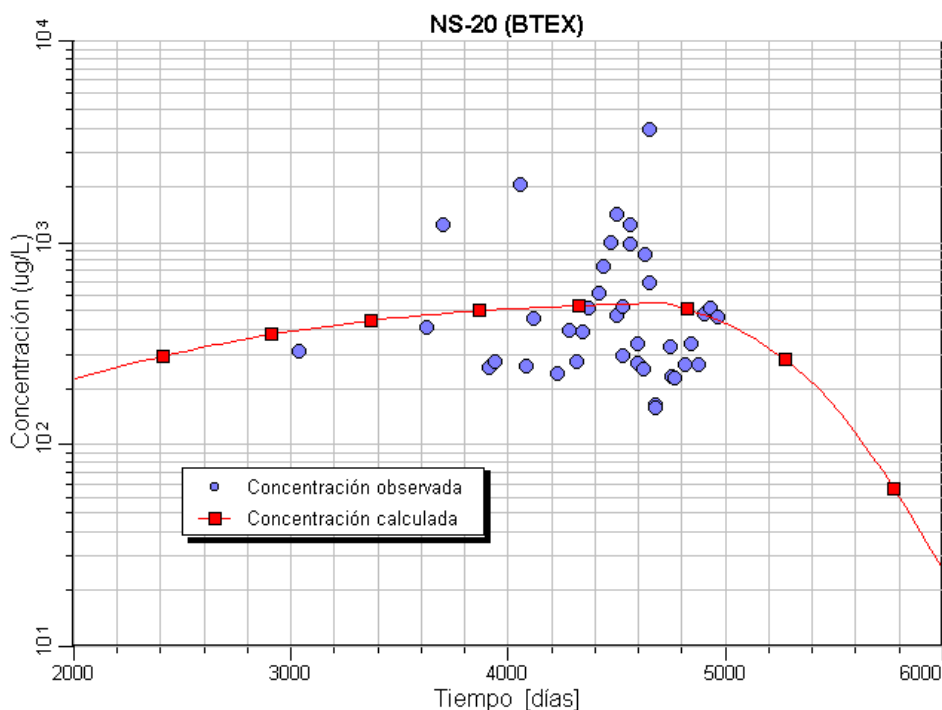
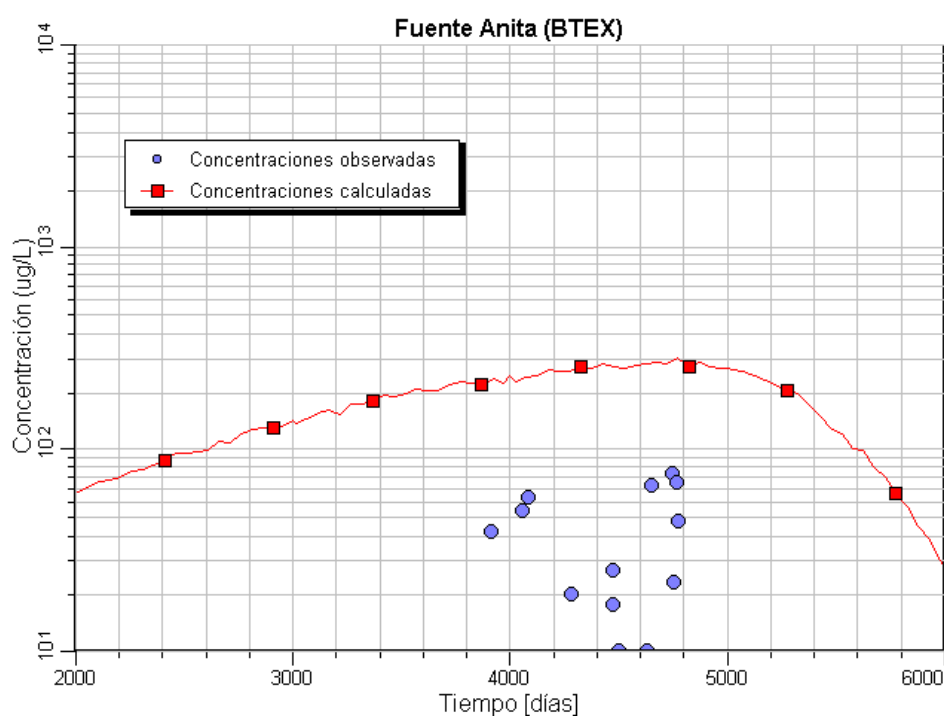


Figura V.35. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas para el NS-20.

La figura V.36 muestra la gráfica obtenida en Fuente Anita, una fuente situada en el escarpe que limita la llanura de inundación del río Najerilla con la terraza. La gráfica no parece mostrar un buen ajuste entre los datos observados y los estimados por el modelo. Las concentraciones más altas observadas en esta fuente se encuentran en torno a los 70 $\mu\text{g/L}$ mientras que las estimadas superan los 100 $\mu\text{g/L}$. Por otra parte hay que tener presente que las fuentes presentan un mayor grado de aireación y agitación del agua que los piezómetros, por lo que es posible que parte de los BTEX se pierdan antes de la toma de muestra, dando lugar a la detección de menores concentraciones que si se tratara de un piezómetro situado en ese mismo lugar. No obstante, la detección de BTEX en esta fuente confirma la extensión de la pluma, y ratifica que la dirección del flujo de agua subterránea es la correcta.



El piezómetro NS-17 se encuentra fuera del radio de acción de la pluma. La ausencia de BTEX en las muestras recogidas en este punto, nos indica claramente que se encuentra ubicado aguas arriba de la zona en la que se encuentran los potenciales focos contaminantes (figura V.37). Los casos aislados en los que se han detectado

pequeñas concentraciones de BTEX se deben probablemente a posibles errores en la toma de muestras (también detectadas en la acetona para las mismas muestras).

Las figuras V.38 y V.39, muestran la gráficas correspondientes a Fuente La Granja y Fuente Edesa. Estas fuentes se encuentran situadas aguas abajo de los potenciales focos de contaminación pero desviadas de la dirección principal del flujo y a una distancia superior a la que se encuentra Fuente Anita (en concreto se sitúan a unos 2 y 4 Km., respectivamente). Por esta razón la pluma de contaminación de BTEX no alcanza estas fuentes, circunstancia que el modelo numérico de transporte predice coincidiendo plenamente con las concentraciones observadas.

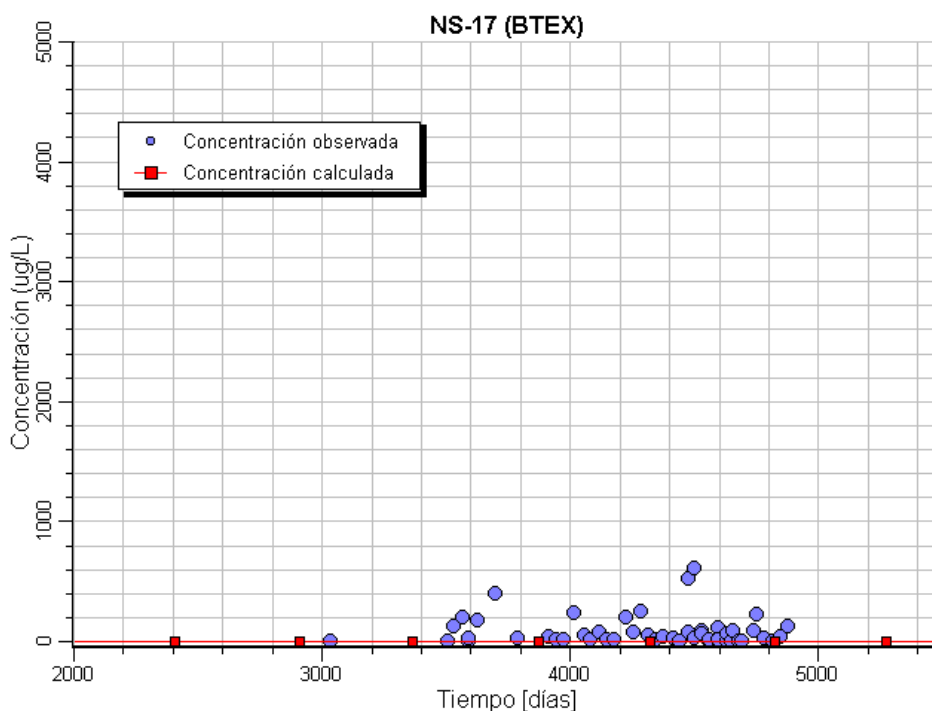


Figura V.37. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-17.

Otro de los piezómetros que se encuentra fuera del alcance de la pluma es el NS-1, que muestra un comportamiento similar al del NS-17, Fuente La Granja y Fuente Edesa (figura V.40). No obstante se han detectado valores de concentraciones puntuales entre 1000 y 4000 $\mu\text{g/L}$ que pueden ser debidos a un foco distinto a los considerados o a errores en la toma de muestras.

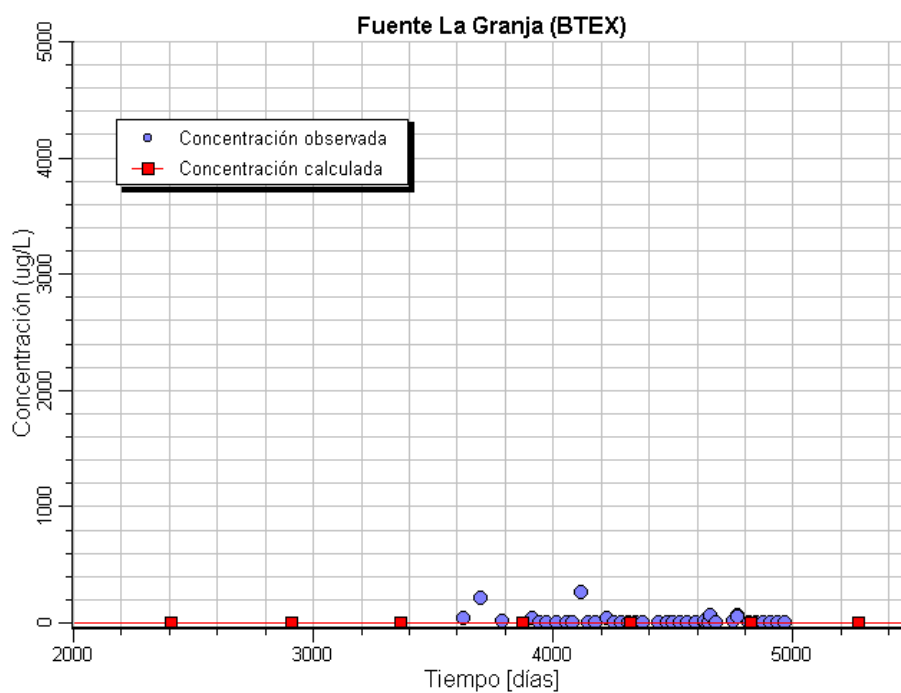


Figura V.38. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en Fuente La Granja.

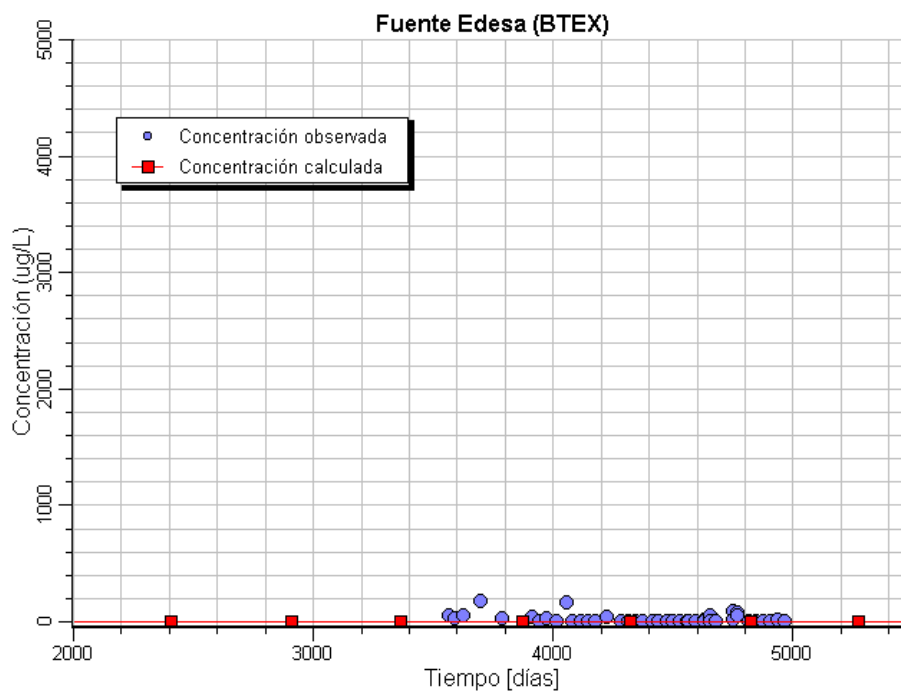


Figura V.39. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en Fuente Edesa.

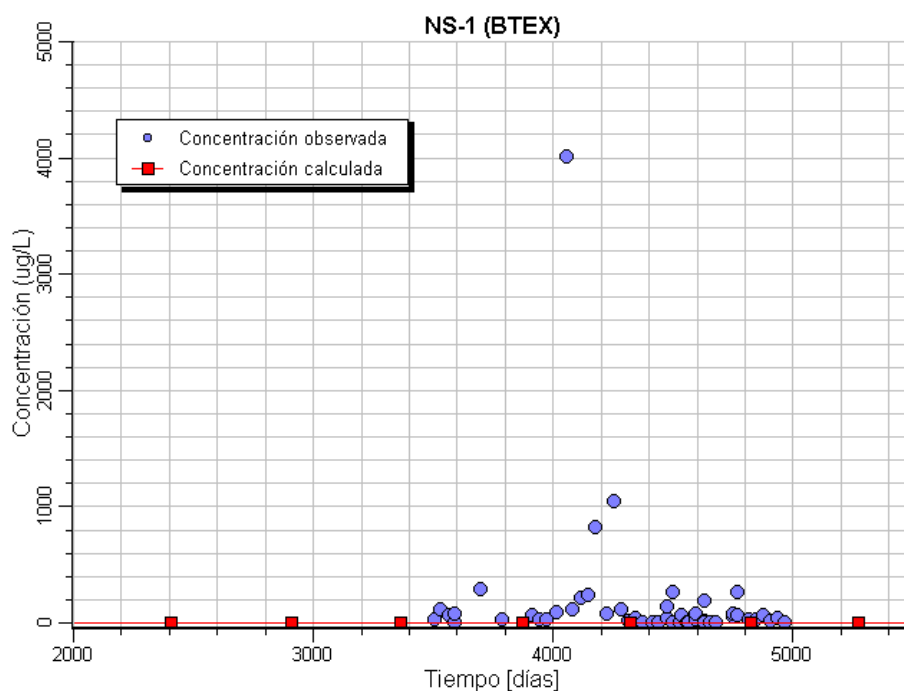


Figura V.40. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-1.

La figuras V.41, V.42, V.43 y V.44 muestran la evolución observada en los pozos S-7, P0, S1 y S-5, respectivamente. En todas ellas puede observarse como se produce un descenso de la concentración observada a partir de verano de 2001, coincidiendo con la retirada de los residuos enterrados en las proximidades. La figura V.42 correspondiente al pozo P0 cuenta con un número escaso de valores observados ya que fue el último pozo incorporado a la red de control, construido en octubre de 2001, después de la retirada de los residuos mencionados anteriormente.

Por último hay que comentar el comportamiento extraño que muestra el pozo S-6 (figura V.45), pozo situado muy próximo al S-1 y al S-7, y construido en la misma fecha que este último. El modelo de transporte para este pozo estima una concentración similar a la registrada en el S-1, sin embargo los datos observados muestran concentración anormalmente bajas. No se sabe cual puede ser la causa de esta desviación, pero probablemente tenga su origen en la presencia de un paleocanal, circunstancia esta que ya se ha barajado para explicar el comportamiento observado en el S-4 y NS-11.

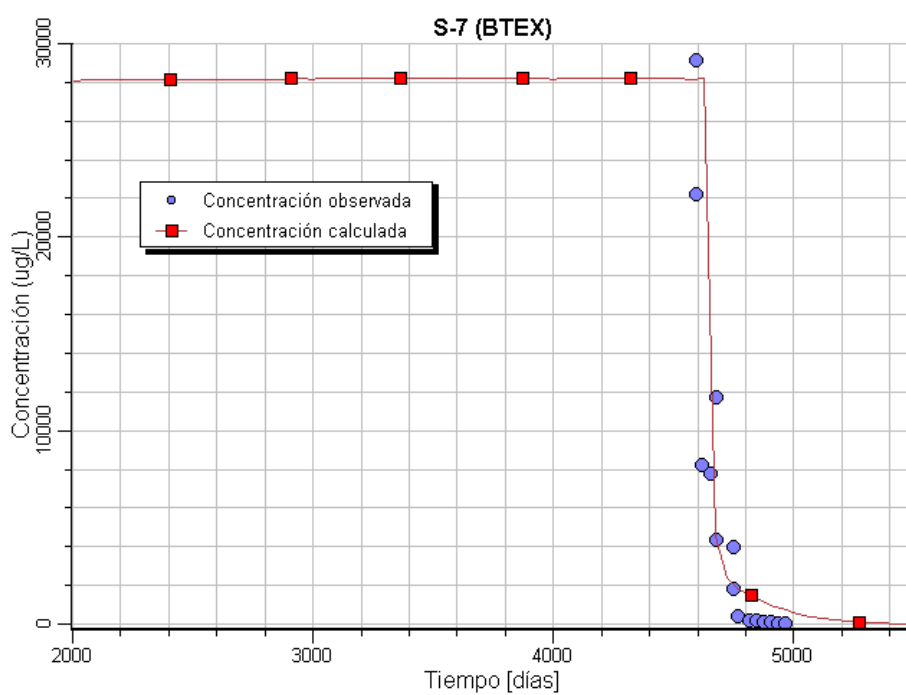


Figura V.41. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-7.

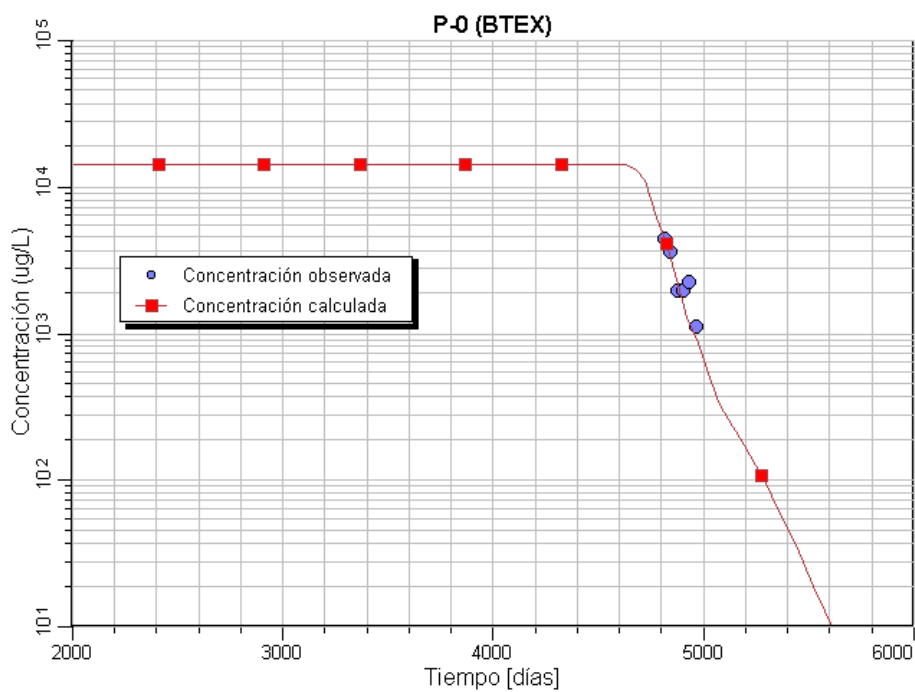


Figura V.42. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el pozo P-0.

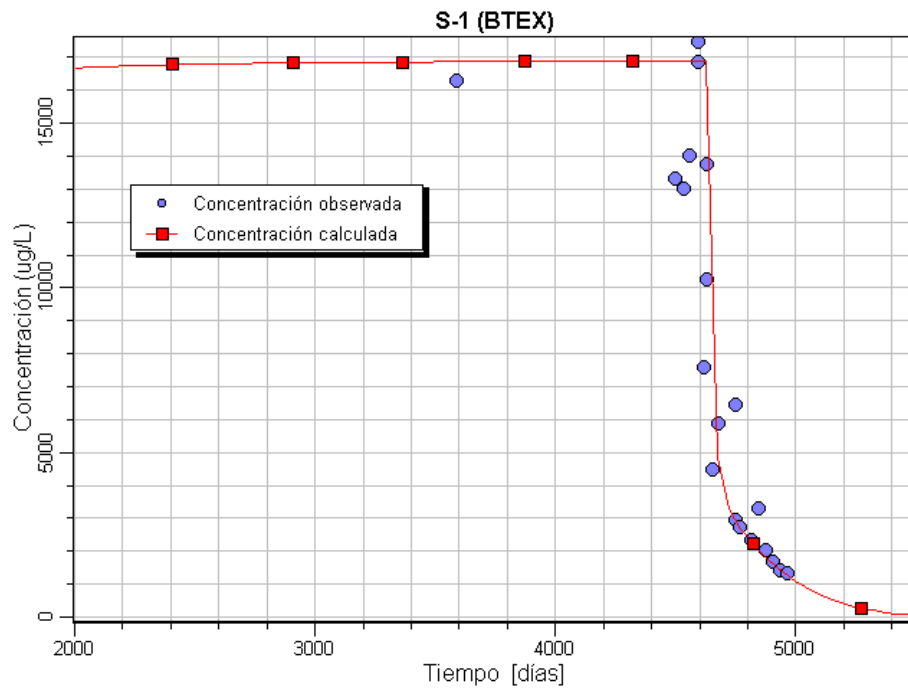


Figura V.43. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-1.

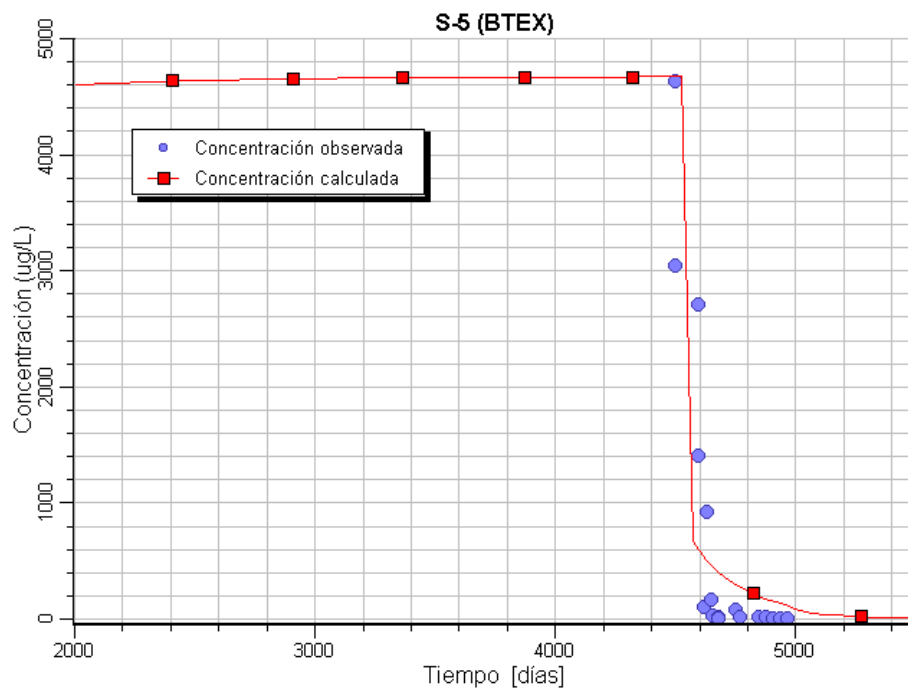


Figura V.44. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-5.

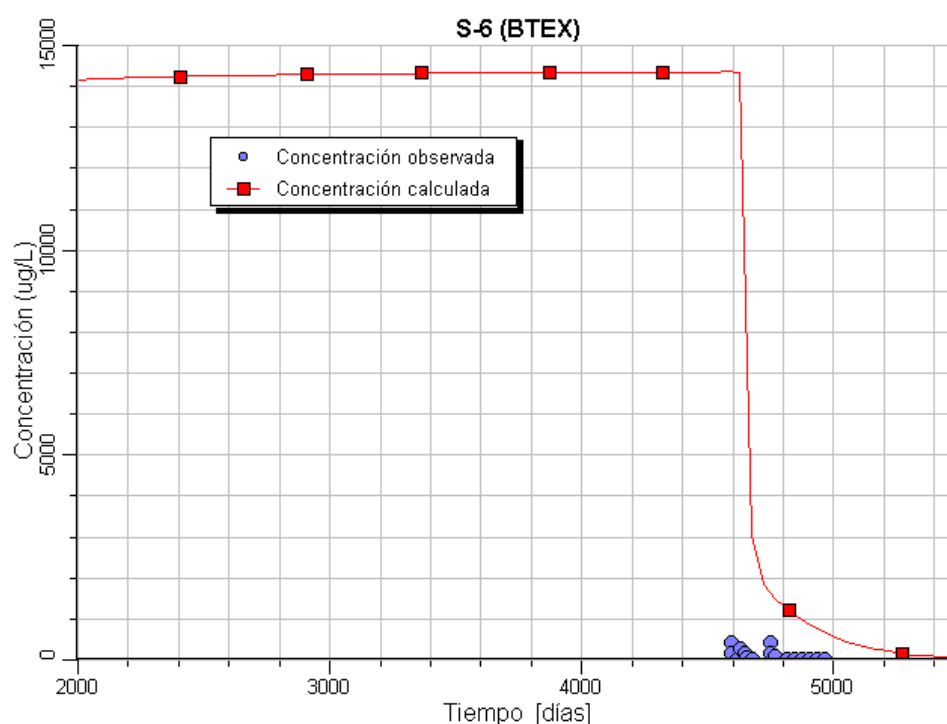


Figura V.45. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-6.

Las figuras V.46 a V.54 muestran la evolución de la pluma de contaminación de BTEX generada por MODFLOW a partir del modelo matemático de transporte ajustado. En la secuencia de imágenes se puede observar la evolución de la pluma a lo largo del tiempo. Partiendo de una situación de acuífero no contaminado (figura V.46 tiempo = 0, año 1988), en un momento dado se inicia la contaminación. Las figuras V.47, V.48 y V.49 correspondientes a los tiempos 1000 (año 1991), 2000 (año 1994) y 4600 (abril 2001) muestran el progreso de la pluma, que como puede apreciarse avanza alcanzando al NS-20 en 1000 días de simulación y a Fuente Anita después de 4600 días de simulación.

A partir de ese momento coincidiendo con la retirada de los residuos enterrados se inicia el proceso de recuperación del acuífero, y así en la figura V.50, que representa el día 4850 de la simulación (diciembre 2001) podemos ver que las concentraciones se han reducido ostensiblemente. En la figura V.51 que representa a marzo del 2003 (tiempo 5300) la pluma se ha reducido quedando únicamente activa la zona próxima al piezómetro NS-13, que como se ha comentado anteriormente no ha sufrido

descenso en las concentraciones observadas. En esta misma figura puede apreciarse como en la zona próxima al S-6, S-7 y P-0 donde fueron retirados los residuos enterrados únicamente queda un pequeño "isloté" de pequeña concentración que desaparece en la figura siguiente de febrero de 2004 (figura V.52).

Dado que se desconoce cual va a ser la evolución del NS-13, se ha supuesto que el nivel de BTEX en ese punto se mantiene hasta el día 5300 de la simulación (marzo 2003), y que posteriormente se va reduciendo paulatinamente (día 6000, figura V.53) hasta desaparecer (día 7000 de la simulación, noviembre de 2007, figura V.54). No obstante esta suposición únicamente se ha tomado para aportar los datos que necesariamente debe utilizar el programa en su simulación, sin que ello signifique que el comportamiento futuro del NS-13 vaya ser el supuesto. Para conocer la evolución real futura de ese piezómetro será necesario continuar con las campañas de control y en el caso de que las concentraciones continúen manteniéndose constantes, pensar en la posibilidad de que exista un posible foco de contaminación que sea el causante de dicho comportamiento.

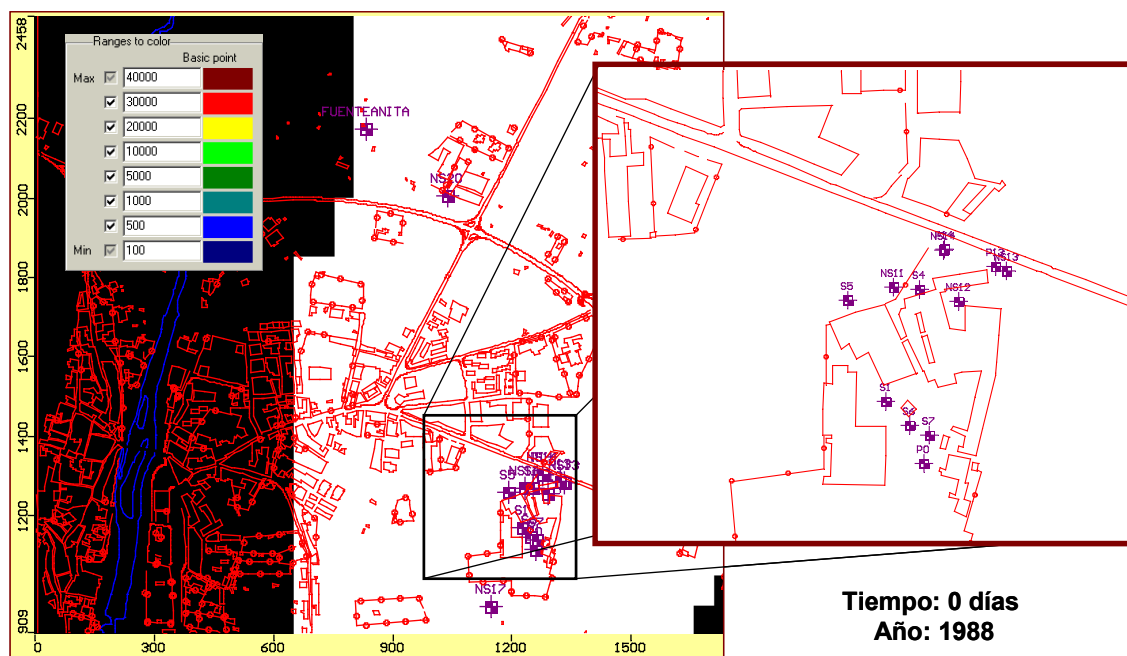


Figura V.46. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 0 días, año 1988).

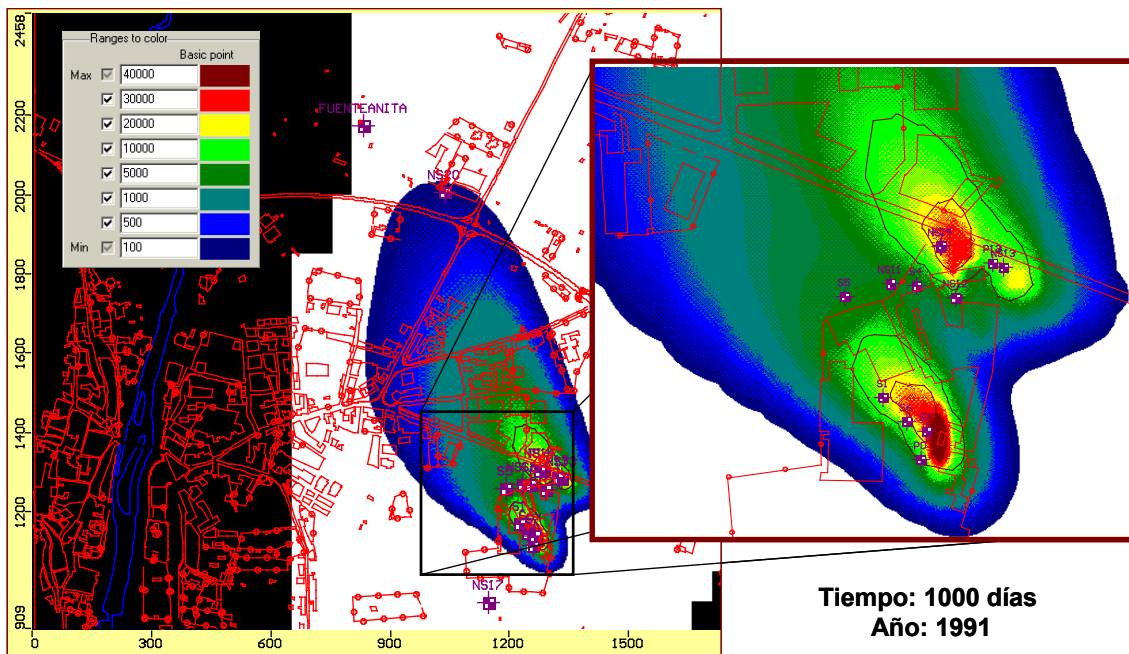


Figura V.47. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 1000 días, año 1991).

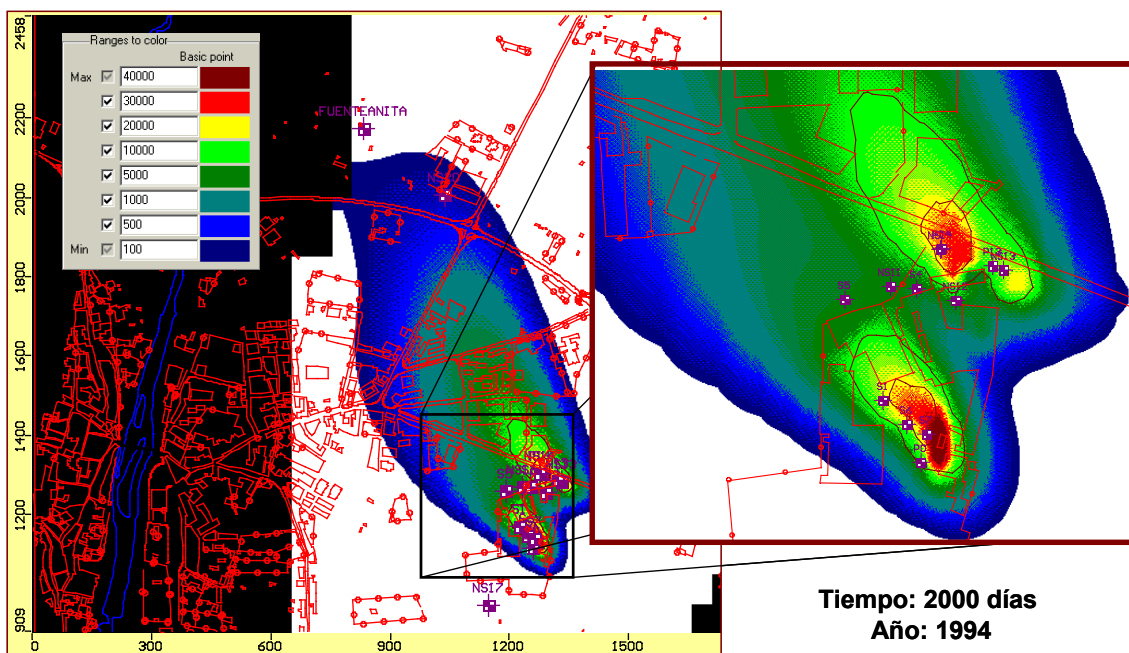


Figura V.48. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 2000 días, año 1994).

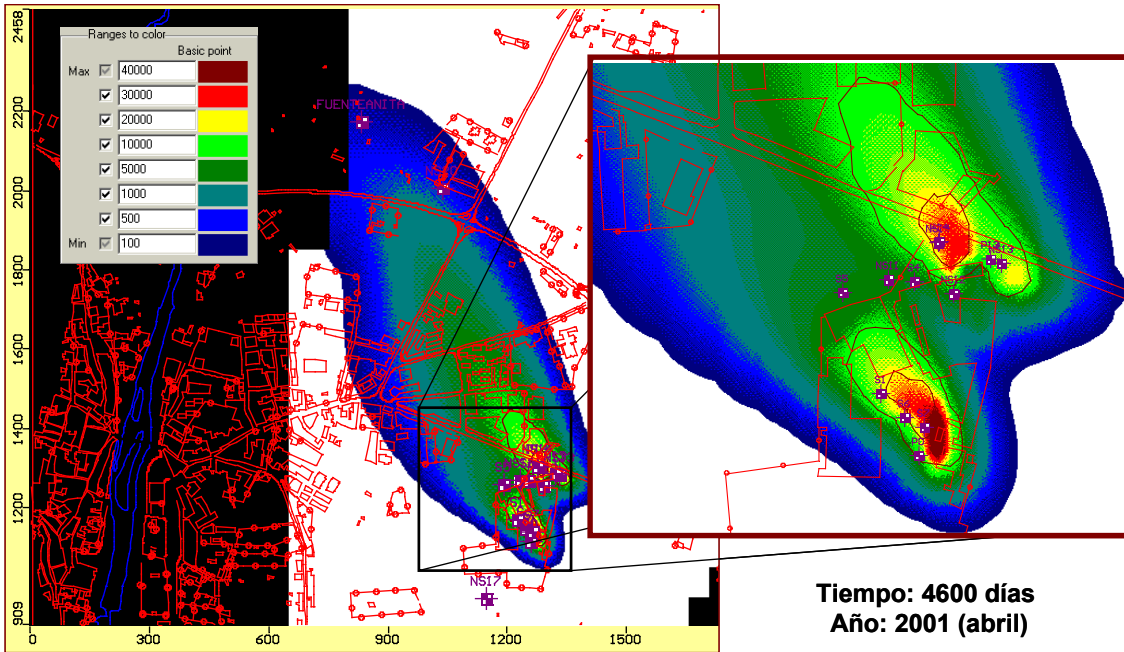


Figura V.49. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 4600 días, año 2001).

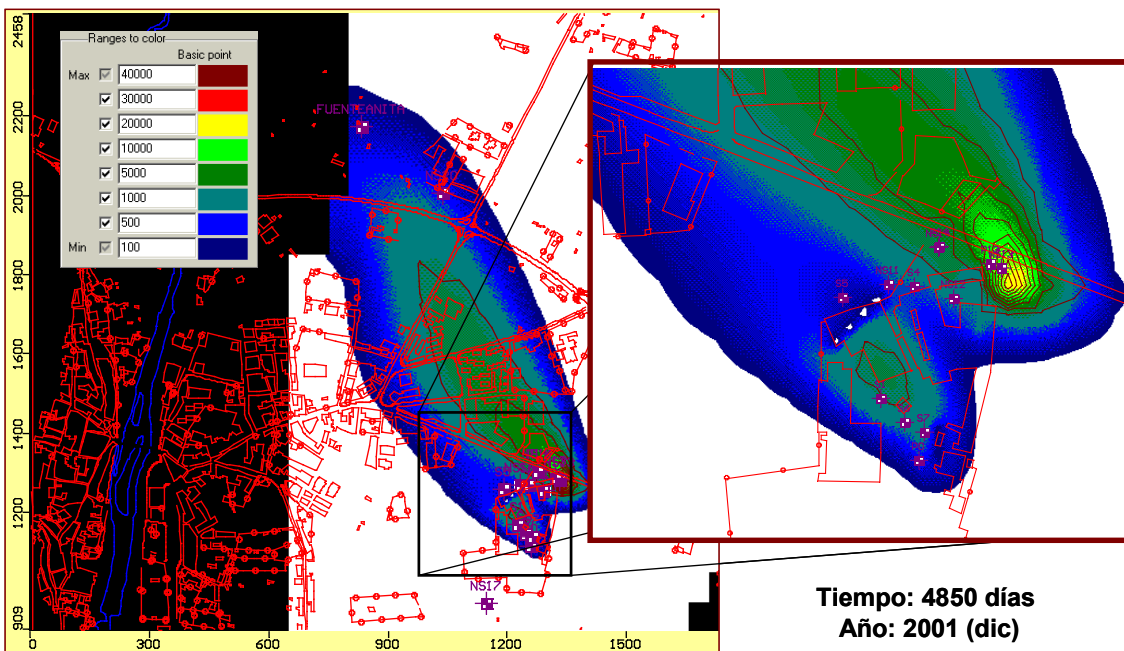


Figura V.50. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 4850 días, año 2001).

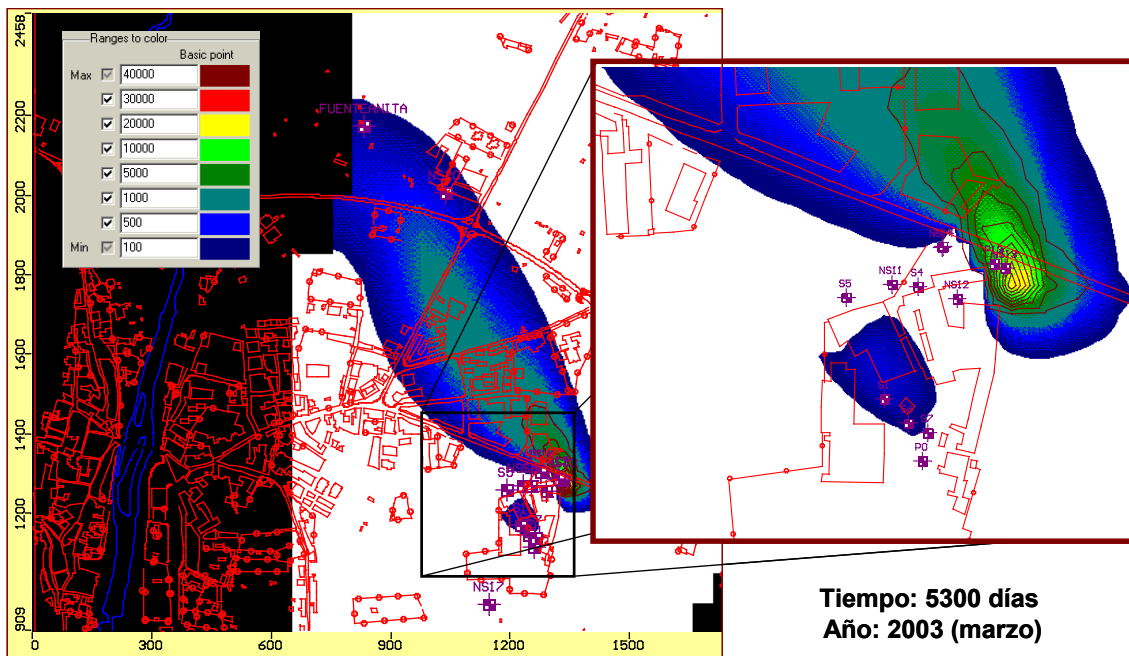


Figura V.51. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 5300 días, año 2003).

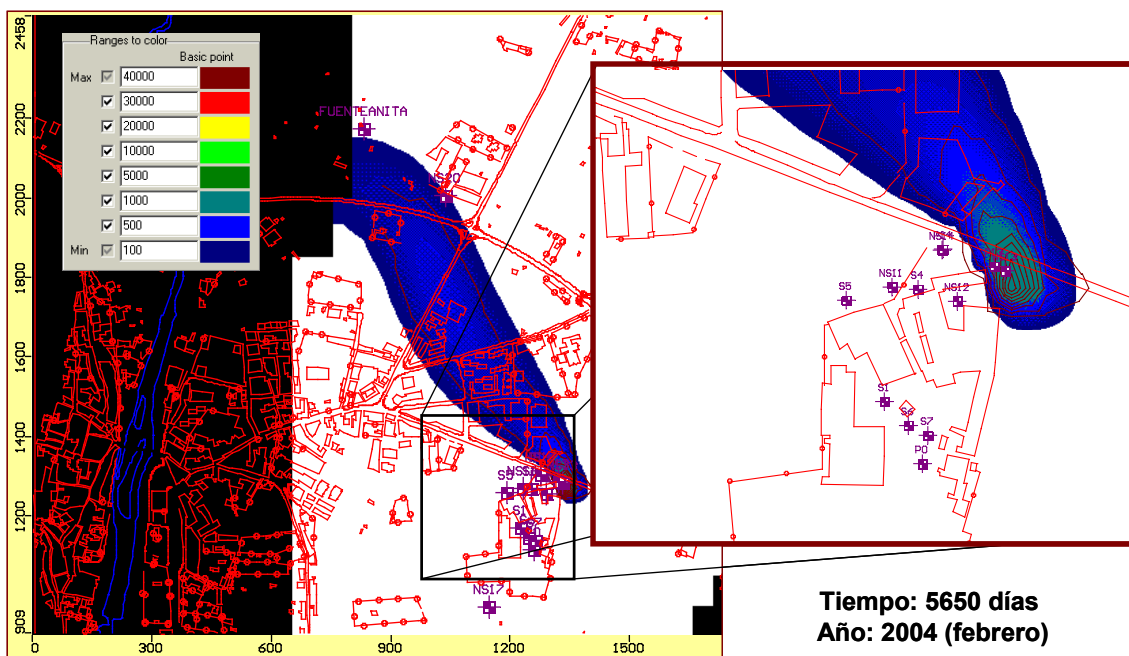


Figura V.52. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 5650 días, año 2004).

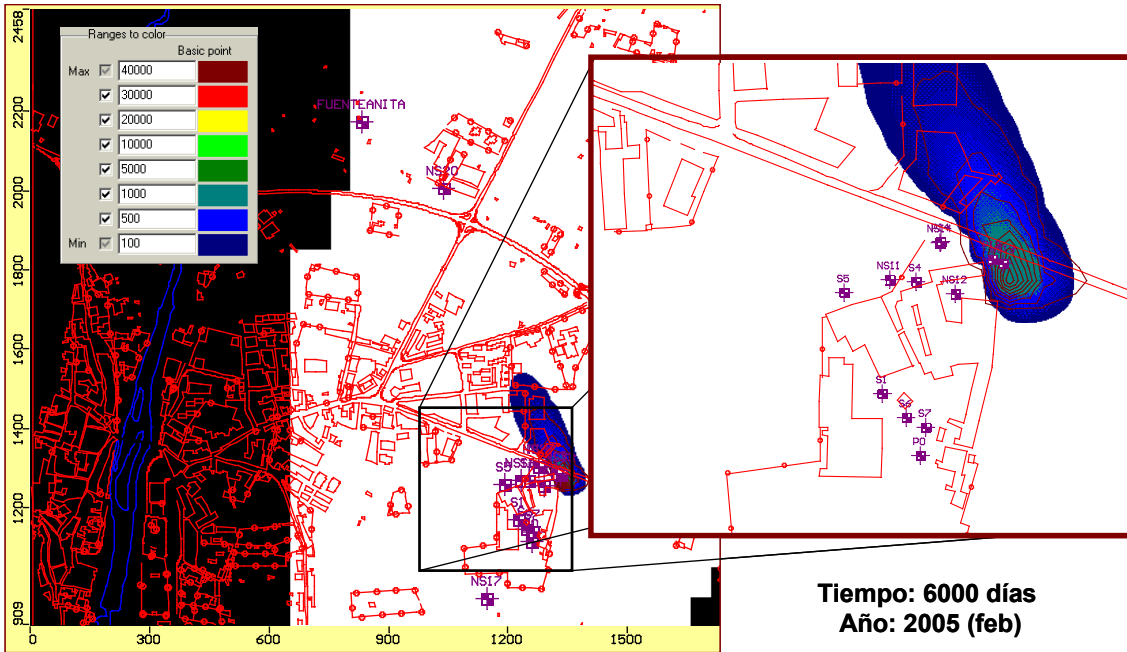


Figura V.53. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 6000 días, año 2005).

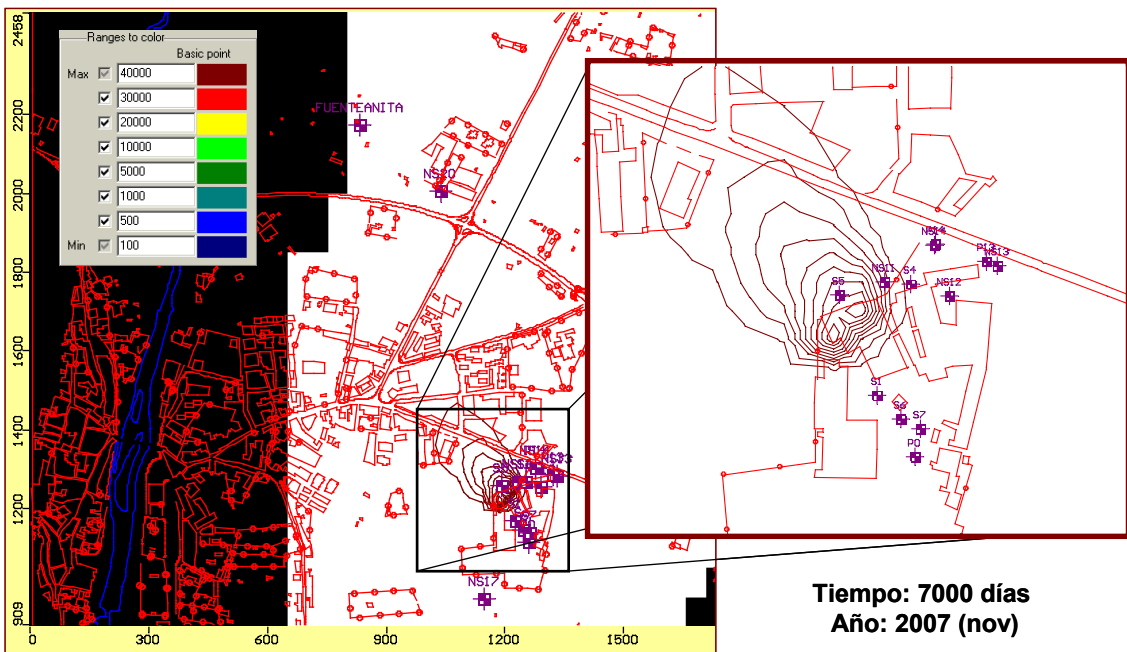


Figura V.54. Extensión de la pluma de BTEX (tiempo de simulación = 7000 días, año 2007).

V.3.6. Plumas generadas por las reacciones secuenciales de degradación de BTEX

Dado que en la biodegradación de BTEX se han considerado cinco rutas de degradación diferentes: respiración aeróbica, desnitrificación, reducción de hierro (III), reducción de sulfatos y metanogénesis (ecuaciones 123-127); existirán otras tantas plumas de oxígeno, nitratos, hierro (II), sulfatos y metano, como consecuencia de la “huella” que la biodegradación de los BTEX ocasiona en el acuífero.

RT3D realiza una estimación de la evolución de estos compuestos, que puede ser comparada con los datos reales observados con el fin de corroborar el ajuste realizado. Desafortunadamente el número de datos existente es demasiado pequeño y únicamente permite realizar un pequeño análisis cualitativo.

V.3.6.1. Pluma de oxígeno

La respiración aeróbica constituye la primera de las rutas degradativas y da lugar a la generación de una pluma anaerobia en la zona contaminada que puede registrarse mediante el análisis del oxígeno disuelto.

El modelo matemático de transporte realiza una estimación de la evolución de la concentración de oxígeno en cada uno de los puntos de observación. La figura V.55 muestra el descenso que se produce en la concentración de oxígeno disuelto tras el periodo de 30 días y el inicio de la contaminación. En la mayor parte de los puntos de control considerados, el descenso se produce dentro de los 1000 primeros días, llegándose a alcanzar valores inferiores a los 0.5 mgO₂/L. Los puntos que alcanzan los niveles más bajos de oxígeno disuelto son S-5, S-1 y NS-14 que son también los que mayores concentraciones de BTEX han registrado. Únicamente los puntos que se encuentran claramente fuera de la pluma de BTEX como el NS-17 y el NS-1 mantienen sus niveles iniciales de oxígeno.

El piezómetro NS-20 muestra un comportamiento distinto dada su distancia a los potenciales focos de contaminación. Así en el NS-20 el descenso es más lento alcanzándose la cota mínima de concentración de oxígeno disuelto (1 mg O₂/L) a los

3000 días. A partir de que se produce el descenso en las concentraciones observadas de BTEX, (aproximadamente en el día 4500 de la escala temporal) se inicia la recuperación de las condiciones aerobias del acuífero que aumenta paulatinamente los niveles de oxígeno hasta alcanzar los niveles iniciales a los 7000 días de simulación. En el caso del NS-20 la recuperación también se produce con un cierto retardo de forma coincidente con la evolución de la concentración de BTEX.

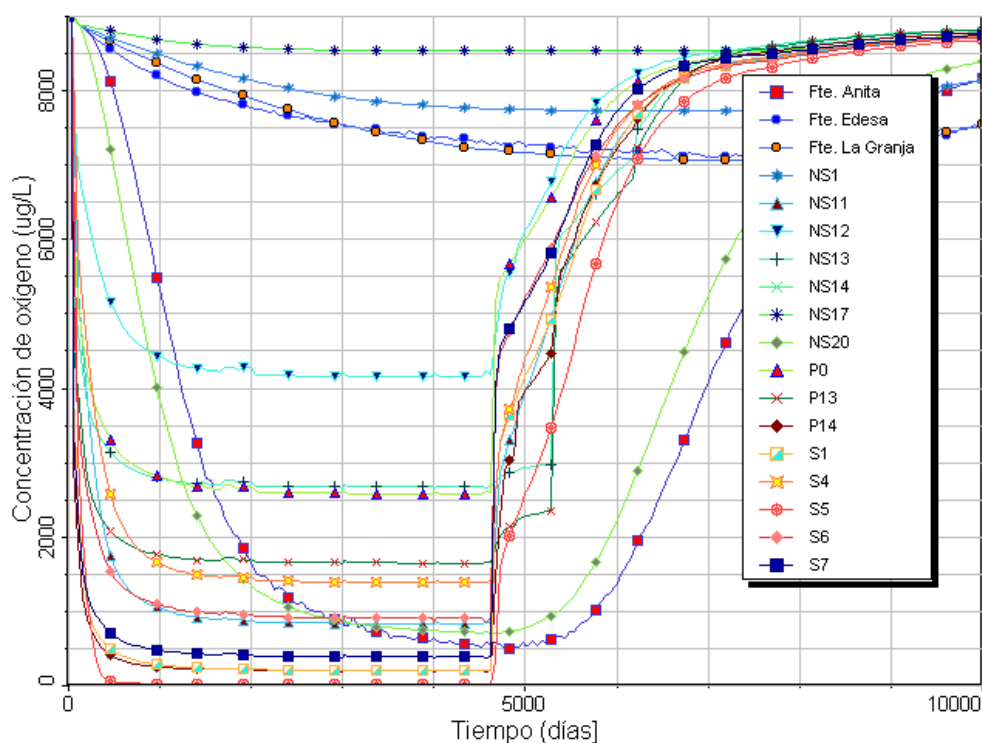


Figura V.55. Evolución estimada de la concentración de oxígeno en distintos puntos de control del acuífero.

En la tabla V.9 se recogen las concentraciones observadas de oxígeno disuelto en distintos puntos del acuífero en mayo de 2001 (CHE, 2001) y el valor estimado por el modelo matemático de transporte. Como puede observarse el modelo numérico realiza una estimación muy próxima a la realidad. La diferencia entre los valores estimados por el modelo numérico y los observados en la campaña de muestreo se encuentra por debajo de 0.5 mg O₂/L en todos los puntos salvo en los casos del NS-13 y el NS-12. En estos dos puntos las determinaciones *in situ* ha detectado un mayor nivel anóxico que el que determina el modelo, registrándose concentraciones similares a las mostradas por piezómetros cercanos como el NS-14.

Tabla V.9. Comparación entre los datos observados y estimados de oxígeno en distintos piezómetros.

Pozo o piezómetro	Concentración observada (mgO ₂ /L)	Concentración estimada (mgO ₂ /L)	Diferencia [observada-estimada]
NS-14	0.90	0.92	0.02
NS-17	8.90	8.50	0.40
NS-13	0.70	2.60	1.90
NS-12	1.30	4.15	2.85
NS-11	1.40	1.80	0.40
S-5	1.70	1.30	0.4
S-4	1.40	1.40	0
S-1	2.10	1.90	0.2
NS-20	0.70	0.70	0

De igual forma que en el caso de la pluma de BTEX, se ha generado una secuencia temporal de mapas de concentración que muestran la evolución de la pluma de oxígeno disuelto. En la secuencia de imágenes de la figura V.56 se puede observar la evolución de la pluma de oxígeno a lo largo del periodo de 10000 días de simulación (desde 1998 hasta 2016) y que de alguna manera, para los puntos de control, ya se adelanta en la figura V.55.

La evolución de la pluma de oxígeno es similar a la de BTEX. Partiendo de una situación anterior a la contaminación ($t=0$) en la que el acuífero se encuentra en condiciones aerobias, se inicia el proceso de contaminación que conlleva la aparición, y desplazamiento de la pluma hasta alcanzar Fuente Anita (tiempos 1000, 2000 y 4000 días). Se genera una extensión superior a los 1000 metros de longitud en los que el acuífero presenta concentraciones de oxígeno inferiores a 0.5 mg O₂/L. A partir del día 4600 de la simulación (abril 2001) se inicia la recuperación del acuífero que se aprecia con mayor intensidad en las zonas cercanas a los potenciales focos de contaminación ($t=4850$, diciembre de 2001). Esta situación se hace más patente en la figura de $t=5300$ (marzo de 2003) aunque aún persiste una amplia extensión de pluma con condiciones anaerobias. Después de 5600 días (enero de 2004) la zona de los focos de contaminación puede considerarse recuperada. La pluma muestra las menores concentraciones de oxígeno en la zona próxima a Fuente Anita. Tras 6000 días de simulación (febrero 2005) se observa un profundo cambio en la extensión de la pluma que ha disminuido considerablemente, permaneciendo una pequeña zona aún con concentraciones inferiores a 0.5 mg O₂/L. A los 7000 días de simulación (noviembre 2007) la zona próxima a Fuente Anita muestra valores en torno a los 4 mg O₂/L, y a los 8000 días podemos considerar que el acuífero se ha recuperado.

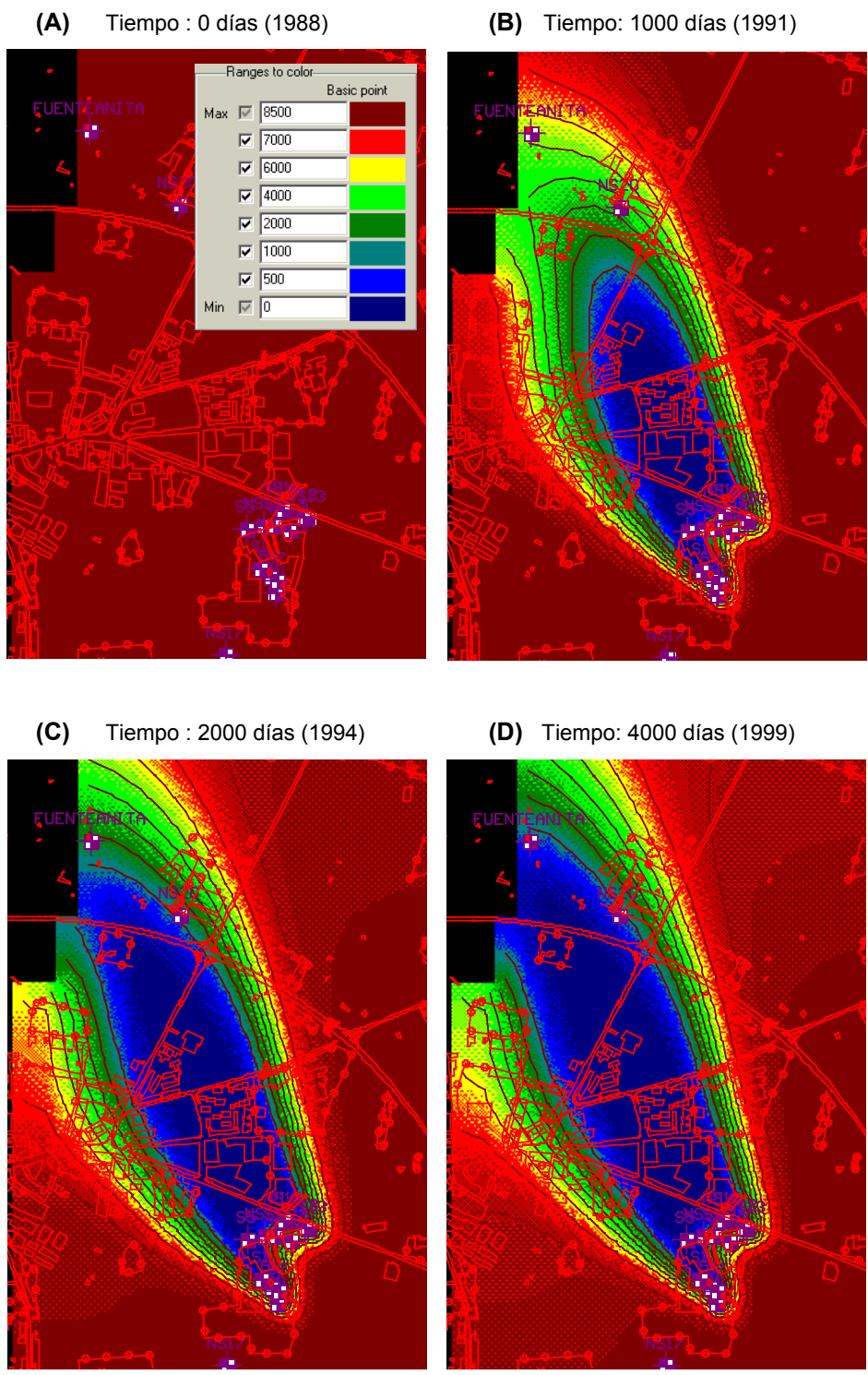


Figura V.56 (A, B, C y D): Extensión de la pluma de oxígeno para distintos tiempos de simulación.

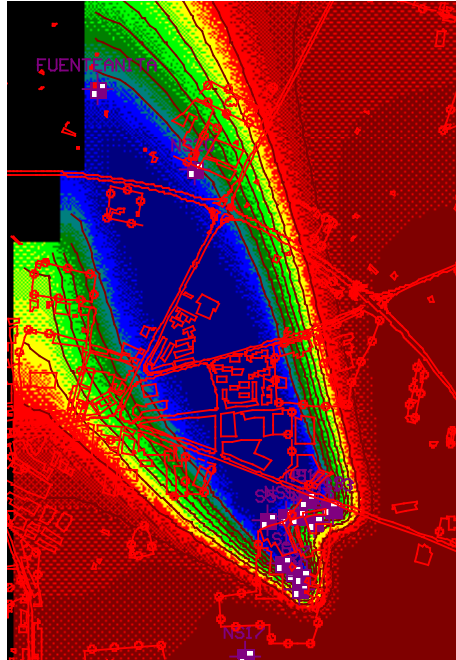
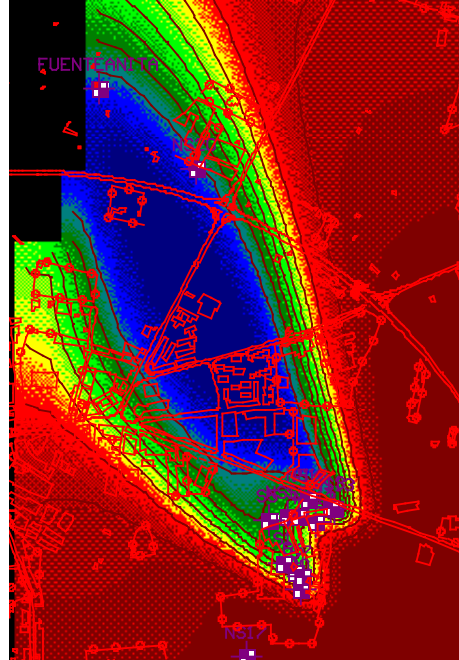
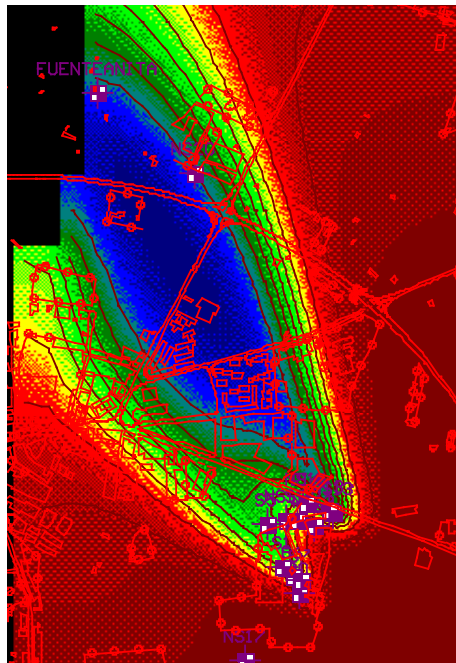
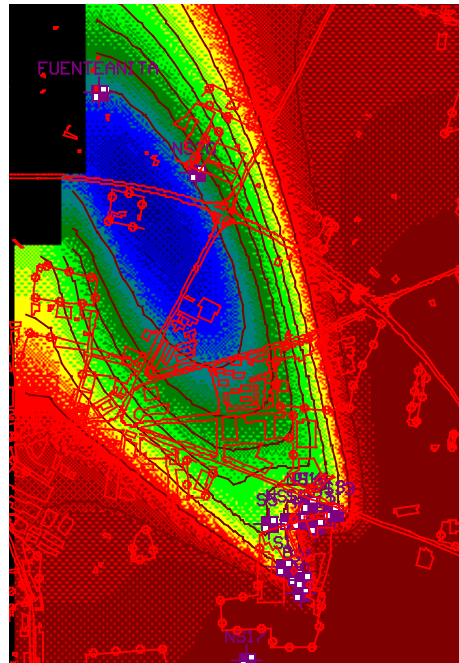
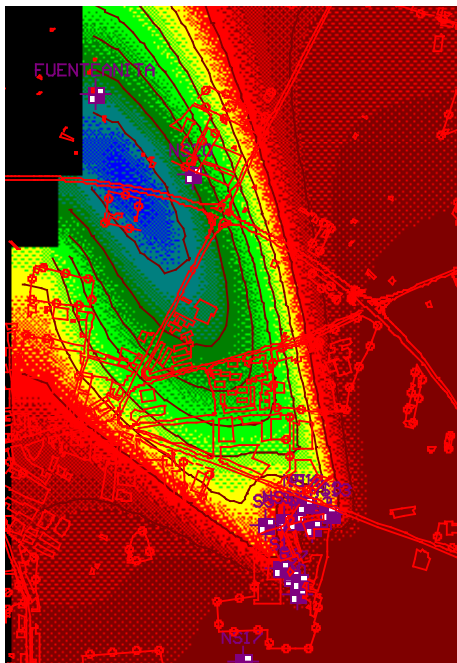
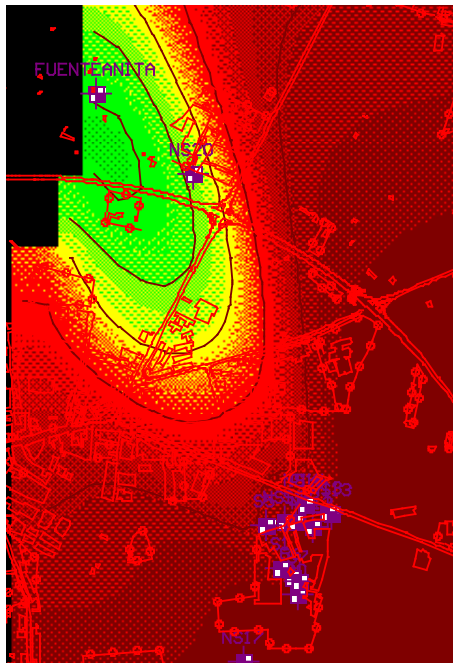
(E) Tiempo : 4600 días (abril 2001)**(F)** Tiempo: 4850 días (dic. 2001)**(G)** Tiempo : 5300 días (marzo 2003)**(H)** Tiempo: 5600 días (enero 2004)

Figura V.56 (E, F, G y H): Extensión de la pluma de oxígeno para distintos tiempos de simulación.

(I) Tiempo : 6000 días (febrero 2005)



(J) Tiempo : 7000 días (nov. 2007)



(K) Tiempo : 8000 días (agosto 2010)



(L) Tiempo : 10000 días (enero 2016)

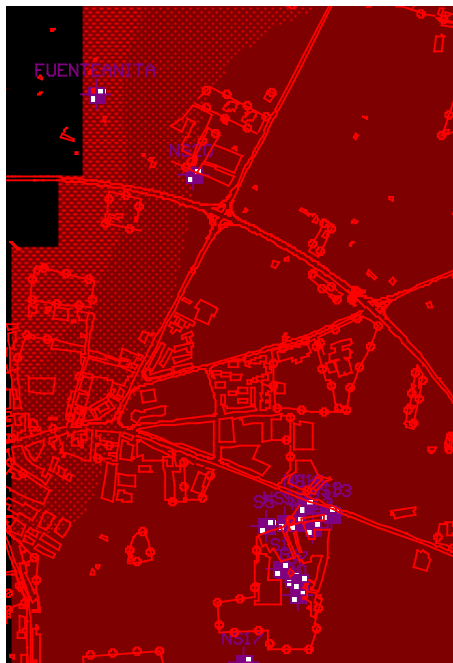


Figura V.56 (I, J, K y L): Extensión de la pluma de oxígeno para distintos tiempos de simulación.

V.3.6.2. Pluma de nitrato

De acuerdo con la secuencia de reacciones degradativas (ecuaciones 123-127), tras la respiración aeróbica se produce la desnitrificación. La figura V.57 muestra la estimación realizada por el modelo numérico de la evolución de la concentración de nitrato en cada uno de los puntos de observación.

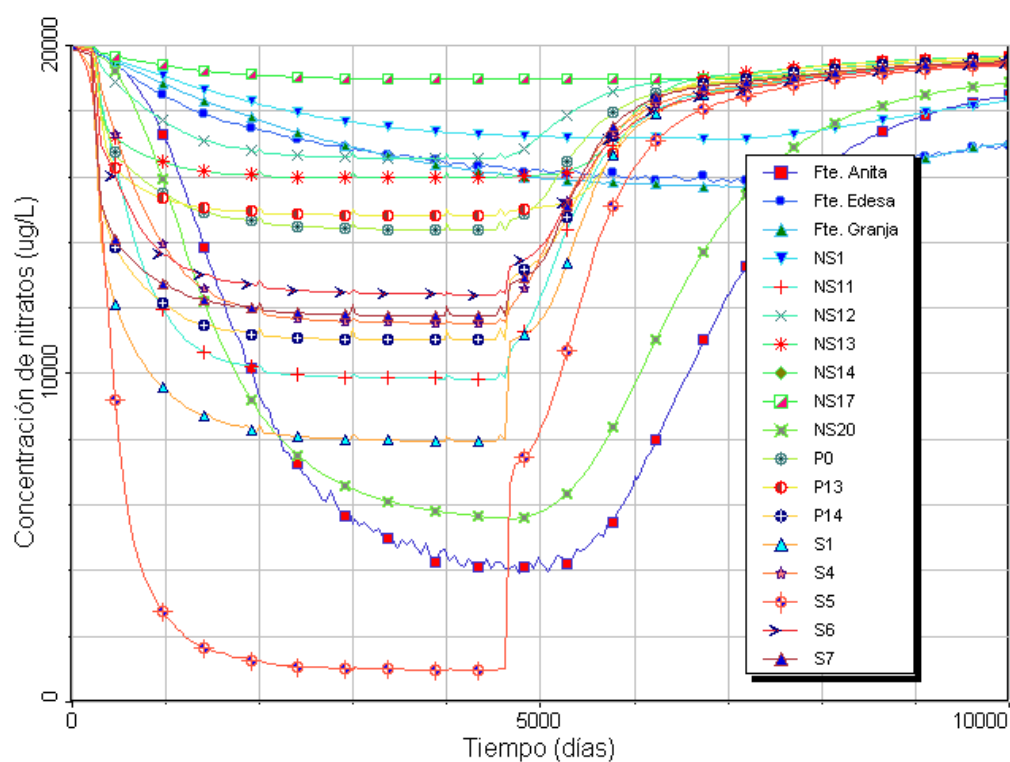


Figura V.57. Evolución estimada de la concentración de nitrato en distintos puntos de control del acuífero.

En la tabla V.10 se recogen los pocos datos existentes de las concentraciones observadas de nitratos en tres fuentes y el valor estimado por el modelo matemático.

Tabla V.10. Comparación entre los datos observados y estimados de nitrato en distintas fuentes.

Fuente	Concentración observada (mg/L)	Concentración estimada (mg/L)	Diferencia [observada-estimada]
Fuente Anita	1.0	3.9	2.9
Fuente Edesa	17.3	16.3	1.0
Fuente La Granja	16.6	15.9	0.7

En la tabla V.10 se observa que la estimación del modelo de transporte proporciona unos valores muy próximos a los datos reales, observándose la mayor diferencia entre los valores observados y los valores estimados en el caso de Fuente Anita con una diferencia de 2.9 mg/L. No obstante, dado el reducido número de observaciones con las que se cuenta, no pueden sacarse conclusiones extrapolables a otros puntos y tiempos.

Profundizando en el análisis de la figura V.57, podemos observar como el modelo matemático de transporte estima un fuerte descenso de la concentración de nitrato a lo largo de los 2000 primeros días desde que se produce la contaminación. Este descenso llega a alcanzar en algún punto (S-5) concentraciones por debajo de los 0.2 mg/L. A partir de ese momento la concentración de nitrato se estabiliza, hasta que en aproximadamente $t=4600$ se produce un incremento brusco de la concentración de nitrato como consecuencia del cese de los potenciales focos de contaminación. Este incremento brusco viene seguido de un crecimiento más lento (periodo $t=4600$ hasta $t=8000$) de la concentración de nitrato, acercándose de forma asintótica a la concentración inicial.

Evidentemente los puntos que se encuentran fuera del campo de acción de la pluma (NS-1, NS-17, Fuente Edesa y Fuente Granja) no presentan el mismo perfil, ya que no sufren la desnitrificación que se produce en la zona afectada por la contaminación de BTEX.

Finalmente los puntos más alejados, pero que se encuentran dentro de la pluma (NS-20 y Fuente Anita), presentan un proceso de desnitrificación más lento (desde $t=30$ hasta $t=4600$) que es también más lento en la recuperación de la concentración de nitrato.

Esta misma evolución puede apreciarse a partir de la secuencia temporal de mapas de concentraciones generadas por MODFLOW y representadas en la figura V.58, que muestra la evolución de la pluma de nitrato en distintos momentos del periodo de simulación de 10000 días.

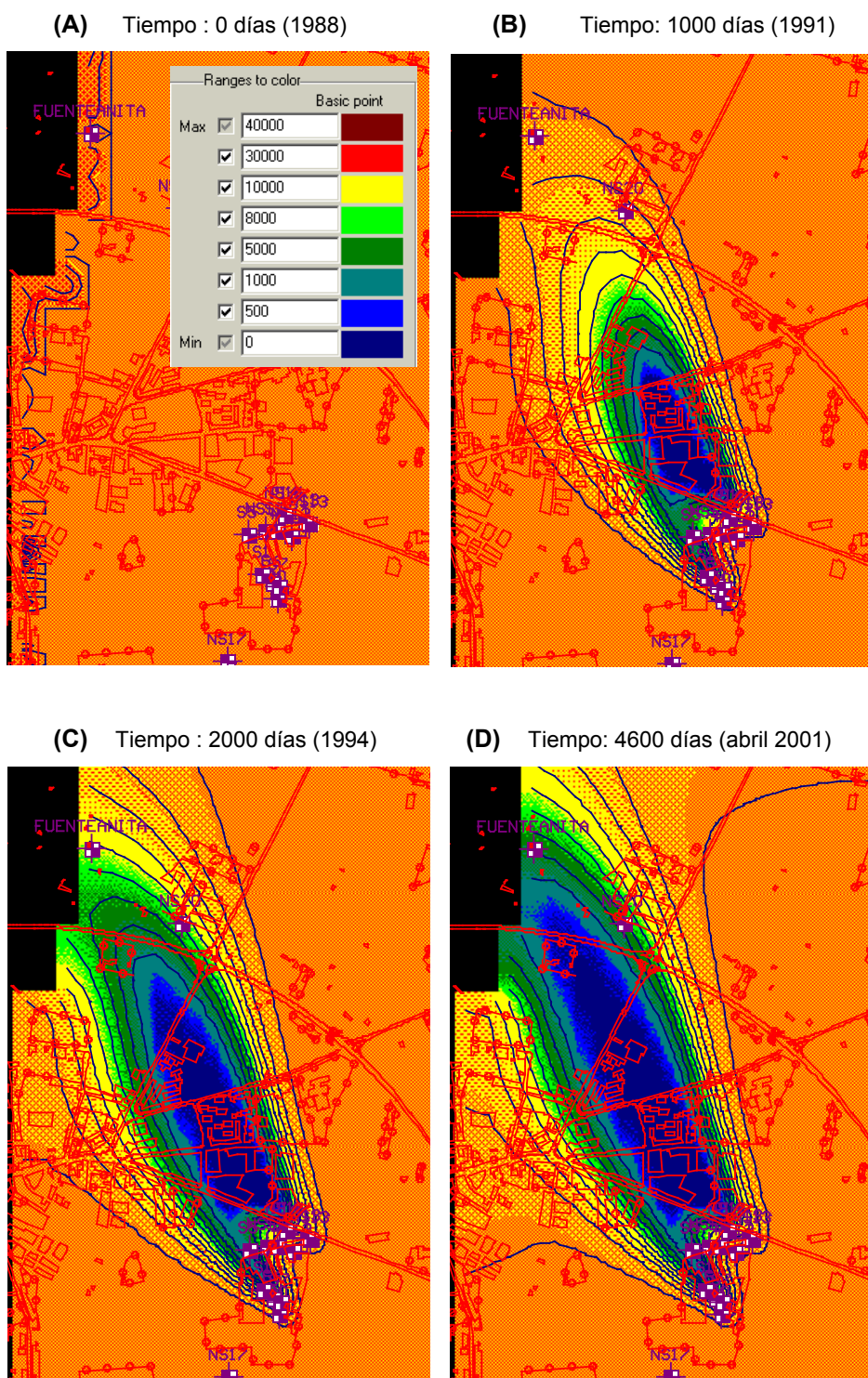


Figura V.58 (A, B, C y D): Extensión de la pluma de nitrato para distintos tiempos de simulación.

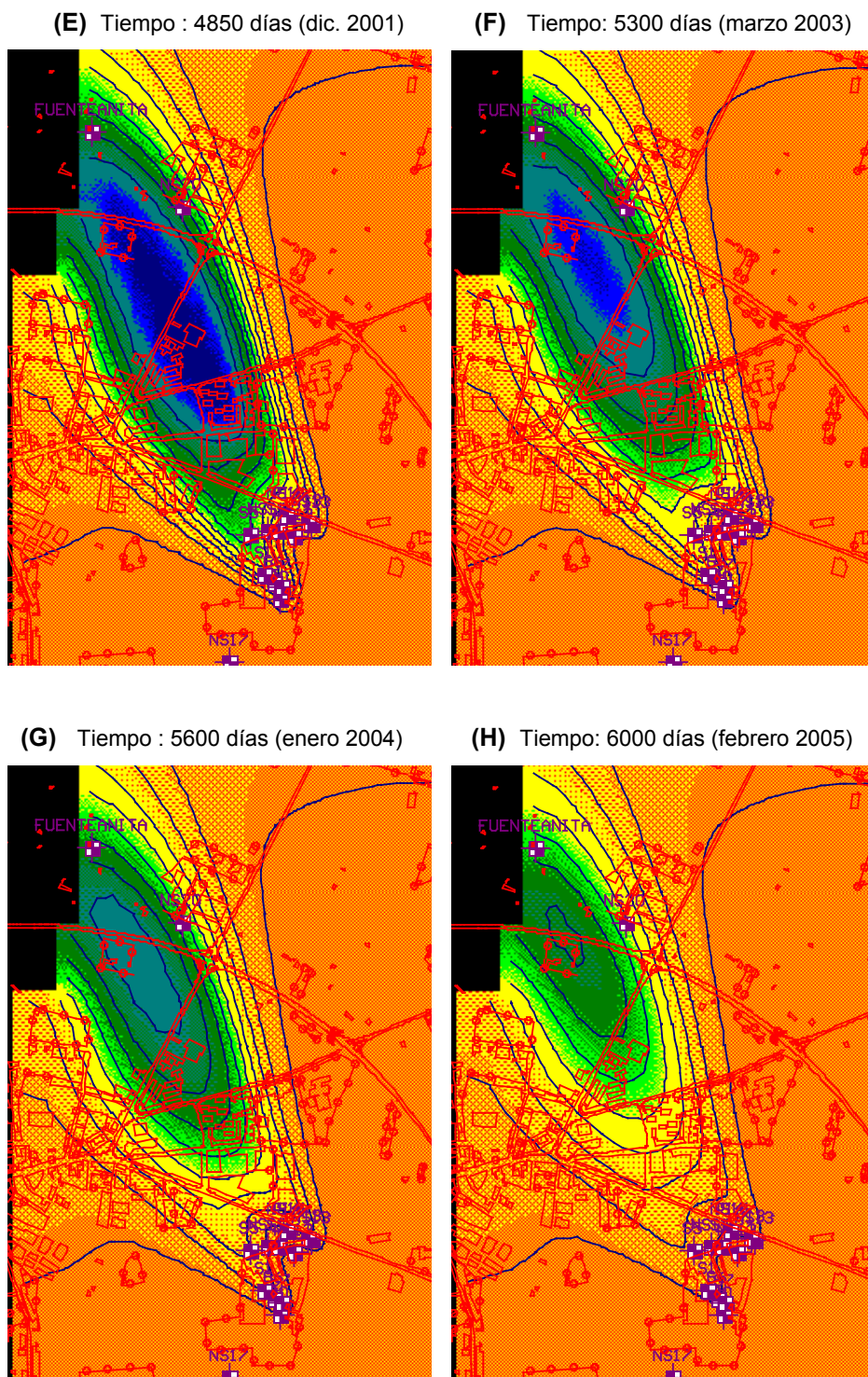


Figura V.58 (E, F, G y H): Extensión de la pluma de nitrato para distintos tiempos de simulación.

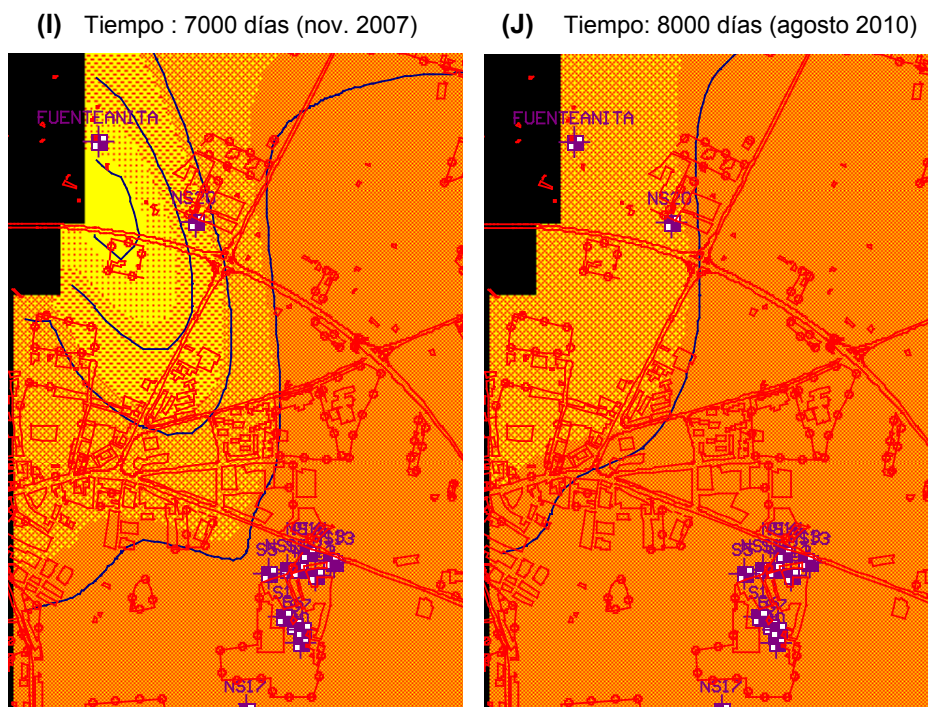


Figura V.58 (I y J): Extensión de la pluma de nitrato para distintos tiempos de simulación.

V.3.6.3. Pluma de hierro (II)

La tercera ruta de degradación de BTEX considerada por RT3D en el modelo de transporte es la reducción de hierro. La figura V.59 muestra la evolución de la concentración de Fe^{2+} estimada por el modelo matemático de transporte.

El comportamiento de la pluma de hierro es similar al de la pluma de nitratos. Así se observan las mismas tres fases; la primera fase de incremento de la concentración de Fe^{2+} como consecuencia de la producción de la contaminación (desde $t=30$ hasta $t=2500$ días), la segunda fase de estancamiento, en la que las concentraciones se mantienen constantes (salvo en el caso de los puntos más alejados como NS-20 y Fuente Anita) que se extiende desde $t= 2500$ hasta $t= 4600$ días, y la tercera fase de descenso de las concentraciones de Fe^{2+} en la que el acuífero recupera los niveles iniciales de hierro presentes antes de producirse la contaminación.

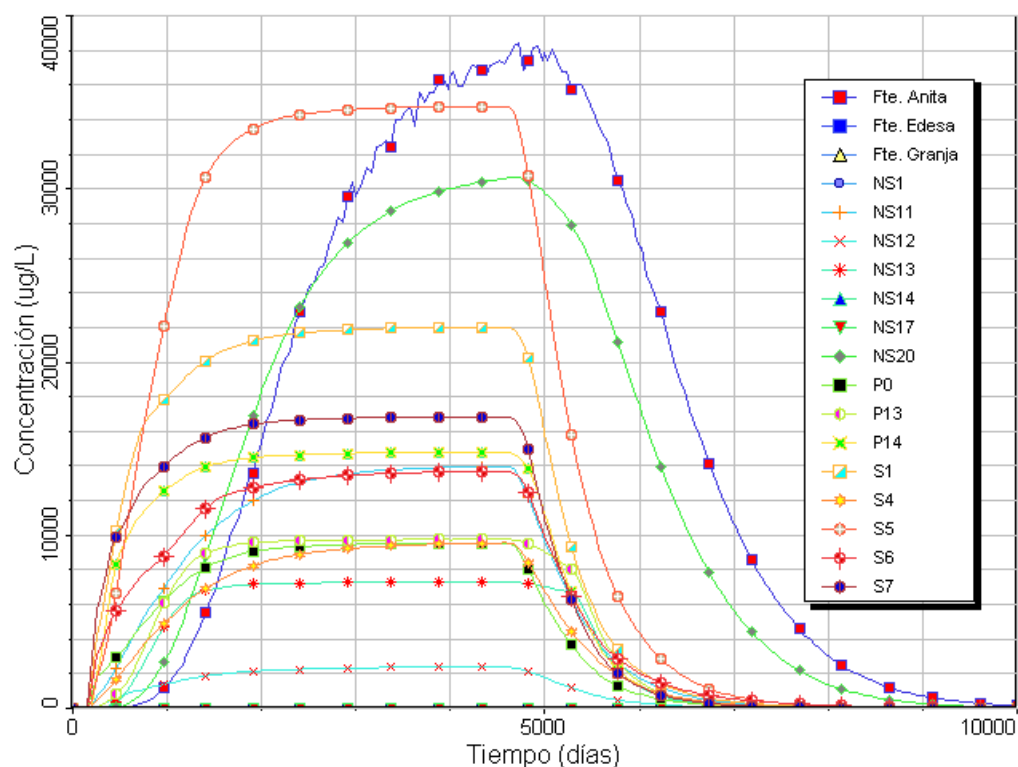


Figura V.59. Evolución estimada de la concentración de hierro(II) en distintos puntos de control del acuífero

También se observa que en los puntos situados fuera de la zona de la pluma de BTEX (NS-1 y NS-17) las repercusiones de la pluma son menores o inapreciables.

Por su parte en relación a los puntos más alejados que se encuentran dentro de la pluma, como NS-20 y Fuente Anita, la figura V.59 muestra que en ellos se alcanzan concentraciones muy elevadas. Así en el caso de Fuente Anita se superan los 38 mg Fe^{2+}/L y en el caso de NS-20 los 30 mg Fe^{2+}/L . En estos puntos el incremento de la concentración se produce también de manera más lenta, debido al retardo, y también la posterior recuperación del acuífero se ve ralentizada. Así mientras que en el resto de puntos la concentración de Fe^{2+} desciende hasta los valores iniciales a los 8.000 días, en el caso de Fuente Anita y NS-20 los valores iniciales se alcanzan a los 10.000 días de simulación.

La tabla V.11 recoge los pocos datos disponibles para tres fuentes de la zona de estudio y el valor estimado por el modelo.

Tabla V.11. Comparación entre los datos observados y estimados de hierro (II) en distintas fuentes.

Fuente	Concentración observada (mg/L)	Concentración estimada (mg/L)	Diferencia [observada-estimada]
Fuente Anita	4.25	32.5	28.25
Fuente Edesa	<0.05	<0.05	-
Fuente La Granja	<0.05	<0.05	-

En la tabla V.11 se observa que el modelo de transporte predice concentraciones muy bajas para dos de las fuentes (Fuente Edesa y Fuente La Granja) coincidiendo con los valores reales obtenidos. Sin embargo en el caso de Fuente Anita el modelo predice una concentración muy superior a la observada. En cualquier caso, dado el reducido número de observaciones históricas con las que se cuenta, no pueden sacarse conclusiones extrapolables a otros puntos y tiempos.

La figura V.60 muestra la secuencia temporal de mapas de concentraciones generadas por MODFLOW que permiten apreciar la evolución de la pluma de Fe^{2+} en distintos momentos del periodo de simulación de 10000 días.

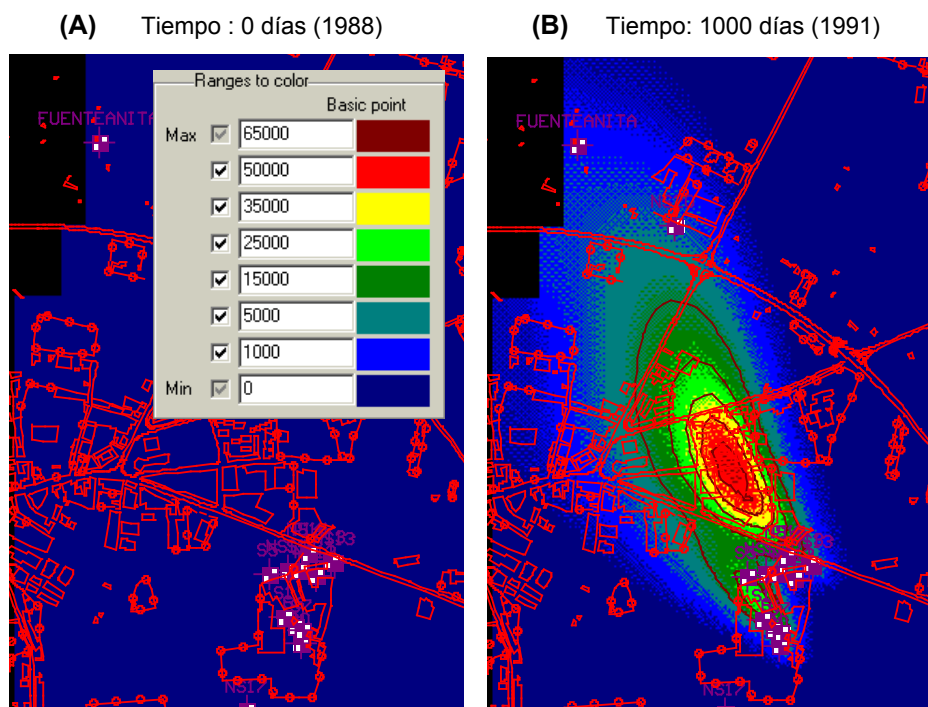


Figura V.60 (A y B): Extensión de la pluma de hierro (II) para distintos tiempos de simulación.

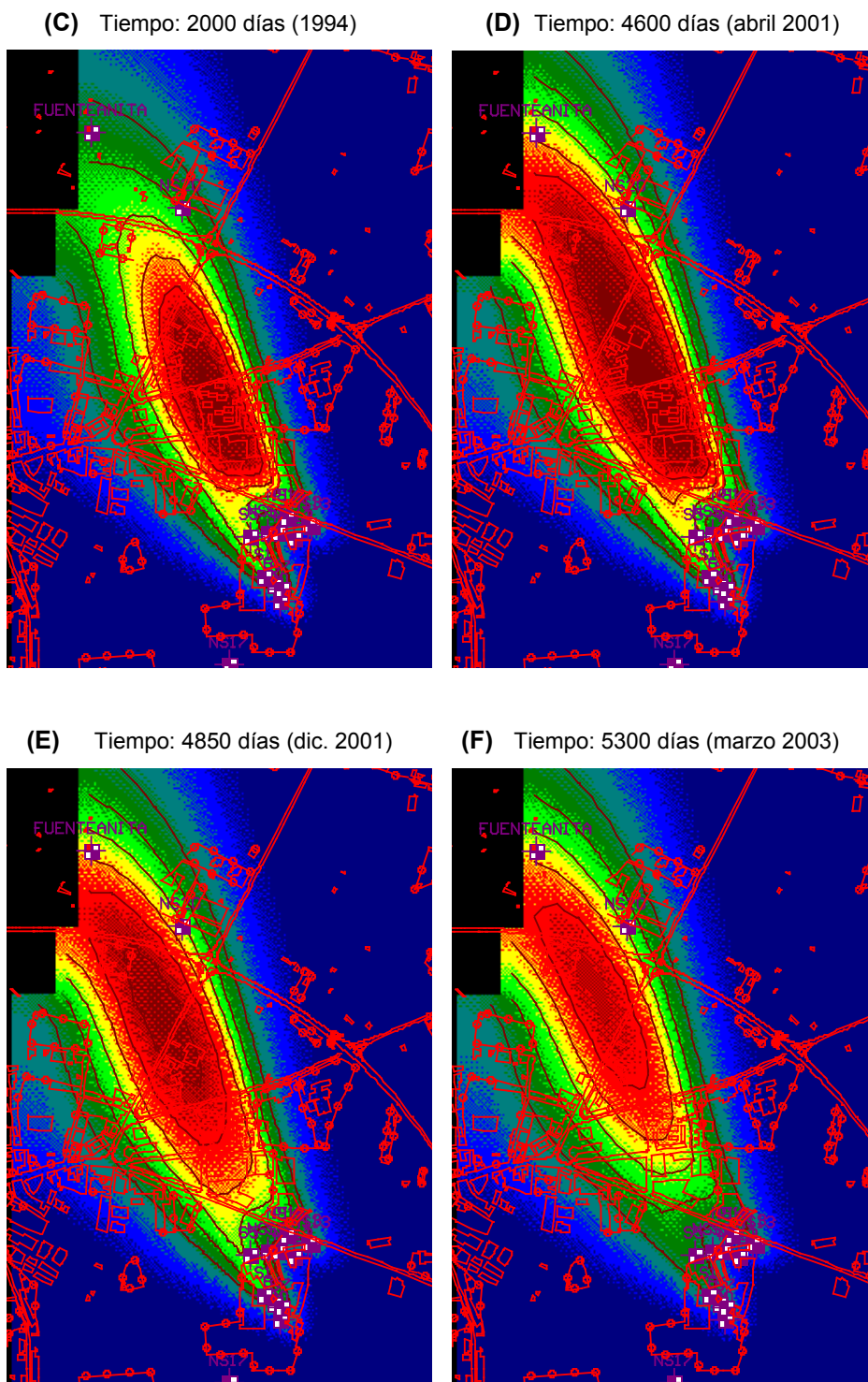


Figura V.60 (C, D, E y F): Extensión de la pluma de hierro (II) para distintos tiempos de simulación.

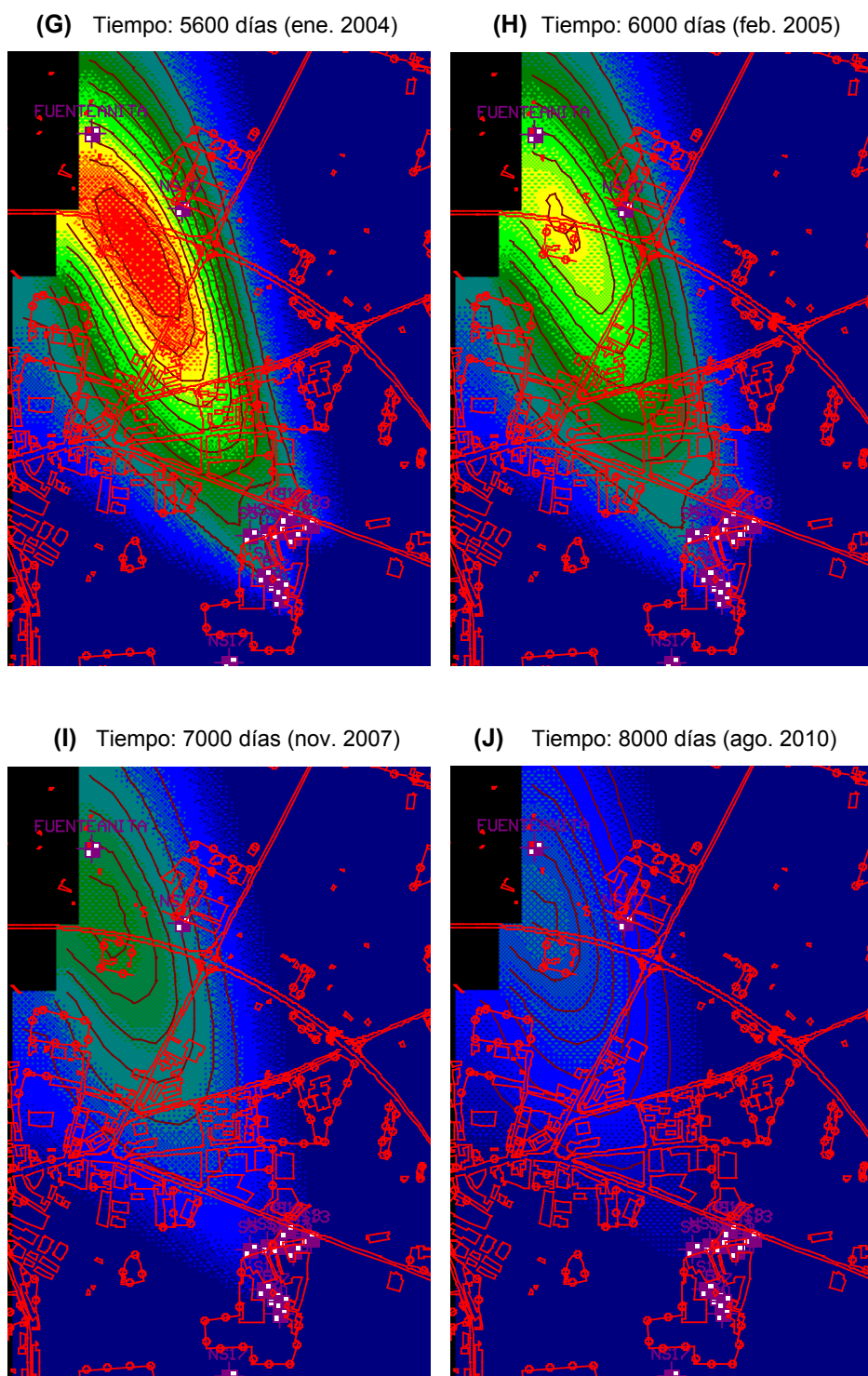


Figura V.60 (G, H, I y J): Extensión de la pluma de hierro (II) para distintos tiempos de simulación.

V.3.6.4. Pluma de sulfato

De acuerdo con la secuencia de reacciones degradativas, tras el proceso de reducción de hierro se produce la reducción de sulfato. El modelo matemático realiza una estimación de la evolución de la concentración de sulfato en cada uno de los piezómetros y pozos de control. Los resultados se muestran en la figura V.61.

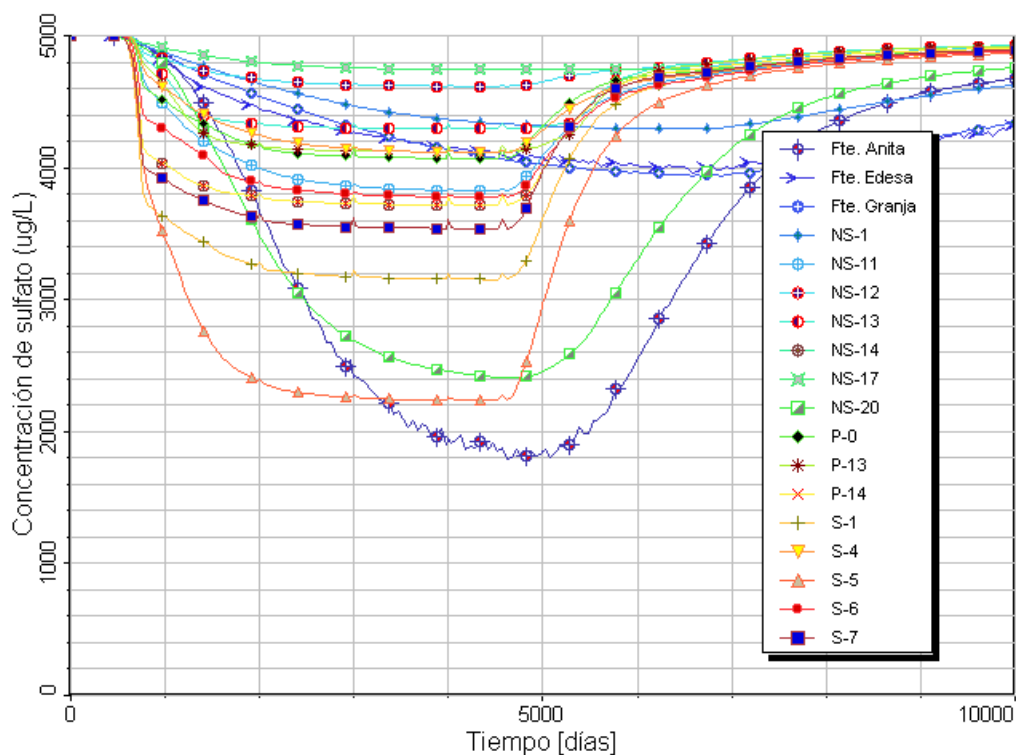


Figura V.61. Evolución estimada de la concentración de sulfato en distintos puntos de control del acuífero.

Puede comprobarse la similitud de la figura V.61 con la de la figura V.57 de la pluma de contaminación de nitrato. En este caso podemos observar que se produce un descenso de la concentración de sulfato que se inicia más tarde (en torno a $t=500$) y que se alarga hasta $t=3000$. Estas diferencias son debidas a la existencia de etapas anteriores (respiración aeróbica, desnitrificación y reducción del hierro). Tras el descenso se produce una etapa de estabilización de las concentraciones hasta los 4600 días, para posteriormente y de manera progresiva recuperar los niveles iniciales.

En los puntos más alejados, como NS-20 y Fuente Anita la etapa de estabilización no existe siendo la recuperación más lenta. En estos puntos también se registran los valores más bajos de concentración de sulfato (por debajo de 2 mg/L en el caso de Fuente Anita). Como en el caso de las plumas de nitrato y de hierro, los puntos que se encuentran fuera de la pluma (NS-1, NS-17, Fuente Edesa y Fuente Granja) apenas sufren el efecto de la reducción de sulfato.

Tras la revisión de los estudios previos realizados en la zona, únicamente se ha encontrado un valor histórico de concentración de sulfato correspondiente a una muestra tomada en Fuente Edesa. El valor obtenido, de 3.3 mg/L se encuentra próximo al determinado por el modelo de 4.0 mg/L.

La evolución de la pluma de sulfato a través del tiempo puede apreciarse en la secuencia temporal de mapas de concentración mostrados en la figura V.62. En dicha figura podemos apreciar como la evolución de la pluma es más lenta que el caso de la pluma de nitrato.

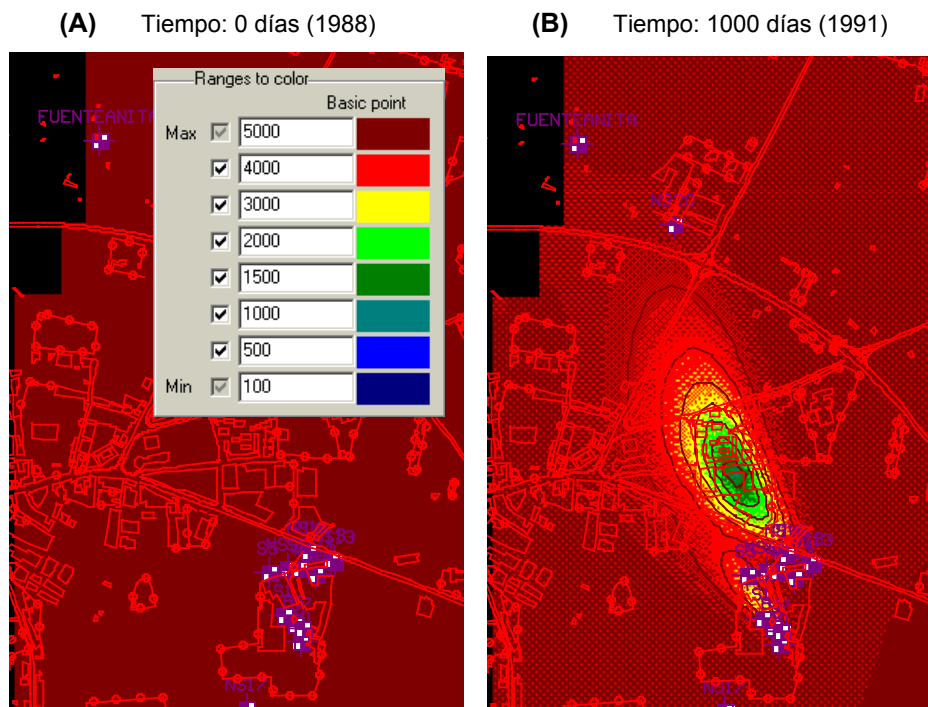


Figura V.62 (A y B): Extensión de la pluma de sulfato para distintos tiempos de simulación.

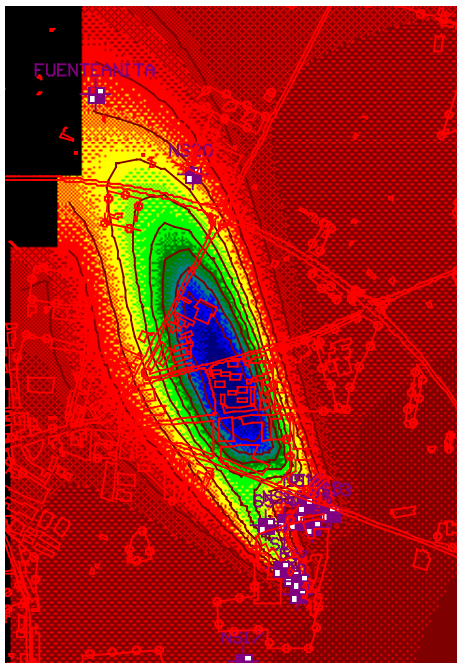
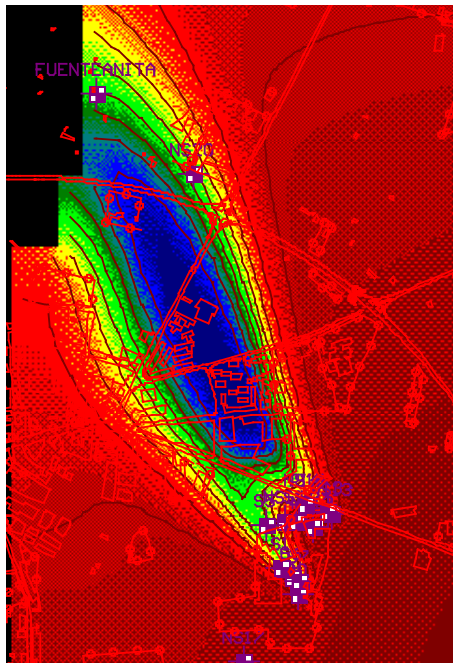
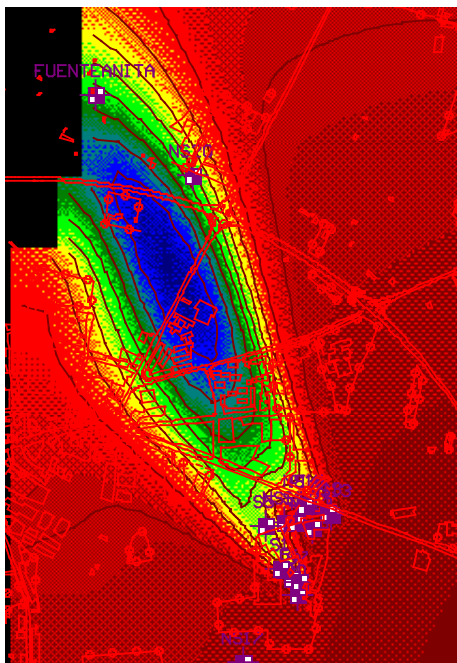
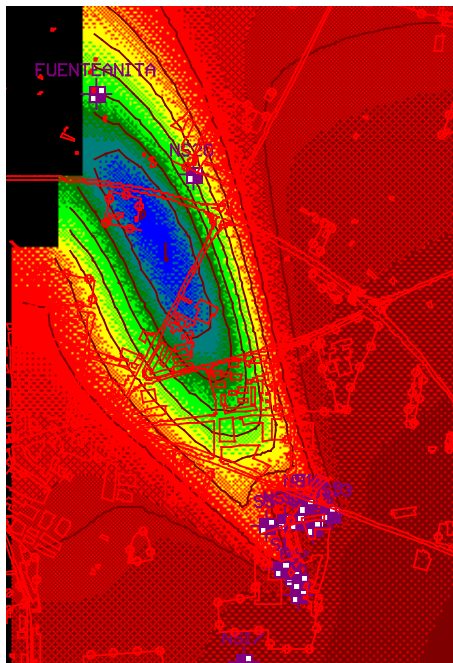
(C) Tiempo: 2000 días (1994)**(D)** Tiempo: 4600 días (abril 2001)**(E)** Tiempo: 4850 días (dic. 2001)**(F)** Tiempo: 5300 días (marzo 2003)

Figura V.62 (C, D, E y F): Extensión de la pluma de sulfato para distintos tiempos de simulación.

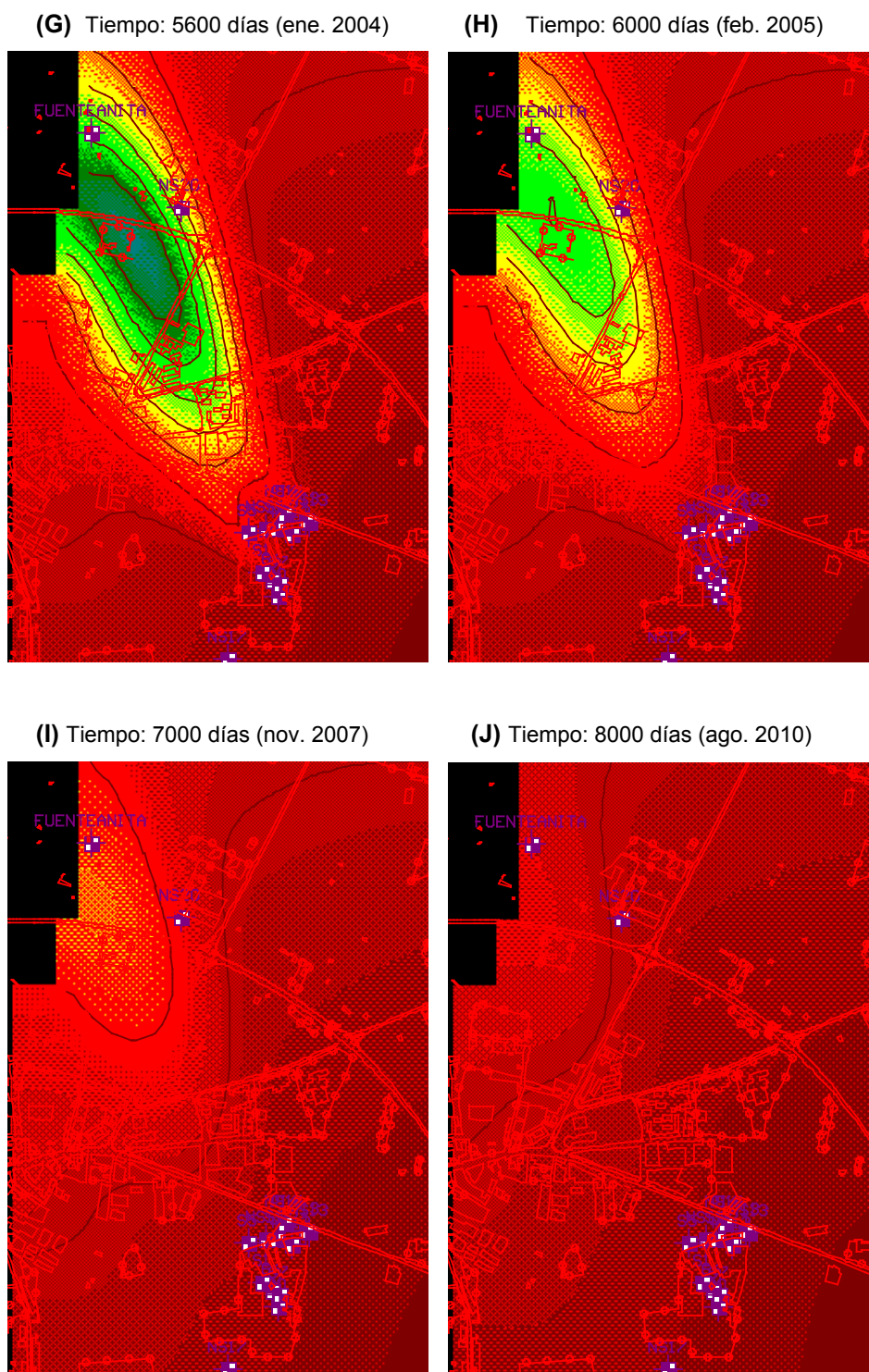


Figura V.62 (G, H, I y J): Extensión de la pluma de sulfato para distintos tiempos de simulación.

V.3.6.5 Pluma de metano

La metanogénesis constituye la última ruta de degradación secuencial de los BTEX considerada en el modelo de transporte ajustado (ecuación 127). La figura V.63 muestra la evolución de la concentración de metano estimada por el modelo matemático.

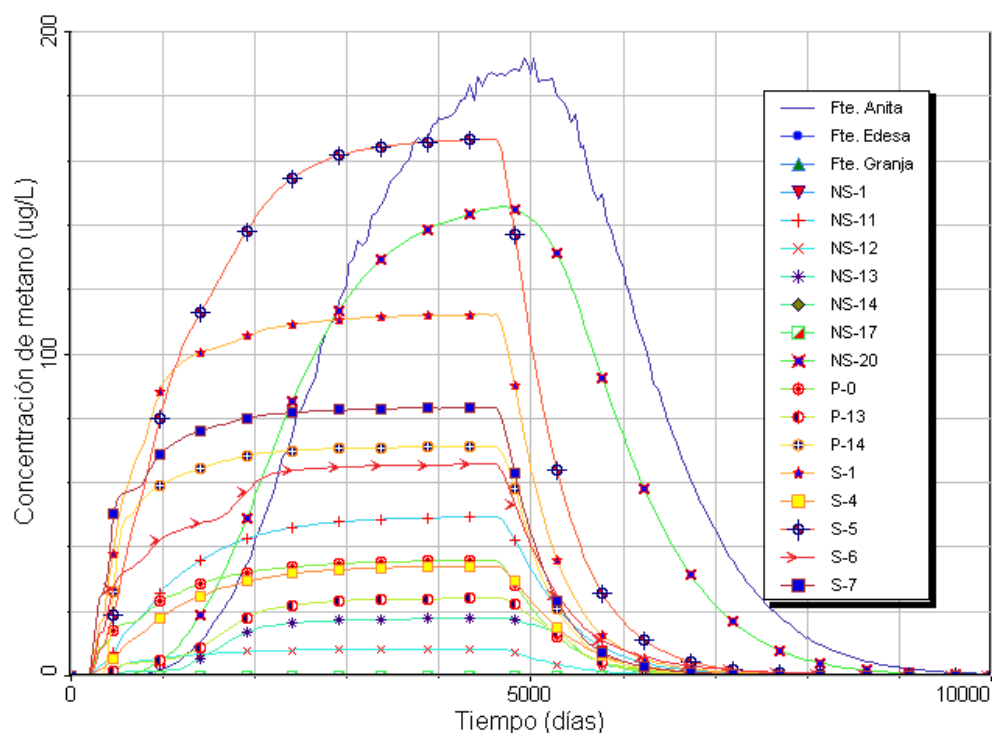


Figura V.63. Evolución estimada de la concentración de metano en distintos puntos de control del acuífero

Como puede observarse las variaciones en las concentraciones de metano son sensiblemente más bajas (del orden de 100 $\mu\text{g/L}$, máximo 200 $\mu\text{g/L}$) que en las plumas anteriores de nitrato (del orden de 10000 $\mu\text{g/L}$, máximo 20000 $\mu\text{g/L}$) de hierro (del orden de 10000 $\mu\text{g/L}$, máximo de 30000 $\mu\text{g/L}$) y de sulfato (del orden de 1000 $\mu\text{g/L}$, máximo de 3000 $\mu\text{g/L}$). En la figura V.63 se distingue el mismo perfil que en la pluma de hierro, presentándose las tres etapas, crecimiento ($t=0$ hasta $t=3000$), estabilización (desde $t=3000$ hasta $t=4600$) y recuperación de los valores iniciales (de $t=4600$ en adelante).

Del mismo modo hay que hacer referencia al comportamiento observado en los puntos más alejados de la pluma (NS-20 y Fuente Anita) que presentan las concentraciones más elevadas y el retardo característico en la recuperación, ya comentado en las anteriores plumas.

También cabe mencionar de nuevo la escasa o casi nula influencia sobre los puntos que se encuentran fuera de la pluma de BTEX (caso de NS-1, NS-17, Fuente Edesa y Fuente Granja).

Antes de finalizar este apartado, conviene recordar que RT3D no considera dentro de las rutas de degradación de BTEX, la reducción de manganeso, que de acuerdo con la termodinámica debe producirse entre la desnitrificación y la reducción de hierro. Este aspecto, imposible de solventar en el programa MODFLOW y en RT3D, puede en nuestro caso tener relativa importancia, ya que se conocen datos de concentraciones de manganeso detectadas en Fuente Anita del orden de 5000 $\mu\text{g/L}$. La presencia de manganeso no se ha detectado en otras dos fuentes de la zona analizadas (Fuente Edesa y Fuente Granja) que se encuentran fuera del campo de acción de la pluma de contaminación por lo que es bastante probable, aunque no puede asegurarse, que las concentraciones de manganeso de Fuente Anita se deban al proceso de degradación anaerobio de BTEX.

En cualquier caso, el hecho de que RT3D no considere la reducción del manganeso, supone de alguna manera adoptar una postura más conservativa. Además, es probable que se produzca un pequeño desfase entre las velocidades reales de degradación de cada ruta y la velocidad estimada por el modelo numérico ya que éste último, al no considerar la fase de reducción de manganeso, estaría atribuyendo la reducción de BTEX que se produjera en esa etapa al resto de etapas.

La figura V.64 muestra la secuencia temporal de mapas de concentración de metano generados por la aplicación MODFLOW. En esta figura puede apreciarse la evolución de la pluma de metano en distintos momentos del periodo de simulación. Destaca la mayor lentitud de crecimiento de la pluma y el menor tamaño de la misma. También puede observarse que la recuperación de los niveles iniciales del acuífero se produce a los 7000 días de simulación.

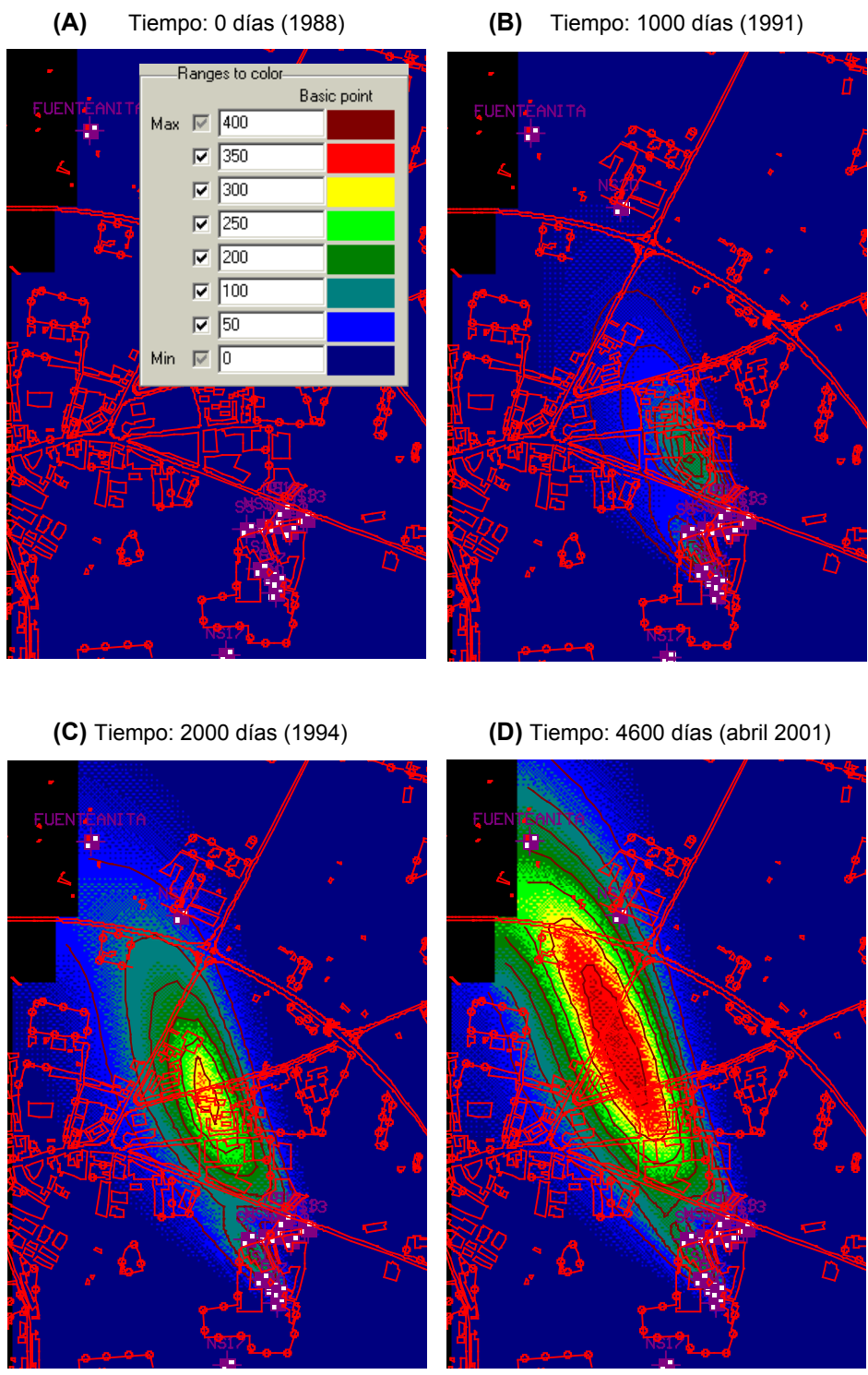


Figura V.64 (A, B, C y D): Extensión de la pluma de metano para distintos tiempos de simulación.

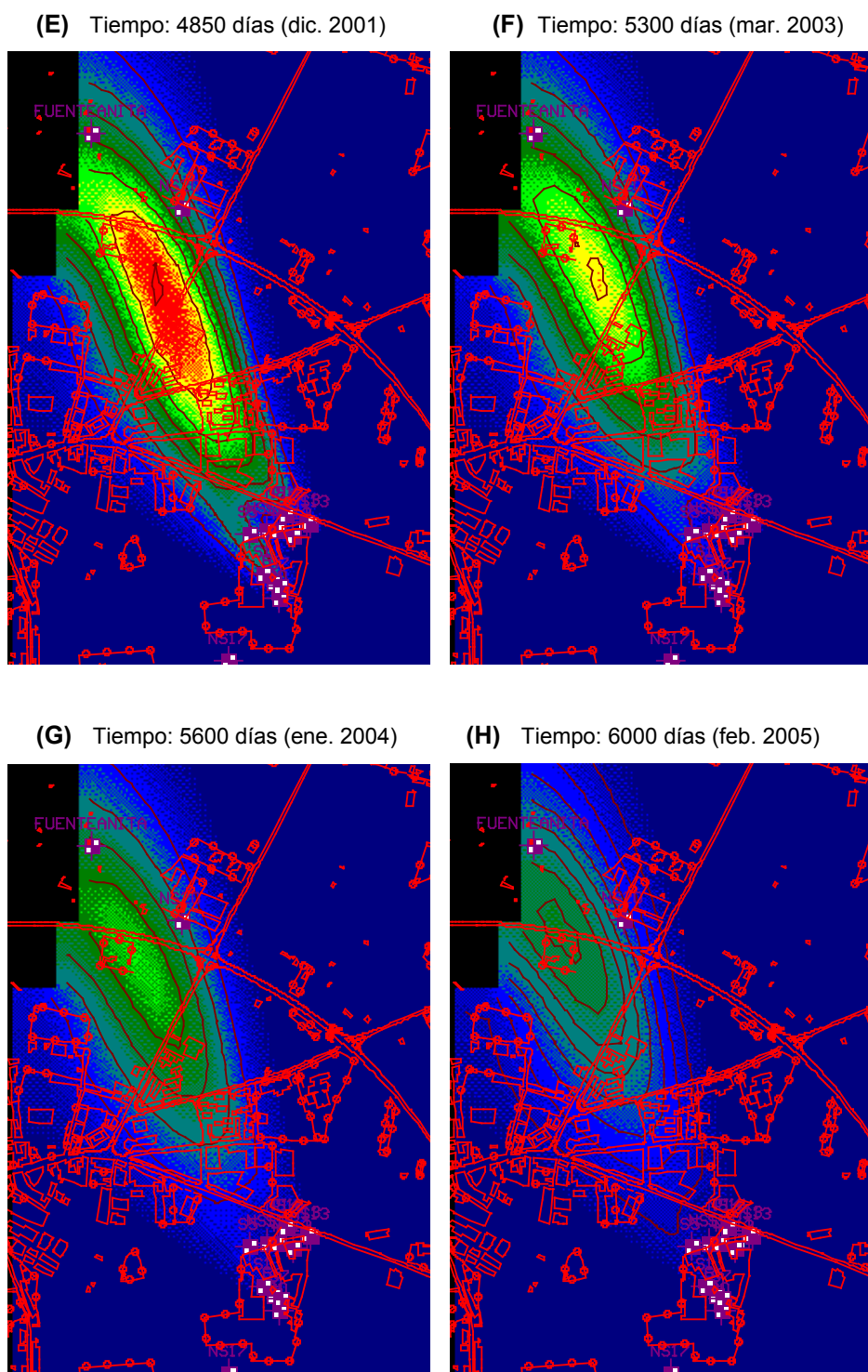


Figura V.64 (E, F, G y H). Extensión de la pluma de metano para distintos tiempos de simulación.

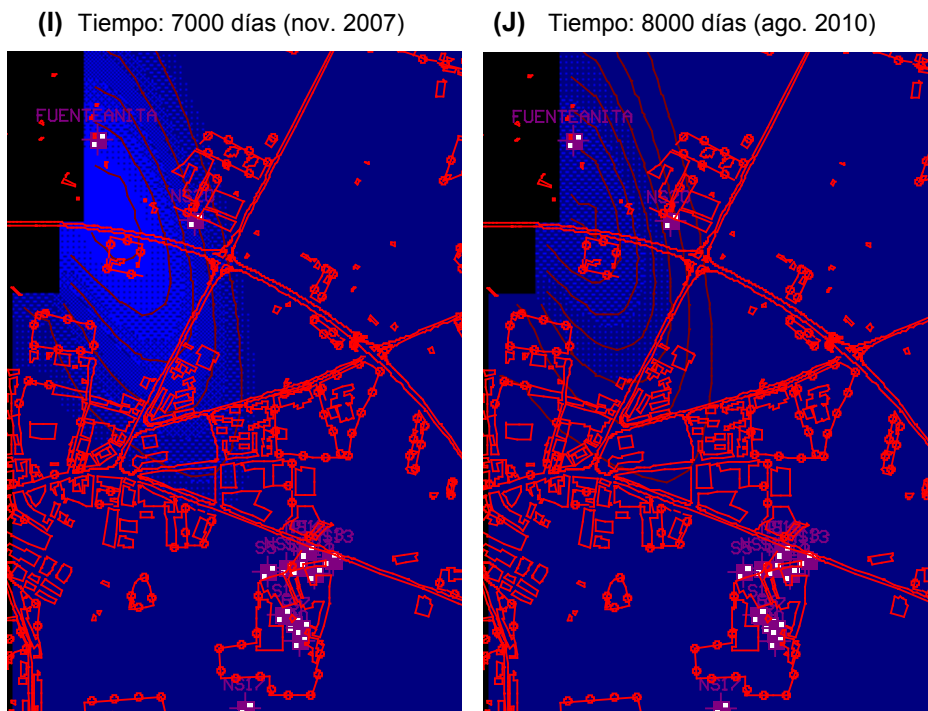


Figura V.64 (I y J): Extensión de la pluma de metano para distintos tiempos de simulación.

V.4. Modelo de Transporte: Pluma de contaminación de MIBK

Las principales propiedades físicas y químicas de la metil-isobutil-cetona (MIBK) a considerar en el modelo de transporte se muestran en la siguiente tabla:

Propiedad	Valor-Información	Referencia bibliográfica
Fórmula química	C ₆ H ₁₂ O	
Peso molecular	100.16	CRC 2002-2003
Punto de fusión	-84°C	CRC 2002-2003
Punto de ebullición	116.5°C a 1 atm	CRC 2002-2003
Densidad (a 25°C)	0.7965 mg/L	CRC 2002-2003
Solubilidad en agua a 20°C	19000 mg/L	CRC 2002-2003
Solubil. disol. orgánicos	Miscible en etanol y acetona	CRC 2002-2003
Log K _{ow} ⁽¹⁾	1.19	SRC 1988
K _{oc} ⁽²⁾	19*	Lyman 1982, SRC 1988
K _{oc} ⁽²⁾	14.8**	Di Toro, 1985
Presión de vapor a 20°C	19.86 mmHg	Daubert y Danner, 1985
Constante de Henry	1.38x10 ⁻⁴ atm·m ³ /mol	SRC 1988

(1) K_{ow}= Coeficiente de reparto octanol-agua.

(2) K_{oc}= Coeficiente de adsorción del suelo normalizado para el contenido total de la materia orgánica.

*Valor estimado empleando la ecuación 4-13 de Lyman (1982).

** Valor calculado empleando la ecuación de Di Toro (1985) : Log K_{oc}=0.00028+0.983 LogK_{ow}.

En este trabajo se ha empleado la estimación realizada a partir de la ecuación de Di Toro.

Los valores de solubilidad de la MIBK se encuentran en un punto intermedio entre la total miscibilidad de la acetona y la menor solubilidad de los BTEX (10²-10 mg/L). Lo mismo ocurre con el valor de K_{oc}, más alto que el de la acetona (0.58) y más bajo que el considerado en la mezcla de BTEX (227). Por tanto estos valores sugieren que la adsorción de la MIBK en suelos y sedimentos va a ser mayor que la mostrada por la acetona y menor que la observada en los BTEX.

En relación con la degradación anaerobia de la MIBK, existen únicamente tres trabajos científicos que reporten datos cinéticos (Aronson y Howard 1997), siendo

todos ellos trabajos realizados a escala planta piloto en laboratorios y no existiendo ningún trabajo realizado en campo. La tabla V.12 recoge los trabajos existentes:

Tabla V.12. Resumen de trabajos previos sobre degradación anaerobia de MIBK.

Lugar	Regimen Redox	Tipo de estudio	Concentración inicial	Tiempo (días)	Velocidad
Norman, OK ¹⁾	Metano/SO ₄ ⁼	Laboratorio	69 mg/L		65 $\mu\text{g L}^{-1}\text{día}^{-1}$
Empire, MI ²⁾	NO ₃ ⁻	Laboratorio	69 mg/L	85	Biod. Posible
Empire, MI ²⁾	SO ₄ ⁼	Laboratorio	69 mg/L	244	---

¹⁾Suflita, J.M. y Mormile, M.R. (1993);

²⁾Mormile, M.R. et al (1994)

Dado que la MIBK es una cetona más ramificada que la acetona es de esperar que muestre una mayor resistencia a la biodegradación. No obstante dado el escaso número de estudios sobre este compuesto no se puede sugerir con seguridad una velocidad de degradación con garantías de que sea cercana a la real y por tanto útil en el modelado matemático de transporte.

El trabajo de Mormille et al. (1994) realizado en laboratorio, mostró que una concentración inicial de 69 mg/L de MIBK se biodegradaba completamente en 244 días en medio sulfato-reductor. Sin embargo, en este trabajo se observó que la biodegradación no fue acompañada de una significativa reducción de la concentración de sulfato (sólo se observó un descenso equivalente al 4% del descenso esperado teóricamente). Por otra parte, se observó la formación de metano (metanogénesis) y la producción de subproductos de la reacción no pudo ser correlacionada con el descenso en la concentración de MIBK. Por todo ello, no fue posible estimar una velocidad de degradación.

En este mismo trabajo (Mormille et al. 1994) se estudió la biodegradación bajo condiciones de reducción de nitrato. El estudio mostró que en esas condiciones la MIBK, tras un periodo de 85 días, se degradaba en cantidades muy pequeñas. Los autores de este estudio sugirieron el empleo de una velocidad de degradación un orden de magnitud menor que la de la acetona o la metil-etil-cetona.

El único trabajo que recoge una constante de velocidad de biodegradación de la MIBK es el de Suflita y Mormile (1993). Este estudio, que se realizó en el laboratorio

con un periodo de adaptación comprendido entre 21-28 días previo al inicio de la biodegradación de la acetona, sugiere una cinética de orden cero con una constante de $65 \mu\text{g L}^{-1}\text{día}^{-1}$, lo que equivale a un periodo de vida media de 531 días. Esta constante cinética de orden cero fue aproximada a una constante cinética de primer orden usando el modelo EPACMTP (EPA Composite Model for leachate migration with Transformation Products) dando un valor de vida media de 533 días, que se encuentra muy próximo al valor propuesto para la cinética de orden cero (Aronson y Howard 1997).

No obstante hay que tener en cuenta que las velocidades obtenidas a escala laboratorio son generalmente más rápidas que las velocidades obtenidas en estudios de campo, por lo que no es posible recomendar el uso del único valor obtenido para ser aplicado en un modelo de transporte con absoluta seguridad. Teniendo en cuenta estas consideraciones y la conversión a una cinética de primer orden, Aronson y Howard (1997) propusieron el empleo de un rango de valores con un límite superior que consideraba un valor de un orden de magnitud menor que la constante de velocidad determinada por Sufliya y Mormile (1993) en el estudio de laboratorio ($0.00013 \text{ días}^{-1}$, equivalente a una vida media de 5330 días) y con un límite inferior que consideraba otro orden de magnitud inferior al anterior ($0.000013 \text{ días}^{-1}$, equivalente a una vida media de 53308 días). Finalmente hay que tener en cuenta que este trabajo realizó la determinación de la constante de velocidad considerando únicamente la MIBK. Por tanto la presencia de otros compuestos pueden producir una variación de la velocidad.

V.4.1. Introducción de parámetros en el modelo de transporte

Conocidas las propiedades de la MIBK que afectan al transporte se inició el procedimiento de asignación de parámetros al modelo numérico de Visual MODFLOW. El programa de transporte de masa seleccionado para la modelización de la MIBK fue el mismo que el empleado para la acetona, es decir el MT3DMS desarrollado por Zheng y Wang en 1999. Dentro de este programa se ha especificado como modelo de adsorción el modelo lineal (controlado por el equilibrio) dado que este modelo es el recomendado cuando las concentraciones observadas son significativamente menores que la solubilidad de los compuestos puros en agua (Jury

et al 1991). El valor del coeficiente de distribución K_d se ha estimado de la siguiente manera:

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

donde f_{oc} es la fracción total de carbono orgánico del suelo ($\text{mg } C_{\text{organico}} / \text{mg suelo}$). La bibliografía consultada (Domenico y Schwartz 1990) muestra valores de f_{oc} próximos a 0.0001 para el tipo de terreno estudiado (acuífero aluvial). Por otro lado se ha considerado este valor, ya que se ha aplicado satisfactoriamente en las plumas de acetona y BTEX. Por tanto el valor de K_d que se ha empleado es:

$$K_d = 1,48 \times 10^{-12} \text{ } 1/\mu\text{g/L}$$

También se ha establecido en la simulación de MODFLOW una velocidad de degradación de la MIBK de primer orden irreversible. Teniendo en cuenta los datos de la bibliografía existentes se inició el proceso de calibración del modelo de transporte considerando el rango de la constante de velocidad desde $0.00013 \text{ días}^{-1}$ hasta $0.000013 \text{ días}^{-1}$. No obstante, a lo largo del proceso iterativo de calibración se comprobó que dicho rango se encontraba por debajo de los valores reales observados en el acuífero. Finalmente se comprobó que la constante de velocidad que proporcionaba un mejor ajuste de los datos era la de 0.004 días^{-1} , valor muy próxima al obtenido para la acetona.

V.4.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte y asignación de los potenciales focos causantes de la pluma de MIBK

Tras establecer los parámetros requeridos por el modelo de transporte, se introdujeron las concentraciones de MIBK observadas en las distintas campañas de muestreo, así como las recopiladas en los estudios previos. El número de observaciones con las que se contó para esta simulación fue bastante inferior al de las disponibles en las plumas anteriormente modeladas (acetona y BTEX). También es de destacar que no hay indicios de la contaminación por MIBK hasta finales de

1997, algo que se ha tenido en cuenta a la hora de suponer el momento en que se produce la contaminación.

Posteriormente, como último paso necesario antes de la ejecución del modelo, se establecieron los potenciales focos de contaminación teniendo en cuenta los datos históricos y la evolución de los mismos. No obstante, estos focos potenciales fueron posteriormente modificándose en extensión y en concentración inicial para ajustar las concentraciones observadas a las estimadas por el modelo numérico.

V.4.3. Ejecución del modelo de transporte de MIBK

En la modelización de la pluma de MIBK se ha empleado MT3DMS. Dentro de los posibles métodos de solución para la ecuación de transporte advectivo se seleccionó el método estándar de diferencias finitas (UFD) ya que mostró un buen comportamiento, permitiendo la ejecución completa del modelo con un coste computacional asumible.

El periodo total de simulación del modelo de transporte se ha establecido, al igual que en el caso de la acetona, en 18250 días. Por otro lado, dentro de este periodo, es necesario establecer cuando se inicia la contaminación. Como ya se ha comentado, las primeras observaciones que reflejan contaminación de MIBK datan de finales de 1997, lo que corresponde a $t=8350$. Dado que con anterioridad a esta fecha no se han detectado concentraciones de MIBK, se ha considerado esta fecha como la del inicio de la contaminación.

Como en los casos anteriores, para alcanzar el modelo de transporte que mejor se ajusta a los resultados y que por tanto mejor reproduce la realidad ha sido necesario realizar numerosas simulaciones modificando principalmente el valor de la velocidad de degradación y ajustando los potenciales focos contaminantes. En este caso las principales modificaciones se han realizado en la velocidad de degradación, ya que los datos iniciales, basados en las referencias bibliográficas comentadas, se han mostrado bastante alejados de la realidad observada en este trabajo.

V.4.4. Resultados del modelo de transporte de MIBK

El primer aspecto a destacar de la pluma de MIBK es su menor impacto temporal y espacial en el acuífero. Las concentraciones más elevadas registradas no superan los 4000 $\mu\text{g/L}$, frente a los valores 10 veces superiores de los BTEX (40000 $\mu\text{g/L}$) y 500 veces superiores de la acetona (2000 mg/L).

Por otra parte los datos históricos y primeros análisis no detectan contaminación por MIBK, y no es hasta finales de 1997, cuando se detectan los primeros resultados cuantificables. Por ello la pluma de contaminación de MIBK presenta menor tamaño y persistencia.

En la primera iteración del proceso de calibración se empleó el límite superior del rango sugerido en la bibliografía para la constante de velocidad de degradación ($0.00013 \text{ días}^{-1}$). Tras la ejecución del modelo se observó que pese a elegir la velocidad más alta del rango, la extensión de la pluma era muy superior a la observada y las concentraciones estimadas en NS-20 eran muy superiores a las que se habían detectado. Por ello en la siguiente iteración se empleó una velocidad un orden de magnitud superior (0.0013 días^{-1}). Los resultados mejoraron sustancialmente pero las concentraciones estimadas por el modelo numérico aun estaban lejos de acercarse a los valores observados. Tras varias ejecuciones el proceso iterativo se dio por finalizado cuando tras la nueva iteración la correlación entre los valores estimados y observaron no mejoraba. El valor de la constante de velocidad óptima obtenida fue de 0.004 días^{-1} .

El ajuste de las concentraciones estimadas por el modelo de transporte con las concentraciones obtenidas a partir de las campañas de muestreo y los datos históricos, se representan en las gráficas siguientes de Concentración vs. Tiempo para los principales piezómetros monitorizados.

La figura V.65, muestra la gráfica del piezómetro NS-14. La escala temporal que se ha seleccionado comprende el periodo comprendido entre el día 8000 (noviembre de 1996) y 10000 (mayo 2002), a lo largo del cual existe un apreciable número de observaciones. Como puede observarse, los análisis realizados antes del día 8350 de

la simulación (noviembre 1997) no reflejaron concentraciones de MIBK, y es a partir de esa fecha cuando se registran las mayores concentraciones. No obstante las concentraciones no son demasiado elevadas, siendo la mayor concentración observada en este piezómetro inferior a 4000 $\mu\text{g/L}$. Los niveles de MIBK se mantienen hasta el día 8450 (febrero de 1998), a partir de ese momento se produce un rápido descenso de las concentraciones observadas, recuperándose los niveles iniciales (no se detecta) a partir del día 8600 (julio 1998). Las observaciones realizadas posteriormente no han mostrado concentraciones a reseñar.

Los piezómetros NS-12 y NS13 (figuras V.66 y V.67), situados en las proximidades del NS-14, muestran un comportamiento similar, aunque las concentración más altas registradas son inferiores a las del NS-14. Así las mayores concentraciones observadas no superan los 500 $\mu\text{g/L}$ en el NS-13 y los 300 $\mu\text{g/L}$ en el NS-12.

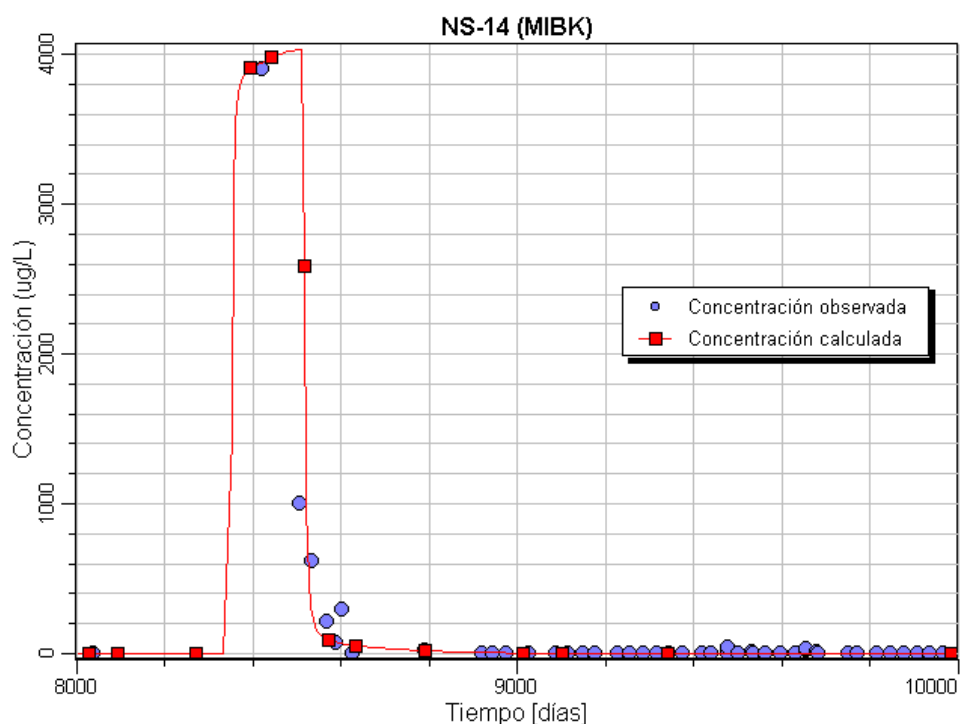


Figura V.65. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-14.

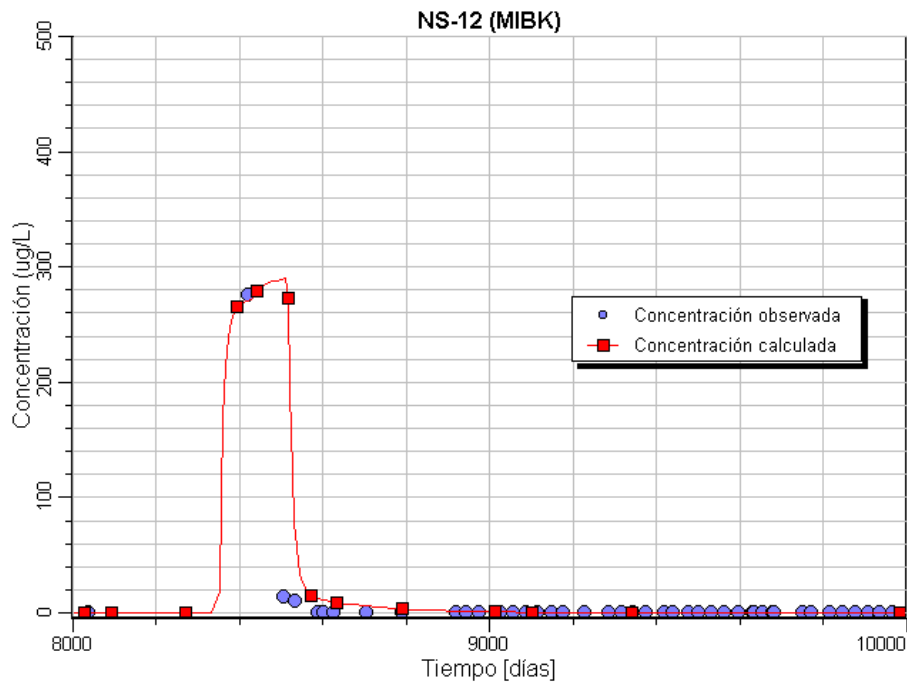


Figura V.66. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-12.

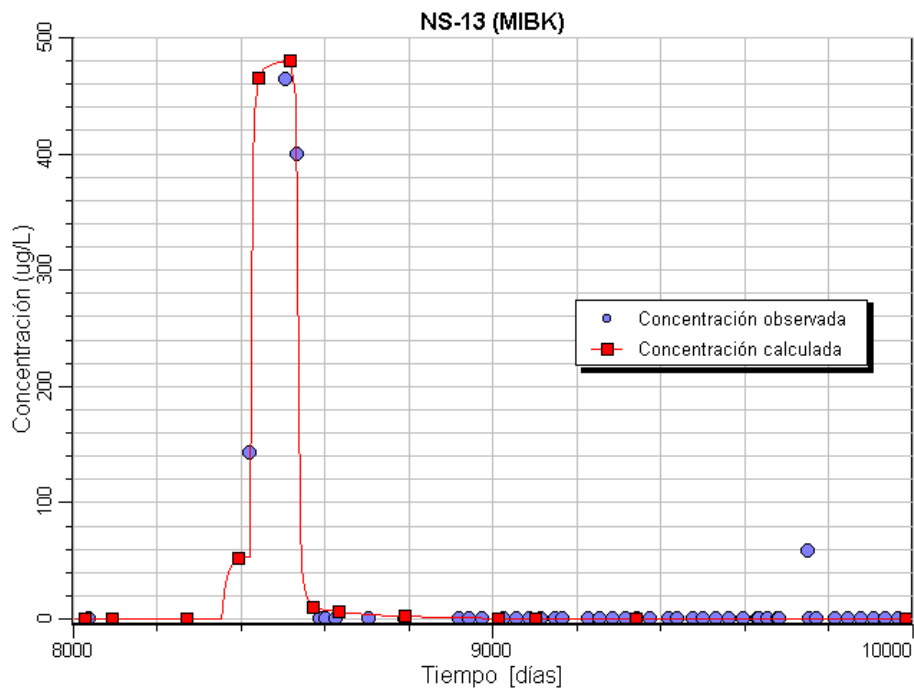


Figura V.67. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-13.

La figura V.68 muestra el comportamiento observado en el piezómetro NS-20. Dada la distancia existente entre este punto y el potencial foco contaminante, las máximas concentraciones observadas de MIBK son muy bajas, del orden de 10-15 $\mu\text{g/L}$. En este punto puede observarse claramente el efecto de la adsorción. Así el incremento de la concentración de MIBK se inicia a partir del día 8400 de la simulación (enero 1998), es decir 50 días más tarde que en los piezómetros NS-14, NS-13 y NS12. Además este incremento se produce más lentamente, llegando a alcanzar el máximo en el día 8600 de la simulación (julio 1998). Por tanto, mientras en el piezómetro NS-20 se está registrando la máxima concentración, en los piezómetros de la zona próxima al NS-14, las concentraciones de MIBK se han reducido hasta no ser detectables. Del mismo modo el efecto de la adsorción se manifiesta en la fase posterior de recuperación del acuífero. La gráfica del piezómetro NS-20 muestra como el descenso de MIBK se produce muy lentamente y no alcanza los valores iniciales hasta el día 9600 (abril 2001).

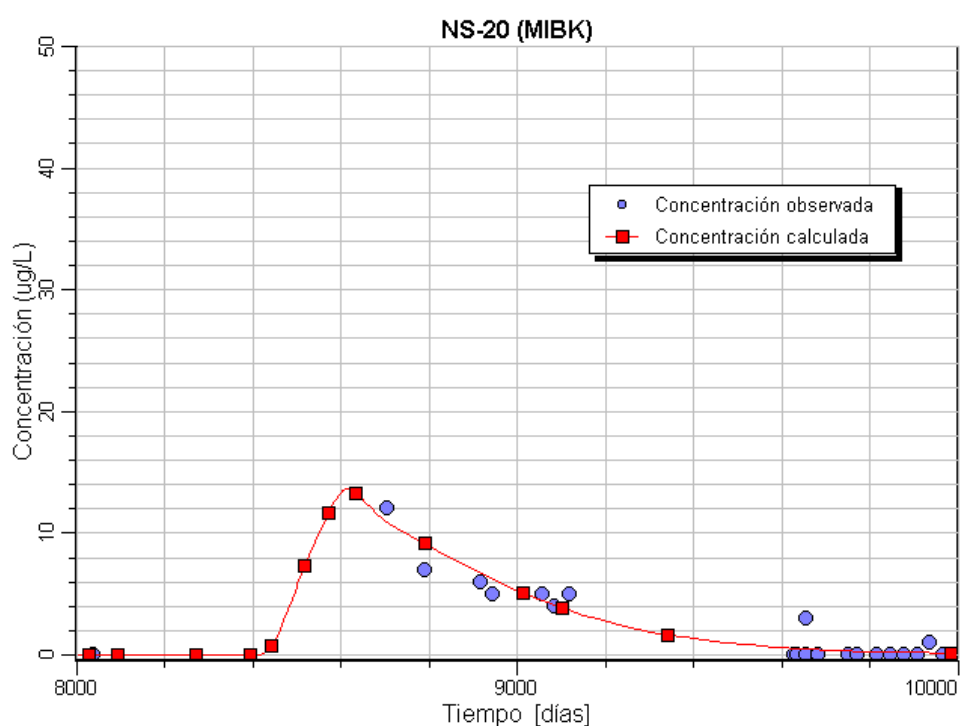


Figura V.68. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-20.

Dadas las pequeñas dimensiones de la pluma de MIBK, muchos de los piezómetros y pozos de observación se encuentran fuera de su radio de acción no habiéndose detectado contaminación por MIBK a lo largo del periodo estudiado. En la figura V.69 se han agrupado todos estos puntos de observación, al objeto de reducir el número de gráficas que por otro lado no aportarían mayor información. Los puntos de observación incluidos en esta figura son: Fuente Anita, Fuente Granja, NS-1, NS-17, P-0, S-1, S-5, S-6 y S-7.

Los valores estimados para estos puntos son cero o se encuentran por debajo de los $2 \mu\text{g/L}$. Únicamente en el caso del S-5 se aprecia un pequeño pico (no superior a los $8 \mu\text{g/L}$), como consecuencia de la proximidad de este punto a los focos contaminantes. Entre los valores observados únicamente se aprecian dos puntos correspondientes al NS-1 y al NS-17 por encima de los $10 \mu\text{g/L}$, pero que no muestran ninguna tendencia clara.

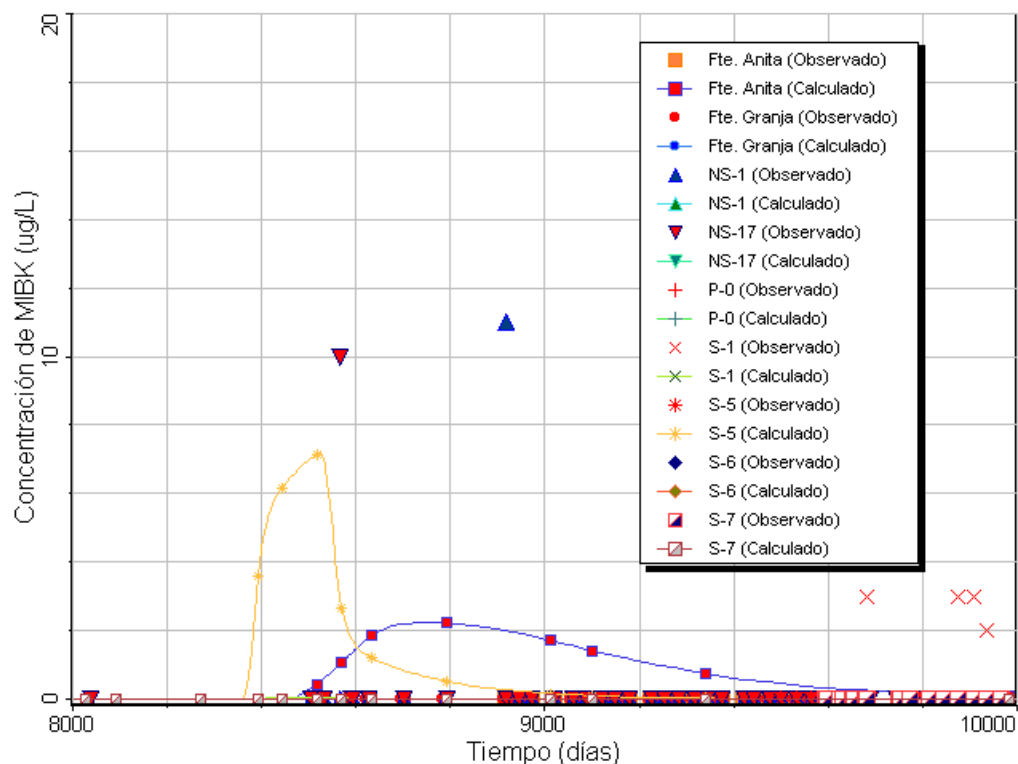


Figura V.69. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en los siguientes puntos de observación: Fuente Anita, Fuente Granja, NS-1, NS-17, P-0, S-1, S-5, S-6 y S-7.

Finalmente la figura V.70 muestra las concentraciones estimadas para los puntos P-13, P-14 y S-4. Estos pozos fueron construidos en el 2001, después de haber finalizado el episodio de contaminación de MIBK, por lo que no se cuenta con valores históricos de ese periodo de tiempo. Así los primeros datos de observaciones corresponden al 2001 (día 9500 de la simulación). Por ello no se puede realizar una comparación entre datos estimados y observados, sin embargo se considera adecuado realizar esta representación para indicar la evolución estimada por el modelo numérico en estos puntos.

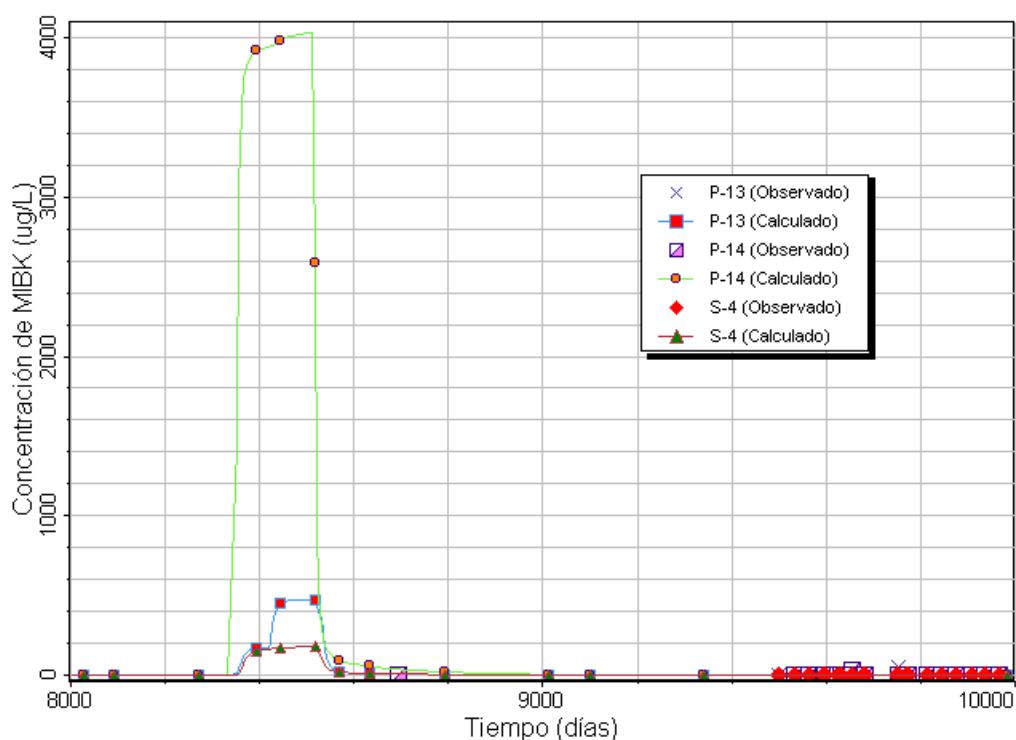


Figura V.70. Evolución de las concentraciones observadas (a partir del día 9500 de la simulación) y estimadas en los siguientes puntos de observación: P-13, P-14 y S4.

Las figuras V.71 a V.79 muestran la secuencia de imágenes generadas por el modelo de transporte ajustado y que visualizan la evolución de la pluma de MIBK. A partir de una situación de acuífero no contaminado por MIBK (tiempo desde 0 hasta 8350, figura V.71), en un momento dado se produce la contaminación ($t=8400$, enero 1998, figura V.72). La pluma que se genera avanza progresivamente alcanzando el nudo de

la N-120 al cabo de unos 100 días (día 8500 de la simulación, abril de 1998, figura V.74), y el piezómetro NS-20 tras 115 días (día 8515 de la simulación, abril 1998, figura V.75).

A partir de ese momento en el foco de contaminación se inicia el descenso. Este descenso se aprecia con mayor intensidad en los puntos más próximos al foco, es decir en los piezómetros NS-14, NS-12 y NS-13, tal y como muestra la figura V.76 correspondiente al día 8532 de la simulación (mayo de 1998).

La concentración continúa descendiendo debido a la degradación y el transporte, y así la figura V.77 del día 8580 de la simulación muestra como los valores de MIBK se encuentran por debajo de los 200 $\mu\text{g/L}$.

A los 9000 días de la simulación (agosto 1999, figura V. 78) la pluma prácticamente ha desaparecido quedando una pequeña mancha alargada de unos 500 metros de longitud con concentraciones inferiores a los 10 $\mu\text{g/L}$. Finalmente, la figura V.79 correspondiente al día 10000 (mayo 2002) muestra que la pluma de MIBK ha desaparecido completamente, volviendo el acuífero a la situación inicial de partida.

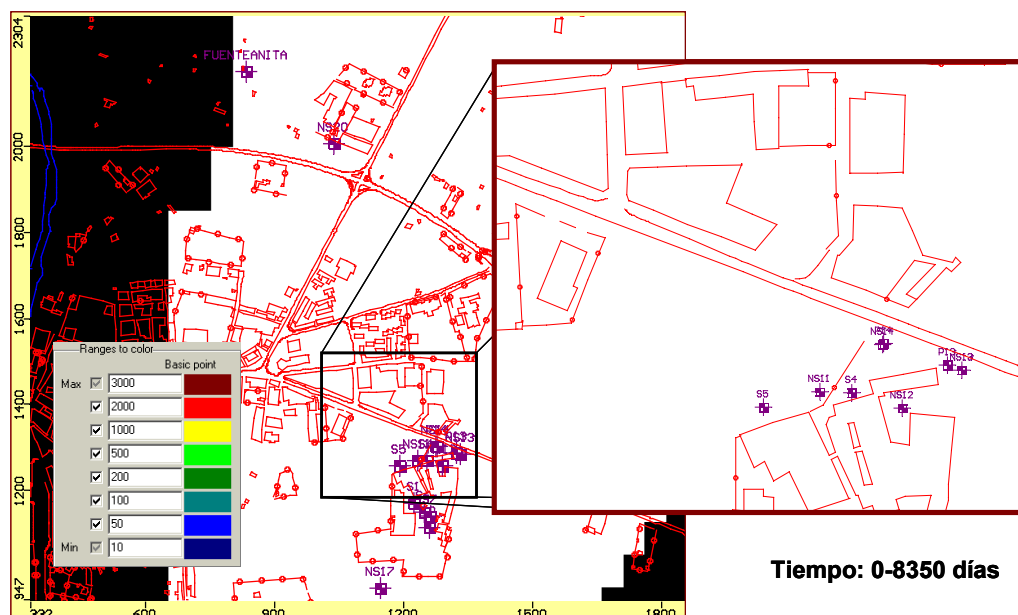


Figura V.71. Extensión de la pluma de MBK (tiempo de simulación = 0-8350 días).

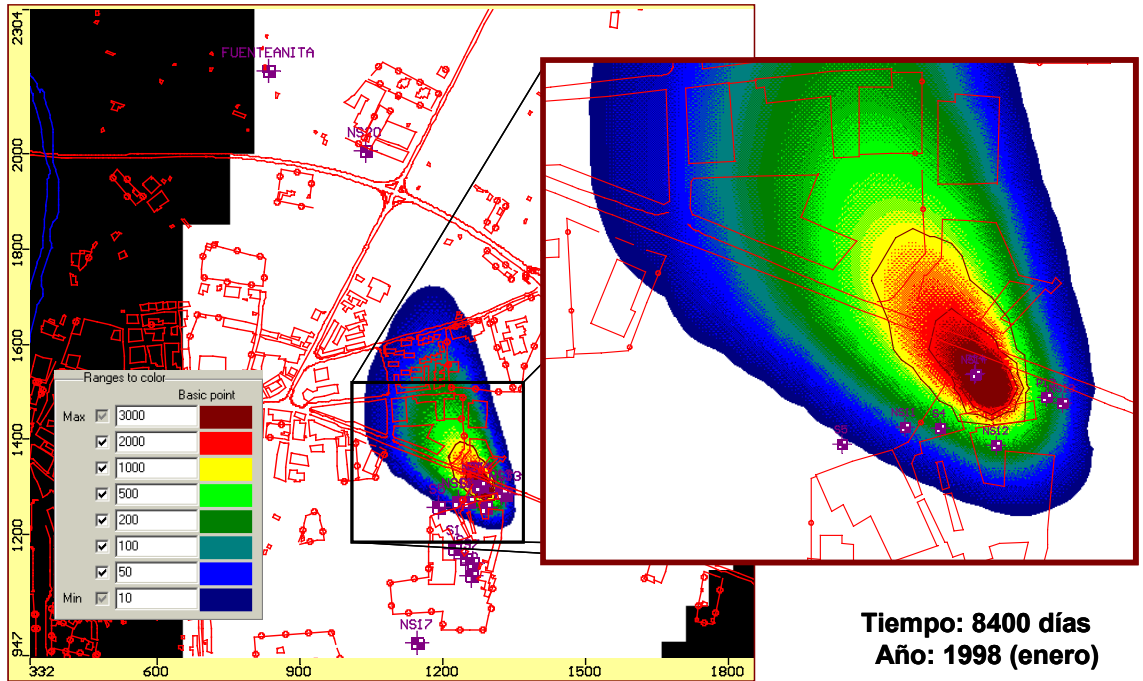


Figura V.72. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8400 días, año 1998).

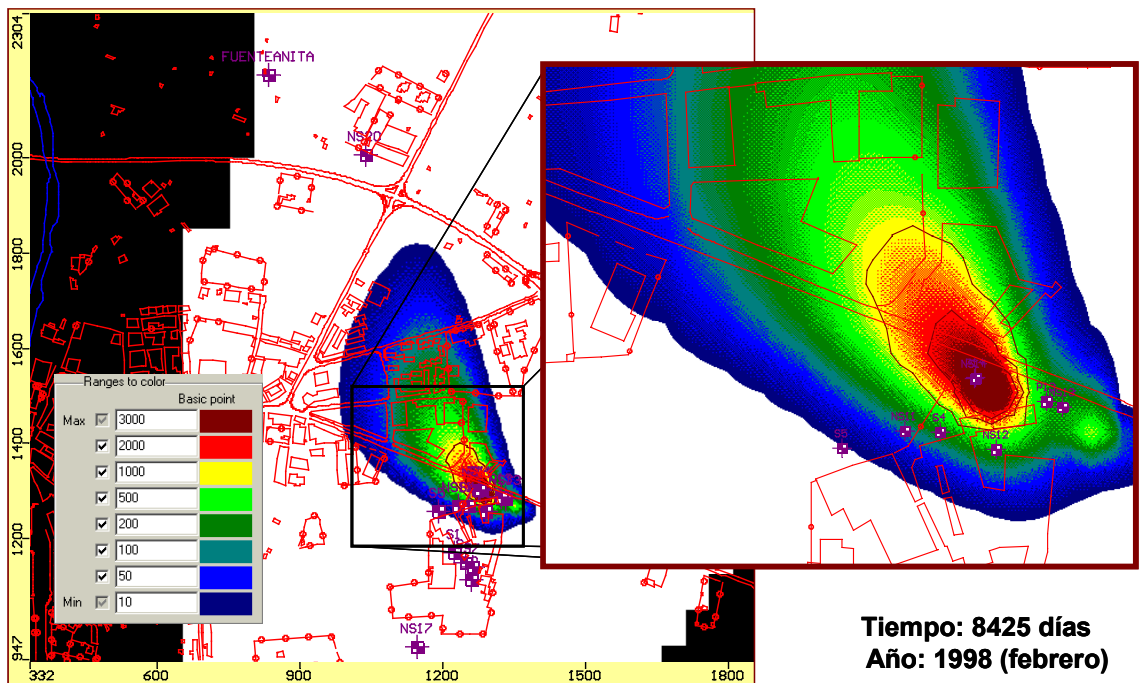


Figura V.73. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8425 días, año 1998).

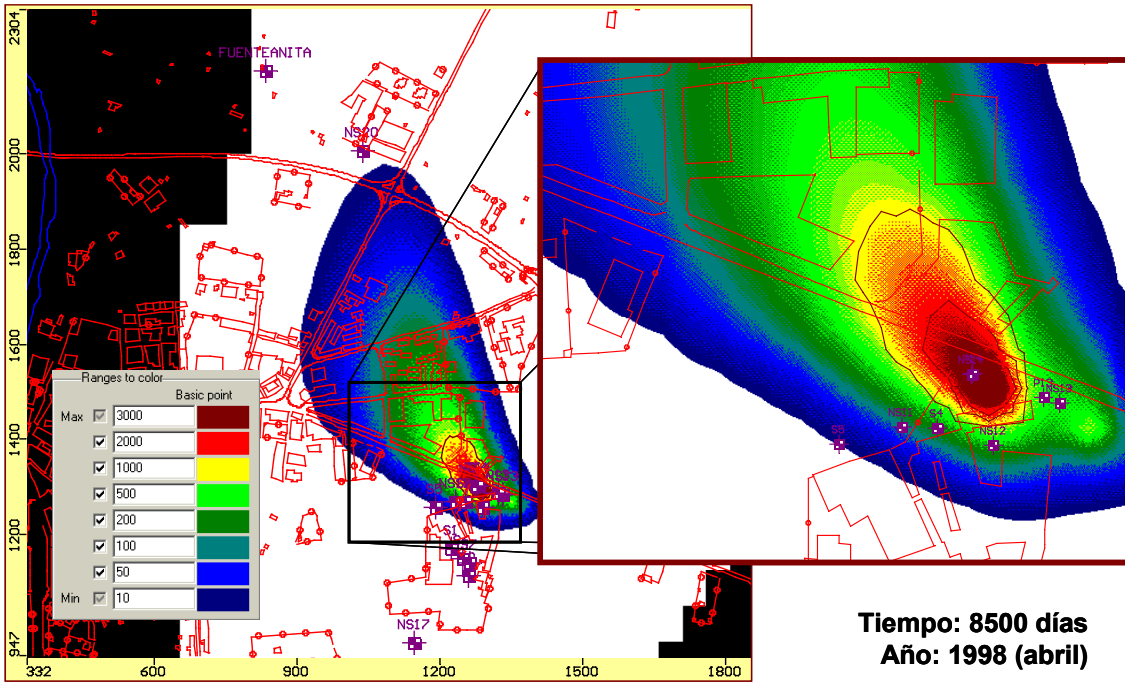


Figura V.74. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8500 días, año 1998).

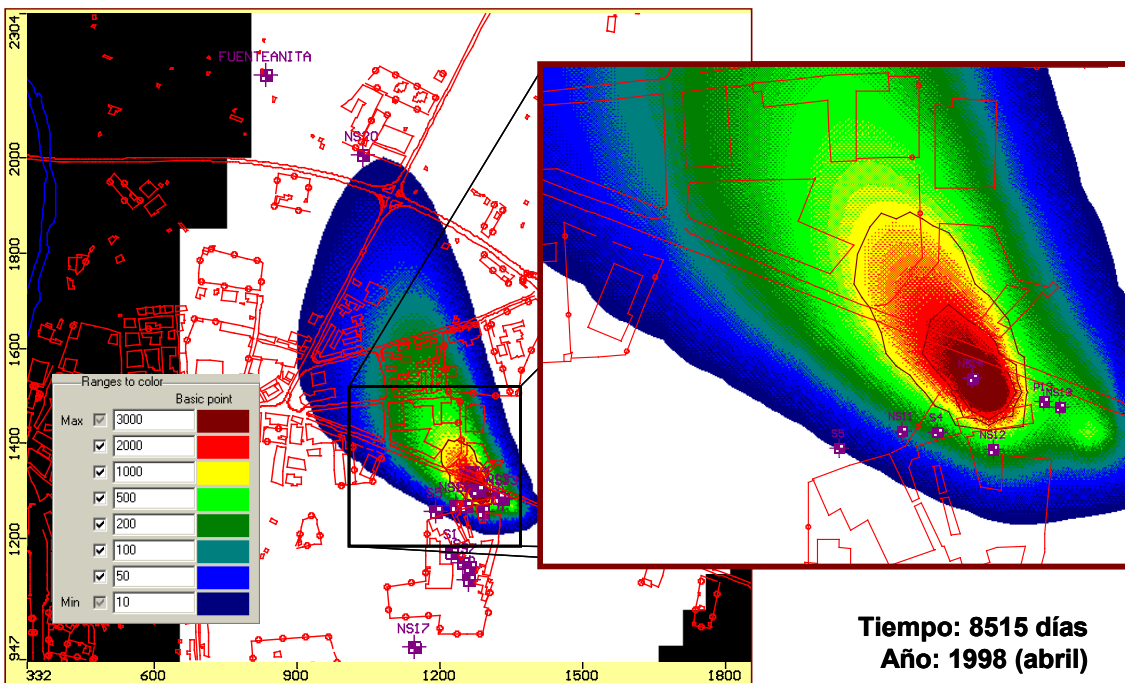


Figura V.75. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8515 días, año 1998).

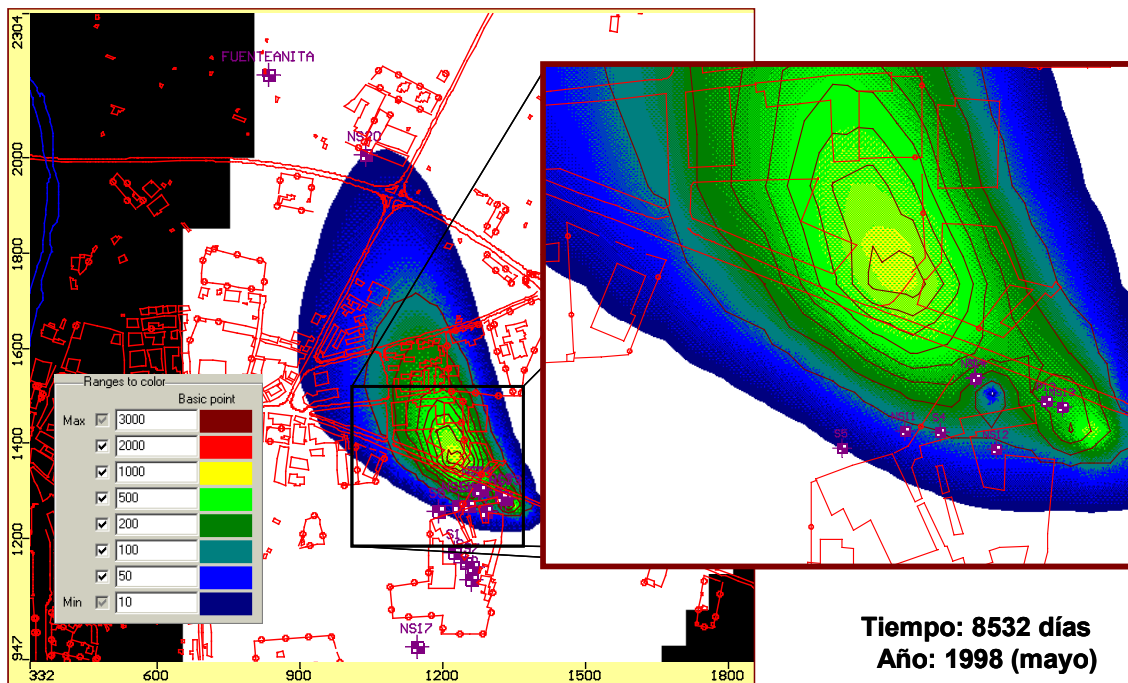


Figura V.76. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8532 días, año 1998).

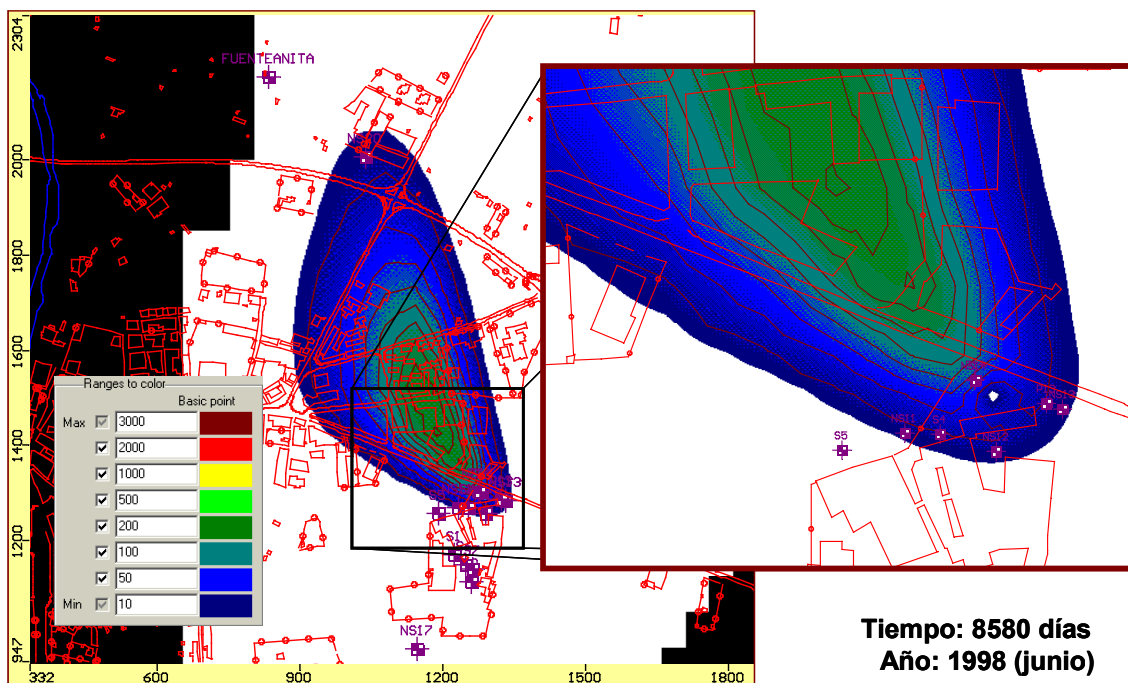


Figura V.77. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 8580 días, año 1998).

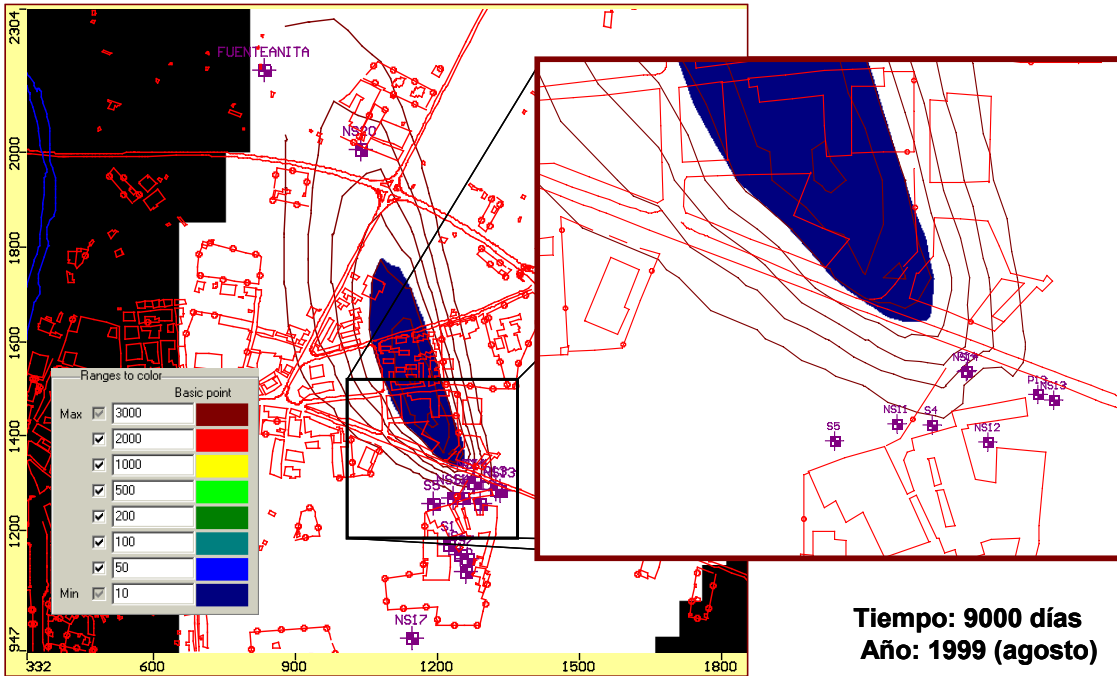


Figura V.78. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 9000 días, año 1999).

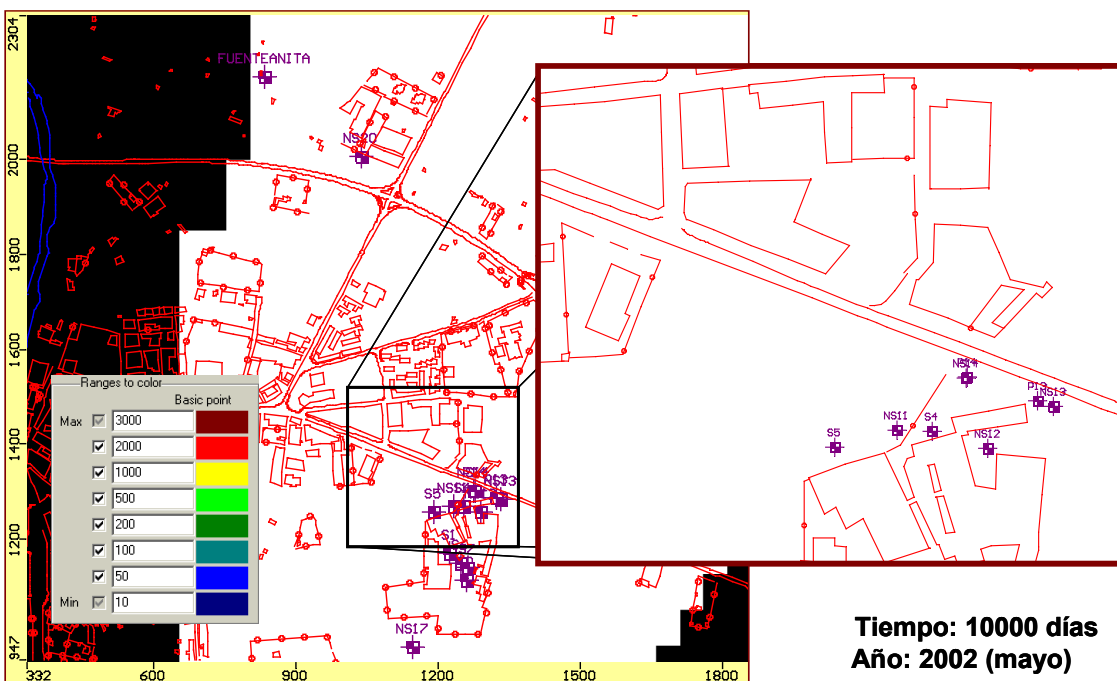


Figura V.79. Extensión de la pluma de MIBK (tiempo de simulación = 10000 días, año 2002).

V.5 Modelo de Transporte: Pluma de contaminación de TMBs

En este trabajo se ha realizado un seguimiento de las concentraciones de 1,2,4-trimetilbenceno y 1,3,5-trimetilbenceno. No obstante dadas las características de ambos compuestos, prácticamente idénticas en lo que a transporte y degradación se refiere, se ha procedido a la modelización de una sola pluma resultante de la suma de ambos TMBs.

Las principales propiedades físicas y químicas de los TMBs estudiados a considerar en el modelo de transporte se muestran en la siguiente tabla:

Propiedad	Valor-Información	Referencia bibliográfica
Fórmula química	C ₉ H ₁₂	
Peso molecular	120.19	CRC 2002-2003
Punto de fusión (1,2,4-TMB)	-43.8°C	CRC 2002-2003
Punto de fusión (1,3,5-TMB)	-44.7°C	CRC 2002-2003
Pto. ebullición (1,2,4-TMB)	169.3°C a 1 atm	CRC 2002-2003
Pto. ebullición (1,3,5-TMB)	164.7°C a 1 atm	CRC 2002-2003
Densidad (1,2,4-TMB)	0.8753 mg/L (25°C)	CRC 2002-2003
Densidad (1,3,5-TMB)	0.8652 mg/L (25°C)	CRC 2002-2003
Solubil. en agua (1,2,4-TMB)	59 mg/L	Wiedemeier et al. 1998
Solubil. en agua (1,3,4-TMB)	72.6 mg/L	Wiedemeier et al. 1998
Solubil. disol. orgánicos	Miscible en etanol y acetona	CRC 2002-2003
K _{oc} ⁽¹⁾ (1,2,4-TMB)	884 L/Kg	Jeng et al.1992
K _{oc} ⁽¹⁾ (1,2,4-TMB)*	772 L/Kg	Wiedemeier et al. 1998
K _{oc} ⁽¹⁾ (1,3,4-TMB)*	676 L/Kg	Wiedemeier et al. 1998
Presión de vapor (1,2,4-TMB)	2.03 mmHg a 20°C	Montgomery y Welkon 1990
Constante de Henry**	5.7x10 ⁻³ atm m ³ /mol	Montgomery y Welkon 1990

(1) K_{oc}= Coeficiente de adsorción del suelo normalizado para el contenido total de la materia orgánica.

*Valor medio obtenido empleando las ecuaciones de Kenaga y Goring (1980), Means et al. (1980) y Hassett, et al. (1983) para estimar el valor de K_{oc} a partir de la solubilidad.

** Valor del 1,2,4-TMB.

Los valores de K_{oc} de ambos TMBs son más altos que los de los compuestos previos; acetona (0.58), BTEX (227) y MIBK (14.8). Por tanto estos valores sugieren que la adsorción de TMBs en suelos y sedimentos va a ser mayor que la mostrada en las plumas anteriormente estudiadas. Así para un suelo con poca fracción orgánica ($f_{oc} = 0.0001$) con una densidad media de 1.76 g/cm^3 y una porosidad efectiva de 0.25, el coeficiente de retardo del 1,2,4-TMB es de 55.35 y para el 1,3,5-TMB es de 48.59. Estos valores son notablemente superiores a los obtenidos para los BTEX (7.42 para benceno, 11.63 para tolueno, 19.09 para etilbenceno, 10.08 para o-xileno, 12.16 para m-xileno y 15.36 para p-xileno), lo que va a suponer una mayor inercia en el desplazamiento de la pluma y una mayor persistencia de los contaminantes en el suelo. Esta situación se agudiza si tenemos en cuenta que por otro lado el valor de la solubilidad de los TMBs en agua es baja (entre tres y cuatro veces inferior a la solubilidad de BTEX).

En relación con la degradación de los TMBs, las referencias existentes ponen de manifiesto el carácter recalcitrante de estos compuestos en medio anaerobio, hasta el punto de ser empleados como trazadores en la acuíferos contaminados con hidrocarburos. No obstante el grado de persistencia de estos compuestos está condicionado por el medio, y su uso como trazadores debe ser evaluado en cada caso. El número de referencias bibliográficas es más bien escaso, sin embargo, en casi todas ellas se ha concluido que los TMBs no experimentan biodegradación. La tabla V.13 resume algunos trabajos existentes (Aronson y Howard, 1997).

Tabla V.13. Resumen de trabajos previos sobre degradación anaerobia de TMBs.

Lugar	Regimen Redox	Tipo de estudio	Concentración inicial	Tiempo (días)	Velocidad
Seal Beach, CA	Metanog.	Laboratorio	0.043 $\mu\text{mol/g}$	570 y 68	No biodegrad.
Bemidji, MN	Met/Fe/Mn	Campo			Biodeg. Posible
Swan Coastal Plain	SO_4^-	Campo	520 $\mu\text{g/L}$		0.0039 día^{-1}
Eglin AFB, FL	Metanog.	Campo	327 $\mu\text{g/L}$	35	No biodegrad.
Hill AFB, Utah	SO_4^-	Campo	417 $\mu\text{g/L}$	250	No biodegrad.
George Air Force, CA	$\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^-$	Campo	38 $\mu\text{g/L}$	153	Biodeg. Posible
Vejen (Dinamarca)	Fe	Laboratorio	110 $\mu\text{g/L}$	450	No biodegrad.
Vejen (Dinamarca)	Met./ SO_4^-	Laboratorio	90 $\mu\text{g/L}$	450	No biodegrad.
Vejen (Dinamarca)	NO_3^-	Laboratorio	11 $\mu\text{g/L}$	450	No biodegrad.

En la recopilación efectuada, aparecen tres referencias en las que se publicó que la biodegradación en campo es posible, indicándose en uno de ellos un valor de la constante de velocidad de 0.0039 días^{-1} . No obstante estos resultados deben tomarse con mucha prudencia ya que los TMBs son biodegradados en medio aerobio con relativa facilidad, siendo posible que la degradación medida en estos tres estudios refleje una biodegradación aerobia a lo largo del flujo subterráneo. Esta degradación aerobia puede producirse en los límites geográficos de la pluma o en pequeñas microzonas aisladas que pueden aparecer dentro del acuífero y que presentan una concentración suficiente de oxígeno disuelto.

En los estudios a escala piloto, donde la concentración de oxígeno puede ser estrictamente controlada, todos los estudios muestran que la biodegradación anaerobia no se produce. Por tanto, en la actualidad, no hay evidencias claras de que se produzca biodegradación anaerobia en aguas subterráneas, por lo que en este trabajo se ha considerado que dicha degradación no se produce.

V.5.1. Introducción de parámetros en el modelo de transporte

El programa de transporte de masa seleccionado para la modelización de los TMBs fue el RT3Dv2.5. Dentro de este programa se ha especificado como modelo de adsorción, el modelo lineal (controlado por el equilibrio) dado que este modelo es el recomendado cuando las concentraciones observadas son significativamente menores que la solubilidad de los compuestos puros en agua (Jury et al 1991). El valor del coeficiente de distribución K_d se ha estimado a partir de la media de los valores de K_{oc} del 1,2,4-TMB y el 1,3,5-TMB. Como fracción total de carbono orgánico del suelo (f_{oc}) se ha considerado el valor de 0.0001 (Domenico y Schwartz 1990) dado el tipo de terreno y su aplicación satisfactoria en las plumas de acetona, BTEX y MIBK. Por tanto el valor de K_d que se ha empleado es:

$$K_d = 78 \cdot 10^{-12} \text{ 1/}\mu\text{g/L}$$

Finalmente en el modelo de transporte se consideraron los valores de la dispersividad y de la difusión molecular.

V.5.2. Introducción de concentraciones observadas en el modelo de transporte y asignación de potenciales focos causantes de la pluma de TMBs

Para ajustar el modelo de transporte, se introdujeron las concentraciones de TMBs observadas en las distintas campañas de muestreo, así como las recopiladas en los estudios previos. La concentración tomada como TMBs fue la suma de las concentraciones del 1,2,4-TMB y del 1,3,5-TMB. Es de destacar que el número de observaciones con las que se contó para esta simulación fue inferior al de las disponibles en las plumas de BTEX y acetona.

A la hora de establecer los potenciales focos de contaminación se ha tenido en cuenta los datos históricos y la evolución de los mismos. Cuando se examinan los datos correspondientes a la concentración de TMBs en el NS-20 y se observa que son mayores que los obtenidos en el NS-13 o NS-14, surge la duda de la probabilidad de que exista un foco de contaminación entre ambos puntos que sea el responsable del incremento de dicha concentración. No obstante hay que tener en cuenta que en el punto S-5 es donde mayores concentraciones se han observado (80000 $\mu\text{g/L}$). Este punto se encuentra en la trayectoria que une el principal foco de contaminación detectado (próximo a S-6 y S-7) y el piezómetro NS-20. Por todo ello, teniendo en cuenta el carácter recalcitrante de los TMBs, se ha considerado que la contaminación detectada en NS-20 proviene del mencionado foco, retirado en verano de 2001.

No obstante, estos focos potenciales fueron posteriormente modificándose en extensión y en concentración inicial para ajustar las concentraciones observadas a las estimadas por el modelo numérico.

V.5.3. Ejecución del modelo de transporte de TMBs

En la modelización de la pluma de TMBs, al igual que en el caso de la pluma de BTEX, se ha empleado RT3D v2.5. Dentro de los posibles métodos de solución para la ecuación de transporte advectivo se seleccionó el método estándar de diferencias finitas (UFD) ya que mostró un buen comportamiento, permitiendo la ejecución

completa del modelo con un coste computacional asumible y sin problemas de convergencia.

El periodo total de simulación del modelo de transporte se ha establecido, al igual que en el caso de la acetona y la MIBK en 18250 días. Por otro lado, dentro de este periodo, es necesario establecer cuando se inicia la contaminación. En los primeros estudios realizados en 1994 ya se indicaba la presencia de C3 y C4 alquilbencenos, lo que corresponde a $t=7000$ días en la escala temporal del modelo matemático. Como en el resto de los contaminantes previos, se desconoce el momento exacto en el que se inició la contaminación. Únicamente existen indicios, basados en testimonios verbales de lo que la detección de los primeros síntomas apareció hace unos 20 años. Por esta razón, al igual que en la simulación de la acetona, se consideró como tiempo en el que se inicia la contaminación de TMBs el de $t=3000$ días.

V.5.4. Resultados del modelo de transporte de TMBs

En la siguiente serie de gráficas se representa la concentración estimada por el modelo frente a la concentración observada en las distintas campañas de muestreo.

La figura V.80 muestra la gráfica correspondiente al punto S-5, punto en el que se han registrado las mayores concentraciones, superiores a los $55000 \mu\text{g/L}$. La gráfica muestra un importante descenso a partir de día 9500 disminuyendo hasta valores inferiores a los 500 ppb en verano del 2001. Probablemente la causa de dicho descenso tenga su origen en la retirada ya comentada de los residuos enterrados.

Las figuras V.81 y V.82, muestran el comportamiento de los piezómetros NS-14 y NS-12. Como puede observarse, la evolución en ambos piezómetros es similar, con la salvedad de que en el piezómetro NS-14 se registran mayores concentraciones, algo que también ocurre en las plumas anteriormente estudiadas (acetona, BTEX y MIBK). En ambas gráficas también es apreciable el descenso ya comentado a partir del día 9500 de la simulación. Cabe destacar que en el caso de la pluma de TMBs el piezómetro NS-14 no es el que mayor concentración ha presentado, arrebatándole ese puesto el piezómetro S-5.

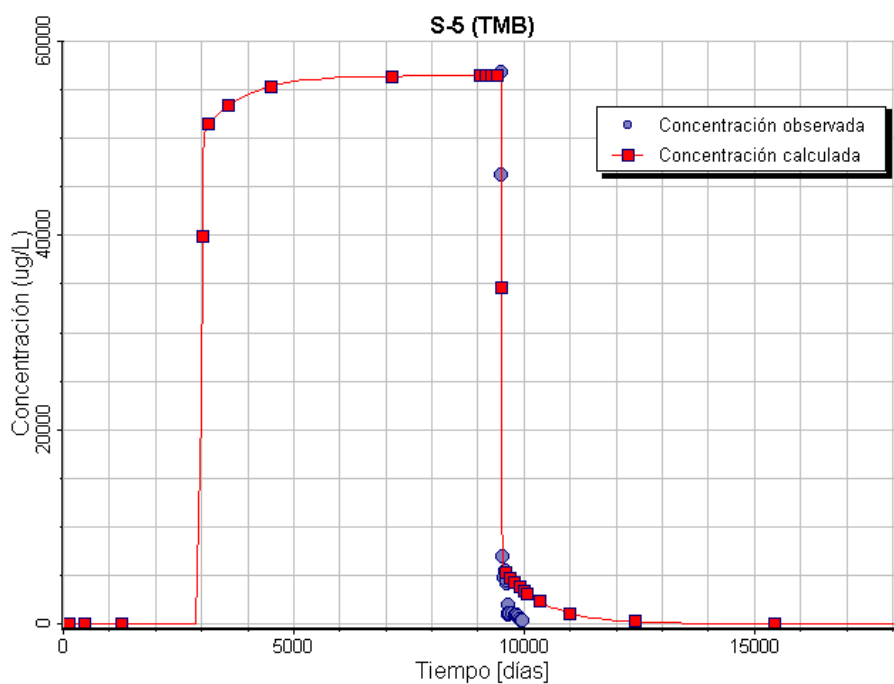


Figura V.80. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro S-5.

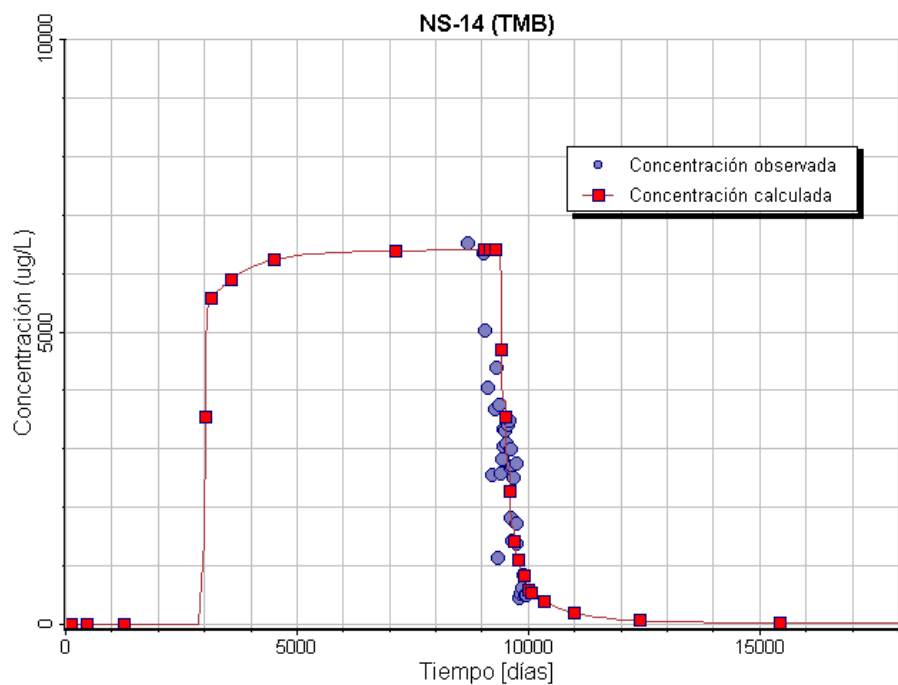


Figura V.81. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-14.

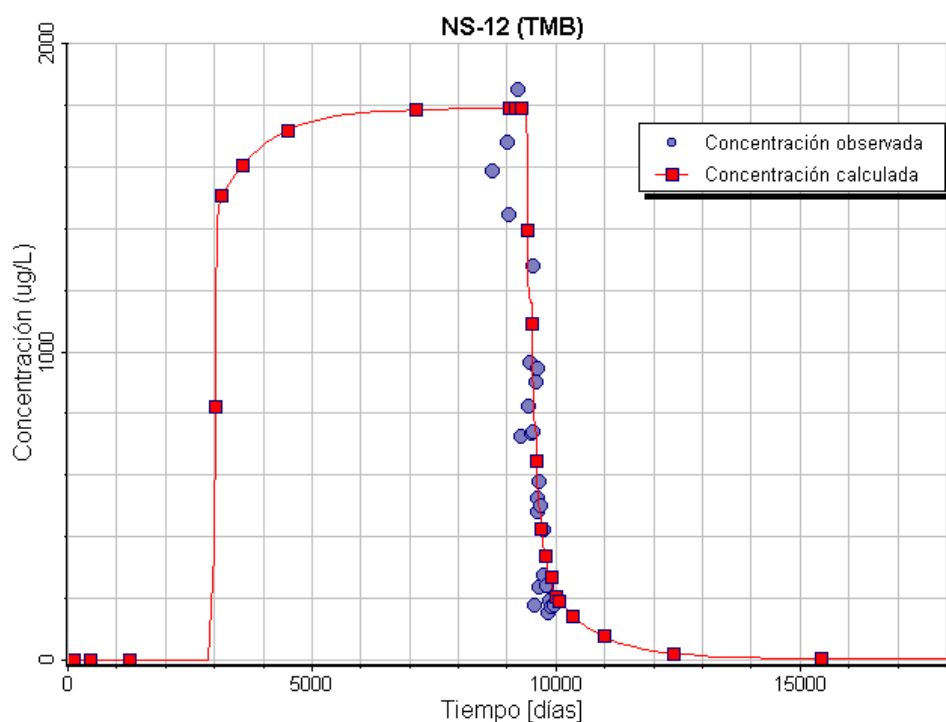


Figura V.82. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-12.

El piezómetro NS-13, representado en la figura V.83, muestra un comportamiento extraño, distinto al de los piezómetros más próximos (NS-14 y NS-12). En este punto las concentraciones observadas son más bajas, en torno a $200 \mu\text{g/L}$ y no se aprecia un descenso de la concentración a partir del día 9500. Este comportamiento también se ha observado en la evolución de los BTEX y acetona, poniendo de manifiesto una clara desconexión entre estos piezómetros.

La figura V.84 muestra la evolución del piezómetro NS-20. Este piezómetro, dada su localización, ha proporcionado una importante información de cara al ajuste del modelo. Las concentraciones observadas en este punto se encuentran entorno a los $6000\text{-}8000 \mu\text{g/L}$, valores superiores a los detectados en el NS-14 y NS-12. En principio este hecho puede inducir a pensar que debe existir algún foco contaminante próximo al NS-20 que explique este comportamiento, no obstante las elevadas concentraciones observadas en el pozo S-5 y el carácter recalcitrante de los TMBs permiten explicar las concentraciones medidas como lo muestran las gráficas obtenidas a partir del ajuste del modelo.

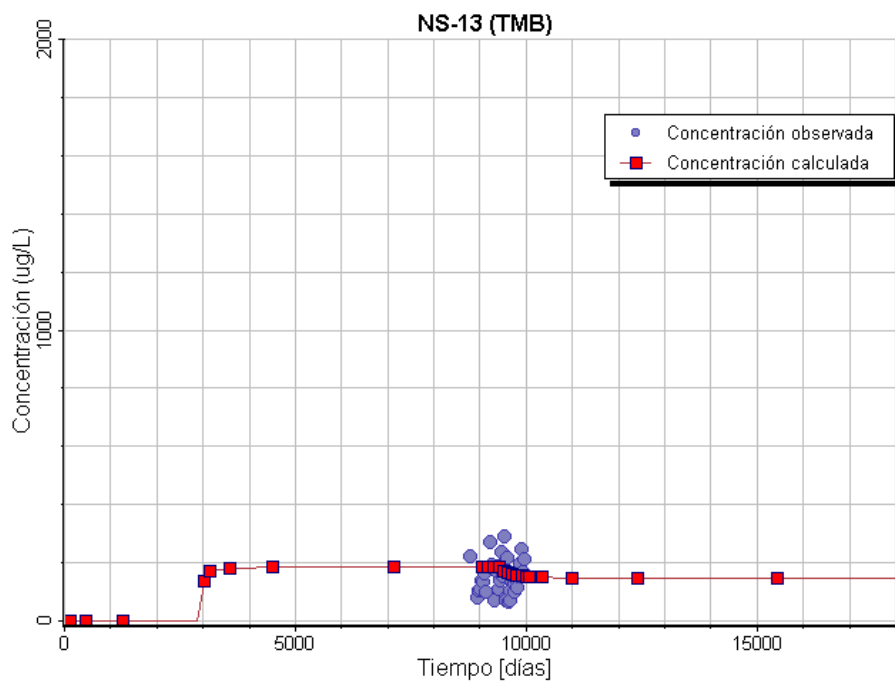


Figura V.83. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-13.

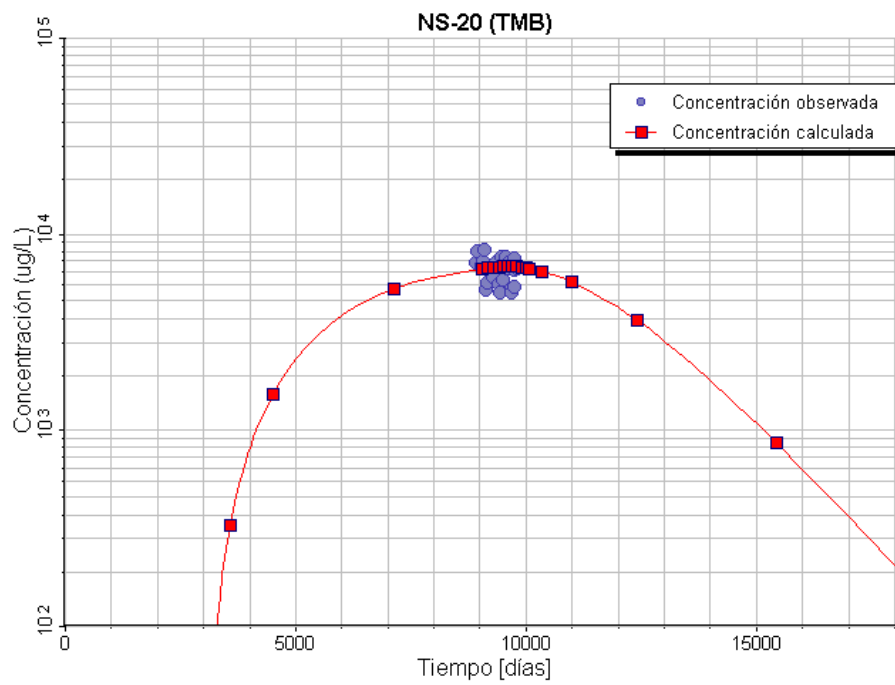


Figura V.84. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en el piezómetro NS-20.

En la gráfica del piezómetro NS-20 se puede apreciar el efecto de la adsorción que da lugar a la aparición de un máximo de concentración en el mismo momento en que en los puntos próximos al principal foco contaminante se registra una fuerte caída (verano 2001, tiempo $t=9600$ días). A su vez la gráfica muestra como el modelo de transporte estima que el descenso de la concentración es mucho más lento que en el resto de los puntos observados como consecuencia del alto valor de K_{oc} .

La elevada adsorción de estos compuestos en el suelo y la nula degradación anaerobia que les caracteriza convierten a estos compuestos en los más persistentes de los estudiados. Como puede observarse el modelo de transporte predice que la concentración en el NS-20 no descenderá por debajo de los $1000 \mu\text{g/L}$ hasta el día 15000 de la simulación, es decir, hasta el año 2016.

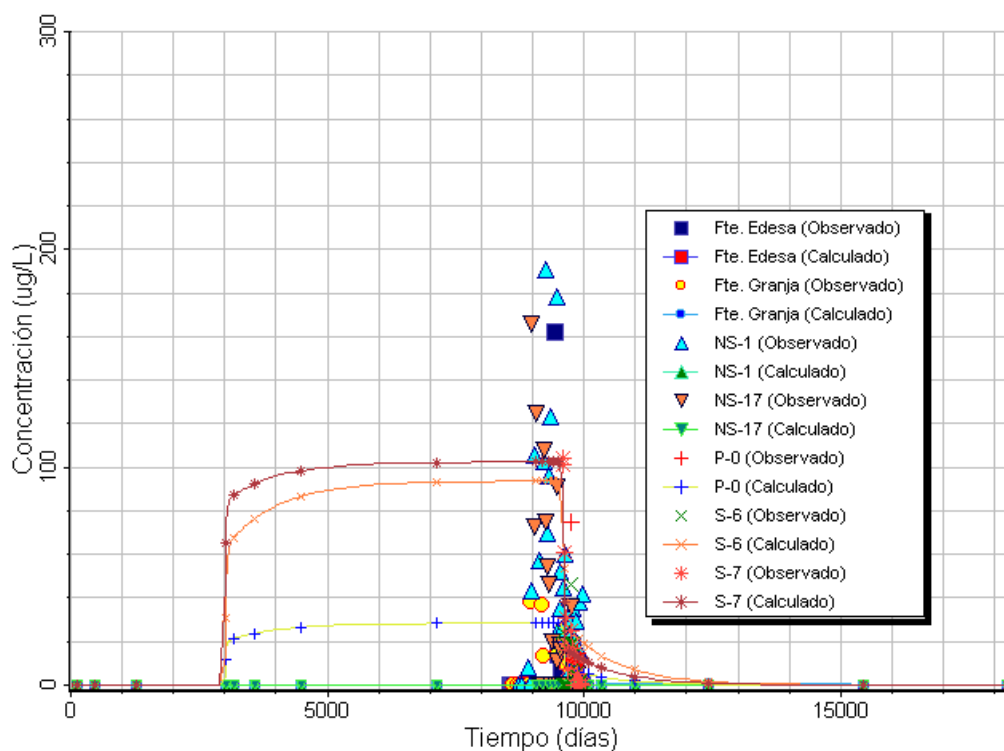


Figura V.85. Evolución de las concentraciones observadas y estimadas en los siguientes puntos de observación: Fuente Edesa, Fuente Granja, NS-1, NS-17, P-0, S-6 y S-7.

Finalmente la figura V.85 muestra la evolución de los puntos situados fuera de la pluma de TMBs y monitorizados en este trabajo. Las concentraciones observadas en estos puntos, salvo casos aislados, son inferiores a los 100 $\mu\text{g/L}$.

En las figuras V.86 a V.95 se muestra la secuencia generada por MODFLOW que visualiza la evolución de la pluma de TMBs.

A partir de una situación de partida en la que el acuífero no se encuentra contaminado (tiempo desde $t=0$ hasta $t=3000$, figura V.86), en un momento dado se produce la contaminación ($t=3000$). La pluma de contaminación de TMBs avanza alcanzando el NS-20 ($t=4000$, figura V.87) y Fuente Anita ($t=5000$, figura V.88). A partir de ese momento la pluma no crece en extensión, pero sí en nivel de contaminación, como se muestra en las figuras correspondientes a los tiempos $t=9000$ (figura V.89) y $t=9500$ (figura V.90).

Coincidiendo con la retirada de los residuos enterrados (verano 2001, tiempo $t=9600$ días, figura V.91), se inicia el descenso de la contaminación. Este descenso, aunque observable, es menos acusado que en los contaminantes ya estudiados (acetona, BTEX y MIBK) debido a la nula biodegradación anaeróbica y a las características de adsorción de estos compuestos en el suelo. Así en la figura V. 92 correspondiente a un tiempo de simulación de $t=10000$ días (mayo 2002) se aprecia una pluma desde S-5 hasta Fuente Anita con concentraciones superiores a los 10000 $\mu\text{g/L}$.

La concentración de esta pluma desciende hasta los 1000 $\mu\text{g/L}$ tras 2000 días, es decir, cuando el tiempo de simulación es $t=12000$ días, correspondiendo a noviembre de 2007 (figura V.93). La pluma aún persiste en la figura V.94, que representa $t=15000$ días y que corresponde a enero de 2016. Esta figura, aunque muestra una significativa reducción de la concentración respecto de la anterior, presenta aún una extensión próxima a Fuente Anita con concentraciones superiores a los 1000 $\mu\text{g/L}$. Finalmente la última representación (figura V.95) correspondiente a $t=18000$ días (abril 2024) muestra una pluma más reducida donde las concentraciones máximas no superan los 500 $\mu\text{g/L}$.

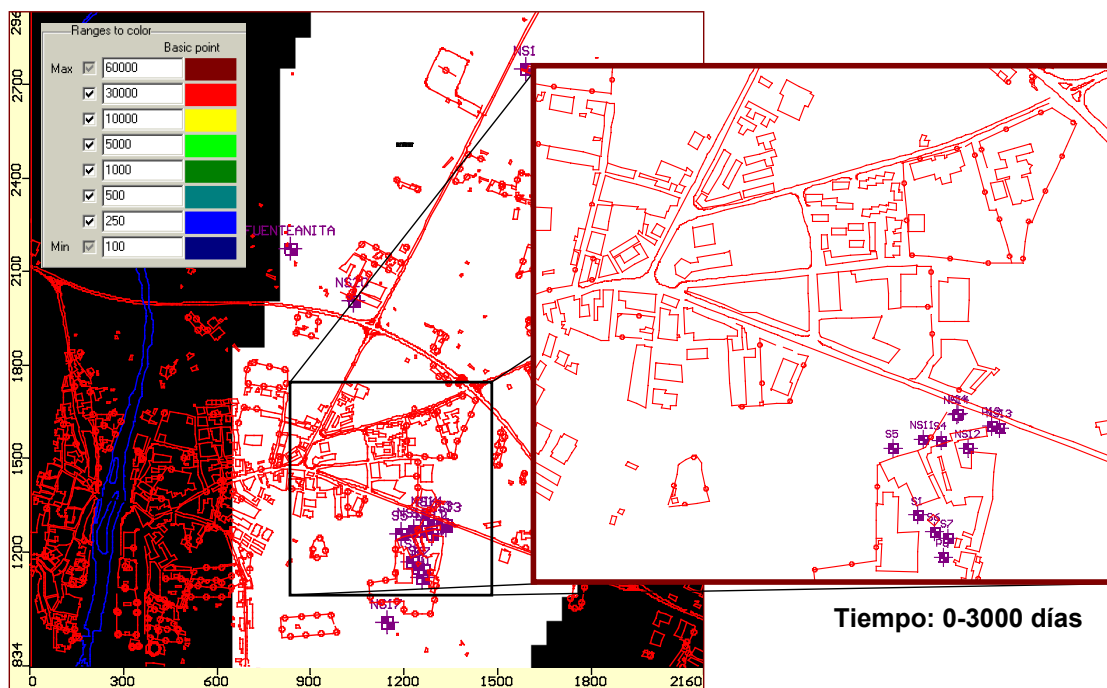


Figura V.86. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 0-3000 días).

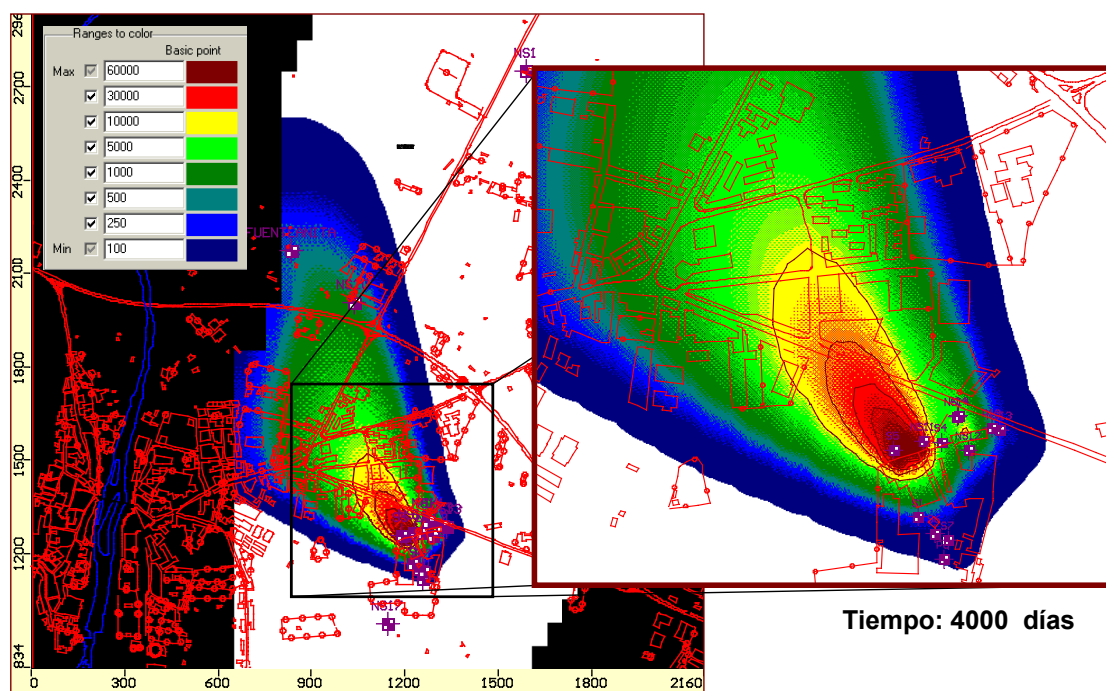


Figura V.87. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 4000 días, año 1986).

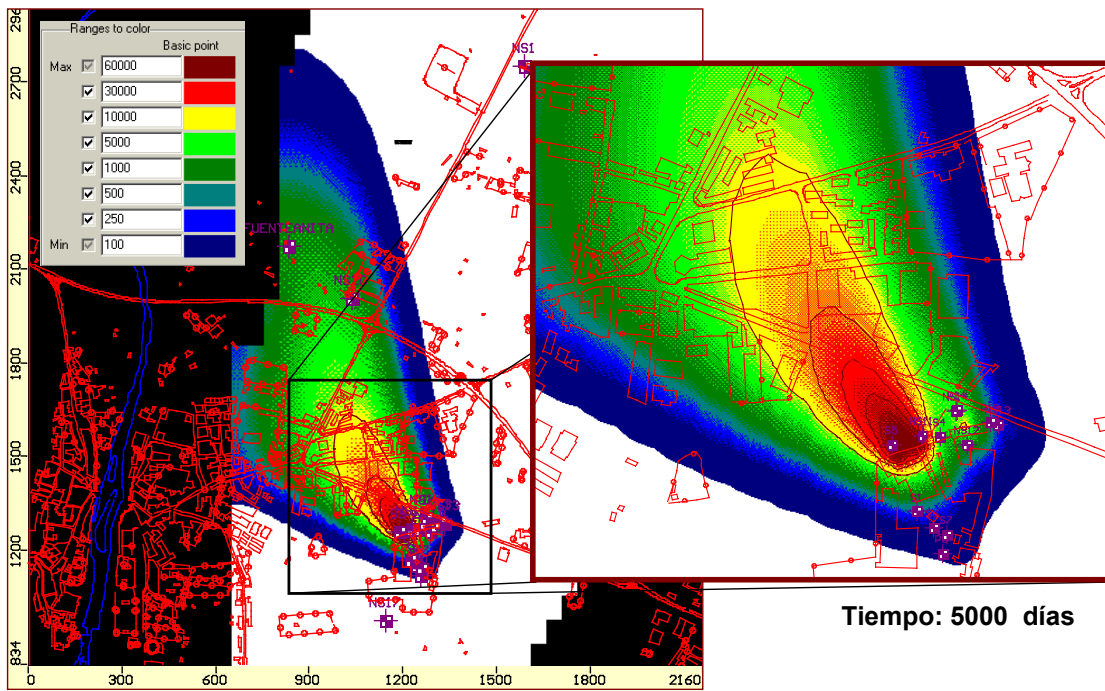


Figura V.88. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 5000 días, año 1988).

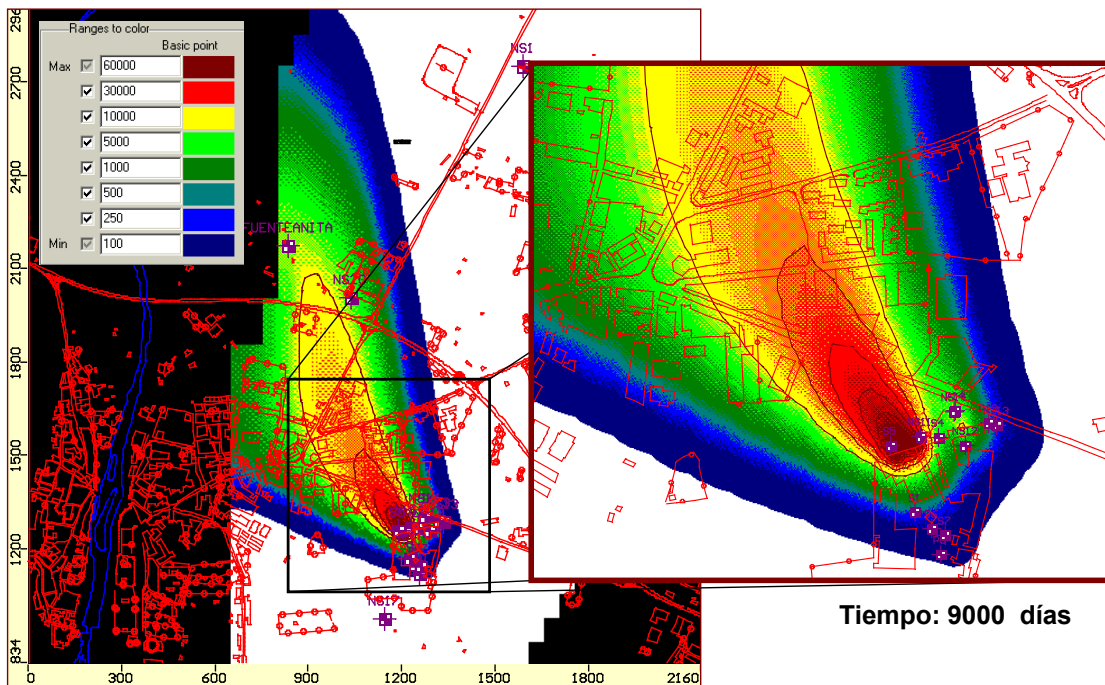


Figura V.89. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 9000 días, año 1999).

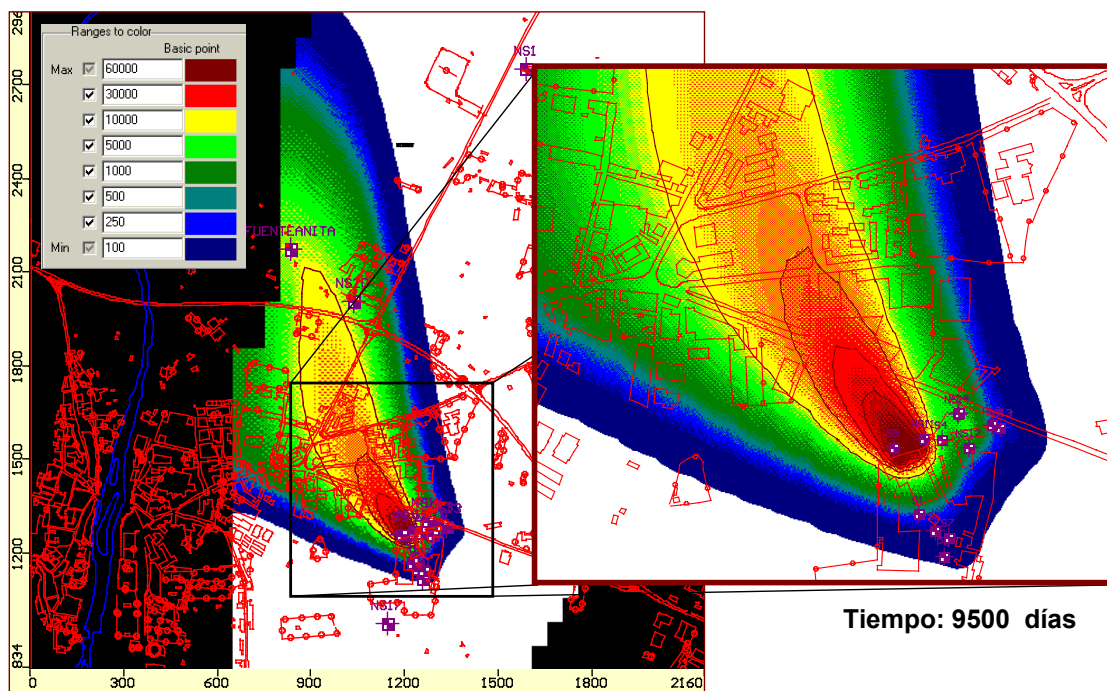


Figura V.90. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 9500 días, año 2001).

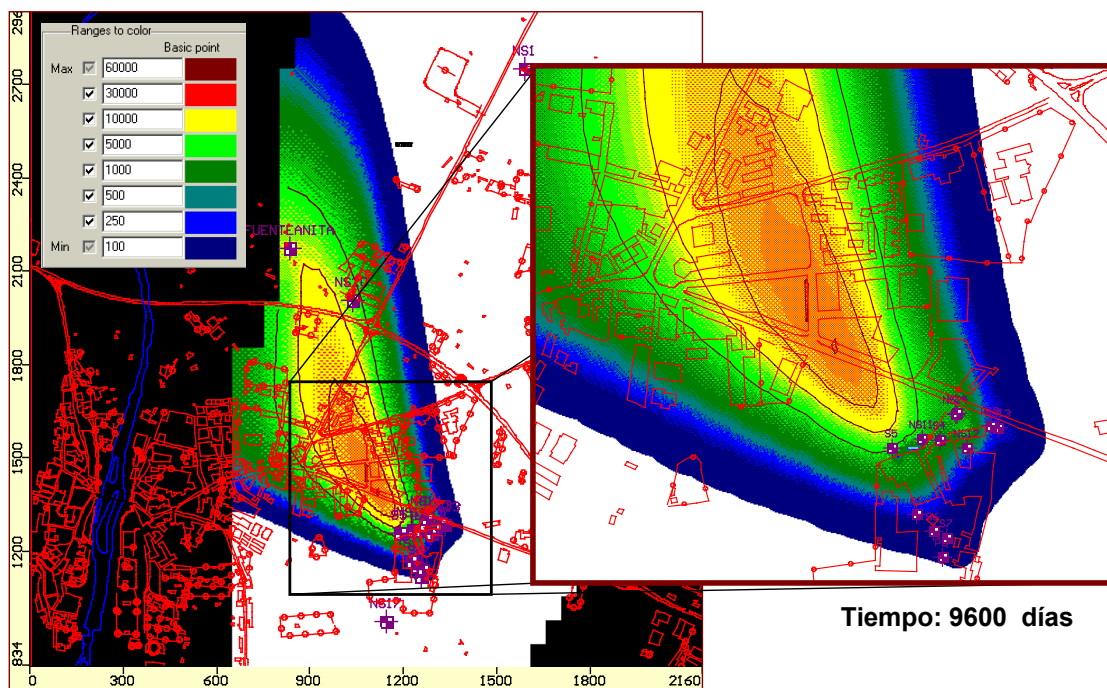


Figura V.91. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 9600 días, año 2001).

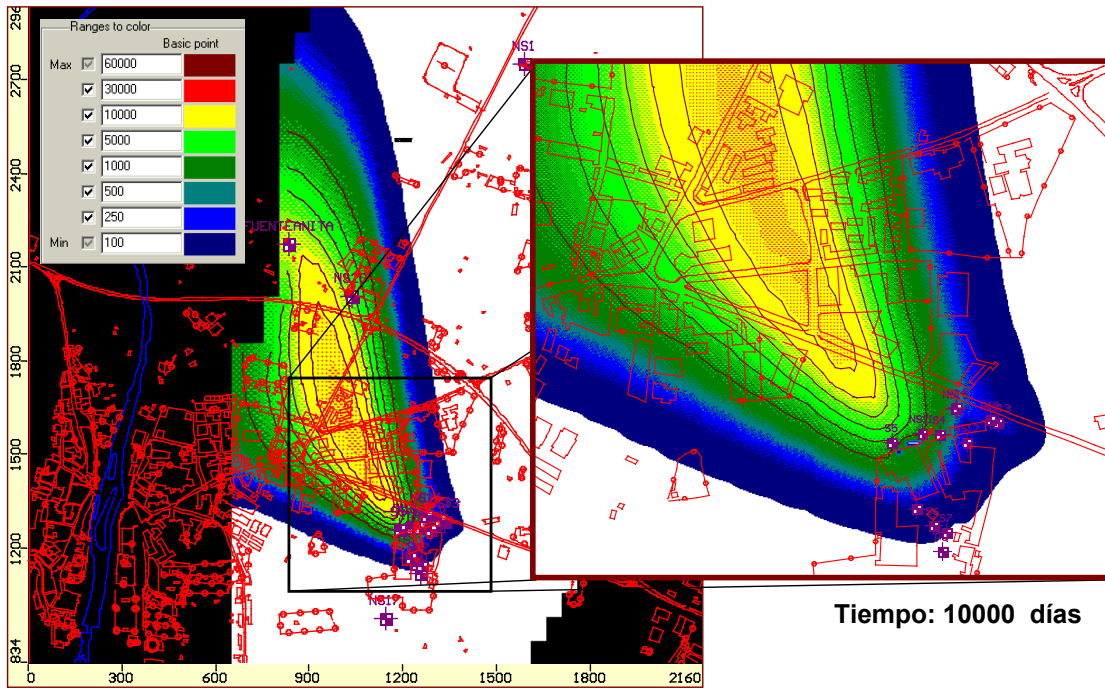


Figura V.92. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 10000 días, año 2002).

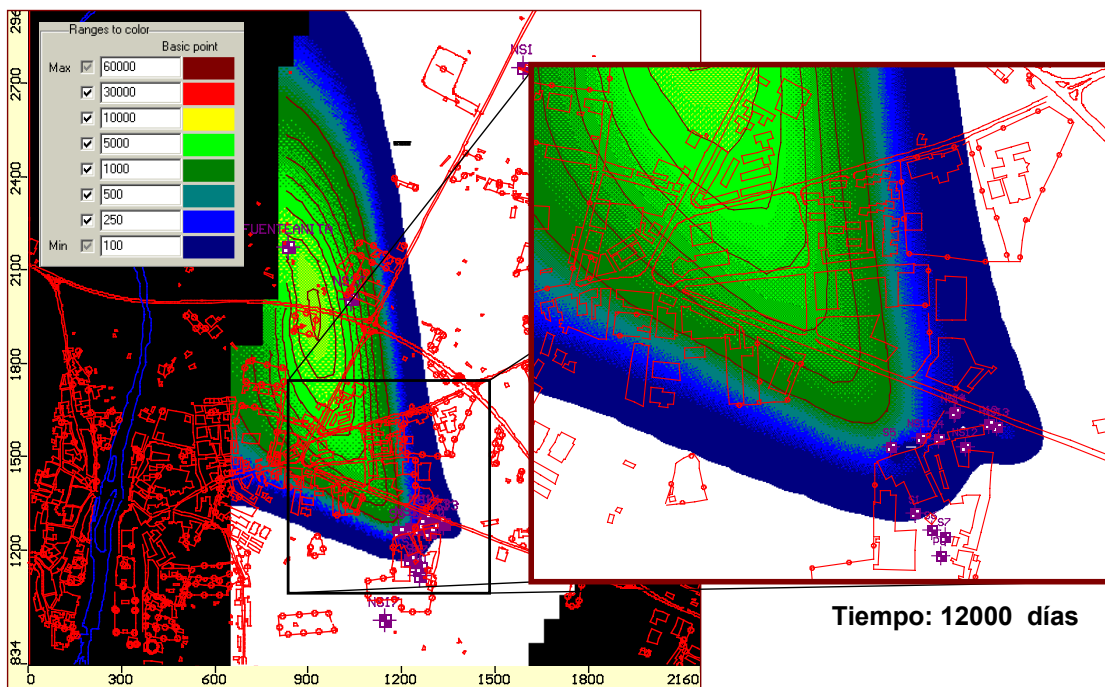


Figura V.93. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 12000 días, año 2007).

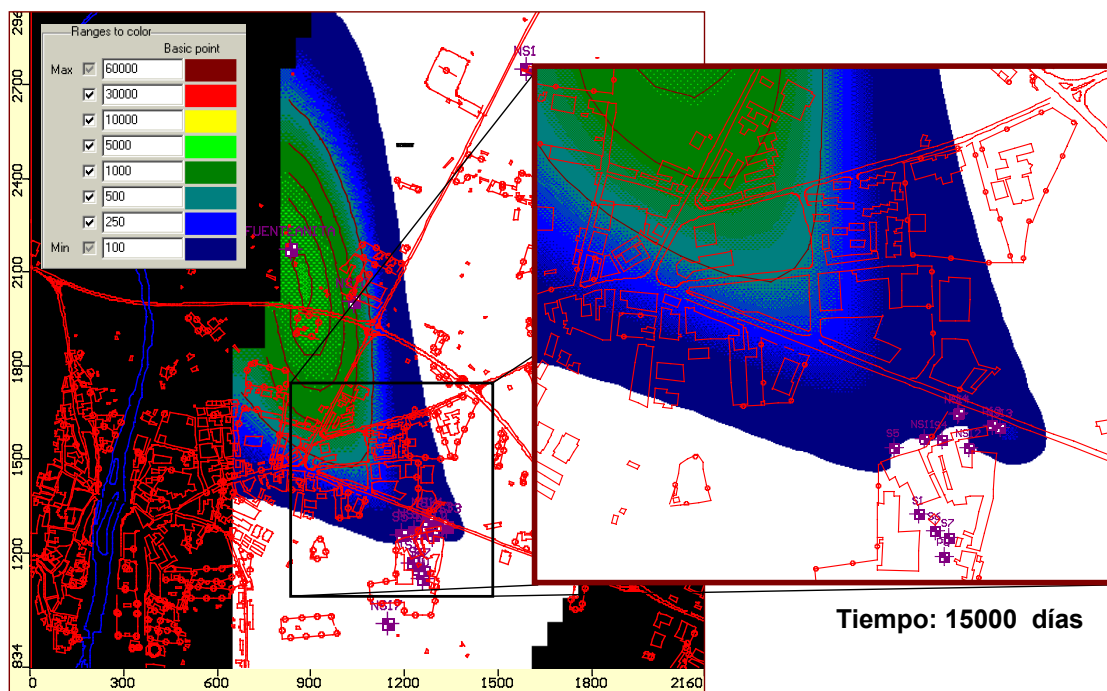


Figura V.94. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 15000 días, año 2016).

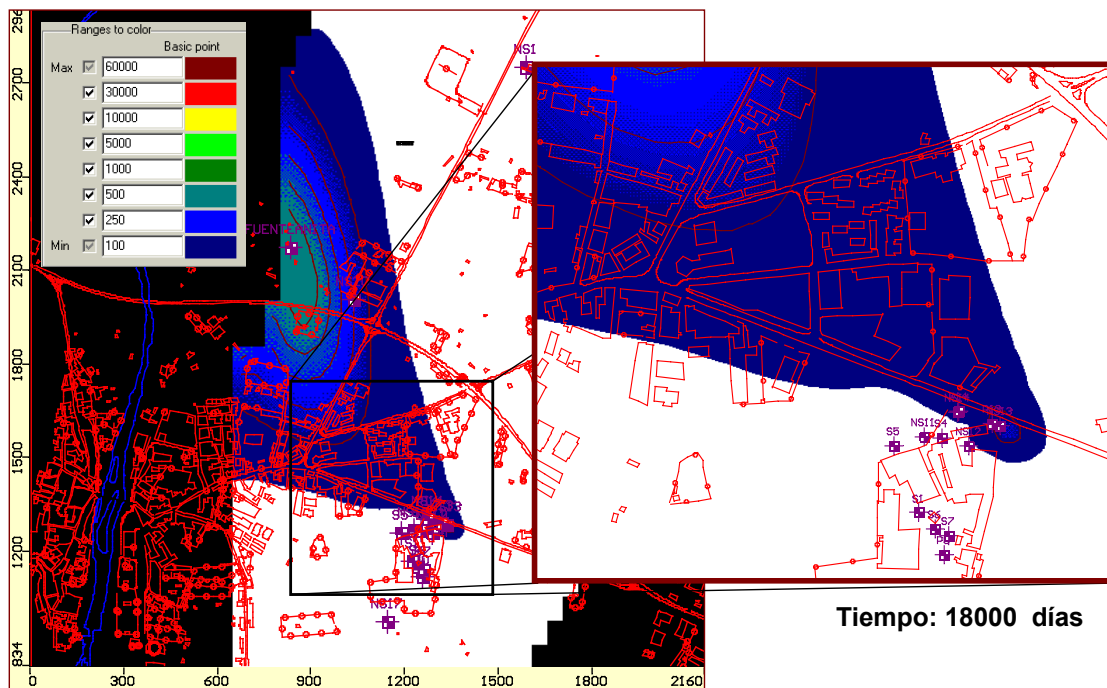


Figura V.95. Extensión de la pluma de TMBs (tiempo de simulación = 18000 días, año 2024).

VI

VI. Evaluación de alternativas de remediación

La estrategia más común de remediación de subsuelos y aguas subterráneas contaminadas por compuestos como los detectados en la zona de estudio, consiste básicamente en el tratamiento del foco contaminante y el control de la contaminación acuática mediante una barrera hidráulica y un tratamiento del agua extraída con una posterior inyección. No obstante, algunas alternativas de tratamiento “in situ” también podrían ser aplicables, aunque probablemente su eficacia y coste económico las hagan menos recomendables en este caso particular.

La técnicas aplicadas con un grado de éxito variable, hasta el momento son (Suthersan 1997, AT Consultores 1998):

- Extracción del suelos contaminados en el foco
- Arrastre de vapor
- Arrastre (*Stripping*) por aire
- Inyección de aire “In situ” (*Air Sparging*)
- Secado + Extracción por venteo del suelo (*Soil Venting Extraction*)
- Degradación química, electroquímica o fotoquímica
- Biodegradación
- Movilización y/o solubilización mediante el empleo de surfactantes.

En nuestro caso particular, debemos tener en cuenta una serie de aspectos:

1. El descenso de las concentraciones observadas en la mayor parte de los puntos de control indica que el principal foco contaminante fue extraído en verano de 2001, y por tanto la remediación debe ir dirigida hacia la recuperación de las aguas. El suelo contaminada fue retirado y gestionado

como residuo peligroso. Únicamente cabe mencionar el comportamiento observado en el piezómetro NS-13 en el que no se ha observado una disminución aparente durante el periodo de seguimiento y que podría indicarnos la presencia de un segundo foco de dimensiones inferiores al ya extraído.

2. El acuífero presenta un caudal de agua importante y los contaminantes detectados se muestran en concentraciones bien distintas y además poseen polaridades y propiedades muy diferentes.
3. Algunos contaminantes, como la acetona, que han mostrado los niveles de contaminación más elevados han disminuido su concentración a niveles que no aconsejan la puesta en marcha de sistemas de remediación.
4. Los contaminantes se han propagado en dirección noroeste, provocando la extensión de una pluma de grandes dimensiones.

Considerando todos estos factores, el planteamiento de la remediación debe circunscribirse a la remediación de las aguas subterráneas; y así las posibles opciones a adoptar serían:

- NO ACTUACIÓN (Atenuación Natural).
- ACTUACIÓN, mediante los siguientes sistemas:
 - “In situ”, *Air Sparging*
 - Bombeo y extracción y posterior tratamiento
 - Contención hidráulica y/o física.

La alternativa de NO ACTUACIÓN o dejar que el sistema continúe su proceso natural de atenuación, ya ha sido analizado en el capítulo V de esta memoria, en el que se ha estudiado y modelado la evolución de cada uno de los compuestos teniendo en cuenta las propiedades de los mismos (adsorción, degradación, polaridad, etc).

Esta opción muy apropiada en compuestos con un bajo coeficiente de distribución y velocidades de degradación elevadas, no resulta tan atractivo si lo que se persigue es eliminar aquellos compuestos que, como los TMBs, se caracterizan por su gran persistencia (baja velocidad de degradación y elevado coeficiente de distribución).

No obstante, la atenuación natural, entendida como sistema de remediación, es sin duda el sistema más económico ya que no se requiere de costes de obra civil, extracción ni tratamiento, siendo únicamente necesario un seguimiento de la evolución de los contaminantes, seguimiento que es común a cualquier otro sistema de remediación que se proponga.

Por otra parte, si se opta por la ACTUACIÓN, dentro de las distintas posibilidades que pueden barajarse, las técnicas más adecuadas para el presente caso son el tratamiento "In situ" del aire y de las aguas subterráneas denominado *Air Sparging*, o bien la extracción del agua (bombeo y extracción) para proceder a la aplicación del *Stripping* con aire y posterior reinyección del agua (barrera hidráulica). La aplicación de estas técnicas en la posible remediación de la contaminación estudiada ya ha sido valorada en trabajos previos (AT consultores 1998 y Gobierno de La Rioja 1997) con diferente grado de éxito.

La técnica de *Air Sparging* consiste en la inyección de aire limpio en el acuífero bajo el nivel freático para provocar la transferencia de contaminantes desde la fase acuosa a la fase vapor e inducir la transferencia de oxígeno a la fase acuosa. Esta tecnología está indicada en la recuperación de la contaminación por compuestos orgánicos volátiles o compuestos biodegradables.

El test de *Air Sparging* realizado en 1997 (Gobierno de La Rioja 1997) a escala piloto en los sondeos NS-18, NS-19 y NS-20 (situados próximos al nudo de la N-232 donde se detectó la contaminación) mostró que los niveles de oxígeno se mantenían aproximadamente constantes durante el tiempo de realización del test y que el nivel freático de los sondeos más próximos (NS-18 y NS-20) apenas se veían afectados por la inyección de aire a presión en el sondeo NS-20.

Estos resultados indican que debido al tipo de terreno (gravas principalmente) existen vías preferentes para el movimiento del aire inyectado, de forma que el caudal total de aire no alcanza los puntos de medida (NS-18 y NS-20) no observándose por ello grandes variaciones en las mediciones realizadas.

En base a estos resultados queda constancia de la necesidad de mayores caudales de aire y mayor número de puntos de observación. Por tanto, si tenemos en cuenta la extensión de la pluma parece lógico concluir que esta alternativa no parece en principio la más adecuada.

Por su parte la técnica de *Air Stripping* o arrastre con aire se basa en el bombeo continuo del agua a tratar (captada en pozos situados aguas abajo del foco de contaminación) que se introduce en la parte superior de la columna y percola gravitatoriamente a través del lecho de la misma, mientras que simultáneamente se hace circular a contracorriente un fuerte caudal de aire. Los contaminantes orgánicos volátiles (con mayor eficiencia en el caso de los pocos polares) son desorbidos de las microgotas de agua descendentes y arrastrados por la corriente ascendente de aire hasta una eventual etapa de tratamiento posterior de los efluentes gaseosos.

Cabe señalar que el rendimiento del proceso de *Air Stripping* suele ser muy alto, reduciéndose a menudo la contaminación hasta el 95% o el 99%, y que el agua una vez tratada puede inyectarse de nuevo en el acuífero aguas arriba del foco irradiante ejerciendo un papel de barrera hidráulica. Así en el estudio realizado por AT consultores en 1998 se obtuvieron porcentajes de eliminación del 86% en el caso de la acetona y superiores al 99% en tolueno, etilbenceno, xilenos y TMBs.

Por tanto a la vista de las distintas alternativas, el sistema que presenta una mayor viabilidad es el sistema consistente en un bombeo y extracción del agua con posterior tratamiento de *Air Stripping* con arrastre de aire. El diseño de la columna de *Air Stripping* con aire depende de las características físico-químicas de los contaminantes, de su concentración (inicial y final deseada), de los caudales de agua a tratar y de las características hidrogeológicas del acuífero. Las ecuaciones de diseño de las torres de *Air Stripping* pueden encontrarse en la bibliografía especializada (Suthersan 1997).

No obstante antes de poder abordar el diseño de las torres o columnas de *Air Stripping* es necesario conocer el caudal de agua a tratar por el sistema, ya que constituye el principal parámetro de diseño. Esta incógnita es la que se resuelve en este capítulo, en el que se ha realizado el estudio de tres alternativas de bombeo y

extracción como aspecto que complementa la investigación realizada en el acuífero del Najerilla. Para ello se ha empleado la herramienta de rastreo de partículas de Visual MODFLOW aplicada a la pluma de contaminación de los TMBs por tratarse de los compuestos que presentan mayor persistencia a la atenuación natural.

Las tres alternativas o escenarios estudiados han sido:

Alternativa 1: Sistema de pozos de bombeo para capturar la pluma de agua subterránea contaminada, determinando su ubicación óptima y la tasa de bombeo de los mismos.

Alternativa 2: Sistema de zanja interceptora para capturar el agua subterránea. Este sistema reduce la cantidad de agua no contaminada que debe ser extraída si se emplea un sistema de bombeo. De esta manera se evitan los costos de tratar agua no contaminada en su sistema de tratamiento-descontaminación.

Alternativa 3: Sistema de embudo y compuertas para capturar la pluma de contaminación. A partir de este estudio podría estimarse el flujo a través de la celda o celdas que actúan de compuerta y conocer así el caudal de bombeo necesario para la extracción de agua. Esta alternativa también podría ser de aplicación a tratamientos "In situ" ubicados en las celdas compuerta.

VI.1. Alternativa 1: Sistema de pozos de bombeo

La primera opción consiste en evaluar el uso de uno o varios pozos de bombeo para la captura de la pluma de agua contaminada y la retirada hacia un posterior sistema de tratamiento (*Air Stripping*), previniendo una mayor migración. Los objetivos perseguidos en este apartado son:

- Utilizar el rastreo de partículas para determinar el área de influencia del pozo o los pozos de bombeo, operando a un caudal determinado.
- Determinar la tasa de bombeo óptima para la captura de la pluma de agua subterránea.

Escenario 1: Un pozo de bombeo de caudal 200 m³/día

En primer lugar se seleccionó la ubicación del pozo de bombeo en un punto que intercepta la trayectoria de migración del frente de la pluma de contaminación. En concreto (figura VI.1) se ubica en las coordenadas locales X=1200, Y=1305. El pozo se diseña con un tramo perforado (espesor de rejilla) de 5 metros que van desde la cota de 495 m hasta la cota de 500m. A este pozo se le asigna un caudal de bombeo de 200 m³/día, desde el día 8400 (enero de 1998) hasta el día 18250 (año 2025).

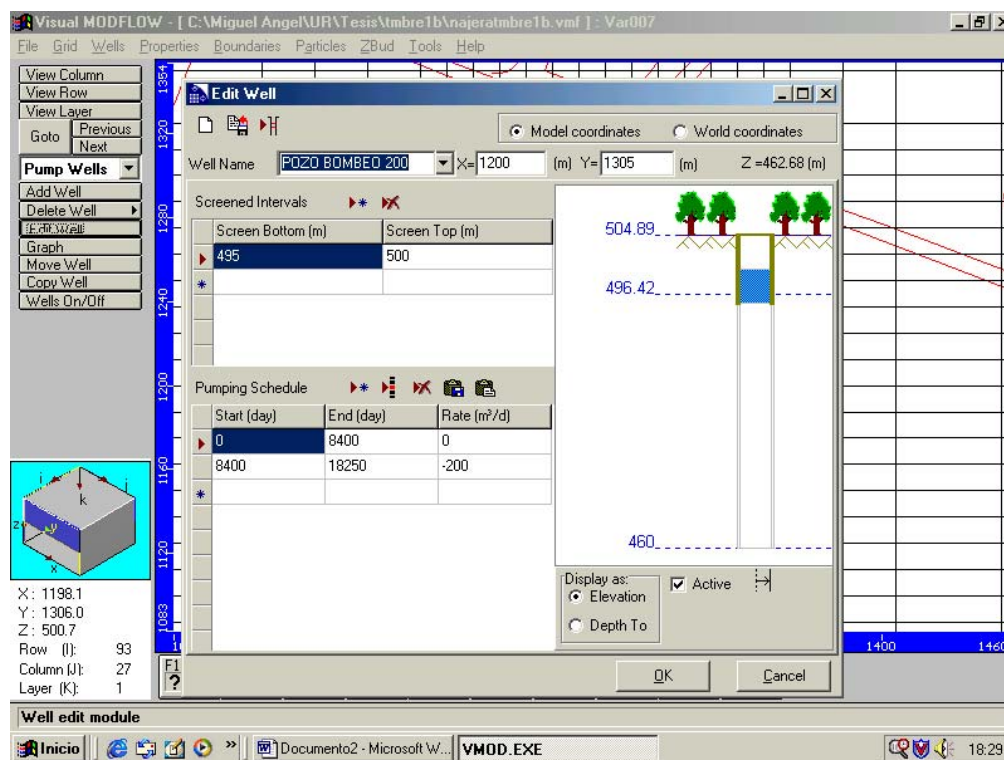


Figura VI.1. Asignación del pozo de bombeo de caudal 200 m³/día en el modelo de flujo y transporte.

A continuación se asignaron las partículas que se van a rastrear. Por un lado se asignaron un total de 10 partículas de acuerdo al sentido del flujo (partículas verdes en la figura VI.2) situadas en línea que abarcan la zona de generación de la contaminación. Estas partículas fueron usadas para determinar si el agua que fluye a través del área contaminada es capturada por el pozo de intercepción.

Por otro lado es importante que el diseño del pozo de intercepción se realice de manera que minimice la cantidad de agua no contaminada que está siendo captada. Esto pudo ser evaluado asignando un círculo de diez partículas de rastreo contrarias al sentido del flujo alrededor del pozo (partículas rojas de la figura VI.2). De esta manera si la zona de captura es significativamente más grande o muy pequeña respecto a la zona contaminada, el diseño debe ser modificado reajustando la tasa de bombeo, incluyendo más pozos o modificando su localización.

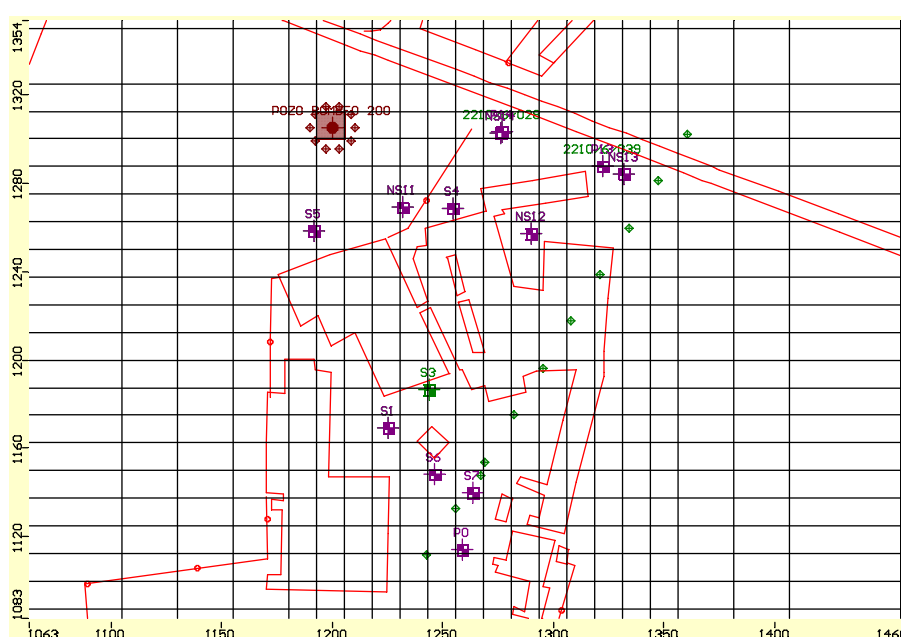


Figura VI.2. Posición de las partículas de rastreo (verdes = sentido de flujo, roja = contrario al flujo).

Establecidas estas condiciones se procedió a ejecutar la simulación del modelo. La figura VI.3 muestra la trayectoria de las partículas. Como puede apreciarse, en este caso, el pozo de bombeo captura únicamente dos partículas, quedando las ocho restantes fuera del área de influencia del mismo.

Por otra parte la figura VI.4, que representa el corte transversal del acuífero, pone de manifiesto el escaso efecto del bombeo en el nivel freático mostrando un radio de influencia muy pequeño. Por todo ello se concluyó que la tasa de bombeo de 200 m³/día era insuficiente y se procedió a la simulación incrementando dicho caudal hasta los 500 m³/día.

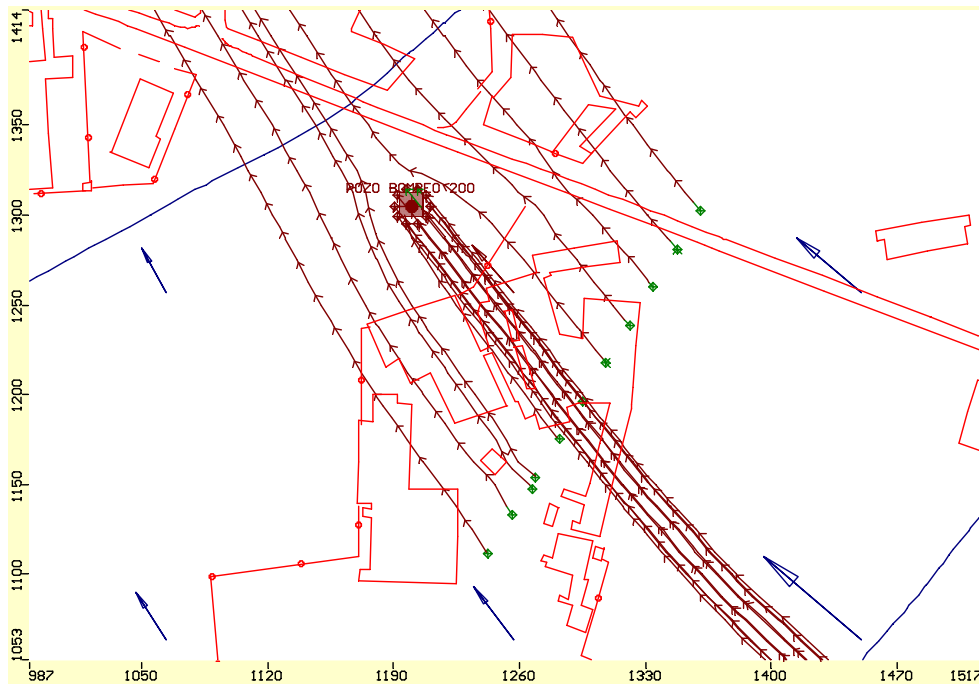


Figura VI.3. Trayectorias de las partículas para el primer escenario, caudal de bombeo $200 \text{ m}^3/\text{día}$ (cada una de las marcas de la trayectoria de las partículas equivale a 5 días).

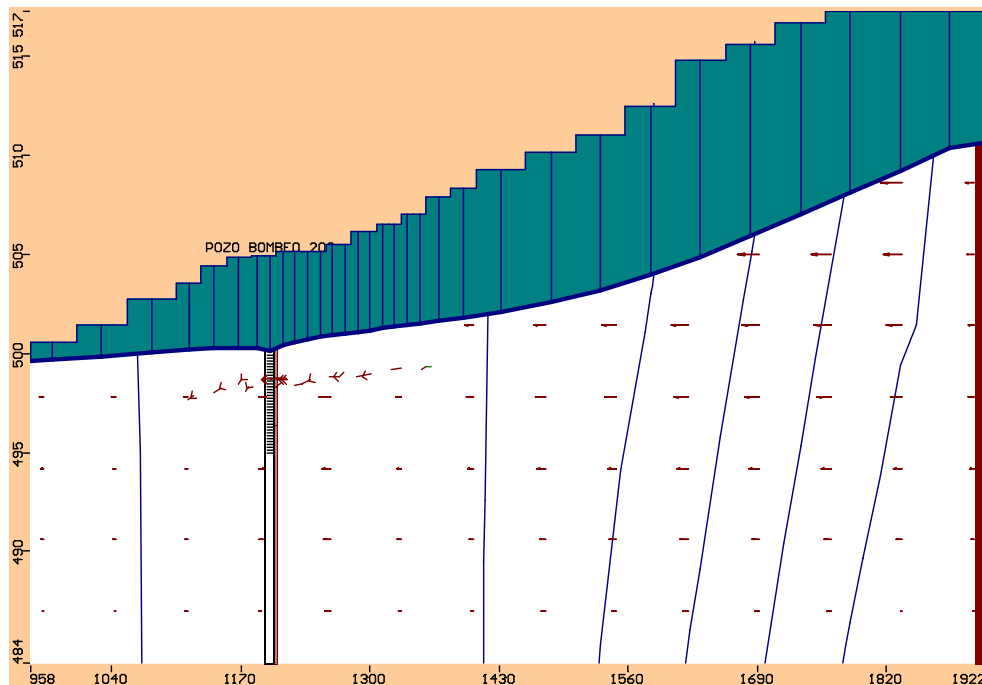


Figura VI.4. Corte transversal del acuífero en la zona del pozo de bombeo de $200 \text{ m}^3/\text{día}$.

Escenario 2: Un pozo de bombeo de caudal 500 m³/día

En la simulación de este escenario se procedió de manera análoga al anterior salvo en lo relativo a la tasa de bombeo que se elevó hasta 500 m³/día. Los resultados de la trayectoria de las partículas se muestran en la figura VI.5.



Figura VI.5. Trayectorias de las partículas para el segundo escenario, caudal de bombeo 500 m³/día (cada una de las marcas de la trayectoria de las partículas equivale a 5 días).

Como puede apreciarse el incremento de la tasa de bombeo ha surtido efecto y siete de las diez partículas han sido capturadas con el nuevo caudal. La figura VI.6, también muestra un mayor radio de acción del pozo de bombeo.

No obstante, aún hay tres partículas que no son capturadas por este sistema. La opción de incrementar de nuevo la tasa de bombeo hasta valores de 800 ó 1000 m³/día, podría paliar esta deficiencia pero probablemente conlleve una retirada excesiva de agua no contaminada del acuífero. Por ello se planteó el estudio de un frente de tres pozos de bombeo situados en línea con caudales inferiores, entorno a los 200 m³/día.

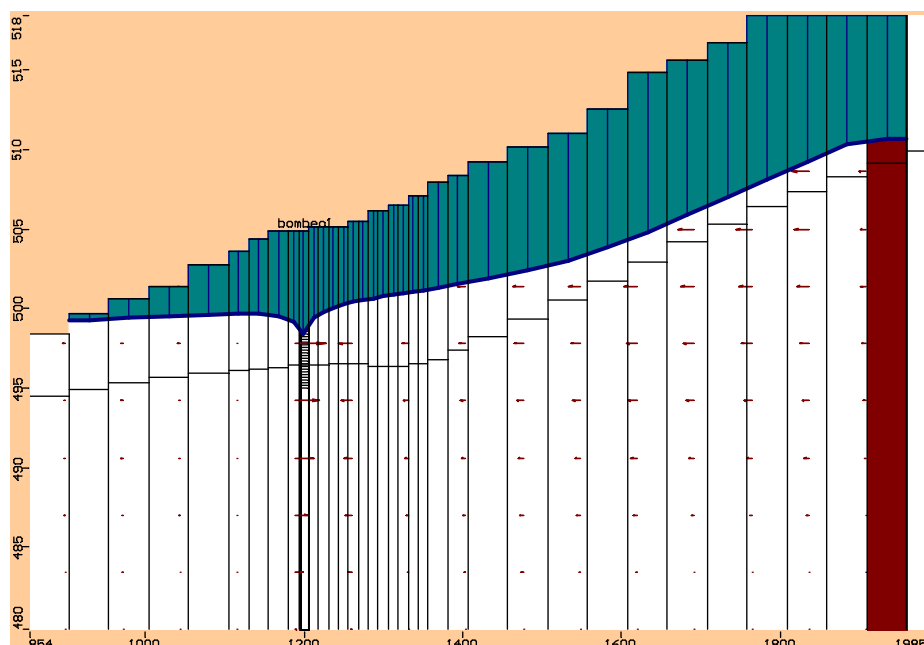


Figura VI.6. Corte transversal del acuífero en la zona del pozo de bombeo de 500 m³/día.

Escenario 3: Tres pozos de bombeo de caudal 250 m³/día

Esta opción permite establecer un frente de bombeo que corta el avance de la pluma de contaminación aprovechando las sinergias de los tres pozos. El sistema va a requerir de una menor tasa de bombeo unitaria y por otro lado desde el punto de vista funcional ofrece una mayor seguridad caso de que uno de los pozos quede fuera de servicio.

Para la simulación se procedió de manera similar a los anteriores escenarios. Los resultados del rastreo de partículas se muestran en la figura VI.7. Como puede apreciarse mediante este sistema se logra atrapar la totalidad de las partículas.

Al objeto de optimizar la tasa de bombeo se realizó la simulación con un caudal unitario de 200 m³/día. En este caso se observó que no se producía la captura del total de las partículas. Por otro lado, si la tasa de bombeo se incrementaba hasta 300 m³/día el modelo numérico generaba una gran cantidad de celdas secas que impedían la convergencia del mismo. Por ello para el sistema de tres pozos de bombeo el caudal óptimo es de 250 m³/día.

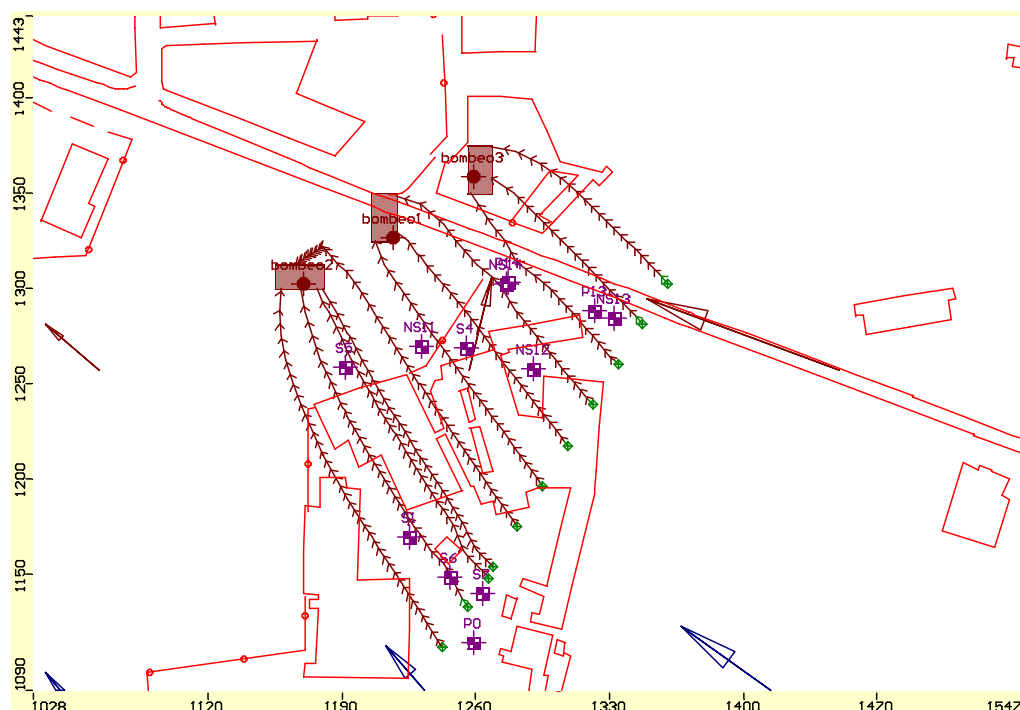


Figura VI.7. Trayectorias de las partículas para el tercer escenario, tres pozos de caudal unitario $250 \text{ m}^3/\text{día}$ (cada una de las marcas de la trayectoria de las partículas equivale a 1 día).

VI.2. Alternativa 2: Sistema de zanja interceptora

La segunda alternativa de remediación estudiada es una zanja interceptora usada para capturar la pluma de agua subterránea y prevenir una mayor migración. Como alternativa de remediación, la zanja interceptora es análoga al sistema de bombeo y tratamiento; sin embargo en lugar de usar uno o varios pozos de bombeo para capturar la pluma contaminantes, se instala una zanja con ese fin. El agua que se acumula en la zanja debe ser retirada por bombeo para su posterior tratamiento. Ocasionalmente en este tipo de zanjas se pueden instalar medidas de remediación adicionales, como aireación del agua.

Los objetivos perseguidos en este apartado son:

- Determinar el diseño óptimo (longitud de la zanja) de tal forma que intercepte todas las partículas contaminantes.

- Determinar la tasa de flujo entrante a la zanja interceptora. Esta información es necesaria para diseñar el sistema de tratamiento y la estación de elevación que retire el agua contaminada desde la zanja.

En primer lugar hay que definir las celdas que constituyen la zanja interceptora. A dichas celdas se las asignó la categoría de celdas tipo dren, ya que el agua del sistema que llegue a esas celdas será retirada del mismo. Inicialmente se tomó una longitud de zanja interceptora de 210 metros, a lo largo de una línea recta entre las coordenadas locales X =1131, Y= 1225 y X= 1280, Y=1373 (celdas grises de la figura VI.8).

Además se asignaron un total de 10 partículas de rastreo de acuerdo al sentido del flujo (partículas verdes en la figura VI.8) que fueron situadas en línea de manera que abarcaran la zona de generación de la contaminación. Estas partículas de rastreo fueron usadas para determinar si el agua que fluye a través del área contaminada es capturada por la zanja interceptora y permitir así determinar las dimensiones de la misma.

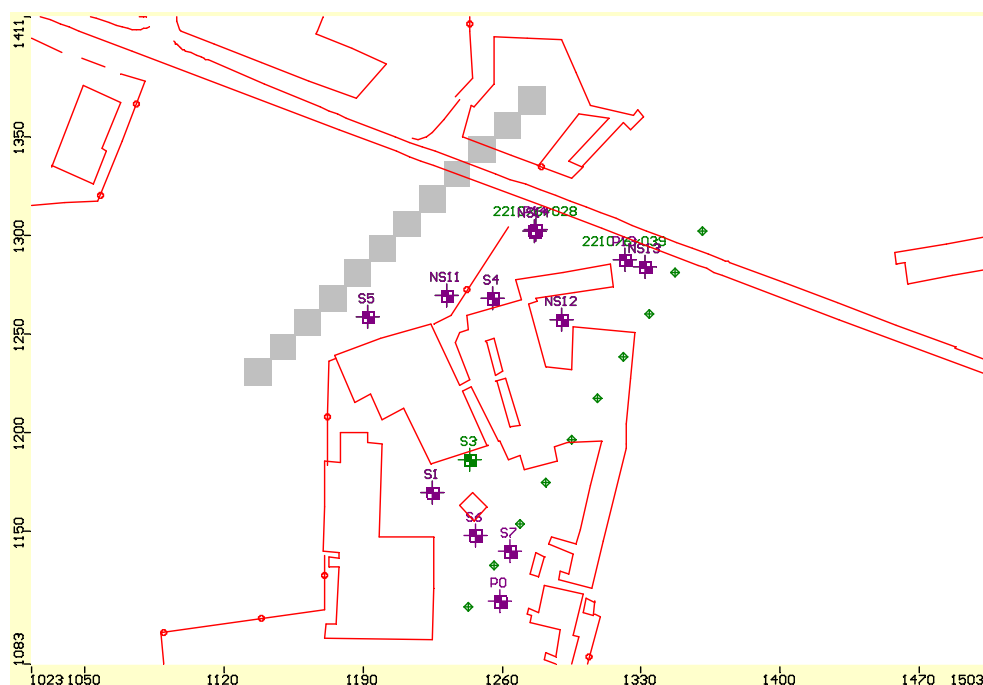


Figura VI.8. Ubicación del sistema de zanja interceptora (celdas grises) y posición de las partículas de rastreo (verdes).

Una vez establecidas estas condiciones se procedió a la ejecución del modelo matemático. La figura VI.9 muestra los resultados obtenidos. Como puede observarse las diez partículas rastreadas son retenidas por la zanja filtrante. En relación con la longitud de la zanja podemos concluir que ésta podría reducirse ya que tanto las dos celdas situadas en el lado inferior-izquierdo como la celda superior-derecha no retienen ninguna partícula. Si se eliminan esas celdas de la zanja, la longitud final de ésta es de 160 metros, y su ubicación entre el punto X= 1155, Y=1250 y el punto X=1268, Y=1361.

En relación con la tasa de flujo de agua entrante a la zanja interceptora, que deberá ser retirada mediante un sistema de bombeo, ésta se ha determinado empleando la herramienta ZoneBudget de Visual Modflow. ZoneBudget es un paquete informático incluido en Visual Modflow que realiza balances de materia a una zona especificada del modelo. En este caso aplicando el balance a la zona de la zanja interceptora se ha obtenido que el caudal de agua que debe retirarse de dicha zanja es de 695.5 m³/día.

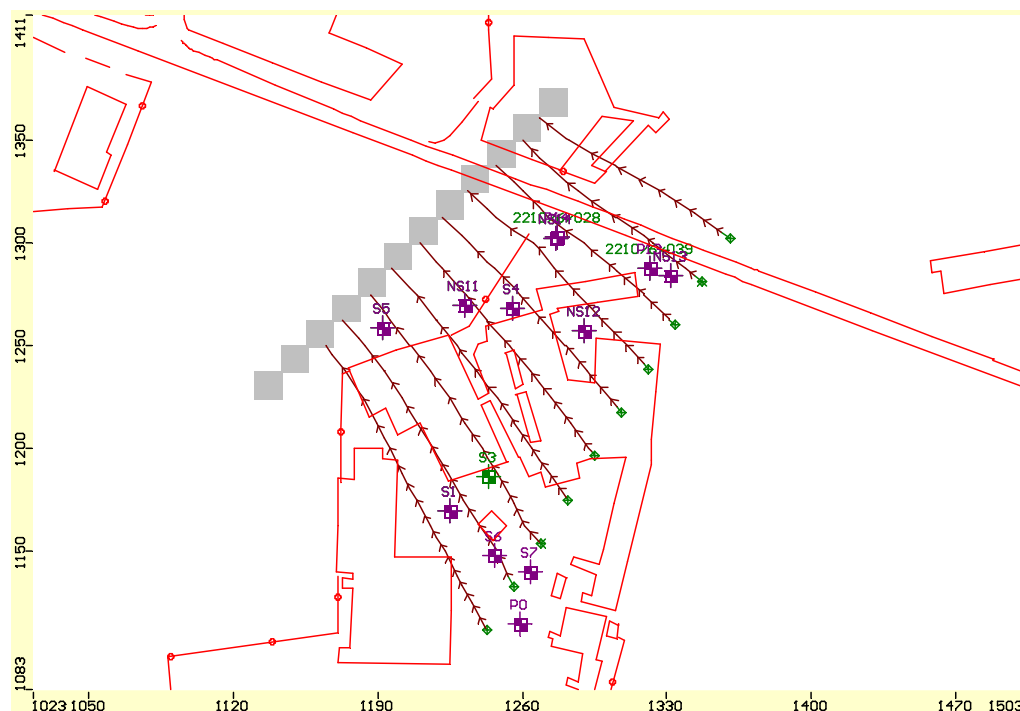


Figura VI.9. Trayectorias de las partículas para el sistema de zanja filtrante.

VI.3. Alternativa 3: Sistema de embudo y compuerta

La tercera alternativa estudiada ha sido el sistema de embudo y compuerta. Usando el gradiente de flujo natural del agua subterránea, el agua contaminada se mueve a través de una compuerta en la que puede instalarse un sistema de bombeo para su posterior tratamiento o bien un tratamiento "In situ" especialmente preparado y diseñado para reducir la concentración del contaminante disuelto por medio de varios procesos. Estos procesos pueden ser tanto biológicos como químicos, e incluir precipitación, adsorción, oxidación-reducción y fijación entre otros.

El mayor problema asociado a este segundo tipo de sistemas es la selección del medio reactivo, del tiempo de residencia del agua contaminada en la zona de tratamiento y el cálculo de la vida útil del material reactivo. Sin embargo, experiencias recientes han mostrado también que deben analizarse los efectos negativos sobre el sistema de agua subterránea derivados de la construcción de las barreras de baja permeabilidad. Se han observado en sistemas reales de embudo y compuerta, cambios en el gradiente y en la dirección del flujo, resultando en una propagación no prevista del agua contaminada tanto en dirección horizontal como vertical. Sobre este potencial efecto negativo es sobre el que se ha centrado este apartado.

En primer lugar se estableció la localización y dimensiones de las paredes impermeables del sistema de embudo y compuerta. Tal y como se muestra en la figura VI.10, el "embudo" está formado por dos paredes, una pared en dirección N-S y la otra en dirección E-O. La primera de ellas con una longitud de 187 metros y la segunda de 167 metros. En ambas paredes el espesor se estableció en 1 m y la conductividad hidráulica o permeabilidad en $1 \cdot 10^{-11}$ cm/s. Con estas dimensiones las paredes bloquean el flujo natural de agua desviándolo hacia la zona de tratamiento o puerta representada por la celda de color verde en la figura VI.10. Estas compuertas a menudo contienen un medio poroso sintético consistente de una mezcla de bionutrientes u oxígeno que aumente la biodegradación de los contaminantes disueltos. En este caso el espacio de la compuerta entre las dos secciones de pared es de 16 metros.

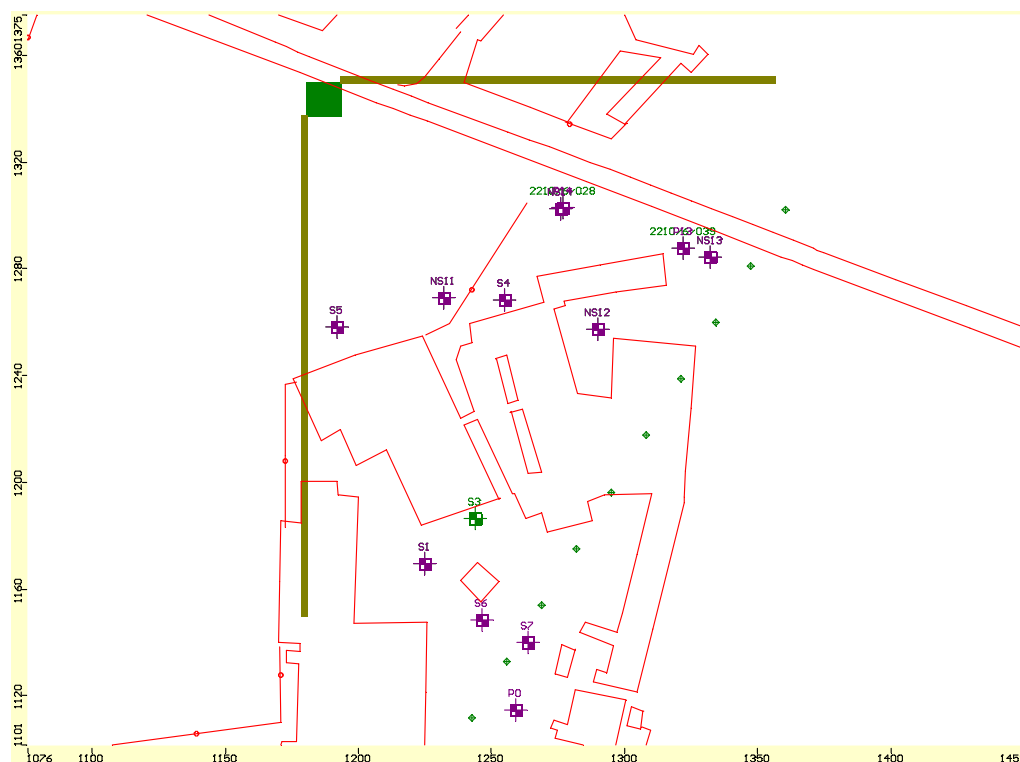


Figura VI.10. Esquema del sistema de embudo y compuerta. Caso 1: Compuerta de 16 metros.

Para conocer la cantidad de agua que llegará a la compuerta (celda verde) es necesario realizar el balance hídrico a dicha zona. Para ello se ha empleado Zone Budget definiendo la celda de la compuerta como la zona en la cual debe realizarse el balance.

Finalmente, antes de ejecutar el modelo se han asignado un total de 10 partículas de acuerdo al sentido del flujo (partículas verdes e la figura VI.10) situadas en línea que abarcan la zona de generación de la contaminación. Estas partículas, al igual que en las anteriores alternativas, nos proporcionarán una valiosa información al objeto de determinar si el agua que fluye a través del área contaminada es capturada por el sistema de embudo.

Una vez establecidas estas condiciones se ejecutó el modelo numérico. La figura VI.11 muestra los resultados obtenidos en los que se aprecia que cuatro de las diez partículas no han sido captadas por este sistemas. En estas cuatro partículas se aprecia un cambio significativo en la dirección de flujo de manera que su trayectoria

es desviada bordeando las paredes impermeable y resultando en una propagación no prevista del agua contaminada tanto en la dirección horizontal como vertical.

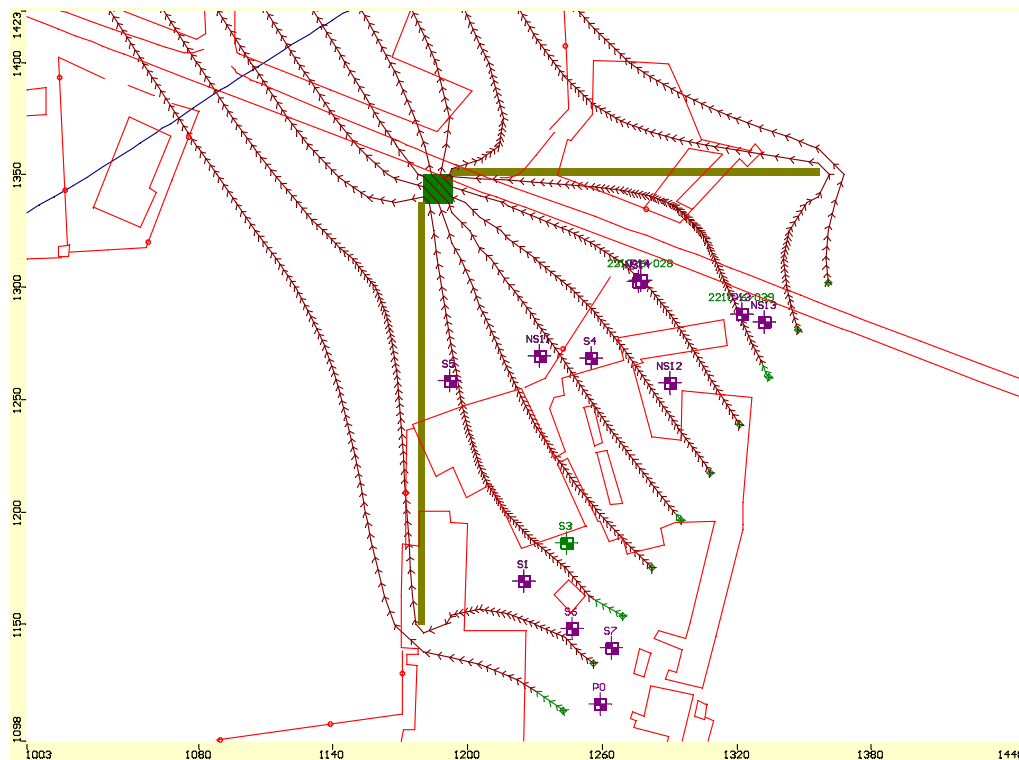


Figura VI.11. Trayectorias de las partículas para el sistema de embudo y compuerta. Compuerta de 16 m.

En cuanto a la tasa de agua contaminada que es reconducida hacia la compuerta, el balance hídrico mostró un valor de $230.39 \text{ m}^3/\text{día}$.

Dado que el sistema propuesto tiene como posible resultado una mayor propagación de la pluma contaminante, se estudió una variación del mismo ampliando la apertura de la compuerta. En este segundo escenario, la longitud de la pared orientada en la dirección N-S fue de 174 metros y la de la pared orientada en la dirección E-O de 152 metros, siendo el espacio de la compuerta entre las dos secciones de pared de 36 metros. Del mismo modo que en el primer escenario estudiado, se asignaron diez partículas en la misma posición y se estableció una zona de compuerta (celdas verdes) a las que aplicar el balance hídrico.

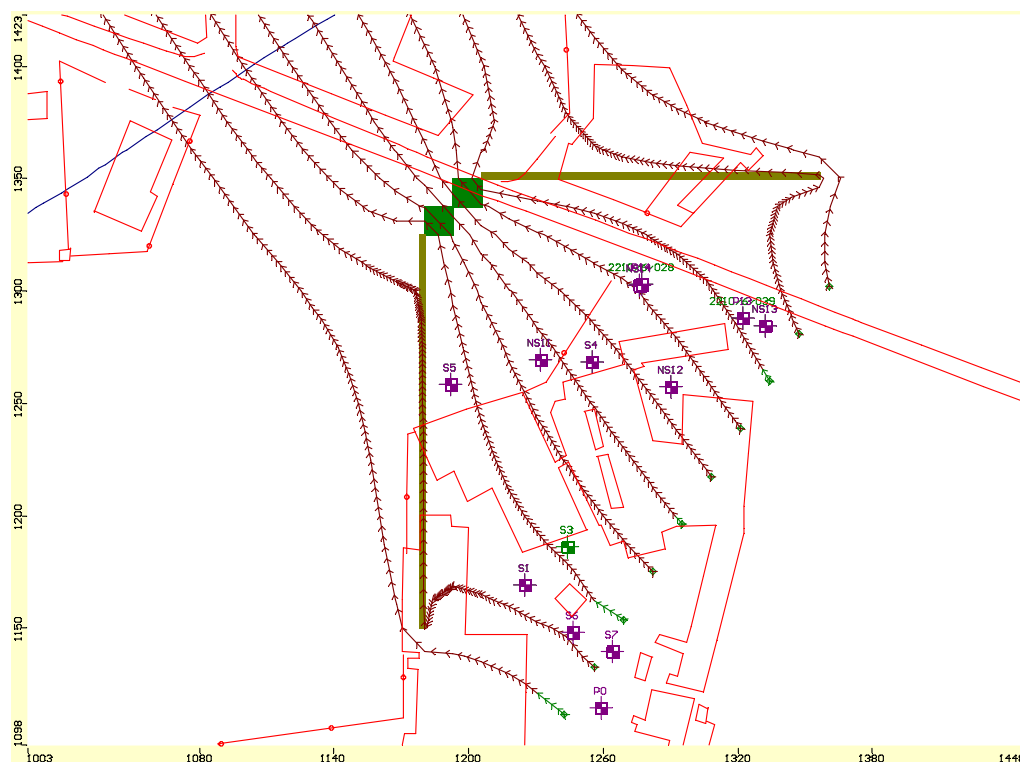


Figura VI.12. Trayectorias de las partículas para el sistema de embudo y compuerta. Compuerta de 36 m.

Una vez ejecutado el modelo con esta variante se obtuvieron los resultados mostrados en la figura VI.12. Como puede apreciarse, en este caso, se mantiene la cifra de cuatro partículas no capturadas por lo que aparentemente no se reduce el riesgo de propagación del agua contaminada. Por otra parte, la cantidad de agua que llega a la compuerta es superior a la anterior alcanzando los 283.12 m³/día.

No parece por tanto que esta segunda opción suponga una mejora respecto a la inicial. Por ello se realizó una tercera simulación, ampliando aún más la apertura de la compuerta. En este tercer caso la longitud de la pared orientada en la dirección N-S fue de 162 metros y la de la pared orientada en la dirección E-O de 139 metros, siendo el espacio de la compuerta entre las dos secciones de pared de 53.7 metros.

Los resultados obtenidos para esta variante se muestran en la figura VI.13. Como puede apreciarse, en este caso, el número de partículas no capturas se reduce a dos por lo que se puede afirmar que con esta alternativa se disminuye considerablemente el riesgo de propagación de la pluma, más aún si consideramos que las partículas de

los extremos inferior y superior, que son las no capturas, probablemente van a mostrar concentraciones muy bajas de contaminante.

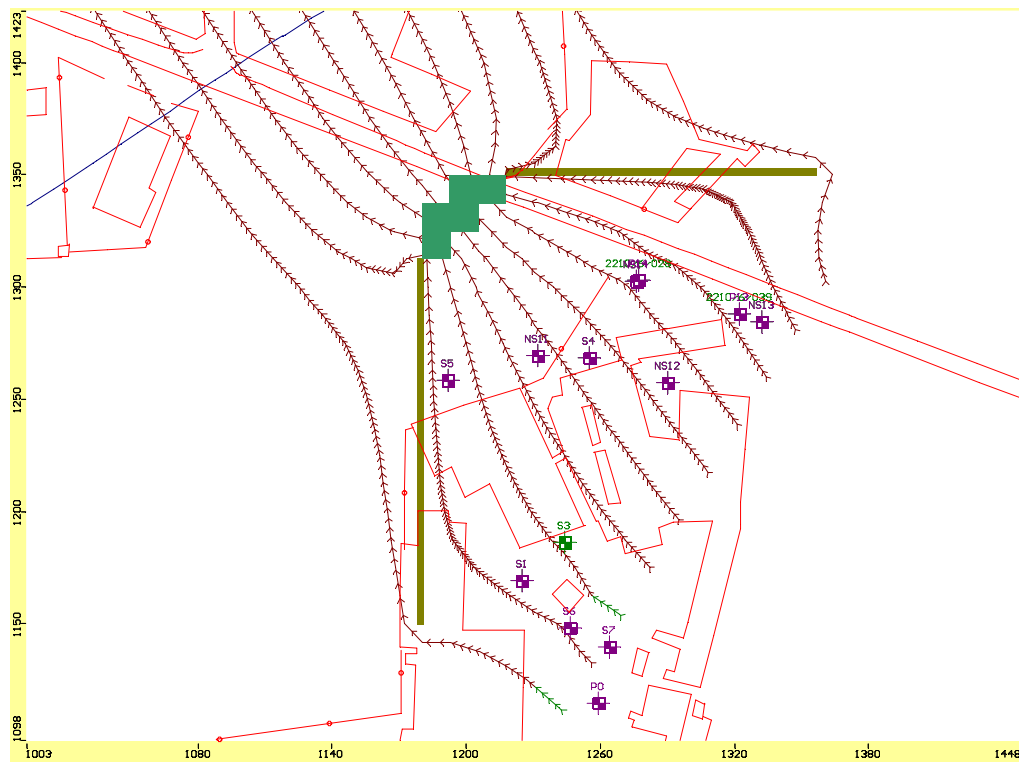


Figura VI.13. Trayectorias de las partículas para el sistema de embudo y compuerta. Compuerta de 53.7 m.

En relación al volumen de agua contaminada que es dirigida hacia la compuerta el balance hídrico arrojó un valor de 320.30 m³/día.

VI.4. Comparación de las alternativas estudiadas

A la hora de analizar cual de las tres alternativas estudiadas es la más adecuada, debe tenerse en cuenta la viabilidad técnica y la viabilidad económica. Por tanto debe considerarse tanto los factores técnico-ambientales como los factores económicos. Así en esta comparación cualitativa se han considerado los siguientes aspectos:

- Eficacia en la captura de la contaminación.

- Coste de bombeo y mantenimiento de la instalación
- Coste de la obra civil

Teniendo en cuenta estos aspectos, la tabla VI.1. recoge, a modo de resumen, el análisis comparativo de las tres alternativas.

Tabla VI.1. Comparación entre las distintas alternativas de remediación estudiadas.

	Captura de la contaminación	Coste de bombeo y mantenimiento	Coste obra civil.
Pozos de bombeo			
1 pozo de 200 m ³ /día	Muy incompleta (solo 2 partículas son captadas)	200 m ³ /día, 1 equipo	1 pozo (muy bajo)
1 pozo de 500 m ³ /día	Incompleta (7 partículas son captadas y 3 no captadas)	500 m ³ /día, 1 equipo	1 pozo (muy bajo)
3 pozos de 250 m ³ /día	Completa (capturadas las 10 partículas)	750 m ³ /día, 3 equipos	3 pozos (bajo)
Zanja interceptora			
Zanja de 160 metros	Completa (capturadas las 10 partículas)	695.5 m ³ /día, 1 equipo	160 metros de tubo drenante. Excavación
Sistema de embudo y compuerta			
Dos paredes de 162 m y 139 m.	Incompleta (8 partículas son captadas y 2 no captadas)	320.2 m ³ /día, 1 equipo	Excavación y más de 300 metros de pared impermeable (Coste elevado)

Dentro de los tres escenarios estudiados en la alternativa 1, de pozos de bombeo, únicamente es viable el tercero, es decir, el sistema que considera tres pozos de bombeo de 250 m³/día cada uno, ya que en los dos primeros no se consigue el objetivo de captación de la contaminación. Esta alternativa requiere de la construcción de tres pozos de bombeo, un coste relativamente bajo comparado con el resto de alternativas (zanja interceptora y sistema de embudo y compuerta). Por su parte el coste de bombeo es similar al de la alternativa de zanja interceptora, aunque el mantenimiento será más elevado al tratarse de tres estaciones de bombeo.

La segunda alternativa, la zanja interceptora, reduce la cantidad de agua no contaminada que debe ser extraída y por tanto presentará menores costes de bombeo que la anterior. Sin embargo, en el lado de los inconvenientes, esta opción requiere de la realización de una excavación de 160 metros de longitud para la instalación de la zanja filtrante. El coste de la obra civil decantará la balanza hacia una u otra alternativa, pero es probable que dada la reducida diferencia entre los

caudales de bombeo de ambas opciones ($750 \text{ m}^3/\text{día}$ y $695 \text{ m}^3/\text{día}$, respectivamente), la opción más económica sea la de la primera alternativa.

Por último, la tercera alternativa o sistema de embudo y compuerta, no logra captar la totalidad de las partículas y el coste de la obra civil es mucho mayor que el de las otras dos alternativas. Por tanto queda descartada esta opción frente a las dos anteriores. No obstante esta opción podría replantearse como una alternativa al sistema de bombeo y posterior tratamiento, si fuera posible un tratamiento "In situ" biológico o químico en las celdas de compuerta. Esta opción podría competir con el bombeo y posterior *Air Stripping* si resultara suficientemente económica y eficaz desde el punto de vista de la eliminación de contaminantes. Parece, a priori, difícil que esto se cumpla si tenemos en cuenta la sencillez del sistema de *Air Stripping*, el inexistente coste de sus reactivos (aire a contracorriente) y el alto rendimiento demostrado (superior al 99% en algunos casos).

Por tanto a partir de este análisis cualitativo de las distintas alternativas estudiadas se considera que la opción más viable es el sistema de tres pozos de bombeo con un caudal unitario de $250 \text{ m}^3/\text{día}$.

En la figura VI.14 se muestra el impacto de la implantación del sistema de remediación seleccionado sobre la concentración de TMB en un pozo determinado. En concreto en este caso, se ha estimado la concentración que se registraría en el piezómetro NS-20. Como puede observarse la curva que representa la atenuación natural (sin sistema de remediación alguno) registra un máximo de concentración para $t=10000$ días y posteriormente inicia un suave descenso como consecuencia de la retirada del foco contaminante.

Aplicando la alternativa de remediación propuesta (3 pozos de $250 \text{ m}^3/\text{día}$) el descenso de las concentraciones se aprecia desde el mismo momento en que se pone en marcha el bombeo $t=8400$ días (enero 1998). Como puede apreciarse en la figura VI.14, en el caso del piezómetro NS-20 se observan diferencias entre las dos posibles opciones: atenuación natural y remediación. No obstante estas diferencias no son demasiado notables y se reducen con el tiempo.

Las razones de este comportamiento son la amplia distancia entre los pozos de bombeo y el NS-20, y las características de los contaminantes (no biodegradables anaeróbicamente y con una alta tendencia a adsorción en el suelo). Probablemente si esta misma comparación se realiza en un punto más próximo a la ubicación de los pozos de bombeo las diferencias entre los distintos escenarios serían más apreciables.

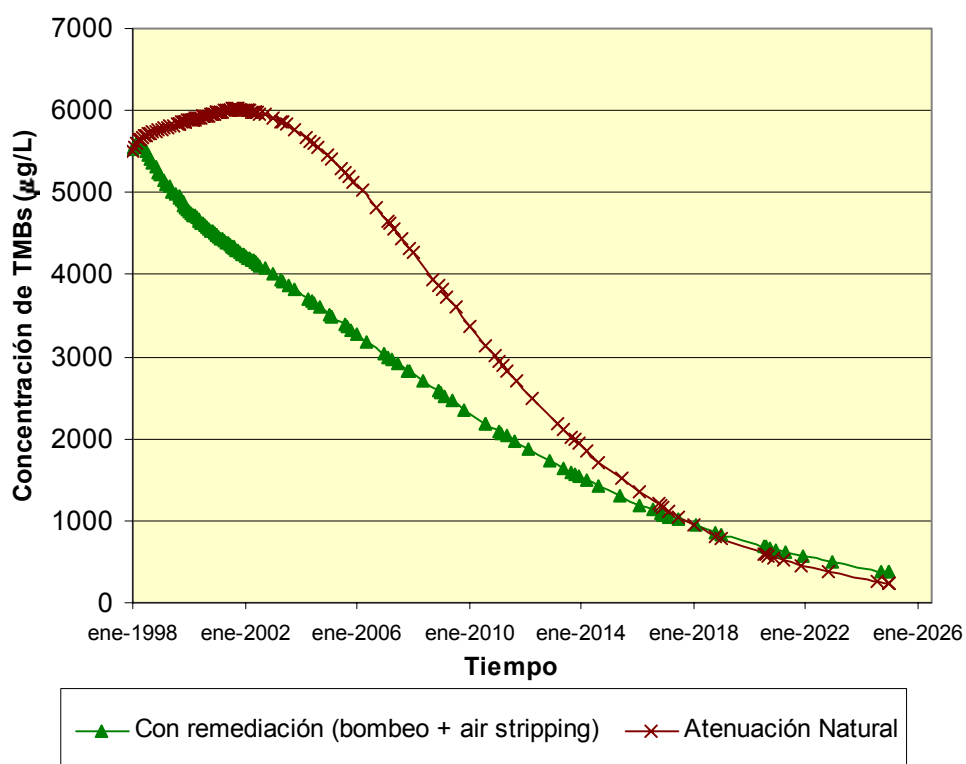


Figura VI.14 Estimación de las concentraciones de TMB registradas en el piezómetro NS-20 para el sistema de remediación seleccionado (tres pozos de 250 m³/día).

Para tener una referencia más clara del efecto del sistema de remediación sobre el acuífero en las figuras VI.15 a VI.20 se muestra la evolución de la pluma de contaminación de TMBs para ambos casos: sin remediación (figura de la izquierda) y con remediación (figura de la derecha). La secuencia de figuras muestra el impacto que sobre los niveles de contaminación del acuífero tiene el sistema de remediación propuesto y permite observar que en general las diferencias entre ambos escenarios (con o sin remediación) no son grandes y parecen disminuir con el tiempo.

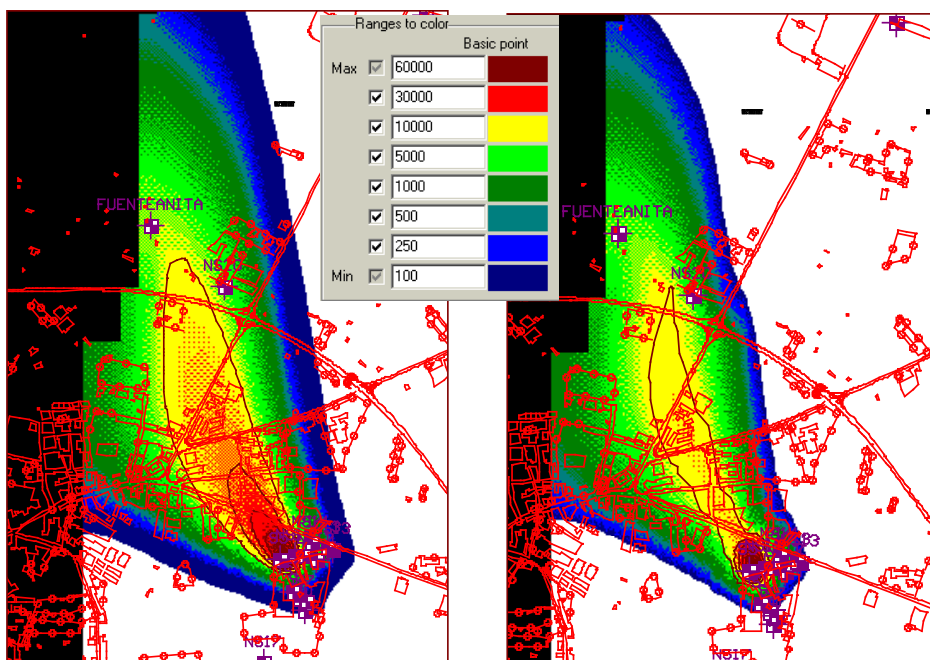


Figura VI.15. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 9000 días, año 1999.

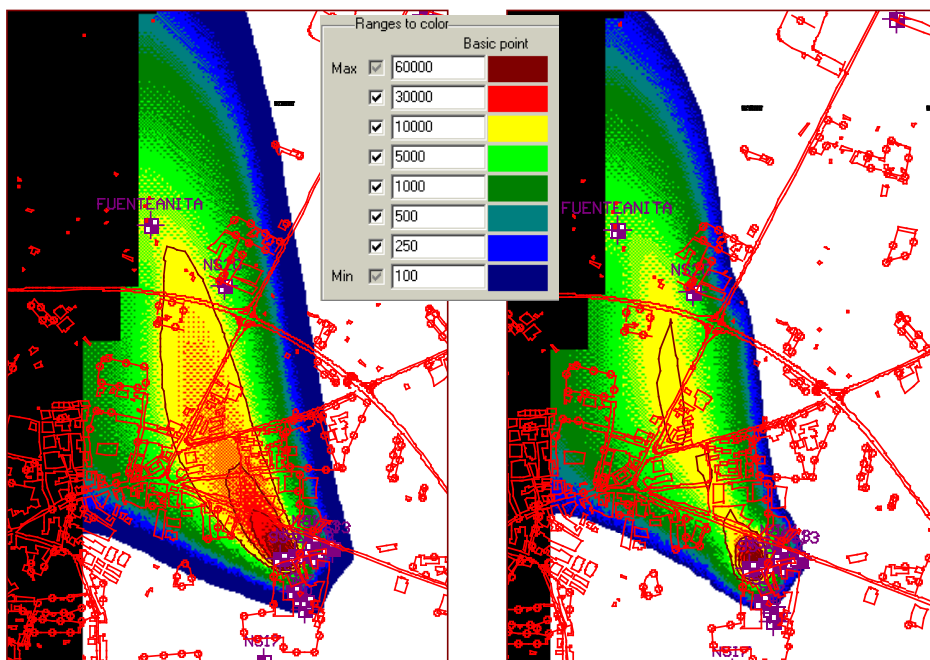


Figura VI.16. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 9500 días, año 2001.

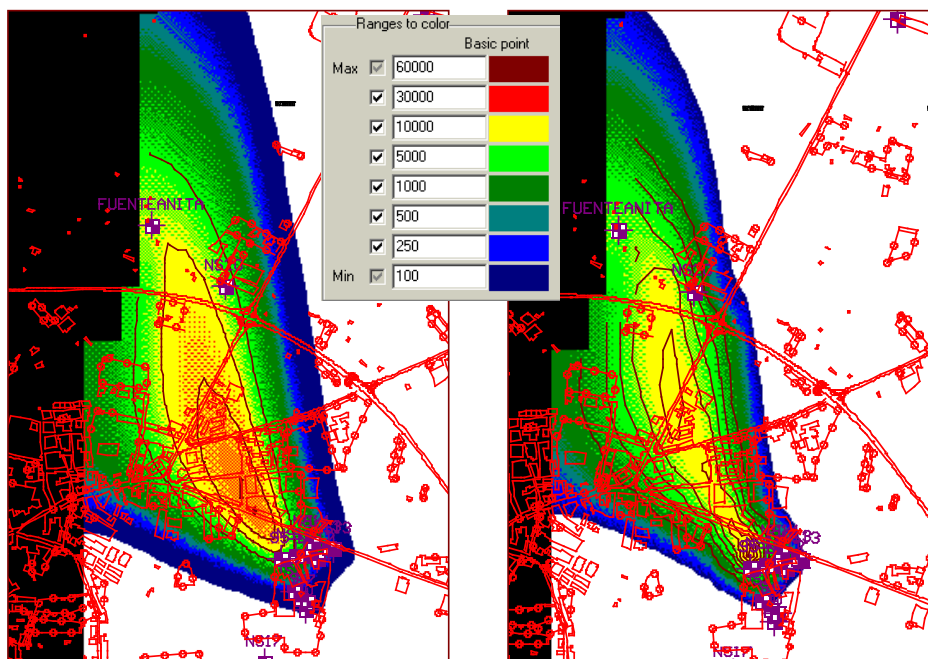


Figura VI.17. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 9600 días, año 2001.

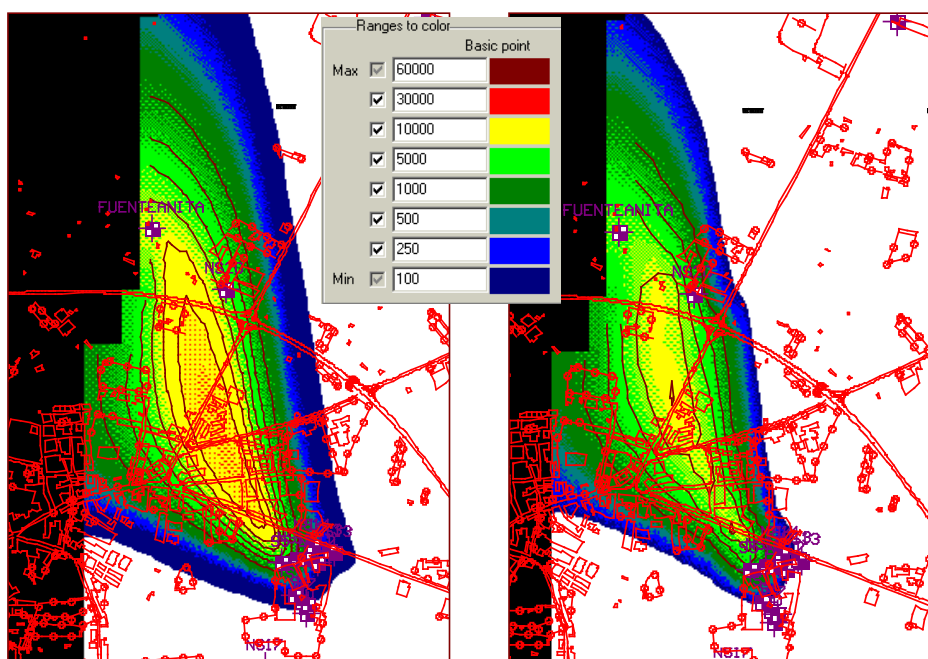


Figura VI.18. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 10000 días, año 2002.

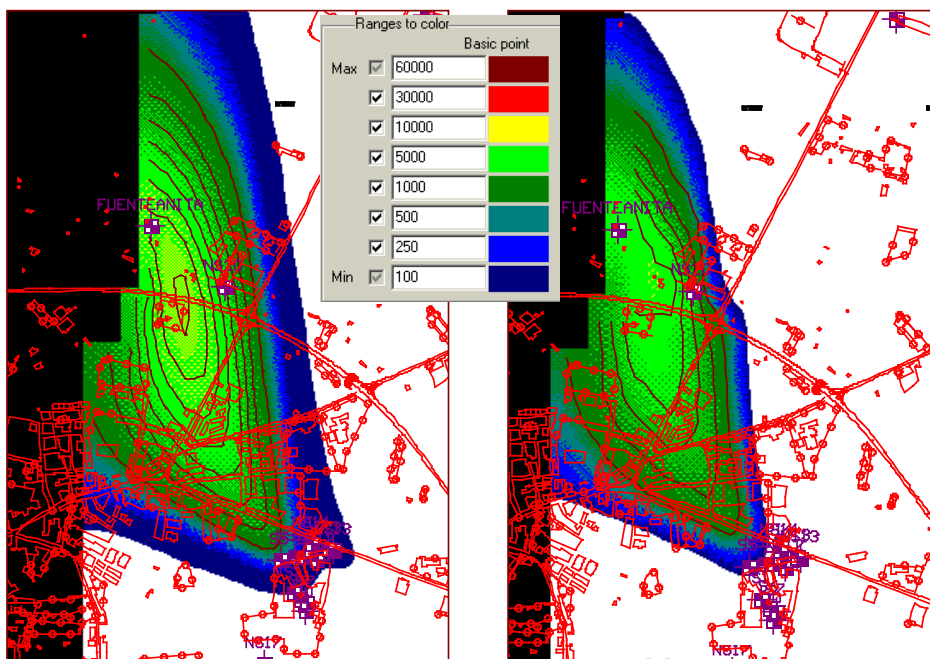


Figura VI.19. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 12000 días, año 2007.

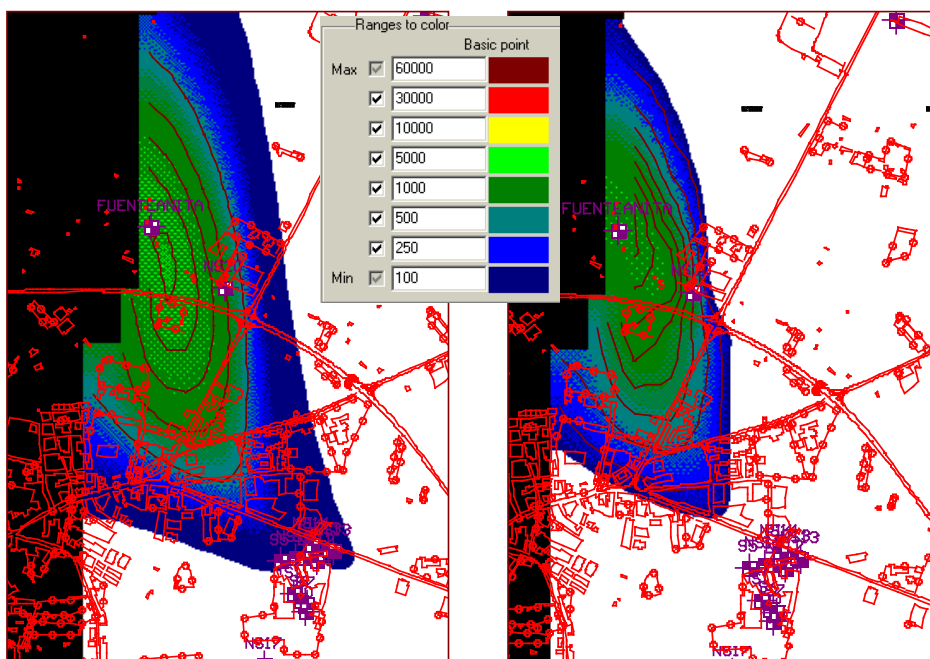


Figura VI.20. Extensión de la pluma de TMB sin remediación (izquierda) y con remediación (derecha).
Tiempo de simulación = 15000 días, año 2016.

CONCLUSIONES

Conclusiones

A lo largo de los distintos capítulos se han expuesto y comentado los resultados de este trabajo. En este apartado final se recogen las principales conclusiones.

En este trabajo se ha desarrollado y validado un método de análisis para la determinación del contenido en contaminantes de las muestras extraídas en el acuífero estudiado utilizando microextracción en fase sólida y cromatografía de gases con detector de ionización en llama.

Se ha estudiado el comportamiento en la extracción de cinco fases estacionarias de SPME (PA, PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS), en dos modos de extracción: el modo directo o de inmersión y el modo de espacio de cabeza.

Los resultados muestran que la fibra CAR/PDMS es la que presenta mayor señal para seis de los compuestos estudiados (acetona, MIBK, acetato de etilo, MTBE, benceno y tolueno).

Los mejores resultados para etilbenceno, xilenos, TMBs y naftaleno se obtuvieron con las fibras de DVB/CAR/PDMS y PDMS, trabajando en modo directo en ambos casos. Sin embargo los resultados de estas fibras para el resto de compuestos fueron muy bajos. Por esta razón se seleccionó la fase estacionaria de CAR/PDMS como la más adecuada para la determinación, con una sola fibra, de los trece analitos de interés.

En relación al modo de extracción se comprobó que se obtenía mayor señal en modo directo. No obstante dada la menor reproducibilidad de esta alternativa y el acortamiento de la vida útil de la fibra que se produce por el contacto con la muestra a analizar, se optó por trabajar con la fibra en modo espacio de cabeza.

Además se establecieron otras condiciones de extracción como temperatura de inyección (280°C), tiempo de extracción (15 min), agitación (sin agitación), adición de sal a la muestra y volumen de muestra (0.6 mL en un vial de 2 mL).

Se ha realizado un estudio de la vida útil de la fibra de CAR/PDMS observándose como la sensibilidad de la fibra disminuye significativamente tras las 100 primeras extracciones.

Se ha caracterizado el método HS-SPME empleado. En relación a la linealidad, los coeficientes de correlación para las rectas de calibrado fueron ≥ 0.996 . El rango lineal se mantiene para todos los compuestos entre el límite de cuantificación (LOQ) y 750 $\mu\text{g/L}$ salvo en el caso de la MIBK donde el rango lineal fue de 0.5 a 1875 $\mu\text{g/L}$. Los límites de detección se encontraron en el rango de 0.1 $\mu\text{g/L}$ (MTBE, benceno, 1,3,5-TMB) y 6 $\mu\text{g/L}$ (acetona). En relación a la reproducibilidad del método los valores obtenidos en este trabajo han mostrado desviaciones estándar relativas entre el 4% y el 10%.

El trabajo se ha completado con el estudio de un método de análisis alternativo basado en espacio de cabeza estático y GC-FID. Se ha estudiado el efecto de la temperatura y del tiempo de incubación obteniéndose los mejores resultados a 80°C y 10 minutos de tiempo de incubación.

Del mismo modo que en el caso del método de HS-SPME, se ha estudiado la linealidad y reproducibilidad del método HS-GC optimizado. En este caso los coeficientes de correlación para las rectas de calibrado fueron ≥ 0.995 . En relación al rango lineal se observan distintos comportamientos. Así la acetona reduce su rango lineal (desde 84 a 750 $\mu\text{g/L}$) respecto al método HS-SPME (que mostró un rango superior de 21 a 750 $\mu\text{g/L}$). El MTBE, la MIBK, el acetato de etilo y el naftaleno prácticamente mantienen el mismo rango lineal con pequeñas variaciones debidas al LOQ; y el resto de compuestos incrementan su rango lineal desde el LOQ a 1000 $\mu\text{g/L}$.

Respecto a los límites de detección (LOD) se observa que el método HS proporciona LOD más elevados para la acetona, el acetato de etilo, la MIBK y el naftaleno; sin embargo para el tolueno y los xilenos se obtuvieron LOD más bajos. Los límites de detección se encontraron en el rango de los 0.1 $\mu\text{g/L}$ y los 4.0 $\mu\text{g/L}$ a excepción de la acetona que mostró un límite de detección muy superior, de 45 $\mu\text{g/L}$. Los compuestos

que mostraron límites de detección más bajos fueron el MTBE, el benceno, el tolueno y los TMBs.

En relación a la reproducibilidad, los resultados obtenidos en este trabajo, han mostrado valores de desviación estándar relativa entre el 4% y el 10%.

El método HS-SPME desarrollado usando la fibra CAR/PDMS fue validado mediante análisis de muestras sintéticas de cuatro niveles de concentración. Además para completar la validación, se llevó a cabo un estudio comparativo entre las concentraciones obtenidas para muestras de aguas subterráneas por el método HS-SPME y por el método espacio de cabeza estático mostrando una buena correlación.

Finalmente el método HS-SPME utilizando la fibra de CAR/PDMS fue aplicado al análisis de muestras reales de aguas subterráneas extraídas de la red de pozos de control del acuífero del Najerilla. A partir del análisis de estas muestras se ha realizado un seguimiento mensual de la evolución de los trece contaminantes desde diciembre de 2000 hasta abril de 2002. En la red de control se incluyeron 3 fuentes, 3 pozos y 12 piezómetros.

Se ha ajustado un modelo matemático de flujo que reproduce el comportamiento del acuífero estudiado.

Se ha realizado el seguimiento del nivel piezométrico en una red de control constituida por siete piezómetros a lo largo de más de tres años (enero 1998-abril 2001) observándose mínimas variaciones estacionales.

Además se amplió y recopiló un inventario de puntos de agua de la zona de estudio incluyendo pozos, fuentes y piezómetros.

A partir de las campañas piezométricas y de los datos recopilados en el inventario de puntos de agua se ha obtenido un mapa de isopiezas que permite conocer el funcionamiento hidrológico del acuífero.

Se ha caracterizado la zona del acuífero estudiado mediante la realización de ensayos de bombeo que han permitido conocer los principales parámetros hidrodinámicos. Los resultados mostraron valores de la conductividad hidráulica del orden de $5 \cdot 10^{-4}$ (m/s), y del coeficiente de almacenamiento de 0.12.

Se ha construido un modelo conceptual que considera una extensión de 2 Km de ancho por unos 6 Km de longitud y que incorpora dentro de este dominio los pozos y sondeos en los que se ha detectado contaminación. Se han definido dos capas o niveles dentro de este modelo conceptual, capas que se corresponden con el nivel superior más permeable y con el nivel inferior de material terciario más impermeable.

A partir del modelo conceptual se ha construido un modelo matemático en Visual MODFLOW en el que se ha establecido una discretización o mallado de más de 6000 celdas por capa.

Se ha calibrado el modelo de flujo obteniéndose un valor del promedio de la raíz de los cuadrados de los residuales normalizados (RMS normalizada) de 2.18%, inferior por tanto al 10% representativo de un buen ajuste.

Se ha realizado un balance de materia al sistema que permite discernir las principales entradas y salidas de agua del sistema, y que muestra que la zona del escarpe constituye la principal salida del sistema (más del 95%).

Se ha construido un modelo matemático de transporte que permite caracterizar y estudiar la migración de acetona, BTEX, MIBK y TMBs.

En relación a la pluma de contaminación de acetona las conclusiones más relevantes son:

1. La concentración de acetona ha llegado a alcanzar valores superiores a los 2 g/L y se ha reducido drásticamente a lo largo de 1999 y 2000 hasta prácticamente desaparecer en 2001.

2. El modelo demuestra que la acetona sufre biodegradación en el acuífero y que dicha biodegradación obedece a una cinética de primer orden con una constante de 0.0037 días^{-1} .
3. El modelo de transporte ha reproducido fielmente el episodio de una fuga de acetona producida en unos tanques enterrados en abril de 2001 y que se registró principalmente en el piezómetro S-1.

En relación a la pluma de contaminación de **BTEX** las principales conclusiones son:

1. Se ha estudiado la biodegradación de BTEX considerando las diferentes rutas degradativas existentes en medio anaerobio. Este estudio ha dado lugar a la obtención de cinco plumas correspondientes a cada una de las rutas: respiración aerobia, desnitrificación, reducción de hierro, reducción de sulfato y metanogénesis.
2. El ajuste del modelo de transporte ha permitido determinar las velocidades de degradación de cada una de estas rutas mostrando que la etapa más rápida corresponde a la desnitrificación, seguida de la metanogénesis y la degradación aeróbica. Como etapas más lentas se encuentra la reducción de hierro y de sulfatos.
3. En general se observa que la concentración de BTEX experimenta un descenso en su concentración a partir de enero de 2001, coincidiendo con la detección y retirada parcial de lo que hasta el momento se considera el principal foco origen de la pluma contaminante.

En relación a la pluma de **MIBK** las conclusiones más relevantes son:

1. La pluma de MIBK es de menor impacto temporal y espacial que la del resto de compuestos estudiados. Las concentraciones más elevadas registradas no superan los $4000 \mu\text{g/L}$, frente a los valores 10 veces superiores de BTEX y 500 veces superiores de la acetona.

2. La contaminación por MIBK no se detecta hasta finales de 1997. Los niveles de MIBK se mantienen hasta febrero de 1998 y a partir de ese momento se produce un rápido descenso de la concentraciones observadas, recuperándose los niveles iniciales. El modelo de transporte ajustado presenta por tanto una pluma de menor tamaño y persistencia.
3. La evolución temporal de la pluma de MIBK demuestra una clara desconexión e independencia respecto del resto de contaminantes (acetona, TMBs y BTEX).
4. El modelo de transporte demostró que la MIBK sufre degradación biológica en el acuífero y que dicha biodegradación obedece a una cinética de primer orden con una constante de 0.004 días^{-1} . Esta constante es similar a la obtenida para la acetona. Sin embargo la pluma de MIBK muestra una mayor persistencia que la de acetona debido al mayor valor de la constante de distribución, K_d , de la MIBK.

En relación a la pluma de contaminación de **TMBs** las conclusiones más relevantes son:

1. Se ha ajustado el modelo de transporte que reproduce la evolución de la suma de las concentraciones del 1,2,4-TMB y del 1,3,5-TMB. Los resultados obtenidos demuestran que los TMBs no han sufrido degradación biológica en el acuífero.
2. Se ha obtenido un ajuste entre los datos observados y estimados empleando una constante de distribución, K_d , de $7.8 \cdot 10^{-11} \text{ 1/}\mu\text{g/L}$.
3. Se ha comprobado que la pluma de TMBs muestra una mayor persistencia que la del resto de contaminantes estudiados debido a que no sufre biodegradación y a que su constante de distribución, K_d , es más elevada.
4. Se observa un descenso de la concentración de TMBs a partir de verano de 2001 como consecuencia de la retirada del foco contaminante mencionado.

Este descenso observado en los puntos más próximos a dicho foco, se atenúa notablemente en los puntos más alejados como consecuencia del carácter persistente y del valor de la constante de distribución.

Además considerando la información aportada por todas las plumas en su conjunto se pueden extraer una serie de **conclusiones generales** sobre la contaminación y el acuífero estudiado, y que son las siguientes:

1. La evolución de la contaminación observada en el piezómetro NS-20, situado en el nudo de la N-120 (donde se detectó por primera vez la contaminación) a unos 1100 metros del piezómetro NS-14 (que mostró los mayores niveles de contaminación), y el similar comportamiento observado en ambos piezómetros, sobre todo en la pluma de acetona, confirman la conexión hidrológica entre ambos.
2. Algunos piezómetros no muestran el comportamiento estimado por el modelo, siendo la concentración observada muy inferior a la que cabría esperar. Esta desviación se ha observado en cada una de las plumas estudiadas. La explicación de este aparente “aislamiento” puede deberse a la existencia de paleocanales de conductividad hidráulica preferente que pueden dar lugar a zonas aisladas.
3. En el piezómetro NS-13 y en el pozo P-13 la evolución de los contaminantes no es la misma que la observada en el resto de puntos de control. De hecho no se ha registrado un descenso de la concentración en las últimas campañas realizadas, al contrario, parece producirse incluso un incremento de la misma. Se desconoce cual puede ser la causa de este comportamiento, no quedando descartada la existencia de un foco de contaminación aún no detectado que sea el responsable de esta evolución. En cualquier caso se constata una desconexión clara entre el NS-13 y el resto de los piezómetros más próximos de los alrededores (NS-14 y NS-12).
4. El modelo de transporte ajustado permite demostrar que los niveles de TMBs observados en el piezómetro NS-20 pueden tener su origen en el principal

foco de contaminación detectado, origen también de la contaminación de BTEX.

Finalmente, en este trabajo se han evaluado distintas alternativas de remediación aplicables a la zona afectada.

Se han estudiado desde el punto de vista hidrodinámico las siguientes tres alternativas: sistema de pozos de bombeo, sistema de zanja filtrante y sistema de embudo y compuerta.

Para cada una de estas alternativas se han obtenido las características principales de cada una de las propuestas (tasa de bombeo, número de pozos, dimensiones de zanjas y compuertas, etc) y se ha analizado mediante la técnica de rastreo de partículas el comportamiento de la captación de contaminantes de cada una de ellas.

El estudio de las alternativas se ha completado con una comparación cualitativa de todas ellas. De este análisis se deduce que el sistema que presenta mayores ventajas desde el punto de vista técnico y económico es el consistente en tres pozos de bombeo con un caudal unitario de $250 \text{ m}^3/\text{día}$ situados en el frente de la pluma. El sistema de remediación se completa enviando el agua extraída a una torre de *Air Stripping* (arrastre con aire) y reinyectando el agua depurada de nuevo en el acuífero.

BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Rehim, M., Calsson, G., Bielenstein, M., Arvidsson, T., Blomberg, L. "Evaluation of SPME for the study of protein binding in human plasma samples" *J. Chromatogr. Sci.*, 38(10), 458-562 (2000).

Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R.M. "Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron capture and mass-spectrometry detection" *J. Chromatogr. A*, 771, 221-231 (1997).

Alvarez, P.J.J., Vogel, T.M. "Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries" *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 2981-2985 (1991).

Anderson, M.P. "Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems" *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 9, 97-156 (1979).

Anderson, M.P. "Movement of contaminants in groundwater: groundwater transport advection and dispersion". *Groundwater Contamination*. National Academy Press, Washington D.C., p. 37-45 (1984).

Anderson, M.P., Woessner, W.W. "*Applied groundwater modeling. Simulation of flow and advective transport*". Academic Press Inc., San Diego, California (1992).

Andreoli, R., Manini, P., Bergamaschi, E., Brustolin, A., Mutti, A. "SPME and GC-MS for determination of monoaromatic hydrocarbons in blood and urine. Application to people exposed to air pollutants" *Chromatographia*, 50(3/4), 167-172 (1999).

Aronson, D., Howard, P.H. "*Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies*." North Syracuse, NY. Environmental Science Center. Syracuse Research Corporation (1997).

Arthur, C.L., Pawliszyn, J. "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers" *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148 (1990).

Arthur, C.L., Killam, L.M., Buchholz, K.D., Pawliszyn, J. "Automation and optimization of solid phase microextraction" *Anal. Chem.*, 64, 1960-1966 (1992).

Arthur, C.L., Pratt, K., Belardi, R.P., Motlagh, S., Pawliszyn, J. "Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction" *J. High Resolut. Chromatogr.*, 15, 741-744 (1992 b).

Arthur, C., Potter, D., Lim, M., Motlagh, S., Killam, L., Pawliszyn, J. "Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using SPME" *J. Env. Sci. Technol.*, 26, 979-983 (1992 c).

Arthur, C.L., Potter, D.W., Buchholz, K.D., Motlagh, S., Pawliszyn, J. "Solid phase microextraction for the direct analysis of water: Theory and practice" *LC-GC*, 10, 656-661 (1992 d).

ASTM, "Emergency standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites" ASTM E-1739, Philadelphia, PA, (1995).

AT Consultores, "Estudio de la contaminación en suelos y aguas subterráneas en Nájera (La Rioja)" (1998).

Atlas, R.M. "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons – an environmental perspective" *Microbiol. Rev.*, 45(1), 180-209 (1981).

Atlas, R.M. "Microbiology - fundamentals and applications" Macmillan, New York (1988).

Babeu, E.D., Vaishnav, D.D. "Prediction of biodegradability for selected organic chemicals" *J. Ind. Microbial*, 2, 107-115 (1987).

Barker, J.F., Patrick, G.C., Major, D. "Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer" *Ground Water Monit. Rev.*, Winter 1987, 64-71 (1987).

Bartak, P., Cap, L. "Determination of phenols by solid-phase microextraction" *J. Chromatogr. A*, 767, 171-175 (1997).

Bartha, R. "Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation" *Microb. Ecol.*, 12, 55-172 (1986).

Bear, J. "Dynamics of fluids in porous media." Elsevier, New York (1972).

Bear, J. "Hydraulics of groundwater" McGraw-Hill, New York (1979).

Belardi, R.P., Pawliszyn, J. "The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns" *Water Pollution Research J. Canada*, 24, 179-184 (1989).

Beltrán, J., López, F.J., Hernández, F. "Solid phase microextraction in pesticides residue analysis" *J. Chromatogr. A*, 885, 389-404 (2000).

Bouwer, H., Rice, R.C. "A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells" *Water Resour. Res.*, 12(3), 423-428 (1976).

Bouwer, H. "The Bouwer and Rice slug test - an update" *Ground Water*, 27(3), 304-309 (1989).

Boyd-Boland, A.A., Pawliszyn, J. "SPME coupled with HPLC for determination of alkylphenol ethoxylate surfactants in water" *Anal. Chem.*, 68, 1521-1525 (1996).

Buchholz, K., Pawliszyn, J. "Determination of phenols by SPME and GC analysis" *J. Environ. Sci. Technol.*, 27 (13), 2844-2848 (1993).

Buchholz, K., Pawliszyn, J. "Optimization of solid phase microextraction (SPME) conditions for phenol analysis" *Anal. Chem.*, 66, 160-167 (1994).

Chai, M., Arthur, C., Pratt, K., Pawliszyn, J., Belardi, R. "Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid-phase microextraction" *Analyst* 118, 1501-1508 (1993).

Chapelle, F.H. "*Ground-water microbiology and geochemistry*" John Wiley & Sons, New York (1993).

Cheng, R. T., Casulli, V., Milford, S. N. "Eulerian-Lagrangian solution of the convection-dispersion equation in natural coordinates" *Water Resour. Res.*, 20(7), 944-952 (1984).

Chiang, C.Y., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthart, J.D., Klein, C.L. "Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer - data analysis and computer modelling" *Ground Water*, 27(6), 823-834 (1989).

Chin, H., Bernhard, R., Rosenberg, M. "SPME for cheese volatile compound analysis" *J. Food Sci.*, 61, 1118-1129 (1996).

Ciccioli, P., Cooper, W.T., Hammer, P.M., Hayes, J.M., "Organic solute-mineral surface interactions; a new method for the determination of groundwater velocities" *Water Resour. Res.*, 16(1), 217-223 (1980).

Clement, T.P. "RT3D - A modular computer code for simulating reactive multi-species transport in 3-dimensional groundwater aquifers" Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA. PNNL-11720. Publicado en internet en <http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm> (1997).

Clement, T.P., Sun, Y., Hooker, B.S., Petersen, J.N., "Modeling natural attenuation of contaminants in saturated groundwater" *Bioremediation*, 4 (1), 37-42 (1997b)

Clement, T.P., Sun, Y., Hooker, B.S., Petersen, J.N. "Modeling multi-species reactive transport in groundwater aquifers" *Groundwater Monitoring & Remediation Journal*, 18(2), 79-92 (1998).

Clement, T.P., Johnson, C.D., Sun, Y., Klecka, G.M., Bartlett, C. "Natural attenuation of chlorinated solvent compounds: model development and field-scale application." *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2-4), 113-140 (2000).

Coletto-Fiaño, I., Cucurella i Cruixent, M., Rodríguez-Santisteban, R., Tenajas López, J. "Regeneración natural del medio hídrico ante un problema de calidad organoléptica de las aguas. Cuenca Media-Baja del Río Tordera" *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Valencia. AIH-GE, p. 223-229 (1998).

Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) "Diagnóstico preliminar del episodio de contaminación producido en el aluvial del río Najerilla, tramo entre Nájera y desembocadura", (2001).

Cox, R. A., Nishikawa, T. "A new total variation diminishing scheme for the solution of advective-dominant solute transport," *Water Resour. Res.*, 27(10), 2645-2654 (1991).

Cozzarelli, I.M., Eganhouse, R.P., Baedecker, M.J. "Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic groundwater environment" *Environ. Geol. Water Sci.*, 16(2), 135-142 (1990).

CRC, "CRC Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press, 83ª edición 2002-2003 (2002).

Custodio E., Llamas M.R. "Hidrología subterránea. Volumen I", Ediciones Omega, Barcelona, (1996)

Daimon, H., Pawliszyn, J. "Effect of heating the interface on chromatographic performance of SPME coupled to HPLC" *Anal. Commun.*, 34 (11), 365-369 (1997).

Darcy, H, "Les fontaines publiques de la Ville de Dijon" Victor Dalmont Editor, Paris, (1856).

Daubert, T.E., Danner, R.P., "Data compilation tables of properties of pure compounds." *American Institute of Chemical Engineers* (1985).

Davis, J.W., Klier, N.J., Carpenter, C.L. "Natural biological attenuation of benzene in groundwater beneath a manufacturing facility" *Ground Water*, 32(2), 215-226 (1994a).

Davis, A., Campbell, J., Gilbert, C., Ruby, M.V., Bennett, M., Tobin, S. "Attenuation and biodegradation of chlorophenols in groundwater at a former wood treating facility" *Ground Water*, 32(2), 248-257 (1994b).

Davis, R.K., Pederson, D.T., Blum, D.A., Carr, J.D. "Atrazine in a stream-aquifer system - estimation of aquifer properties from atrazine concentration profiles" *Ground Water Monit. Rev.*, 134-141 (1993).

Dawson, K.J., Istok, J.D. "Aquifer Testing - Design and analysis of pumping and slug tests" Lewis Publishers, Chelsea, MI (1991).

De Wiest, R.J.M. "Geohydrology" John Wiley & Sons, Nueva York (1965).

Dean, J.A. "Lange's handbook of chemistry" 13ª edición, McGraw-Hill, New York (1972).

Deutsch, C.V., Journel, A.G. "GSLIB geostatistical software library and user's guide" Oxford University Press, N.Y. (1998).

Devinny, J.S., Everett, L.G., Lu, J.C.S., Stollar, R.L. "Subsurface migration of hazardous wastes" Van Nostrand Reinhold, (1990).

Di Toro, D.M. "A particle interaction model of reversible organic chemical sorption" *Chemosphere*, 14 (10), 1503-1538 (1985).

Dobbins, D.C. "Subsurface, terrestrial microbial ecology and biodegradation of organic chemicals: a review". *Crit. Rev. Environ. Control*, 22, 67-136 (1992).

Domenico, P.A., Schwartz, F.W. "Physical and chemical hydrogeology" John Wiley and Sons, New York, (1990).

Dos Santos Lucas, A., Bermejo, A., Fernandez, P., Taberero, M. "SPME in the determination of methadone in human saliva by GC-MS" *J. Anal. Toxicol.*, 24(2), 93-96 (2000).

Dragun, J. "The soil chemistry of hazardous materials" Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD, (1988).

Driss, M.R.; Bouguerra, M.L.; "Analysis of volatile organic compounds in water by purge-and-trap and gas chromatography techniques" *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 45, 193-204 (1991).

Edwards, E.A., Grbić-Galić, D. "Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions" *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 2663-2666 (1992a).

Edwards, E.A., Wells, L.E., Reinhard, M., Grbić-Galić, D. "Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions" *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 794-800 (1992b).

Eisert, R.; Leusen, K.; Wunsch, G. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 58, 103-120 (1995).

Eisert, R., Pawliszyn, J. "Automated in-tube SPME coupled to HPLC" *Anal. Chem.*, 69, 3141-3147 (1997).

Evans, P.J., Mang, D.T., Young, L.Y. "Degradation of toluene and *m*-xylene and transformation of *o*-xylene by denitrifying enrichment cultures" *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 450-454 (1991a)

Evans, P.J., Mang, D.T., Kim, K.S., Young, L.Y. "Anaerobic degradation of toluene by a denitrifying bacterium" *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 1139-1145 (1991b).

Ezquerro, O., Pons, B., Tena, M.T. "Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture" *J. Chromatogr. A*, 1008 (1), 123-128 (2003).

Farmer, C. L. "Moving particle techniques" En "*Advances in transport phenomena in porous media*" J. Bear and M.Y. Corapcioglu eds., *NATO ASI Series 128*, Nijhoff, Boston (1987).

Fenske, J.P., Leake, S.A., Prudic, D.E. "Documentation of a computer program (RES1) to simulate leakage from reservoirs using the modular finite-difference ground-water flow model (MODFLOW)" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 96-364, (1996).

Fetter C.W. "*Applied hydrogeology*" Merrill Publishing, Columbus, OH, (1988).

Fetter, C.W. "*Contaminant hydrogeology*" Macmillan, New York, (1993)

Freeze, R.A., Cherry, J.A. "*Groundwater*" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1979).

García-Aróstegui, J.L., Heredia, J., Murillo, J.M., Rubio-Campos, J.C., González-Ramón, A., López-Geta, J.A. "Primera aproximación mediante modelización al análisis de la influencia del embalse de Rules en el régimen hidrológico del acuífero Motril-Salobreña (Granada, España)" *Publicado en web del IGME*, www.igme.es. (2003a)

García-Aróstegui, J.L., Heredia, J., Murillo, J.M., Rubio-Campos, J.C., González-Ramón, A., López-Geta, J.A. "Contribución desde la modelización del flujo subterráneo al conocimiento del acuífero del río Verde (Granada, España)" *Publicado en web del IGME*, www.igme.es (2003b).

Garcia, D., Magnaghi, S., Danzer, K. "Systematic optimization of the analysis of wine bouquet components by SPME" *J. High Res. Chromatogr.*, 19, 258-263 (1996).

Garder, A. O., Jr., Peaceman, D. W., Pozzi, A. L., Jr. "Numerical calculation of multidimensional miscible displacement by the method of characteristics" *Soc. Pet. Eng. J.*, 6(2), 175-182 (1964).

Gelhar, L.W., Welty, L., Rehfeldt, K.R. "A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers" *Water Resour. Res.*, 28(7), 1955-1974 (1992).

Glaze, W.H., Lin, C.C., Burleson, J.L., Henderson, J.E., Mapel, D., Rawley, R., Scott, D.R. "Optimization of liquid-liquid extraction methods for the analysis of organic in water", U.S. Dept. of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA (1983).

Gobierno de La Rioja "Estudio de investigación, caracterización y evaluación de contaminación en el subsuelo y de las aguas subterráneas de Nájera, ensayo piloto y redacción de proyecto para su descontaminación. Informe Fase 1". Estudio realizada por Covitecma, S.A. para la Secretaría General para el Medio Ambiente del Gobierno de La Rioja (1996)

Gobierno de La Rioja, "Estudio de investigación, caracterización y evaluación de contaminación en el subsuelo y de las aguas subterráneas de Nájera, ensayo piloto y redacción de proyecto para su descontaminación. Informe Fase 2". Estudio realizada por Covitecma, S.A. para la Secretaría General para el Medio Ambiente del Gobierno de La Rioja (1997).

Gobierno de La Rioja, "Isoyetas. Precipitaciones anuales" Gobierno de La Rioja. Dirección General de Medio Natural, Área de Sistemas de Información Geográfica. www.larioja.org/sig (2001).

Goode, D.J., Konikow, L.F. "Modification of a method-of-characteristics solute transport model to incorporate decay and equilibrium-controlled sorption and ion exchanges" *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 89-4030* (1989).

Goode, D.J., Appel, C.A. "Finite-difference interblock transmissivity for unconfined aquifers and for aquifers having smoothly varying transmissivity" *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 92-4124*, (1992).

Gorecki, T., Martos, P., Pawliszyn, J. "Strategies for the analysis of polar solvents in liquid matrixes" *Anal. Chem.*, 70 (1), 19-27 (1998).

Goss, K.U. "Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand" *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2287-2294 (1992).

Grove, D.B., Stollenwerk, K.G. "Computer model of one-dimensional equilibrium controlled sorption processes" *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report* 84-4059 (1984).

Harbaugh, A.W. "A generalized finite-difference formulation for the U.S. Geological Survey modular threedimensional finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 91-494 (1992).

Harbaugh, A.W., McDonald, M. G. "User's documentation for MODFLOW-96, and update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open File Report* 96-485. Reston, Virginia (1996).

Harbaugh, A.W., McDonald, M.G. "Programmer's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 96-486, (1996b).

Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G. "MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model—user guide to modularisation. Concepts and the ground-water flow process" *U.S. Geological Survey Open File Report* 00-92, Reston, Virginia (2000).

Harper, M. "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air" *J. Chromatogr. A*, 885, 120-151 (2000).

Harten, A. "High resolution schemes for hyperbolic conservation laws" *J. Comp. Phys.*, 49, 357-393 (1983).

Harten, A. "High resolution schemes for hyperbolic conservation laws," *J Comp. Phys.*, 21, 955-958 (1984).

Hassett, J.J., Banwart, W.L., Griffin, R.A. "Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments; concepts and limitations" en "*Environment and solid wastes*" C.W. Francis and S.I. Auerbach (eds.), Butterworths, Boston, p. 161-178 (1983).

Healy, R. W., Russell, T. F. "A finite-volume Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for solution of the advection-dispersion equation" *Water Resour. Res.*, 29(7), 2399-2413 (1993).

Hennion, M.C., Cau-Dit-Coumes, C., Pichon, V. *J. Chromatogr. A*, 823, 147-161, (1999).

Heredia, J., Martín-Loeches, M., Rosino, J., del Olmo, C., Lucini, M. "Síntesis hidrogeológica y modelización regional de la cuenca media del Tajo asistida por un SIG" *Estudios Geológicos*, 57, 31-46 (2001).

Hill, M.C. "Preconditioned conjugate-gradient 2 (PCG2), a computer program for solving ground-water flow equations" *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report* 90-4048, (1990).

Hill, M.C. "A computer program (MODFLOWP) for estimating parameters of a transient, three-dimensional, ground-water flow model using nonlinear regression" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 91-484, (1992).

Hill, M.C., Banta, E.R., Harbaugh, A.W., Anderman, E.R. "MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model—User guide to the observation, sensitivity, and parameter-estimation processes and three post-processing programs" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 00-184, (2000).

Hill, P., Smith, R. "Determination of sulfur compounds in beer using headspace SPME and GC analysis with pulsed FPD detector" *J. Chromatogr. A.*, 872(1+2), 203-213 (2000).

Hsieh, P.A., Freckleton, J.R. "Documentation of a computer program to simulate horizontal-flow barriers using the U.S. Geological Survey's modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 92-477, (1993).

Ibañez, E., Lopez-Sebastian, S., Ramos, E., Tabera, J., Reglero, G. "Analysis of volatile fruit components by headspace solid phase microextraction" *Food Chem.*, 63 (2), 281-286 (1998).

IHOBE "*Investigación de la contaminación del suelo. Guía metodológica de análisis de riesgos: migración y seguimiento de contaminantes en el suelo y en las aguas subterráneas*", IHOBE, S.A.; Sociedad Pública de Gestión Medioambiental del Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco (2000).

ITGME "*Mapa Geológico de España. Hoja 2003. Najera. 22.10*" Instituto Tecnológico GeoMinero de España, Madrid (1990)

Jacob, C.E. "Determining the permeability of water-table aquifers. Methods of determining permeability, transmissibility and drawdown" *U.S. Geological Survey, Water Supply Paper* n° 1536-I, Washington, 245-271 (1963).

Jacob, C.E. "Corrections of drawdowns caused by a pumping well tapping less than the field thickness of an aquifer. Methods of determining permeability, transmissibility and drawdown" *U.S. Geological Survey, Water Supply Paper* n° 1536-I, Washington, 272-282 (1963b)

Jamison, V.W., Raymond, R.L., Hudson, J.O. Jr. "Biodegradation of high-octane gasoline in groundwater" *Dev. Ind. Microbiol.*, 16 (1975).

Javandel, I., Doughty, C., Tsang, C.F. "Groundwater transport: Handbook of mathematical models" *Water Resources Monograph* 10, American Geophysical Union, Washington, D.C. (1984).

Jelen, H., Obuchowska, M., Zawirska-Wojtasiak, R. "Headspace SPME use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality" *J. Agric Food Chem.* 48(6), 2360-2367 (2000).

Jeng, C.Y., Chen, D.H., Yaws, C.L. "Data compilation for soil sorption coefficient" *Pollut. Eng.*, 24(12), 54-60 (1992).

Jinno, K., Muramatsu, T., Saito, Y., Kiso, Y., Magdic, S., Pawliszyn, J. "Analysis of pesticides in environmental water sample by SPME-HPLC" *J. Chromatogr. A.*, 754, 137-144 (1996).

Johnson, C.D., Skeen, R.S., Leigh, D.P., Clement, T.P., Sun, Y. "Modeling natural attenuation of chlorinated ethenes at a Navy site using the RT3D code". *Proceedings of WESTEC 98 conference, Water Environmental Federation, Orlando, Florida, October 3-7th* (1998).

Jury, W.A., Gardner, W.R., Gardner, W.H. "*Soil Physics*" John Wiley & Sons, New York (1991).

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments" *Water Resour. Res.*, 13, 241-248 (1979).

Kataok, H., Lord, H., Pawliszyn, J. "Application of SPME in food analysis" *J. Chromatogr. A* 880 (1+2), 35-62 (2000).

Kenaga, E.E., Goring, C.A.I. "ASTM special technical publication 707" American Society for Testing Materials, Washington, D.C. (1980).

Knox, R.C., Sabatini, D.A., Canter, L.W. "Subsurface transport and fate processes" Lewis Publishers, Boca Raton, FL (1993).

Kompany-Zareh, M., Tavallali, H., Sajjadi, M. "Application of generalized artificial neural networks coupled with an orthogonal design to optimization of a system for the kinetic spectrophotometric determination of Hg(II)" *Anal. Chim. Acta*, 469 (2), 303-310 (2002).

Konikow, L. F., Bredehoeft, J. D. "Computer model of two dimensional solute transport and dispersion in ground water" *U.S. Geological Survey. Water Resour. Invest. Book 7* (1978).

Konikow, L. F., Goode, D. J., Hornberger, G. Z. "A threedimensional method-of-characteristics solute-transport model (MOC3D)" *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 96-4267* (1996).

Koziel, J., Jia, M., Pawliszyn, J. "Air sampling with porous solid phase microextraction fibers" *Anal. Chem.* 72, 5178-5186 (2000).

Kruseman, G.P., de Ridder, N.A. "Analysis and evaluation of pumping test data: International institute for land reclamation and omprovement" The Netherlands (1991).

LaBolle, E. M., Fogg, G. E, Tompson, A. F. B. "Random-walk simulation of transport in heterogeneous porous media: Local mass conservation problem and implementation methods" *Water Resour. Res.*, 32(3), 583-93 (1996).

Lacorte, S., Olivella, L., Rosell, M., Figueras, M., Ginebreda, A., Barceló, D. "Cross-validation of methods used for analysis of MTBE and other gasoline components in groundwater" *Chromatographia*, 56 (11/12), 739-745 (2002).

Larson, R.A., Weber, E.J. "Reaction mechanisms in environmental organic chemistry" Lewis Publishers, Boca Raton, FL (1994).

Leahy, J.G., Colewell, R.R. "Microbial degradation of hydrocarbons in the environment" *Microbiol. Rev.*, 53(3), 305-315 (1990).

Leake, S.A., Prudic, D.E. "Documentation of a computer program to simulate aquifer-system compaction using the modular finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*, Vol. 6, A2 (1991).

Leake, S.A., Leahy, P.P., Navoy, A.S. "Documentation of a computer program to simulate transient leakage from confining units using the modular finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report 94-59* (1994).

Leake S.A., Lilly M.R. "Documentation of a computer program (FHB1) for assignment of transient specified-flow and specified-head boundaries in applications of the modular finite-difference ground-water flow model (MODFLOW)" *U.S. Geological Survey Open File Report 97-571*, Tucson, Arizona (1997).

Lee, M.D. "Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds" *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 18, 29-89 (1988).

Leonard, B.P. "*Universal Limiter for Transient Interpolation Modelling of the Advective Transport Equations: The ULTIMATE conservative difference scheme*" NASA Technical Memorandum 100916 ICOMP-88-11, Washington, DC (1988).

Leonard, B.P., Niknafs, H.S. "Cost-effective accurate coarse-grid method for highly convective multidimensional unsteady flows" *NASA Conference Publication 3078: Computational Fluid Dynamics Symposium on Aeropropulsion*, Washington, DC (1990).

Leonard, B.P., Niknafs, H.S. "Sharp monotonic resolution of discontinuities without clipping of narrow extrema" *Computer & Fluids*, 19(1), 141-154, (1991).

Liu, D.H.F, Lipták, B.G. "*Groundwater and surface water pollution*" Lewis Publishers, New York, (2000).

Lord, H., Pawliszyn, J. "Evolution of solid phase microextraction technology" *J. Chromatogr. A.*, 885, 153-193 (2000).

Lord, H., Pawliszyn, J. "Microextraction of drugs" *J. Chromatogr.A*, 902, 17-63 (2000).

Lovley, D.R., Coates, J.D., Woodward, J.C., Phillips, E.J.P. "Benzene oxidation coupled to sulfate reduction" *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(3), 953-958 (1995).

Lu, G., Clement, T.P., Zheng, C., Wiedemeier, T.H. "Natural attenuation of BTEX compounds: model development and field-scale application" *Ground Water*, 37(5), 707-717 (1999).

Lyman, W.J. "Adsorption coefficient for soils and sediments. Handbook of chemical property estimation methods.", McGraw-Hill, New York (1982).

Lyman, W.J., Reidy, P.J., Levy, B. "*Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments*" C.K. Smoley, Chelsea, MI, (1992).

Major, D. "The complete degradation of trichloroethane to ethene under natural conditions in a shallow bedrock aquifer located in New York State" *Proceedings of the EPA Symposium on Intrinsic Bioremediation of Ground Water*. USEPA. EPA-540/R-94-515, 187-189 (1994).

Malone, D.R., Kao, C.M., Borden, R.C. "Dissolution and bioremediation of nonaqueous phase hydrocarbons - model development and laboratory evaluation" *Water Resour. Res.*, 29(7), 2203-2213 (1993).

Martínez, S., Satre, A., Martialay, A. "Modelización hidrológica del Valle de Lerma" *IV Seminario Hispano Argentino sobre temas actuales de la hidrología subterránea. II Congreso Argentino de Hidrogeología*, Santa Fe, Argentina (28 de septiembre-1 de octubre) <http://www.unesco.org.uy/phi/libros/congreso> (1999)

McCarthy, K.A., Johnson, R.L. "Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe" *Water Resour. Res.*, 29(6), 1675-1683 (1992).

McCarty, P.L., Reinhard, M., Rittmann, B.E. "Trace organics in groundwater" *Environ. Sci. Technol.*, 15(1), 40-51 (1981).

McDonald, M.G., Harbaugh, A.W. "A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 83-875 (1984).

McDonald, M.G., Harbaugh, A.W. "Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open File Report* 83-875, Reston, Virginia (1988).

McDonald, M.G., Harbaugh, A.W., Orr, B.R., Ackerman, D.J. "A method of converting no-flow cells to variable head cells for the U.S. Geological Survey modular finite-

difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report* 91-536 (1992).

Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banwart, W.L. "Sorption of polynucleararomatic hydrocarbons by sediments and soils" *Environ. Sci. Technol.*, 14(12), 524-528 (1980).

Mestres, M., Sala, C., Marit, M., Busto, O., Guasch, J. "Headspace SPME of sulfides and disulfides using Carboxen/PDMS fibers in the analysis of wine aroma" *J. Chromatogr. A*, 835, 137-144 (1999).

Mitchell, A. R. "Recent developments in the finite element method" en "*Computational techniques and applications: CTAC-83*" J. Noye and C.A.J. Fletcher (eds.), Elsevier, North-Holland (1984).

Moeder, M., Schrader, S., Franck, U., Popp, P. "Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction" *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 326-332 (1997).

Montgomery, J.H., Welkom, L.M. "*Groundwater chemicals desk reference*" Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan (1990).

Morawietz, M., Muñoz-Carpena, R., Li, Y.C. "El papel de la zona no saturada en el transporte de agua y agroquímicos hacia el acuífero superficial en una zona agrícola fronteriza con el espacio natural protegido de los Everglades, Florida (Estados Unidos)." *VI Jornadas de Investigación en la Zona no Saturada del Suelo*, Valladolid, 5 - 7 de noviembre (2003).

Mormile, M.R., Liu, S., Suflita, J.M. "Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: extrapolation of information to multiple sites and redox conditions" *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1727-1732 (1994).

NATO/CCMS "Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater (Phase III)" *Annual Report Pilot Study*. EPA/542-R-02-010. <http://www.nato.int/ccms> (2003).

Negrão, M., Alpendurada, M. "Solvent-free method for the determination of PAHs in wastewater by SPME-HPLC with photodiode-array detector" *J. Chromatogr. A*, 823, 211-218 (1998).

Neuman, S. P. "A Eulerian-Lagrangian numerical scheme for the dispersion-conversion equation using conjugate space-time grids" *J. of Computational Physics*, 41, 270-294 (1981).

Neuman, S. P. "Adaptive Eulerian-Lagrangian finite element method for advection-dispersion" *Int. J. Numerical Methods in Engineering*, 20, 321-337 (1984).

Norlin, E., Irgum, K., Ohlsson, K.E.A.. "Nitrogen isotope analysis of ammonium in aqueous solutions using a perfluorosulfonated ionomer membrane for solid-phase microextraction" *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17(9), 936-942 (2003).

Osher, S., Chakravarthy, S. "High resolution schemes and the entropy condition" *SIAM J. Numer. Anal.*, 21, 955-961 (1984).

Osher, S., Chakravarthy, S. "Very high order accurate TVD schemes" en "*IMA Volumes in Mathematics and its Applications*, Vol 2", Springer-Verlag, , New York, 229-274 (1986).

Padilla, F., Benavente, J., Cruz San Julián, J. "Numerical simulation of the influence of management alternatives of a projected reservoir on a small alluvial aquifer affected by seawater intrusion (Almuñecar, Spain)" *Environmental Geology*, 33 (1), 72-80 (1997a).

Padilla, F., Benavente, J., Cruz San Julián, J. "Simulación de diferentes alternativas de gestión de los recursos hídricos en el acuífero costero del río Verde (Almuñecar, España)" *Estudios Geológicos*, 53 (3-4), 173-182 (1997b).

Page, B., Lacroix, G. "Analysis of volatile contaminants in vegetable oils by headspace SPME with Carboxen-based fibers" *J. Chromatogr. A*, 873, 79-94 (2000).

Pawliszyn, J. "*Solid-phase microextraction: Theory and practice*" Wiley-VCH, New York, (1997).

Pawliszyn, J. "*Applications of solid-phase microextraction*" Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1999).

Perkins, T.K., Johnston, O.C. "A review of diffusion and dispersion in porous media" *Soc. Pet. Eng. J.*, 3, 70-84 (1963).

Pickens, J.F., Grisak, G.E. "Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer" *Water Resour. Res.*, 17(4), 1191-1211 (1981).

Pollock, D.W. "User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, Version 3: A particle tracking post-processing package for MODFLOW, the U. S. Geological Survey finite-difference ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report 94-464*, Reston, Virginia (1994).

Pons, B., Fernández-Torroba, M.A., Ortiz, G., Tena, M.T. "Monitoring and evolution of the pollution by Volatile Organic Compounds (VOCs) in the groundwaters of the Najerilla River basin (Spain)" *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83 (6), 495-506 (2003).

Popp, P., Bauer, C., Hauser, B., Keil, P., Wennrich, L. "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds from water: A comparison between solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction" *Journal of Separation Science*, 26 (9-10), 961-967 (2003).

Potter, D.W., Pawliszyn, J. "Detection of substituted benzenes in water at the pg/mL level using solid phase microextraction and GC-ion trap mass spectrometer" *J. Chromatogr.*, 625, 247-255 (1992).

Potter, D., Pawliszyn, J. "Rapid determination of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS" *J. Environ. Sci. Technol.*, 28, 298-302 (1994).

Prudic, D.E. "Documentation of a computer program to simulate stream-aquifer relations using a modular, finite difference, ground-water flow model" *U.S. Geological Survey Open-File Report 88-729*, (1989).

Raimo, K., Vesa, V., Marja, O., Veikko, K., Tapio, K. "Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples" *Talanta*, 44 373-382 (1997).

Rathbun, R.E., Tai, D.Y. "Vapor pressure and gas-film coefficients for ketones" *Chemosphere*, 18, 69-79 (1987).

Regan, F., Walsh, F., Walsh, J. "Development of plasticised PVC sensing films for the determination of BTEX compounds in aqueous samples" *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83 (7-8), 621-631 (2003).

Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K. "Organic solvents: Physical properties and methods of purification" en "*Techniques of chemistry*" vol 2, 4th ed. Wiley-Intescience, New York, 336-337 (1986).

Rivett, M.O. "Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden field experiments" *Ground Water*, 33(1), 84-98 (1995).

Roache, P. J. "A flux-based modified method of characteristics" *Int. J. Numerical Methods in Fluids*, 15, 1259-1275 (1992).

Roberts, D., Pollien, P., Milo, C. "SPME Method Development for Headspace analysis of volatile flavor compounds" *J. Agri. Food Chem*, 48 (6), 2430-2437 (2000).

Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J., Griffin, R.A. "Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals" *United States Environmental Protection Agency, Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F* (1992).

Russell, T. F., Wheeler, M. F. "Finite element and finite difference methods for continuous flows in porous media" en "*SIAM the mathematics of reservoir simulation*" R.E. Ewing (ed.), Chapter II, 35-106 (1983).

Sangster, J. "Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1111-1229 (1989).

Schwarzenbach, R.P., Westall, J. "Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies" *Environ. Sci. Technol.*, 15(11), 1360-1367 (1981).

Scow, K.M. "Rate of biodegradation" *Handbook of Chemical property estimation methods*, McGraw-Hill, New York (1982).

Spitz, K., Moreno, J. "*A practical guide to groundwater and solute transport modeling*" John Wiley & Sons, New York (1996).

SRC, Syracuse Research Corporation Calculated Values, <http://www.syrres.com> (1988).

Steffen, A., Pawliszyn, J. "Analysis of flavor volatiles using headspace SPME" *J. Agric. Food Chem.*, 44, 2187-2197 (1997).

Steinberg, S.M., Kreamer, D.K. "Evaluation of the sorption of volatile organic compounds by unsaturated calcareous soil from southern Nevada using inverse gas chromatography" *Environ. Sci. Technol.*, 27, 883-888 (1993).

Stumm, W., Morgan, J.J. "*Aquatic chemistry*" John Wiley & Sons, New York (1981).

Suflita, J.M., Mormile, M.R. "Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface" *Environ. Sci. Technol.*, 27, 976-978 (1993).

Sun, Y., Clement, T.P., "A decomposition method for solving coupled multi-species reactive transport problems" *Transport in Porous Media Journal*, 1404, 1-20 (1998).

Sun, Y., Petersen, J.N., Clement, T.P., Hooker, B.S. "Effects of reaction kinetics on predicted concentration profiles during subsurface bioremediation" *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 359-372 (1998).

Suthersan, S.S. "Remediation engineering: design concepts" Lewis Publishers, New York (1997).

Theis, C.V. "The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using ground-water storage" *Trans. Am. Geophysical Union*, 16, 519-524 (1935).

Theis, C.V., Brown, R.H., Meyer, R.R. "Estimating the transmissibility of aquifers from the specific capacity of wells. Methods of determining permeability, transmissibility and drawdown" *U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper* n° 1536-I, Washington, 331-341 (1963).

Thuma, J., Hinshalwood, G., Kremesec, V., Kolhatkar, R. "Application of ground water fate and transport models to evaluate contaminant mass flux and remedial options for a MTBE plume on Long Island, NY" *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation*, (14-16 de Noviembre) Houston, Texas, p. 3-14 (2001).

Tuduri, L., Desauziers, V., Fanlo, J.L. "A simple calibration procedure for volatile organic compounds sampling in air with adsorptive solid-phase microextraction fibres" *Analyst*, 128 (8), 1028-1032 (2003).

U.S. Environmental Protection Agency "Background document for the ground-water screening procedure to support 40 CFR Part 269 - land disposal" EPA/530-SW-86-047, (1986).

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response "Soil screening guidance: technical background document" Publication 9355.4-17A, EPA/540/R-95/128, PB96-963502, May (1996).

U.S. Environmental Protection Agency Method 624, *Fed. Resgist.*, 49, 141-150 (1984).

Ulrich, S. "Solid phase microextraction in biomedical analysis" *J. Chromatogr. A*, 902, 167-194 (2000).

Urano, K., Kato, Z. "A method to classify biodegradabilities of organic compounds" *J. Hazard Mater*, 13, 135-145, (1986).

Van Genuchten, M.Th., Alves W.J. "Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation" U.S. Dept. Of Agriculture, Tech. Bull. N° 1661 (1982).

Verruijt, A. "Elastic storage of aquifers. Flow through porous media. Dewiest" Academic Press, N.Y. (1969).

Vroblesky, D.A., Chapelle, F.H. "Temporal and spatial changes of terminal electron accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation" *Water Resour. Res.*, 30(5), 1561-1570 (1994).

Walton, W. "Analytical groundwater modeling" Lewis Publishers, Chelsea, Michigan (1989).

Waterloo Hydrogeologic "WinPEST user's manual" Waterloo Hydrogeologic Inc., Waterloo, Ontario (1999).

Waterloo Hydrogeologic "Visual MODFLOW User's Manual" Waterloo Hydrogeologic Inc., Waterloo, Ontario (2002).

Watson, C., Ashley, D. "Quantitative analysis of acetates in cigarette tobacco using SPME and GC-MS" *J. Chromatogr. Sci.*, 38(4), 137-144 (2000).

Whang, C.W., Pawliszyn, J. "Solid phase microextraction coupled to capillary electrophoresis" *Anal. Commun.*, 35(11), 353-356 (1998).

Wiedemeier, T. H., Swanson, M. A., Moutoux, D. E., Gordon, E.K., Wilson, J.T., Wilson, B.H., Kampbell, D.H., Haas, P.E., Miller, R.N., Hansen, J.E., Chapelle, F.H. "Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water" National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-98/128, Cincinnati, Ohio (1998).

Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., Hansen, J.E. "Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater" Volumen 1 y 2, U.S. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, San Antonio, TX (1995).

Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Wilson, B.H., Kampbell, D.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Gordon, E.K., Hass, P.F., Miller, R.N., Hansen, J.E., "Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater." Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, San Antonio, TX (1996b).

Wilson, B. H., Smith, G.B., Rees, J.F. "Biotransformations of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material - A microcosm study" *Environ. Sci. Technol.*, 20, 997-1002 (1986).

Wilson, B.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Bledsoe, B.E., Armstrong, J.M. "Biotransformation of monoaromatic and chlorinated hydrocarbons at an aviation gasoline spill site" *Geomicrobiology J.*, 8, 225-240 (1990).

Wilson, B.H., Wilson, J.T., Luce, D. "Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated compounds" *Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water. Dallas, TX, 11-13 de septiembre.* EPA/540/R-96/509, 21-28 (1996).

Wilson, J.T., Weaver, J.W., Kampbell, D.H. "Intrinsic bioremediation of TCE in ground water at an NPL site in St. Joseph, Michigan" *Symposium on Natural Attenuation of Ground Water.* EPA/600/R-94/162, p. 116-119 (1994).

Xu, M., Eckstein, Y. "Use of least-square method in evaluation of the relationship between dispersivity and scale" *Ground Water*, 33 (6), 905-908 (1995).

Yang, Y., Miller, D., Hawthorne, S. "Solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls" *J. Chromatogr. A*, 800 (2), 257-266 (1998).

Yang, S.S., Huang, C.B., Smetena, I. "Optimization of headspace sampling using solid-phase microextraction for volatile components in tobacco" *J. Chromatogr. A*, 942 (1-2), 33-39 (2002).

Yao, Z.W., Jiang, G.B., Liu, J.M. "Application of solid-phase microextraction for the determination of organophosphorous pesticides in aqueous samples by gas chromatography with flame photometric detector" *Talanta*, 55 (4), 807-814 (2001).

Yee, H. C. "Construction of explicit and implicit symmetric TVD schemes and their applications" *J. Comp. Phys.*, 68, 151-179 (1987).

Yeh, G. T. "A Lagrangian-Eulerian method with zoomable hidden finemesh approach to solving advection-dispersion equations" *Water Resour. Res.*, 26(6), 1133-1144 (1990).

Yeh, G. T., Chang, J. R., Short, T. E. "An exact peak capturing and oscillation-free scheme to solve advection-dispersion transport equations" *Water Resour. Res.*, 28(11), 2937-2951 (1992).

Yeh, T.C.J., Srivastava, R., Guzman, A., Harter, T. "A numerical model for water flow and chemical transport in variably saturated porous media" *Ground Water*, 31(4), 634-644 (1993).

Young, L.Y. "Anaerobic degradation of aromatic compounds" en "*Microbial Degradation of Aromatic Compounds*" D.R. Gibson (ed.), Marcel-Dekker, New York (1984).

Zarantonello, A., Mamani, M. "Balance hídrico en la cuenca del Salar de Pipanaco, provincias de Catamarca y La Rioja (Argentina)" *IV Seminario Hispano Argentino sobre temas actuales de la hidrología subterránea. II Congreso Argentino de Hidrogeología*, Santa Fe, Argentina (28 de septiembre-1 de octubre) <http://www.unesco.org.uy/phi/libros/congreso> (1999).

Zhang, A., Pawliszyn, J. "Analysis of organic compounds in environmental samples using headspace solid phase microextraction" *J. High Res. Chromatogr.*, 16, 689-692 (1993).

Zheng, C. "*MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems*" U.S. Environmental Protection Agency, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma (1990).

Zheng, C. "Extension of the method of characteristics for simulation of solute transport in three dimensions" *Ground Water*, 31(3), 456-465 (1993).

Zheng, C., Bennett, G. D. "*Applied contaminant transport modeling: Theory and practice*" John Wiley and Sons, New York (1995).

Zheng, C. "*MT3D⁹⁶ user's guide and input instructions*" S.S. Papadopoulos & Associates Inc., Bethesda, Maryland (1996).

Zheng, C., Wang, P. "*MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide*" Contract Report SERDP-99-1, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS (1999).

ANEXO I

INVENTARIO DE PUNTOS DE AGUA.
DATOS RECOPIADOS DE ESTUDIOS PREVIOS:

- Gobierno de La Rioja 1996 (Fase 1 estudio Covitecma)
- Gobierno de La Rioja 1997 (Fase 2 estudio Covitecma)
- Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE 2001)

Estudio Gobierno de La Rioja – Fase 1- 1996					
Pozo número	Coordenada UTMX	Coordenada UTM Y	Cota (Z)	Nivel Freático	Fecha medición
1	523373	4696725	510	N.R.	
2	522918	4697002	500	5	22/10/1996
3	522912	4697001	500	N.R.	
4	522947	4697032	501	N.R.	
5	522960	4697073	500	N.R.	
6	522954	4697133	500	7.3	22/10/1996
7	522997	4697116	500	N.R.	
8	523420	4697745	497	N.R.	
8A	523013	4697385	497	N.R.	
9	523194	4697072	503	N.R.	
10	523183	4696909	505	N.R.	
11	523322	4697366	500	N.R.	
12	523273	4697386	500	N.R.	
13	523389	4697279	502	N.R.	
14	523323	4696826	508	12.4	14/11/1996
15	523484	4696865	509	N.R.	
16	523672	4696881	510	N.R.	
17	523146	4696333	506	N.R.	
18	523935	4696186	505	N.R.	
19	522591	4695621	507	3.8	24/10/1996
20	522680	4696905	497	6.9	
21	522719	4696950	495	6.91	23/10/1996
22	523206	4696715	509	12.19	
23	522970	4697782	495	7.14	22/10/1996
24	522789	4698114	487	4.5	23/10/1996
25	522649	4697217	486	N.R.	
26	523352	4696181	512	N.R.	
27	523478	4696136	515	4.31	23/10/1996
28	523467	4696070	515	N.R.	
29	522632	4696131	505	4	24/10/1996
30	522768	4696204	500	N.R.	
31	523443	4695951	516	7.22	24/10/1996
33	523732	4696364	520	NR	
34	523771	4696336	520	4.94	24/10/1996
35	523197	4697624	497	7.63	23/10/1996
36	523521	4697281	503	N.R.	
37	523430	4697350	501	10.34	23/10/1996
38	522667	4696958	495	5.54	23/10/1996

Estudio Gobierno de La Rioja – Fase 1- 1996					
Pozo número	Coordenada UTMX	Coordenada UTM Y	Cota (Z)	Nivel Freático	Fecha medición
39	523000	4695959	511	14.1	24/10/1996
46	523897	4695833	527	4.5	31/10/1996
47	523470	4697738	498	9.3	31/10/1996
48	523695	4696040	520	3.75	31/10/1996
50	523470	4695919	524	5.05	31/10/1996
52	523094	4696023	510	5.9	06/11/1996
53	523137	4696862	505	10.84	14/11/1996

Los pozos numero 32, 40-45, 49 y 51 se localizan fuera de la zona de interés.
N.R. El estudio no registró medidas del nivel piezométrico en este pozo.

Estudio Gobierno de La Rioja – Fase 2- 1997
Características de los sondeos realizados

Nombre sondeo	Coordenada UTMX	Coordenada UTM Y	Cota (Z)	Profundidad inicio –fin ranurado (m)	Profundidad del terciario (m)	Profundidad sondeo (m)	1ª Campaña piezométrica		2ª Campaña piezométrica		3ª Campaña piezométrica	
							Nivel freático (m)	fecha	Nivel Freático (m)	fecha	Nivel freático (m)	fecha
NS1	523420	4697745	497	6.25-10.6	10.6	11.5	9.01	22/01/97	8.94	23/01/97	8.93	24/01/97
NS2	523494	4697745	498	*2.3-5/6.55-9.5	8.5	9.5	8.84	24/01/97	8.86	07/02/97	8.82	18/02/97
NS5	523903	4695898	525	3.0-6.0	6.0	6	3.65	28/01/97	3.23	04/02/97	3.12	18/02/97
NS11	523062	4696266	505	4.1-8.3	7.4	8.3	5.68	30/01/97	5.53	03/02/97	5.51	19/02/97
NS12	523120	4696254	507	6.0-10.0	8.9	10	6.98	31/01/97	6.85	03/02/97	6.82	19/02/97
NS13	523162	4696281	507	6.6-10.5	9.5	10.7	7.80	03/02/97	7.63	03/02/97	7.61	19/02/97
NS14	523106	4696299	505.5	6.0-10.2	8.7	10.2	6.70	04/02/97	6.76	05/02/97	6.74	19/02/97
NS15	523766	4696069	521	2.75-7.0	6.8	6.8	3.50	04/02/97	2.9	05/02/97	2.95	18/02/97
NS16	523816	4696020	523.3	4-6.2	4.8	6.2	4.70	04/02/97	2.96	05/02/97	2.8	18/02/97
NS17	522977	4695968	511	6.5-11.4	9.5	11.4	8.00	05/02/97	7.11	06/02/97	7.14	19/02/97
NS18	522846	4697011	501	6.5-9.3	9.2	9.3	7.00	05/02/97	7.15	18/02/97	7.16	19/02/97
NS19	522853	4697008	501	9.5-10.5	8.7	10.5	7.00	06/02/97	N.R.		N.R.	
NS20	522858	4697007	501	6.5-10.2	9,5	10.2	7.00	06/02/97	7.18	18/02/97	7.18	19/02/97

N.R. No se ha registrado medidas del nivel piezométrico en este sondeo.

Los sondeos NS-3, NS-4, NS-6, NS-8, NS-9 y NS-10, que también aparecen en el estudio Gobierno de La Rioja – Fase 2- 1997, no se han considerado, ya que se localizan fuera de la zona de interés.

* En este sondeo hay dos tramos ranurados, el primero de 2.5 a los 5 metros, y el segundo de 6.55 a los 9.5 m.

NOTA: Los sondeos fueron revestidos con tuberías de HDPE (resistente a hidrocarburos). El filtro (zona ranurada) tiene laminillas con apertura de 0.5 mm. El diámetro externo de la tubería es de 75 mm y el interno de 61.2 mm.

Estudio Gobierno de La Rioja – Fase 2- 1997					
Pozo número	Coordenada UTMX	Coordenada UTM Y	Cota (Z)	Nivel Freático	Fecha medición
55	522543	4695774	505	5.15	27/12/1996
56	522479	4695622	496	N.R.	
57	522933	4695546	516	11.97	27/12/1996
58	523701	4698568	492	6.38	27/12/1996
59	523841	4696336	520	5.66	27/12/1996
61	522595	4696215	500	N.R.	
62	522739	4696108	505	N.R.	
64	523862	4696636	517	3.88	28/12/1996
65	522641	4696728	499	6.08	13/11/1996
66	523470	4697847	497	8.16	21/01/1997
67	523274	4697522	499	N.R.	

Los pozos 60 y 63 se encuentran fuera de la zona de estudio.

N.R. El estudio no registró medidas del nivel piezométrico en este pozo.

Estudio Confederación Hidrográfica del Ebro – 2001

Codigo	Paraje / Sondeo	UTMX	UTMY	COTA (Z)	Cota terciario	1ª Campaña		2ª Campaña		3ª Campaña	
						N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha
2209/7/0036	El Sotillo	526813	4705614	436.00							
2210/2/0003	Fte.Anita	522671	4697163	477.00							
2210/2/0004	Cª Nájera-Somalo	522723	4697975	465.00							
2210/2/0005	Fte.del Pobre	522775	4698206	486.91							
2210/2/0008	Manantial	523803	4701872	-							
2210/2/0011	Manantial	523738	4701290	461.84							
2210/2/0012	Fte.Edesa (Somalo)	523771	4700216	472.81							
2210/2/0014	Cª Nájera-Somalo	523304	4699978	471.44							
2210/2/0015	Aridos Angulo	524087	4699995	482.29	474.29						
2210/2/0016	Fte.Chafariz	523425	4700530	471.00							
2210/2/0056	S-2	522948	4696701	505.16	496.06	496.94	23/02/2001	497.06	03/07/1998		
2210/2/0057	NS-19	522847	4697010	501.23	492.53	493.83	27/07/2001	493.99	23/02/2001	494.233	06/02/1997
2210/2/0058	NS-20	522854	4697007	501.35	492.85	493.83	27/07/2001	493.95	26/03/2001	493.927	23/02/2001
2210/2/0059	Cristaleria Montes	522951	4697055	501.00		493.73	27/07/2001	493.65	23/02/2001	493.700	22/10/1996
2210/2/0060	Camino de Uruñuela	523025	4697366	498.00							
2210/2/0061	Carretas	523303	4697365	502.74		496.06	27/07/2001	495.98	24/02/2001	496.521	23/10/1996
2210/2/0062	C.Carretas-C.Huércanos	523549	4697073	508.85		499.91	27/07/2001	499.87	23/02/2001		
2210/2/0063	C.Carretas-C.Huércanos	523521	4697078	508.50		499.82	23/02/2001				
2210/2/0064	Variante Nájera	523144	4696884	505.00		493.13	24/02/2001				
2210/2/0065	Fagarvi	523668	4696907	512.00		507.03	27/07/2001	506.26	23/02/2001		

Estudio Confederación Hidrográfica del Ebro – 2001

Codigo	Paraje / Sondeo	UTMX	UTMY	COTA (Z)	Cota terciario	1ª Campaña		2ª Campaña		3ª Campaña	
						N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha
2210/2/0067	C°Viejo Nájera-Carretas	523906	4698349	495.45		490.90	27/07/2001	490.80	23/03/2001		
2210/2/0068	Antigua C-113	523549	4698014	498.00							
2210/2/0070	Yalde	524262	4697738	501.00		499.19	27/03/2001				
2210/2/0071	Villa Patricia	522949	4697744	496.98		490.00	27/07/2001	489.84	24/02/2001	489.849	22/10/1996
2210/2/0072	Granja Muntion	522794	4698126	474.50		470.15	24/02/2001	470.00	23/10/1996		
2210/2/0073	Manantial	522749	4698352	484.66							
2210/2/0074	La Sidra-La Mayordoma	523138	4699761	475.36							
2210/2/0075	Hormigones Rioja	524393	4700341	481.93	478.43	479.05	27/07/2001	479.83	27/03/2001		
2210/2/0076	Granja La Floreta-1	523938	4700492	477.21		471.11	27/07/2001	471.16	27/03/2001		
2210/2/0077	Granja La Floreta-2	523906	4700504	477.00		469.35	27/03/2001				
2210/2/0078	Granja La Floreta-3	523950	4700456	477.00							
2210/2/0079	Fte.del Rey	522667	4697330	472.00							
2210/2/0080	Camino Nájera-Somalo	523293	4700072	471.68							
2210/2/0081	Manantial	524224	4703249	450.66							
2210/2/0082	Manantial	524253	4703363	447.66							
2210/2/0083	El Soto de Arriba	525003	4704660	426.95							
2210/3/0005	Vallezarza	526004	4704627	443.00							
2210/3/0028	Mesón Toloza	526753	4705231	441.00		433.25	27/03/2001				
2210/3/0029	El Sotillo	526724	4705468	436.00							
2210/3/0030	El Sotillo	526778	4705551	436.00							
2210/6/0028	P-14	523106	4696299	507.50	499.70	500.56	23/02/2001	500.01	25/09/1998		

Estudio Confederación Hidrográfica del Ebro – 2001

Codigo	Paraje / Sondeo	UTMX	UTMY	COTA (Z)	Cota terciario	1ª Campaña		2ª Campaña		3ª Campaña	
						N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha	N.F. cota	Fecha
2210/6/0039	P-13	523151	4696284	508.36	500.56	500.49	23/02/2001	501.47	25/09/1998		
2210/6/0045	P-17	522977	4695968	510.08	500.58	502.76	27/07/2001	502.65	23/02/2001	502.080	05/02/1997
2210/6/0046	Pozo antiguo	523009	4696075	507.00		501.72	27/07/2001	501.60	23/02/2001	501.100	06/11/1996
2210/6/0047	S-1	523055	4696166	507.48	499.68	502.74	27/07/2001	502.64	23/02/2001	499.385	03/07/1998
2210/6/0048	S-3	523073	4696183	506.00	498.50	500.50	16/06/1999				
2210/6/0049	S-4	523084	4696265	507.38	498.88	500.73	23/02/2001	501.08	16/06/1999		
2210/6/0050	S-5	523021	4696255	506.32	498.32	501.64	23/02/2001	502.12	16/06/1999		
2210/6/0051	NS-11	523067	4696272	506.32	498.92	500.67	27/07/2001	500.81	23/02/2001	499.347	31/10/1997
2210/6/0052	NS-12	523125	4696249	507.82	498.92	499.90	23/02/2001	500.84	31/10/1997		
2210/6/0053	NS-14	523107	4696306	507.39	498.69	500.47	27/07/2001	500.47	24/02/2001	499.590	03/02/1997
2210/6/0054	NS-13	523154	4696286	508.36	498.86	500.56	23/02/2001	500.56	03/02/1997		

ANEXO II

DATOS HISTÓRICOS DE EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN RECOPIRADOS DE ESTUDIOS PREVIOS:

En este anexo se recogen los datos relativos a la contaminación detectada en la zona estudiada en diferentes estudios y trabajos previos, y que han sido empleados en el ajuste del modelo de transporte.

- Estudio de la CHE de 1994.
- Inventario Nacional de Espacios Contaminados (MOPTMA) 1994
- Estudio del Gobierno de La Rioja – Fase I (1996)
- Estudio del Gobierno de La Rioja – Fase II (1997)
- Estudio de AT Consultores (1998)
- Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998-2001)
- Estudio de la CHE de 2001

Estudio de la Confederación Hidrográfica del Ebro de 1994

Nº de Pozo	Hidrocarburos (mg/L)	Tipo de hidrocarburos
P6	3.36	Alquilbencenos C3-C4 (fracción mayoritaria), xilenos, naftalenos, trimetilfenol, nonilfenoles e hidrocarburos pesados
P8	5.56	Alquilbencenos C3-C4 (fracción mayoritaria), xilenos, naftaleno y trimetilfenol.
P10	N.D.	Alquilbencenos C3-C4 y xilenos (fracción mayoritaria)
P16	0.11	Tolueno, fenol, 2,6.bis(1,1.-dimetiletil)-4-metil y ácidos carboxílicos saturados C14,C16.
Variante 1	-	Alquilbencenos C3-C4 (fracción mayoritaria), xilenos, naftaleno y trimetilfenol

Los análisis fueron realizados por cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM)

Inventario Nacional de Espacios Contaminados. Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente (1994)

Pozo o manantial	Benceno*	Tolueno*	Etilbenceno*	Xileno*
P6	13	16	23	271
P35	<1	<1	<1	<1
P8	15	29	88	671
Fuente del Rey (2210/2/0079)	<1	<1	<1	<1
Fuente Anita (2210/2/0003)	<1	<1	<1	<1
Drenaje de las obras	8	9	84	190
P16	4	10	3	17
P11	<1	<1	<1	<1
Pozo ciego 1	13498	11558	3558	13867

* Concentraciones en ($\mu\text{g/L}$)

Estudio del Gobierno de La Rioja – Fase I (1996)

Pozo o fuente	Fecha de muestreo	Disolventes polares (mg/L)	C3,C4 Alquil-bencenos (mg/L)*	Metales		
				As(μ g/L)	Zn(mg/L)	Mn(mg/L)
P2 [#]	31/10/1996	1	20	2.9	0.164	14.6
P39 [#]	31/10/1996	<0.05	<0.05	2.0	<0.03	<0.04
P24	07/11/1996	262	124	-	-	-
P8	07/11/1996	1200	126	-	-	-
P23	07/11/1996	206	n.d. (0.1 mg/L)	10.08	<0.03	6.7
P35	07/11/1996	123	n.d. (0.1 mg/L)	0.90	0.785	<0.04
P47	07/11/1996	109	n.d. (0.1 mg/L)	-	-	-
P11	07/11/1996	119	98	<0.8	0.064	<0.04
P20	07/11/1996	108	n.d. (0.1 mg/L)	<0.8	<0.03	<0.04
P6	07/11/1996	101	n.d. (0.1 mg/L)	-	-	-
P27	07/11/1996	178	n.d. (0.1 mg/L)	-	-	-
P16	07/11/1996	159	n.d. (0.1 mg/L)	-	-	-
P34	07/11/1996	137	108	-	-	-
P52	07/11/1996	100	n.d. (0.1 mg/L)	<0.8	0.081	<0.04
Drenaje obras	07/11/1996	210	106	-	-	-
P14	15/11/1996	87	n.d. (0.1 mg/L)	<0.8	0.067	<0.04
Fte. Anita (2210/2/03)	15/11/1996	92	n.d. (0.1 mg/L)	-	-	-

En los pozos 2 y 39 también se analizó Cd, Cu, Cr total, Hg, Ni, Pb, Fe y Mo, encontrándose ambas muestras por debajo del límite de detección.

* Límite de detección 0.1 mg/L; Límite de cuantificación 0.5 mg/L.

- No analizado

Estudio del Gobierno de La Rioja – Fase II (1997)

Pozo o sondeo	Benceno	Tolueno	Xileno	C9,C10 aromáticos	Hidrocarburos	Ext. en pentano	MTBE	Acetona	Acetato de etilo	Isopropanol	MIBK	1-propanol
L.D.(mg/L)	0,0004	0,0002	0,0002	0,002	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
P22	0.012	0.039	7.0	1.3	N.A.	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P19	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P59	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P61	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS2	N.D.	0.00035	0.0041	(1)	0.62	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NS5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS11	N.D.	N.D.	N.D.	0.029	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS12	0.012	7.7	15	4.6	N.D.	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18
NS13	0.014	N.D.	22	0.77	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS14	0.033	7.0	2.6	26	N.D.	N.D.	N.D.	2800	28	130	1.3	17
NS15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
NS17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NS20	0.0042	0.0019	0.28	23	N.D.	N.D.	N.D.	25	N.D.	0.46	N.D.	N.D.

Resultados expresados en mg/L.

N.A. = no analizado.

N.D. = por debajo del límite de detección.

(1)= El contenido en aromáticos se incluye en hidrocarburos

Los resultados analíticos de las muestras de los sondeos NS3, NS4, NS6, NS7, NS8, NS9, NS10 y P60, que también aparecen en la fase II del estudio del Gobierno de La Rioja (1997) no se han considerado al ubicarse fuera de la zona de influencia.

Estudio de AT Consultores (1998)

Pozo o sondeo	Acetona	Isopropanol	MIBK	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	ΣXilenos	ΣC3,C4alquilbencenos
L.D.(mg/L)	0.05	0.01	0.02	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003
NS17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0006	N.D.
S1	166.369	0.0138	N.D.	0.0066	0.5019	2.273	3.496	0.129
NS11	N.D.	N.D.	N.D.	0.0004	N.D.	N.D.	N.D.	0.0039
NS12	0.287	N.D.	N.D.	0.0037	0.9795	0.7929	3.859	1.725
NS13	0.365	N.D.	N.D.	0.0025	0.0023	0.948	3.755	0.1422
NS14	1798.434	0.974	1.59	0.0161	1.415	1.415	3.474	15.077
S2	962.943	0.034	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.0	675.228
P6	175.529	0.029	0.024	0.0007	0.0779	0.0779	0.599	19.738
NS1	0.538	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0016	0.0066
P24	0.289	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0007
Fte. Edesa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0005

Resultados expresados en mg/L.

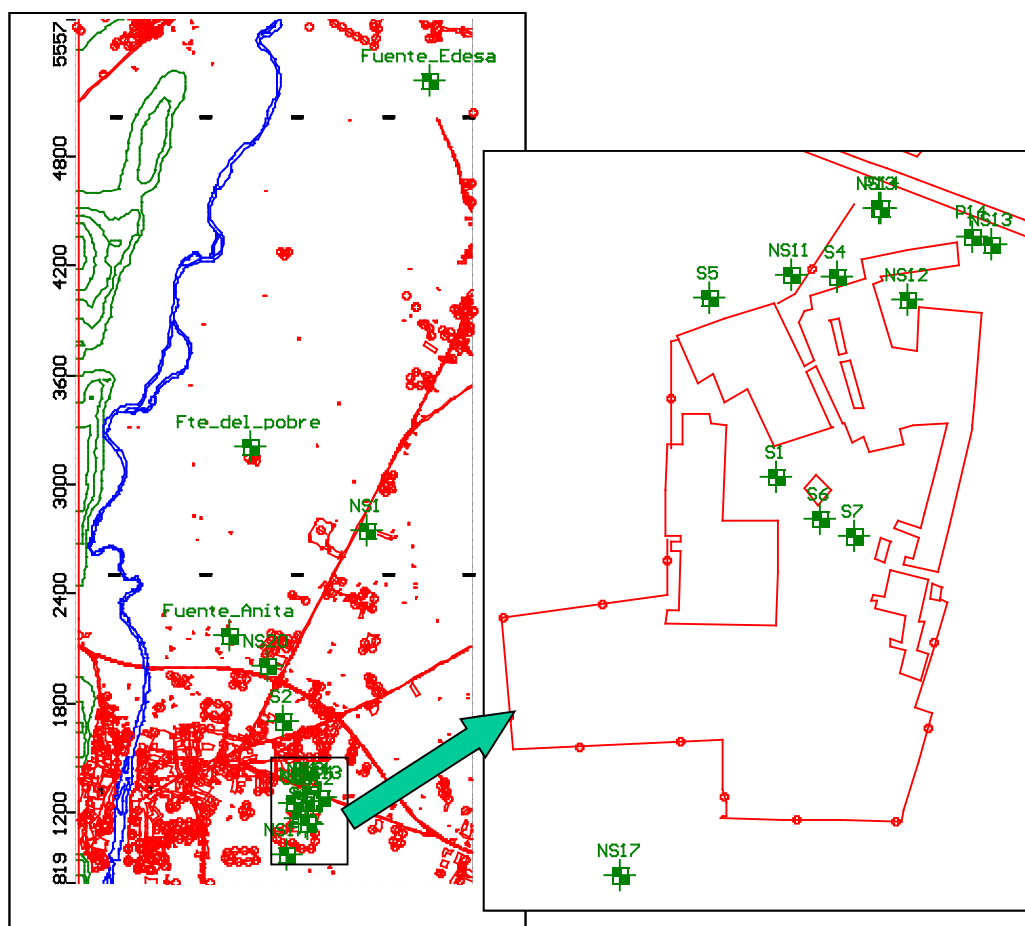
N.D. = por debajo del límite de detección.

La toma de muestra se realizó el 08/07/1998.

Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998 - 2001)

Al objeto de realizar un seguimiento de la evolución de la contaminación, el Gobierno de La Rioja, diseñó en 1998 una red de control con un total de tres fuentes (Fte. Anita, Fte. Edesa y Fte. Del Pobre) y 7 piezómetros (NS1, NS11, NS12, NS13, NS14, NS17 y NS20). Esta red se amplió en enero de 2001 con cinco nuevos puntos (S1, S4, S5, P13 y P14) y a partir de abril de ese mismo año con los sondeos S6 y S7.

La ubicación de estos puntos se indican en la figura siguiente. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas posteriores.



Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998 - 2001)

FUENTE ANITA															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
31/05/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
28/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10/09/1999	702	6.87	17.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	42	N.D.
20/10/1999	710	6.99	15.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	49	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	45	101	21
16/11/1999	709	6.91	15.2	N.D.	N.D.	N.D.	57	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	38	46	21
20/12/1999	655	6.81	12.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	32	44	N.D.
18/01/2000	733	6.89	11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.7	19.7	N.D.	N.D.
15/02/2000	720	7	11.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	21.6	20	N.D.
05/04/2000	537	7.28	19.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	27.6	N.D.	N.D.
02/05/2000	579	7.08	13.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	33	39	N.D.
02/06/2000	582	6.96	15.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.8	N.D.	N.D.	N.D.	-	34.6	169.6	12
05/07/2000	552	6.82	16.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	89.9	N.D.
02/08/2000	546	6.96	17.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.
01/09/2000	492	6.98	17.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/10/2000	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.8	N.D.	N.D.
06/11/2000	427	7.13	14.96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23.4	75.8	N.D.
12/12/2000	644	6.94	13.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37.6	623.6	15
04/01/2001	527	6.97	12.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	97.2	13
06/02/2001	506	7.13	12.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	28.1	N.D.
08/03/2001	490	7.25	12.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	38.5	N.D.
11/04/2001	524	6.97	13.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.6	N.D.
16/05/2001	496	6.81	14	N.D.	N.D.	N.D.	10.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07/06/2001	503	7.05	16	N.D.	17.59	N.D.	35.45	13.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	75.54	N.D.
04/07/2001	483	6.96	16.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.2
13/09/2001	555	7.18	18	N.D.	14.1	16.3	33.2	11.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.1	24.4	14.8
03/10/2001	574	7.14	17.2	N.D.	9.1	12.4	15	7.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.5	40.5	12.1
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998 - 2001)

FUENTE EDESA															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
16/06/1998	870	7	14	N.D.	10	10	N.D.	16	-	-	-	-	-	-	-
09/07/1998	875	8	14	N.D.	N.D.	N.D.	21	N.D.	-	-	-	-	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	10	33	10	-	-	-	-	-	-	-
29/10/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	168	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25/01/1999	844	7.08	11.5	N.D.	N.D.	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31/05/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
28/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10/09/1999	738	6.95	16.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20/10/1999	750	6.9	15.4	N.D.	N.D.	N.D.	158	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/11/1999	7.61	6.8	13.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20/12/1999	725	6.81	13.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18/01/2000	822	6.84	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15/02/2000	830	6.99	12.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/04/2000	671	6.89	12.6	N.D.	N.D.	N.D.	32.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
02/06/2000	670	7.14	14.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/07/2000	656	7.1	14.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
02/08/2000	653	7.13	15.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01/09/2000	596	7.13	16.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/10/2000	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	161.7	N.D.
06/11/2000	515	7.02	15.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12/12/2000	700	7.07	14.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04/01/2001	638	7.12	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/02/2001	607	7.33	13.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	81.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
08/03/2001	593	7.35	12.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	N.D.	N.D.
11/04/2001	610	7.12	12.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/05/2001	598	7.17	13.7	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07/06/2001	600	7.26	14.3	N.D.	17.075	N.D.	38.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04/07/2001	558	7.17	15.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6
13/09/2001	704	7.47	16.8	N.D.	14.1	22.2	40.7	9.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.5	16	12.1
03/10/2001	717	7.4	16.2	N.D.	8.7	15.8	15.2	6.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.9	9	8.4
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado. N.D.: Por debajo del límite de detección.

Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998 - 2001)

FUENTE DEL POBRE (o Fuente Granja)															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
13/08/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	10	25	10	N.D.	78	-	-	-	-	-
29/10/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	206	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25/01/1999	692	6.79	10	N.D.	N.D.	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31/05/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
28/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10/09/1999	738	6.55	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	38	N.D.
20/10/1999	684	6.75	16.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/11/1999	701	6.81	15.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20/12/1999	636	6.81	8.4	N.D.	26	17	2000	12	N.D.	122	N.D.	N.D.	162	226	N.D.
18/01/2000	723	6.66	9.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15/02/2000	723	6.7	9.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23.7	47.2	N.D.
05/04/2000	616	6.68	19.5	N.D.	N.D.	N.D.	35.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13.4	13.4	N.D.
02/05/2000	622	6.86	12.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
02/06/2000	600	6.91	14.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/07/2000	577	6.89	17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
02/08/2000	595	6.88	17.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01/09/2000	544	6.87	19.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/11/2000	465	7.44	10.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12/12/2000	685	6.99	11.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04/01/2001	540	7.01	11.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/02/2001	572	7.19	10.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	74.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
08/03/2001	549	7.28	11.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11/04/2001	551	7	11.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/05/2001	536	7.05	13.1	N.D.	N.D.	N.D.	16.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07/06/2001	579	7.19	17.9	N.D.	19.39	N.D.	41.525	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17.68	19.15	N.D.
04/07/2001	540	6.94	18.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
03/10/2001	683	7.22	18	N.D.	8.6	18	15.2	6.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.9	9	8.7
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

Seguimiento del Gobierno de La Rioja (1998 - 2001)

NS1															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
15/04/1998	869	7	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20	N.D.	2711	166	N.D.	-	-	-
11/05/1998	890	7	14	10	20	10	57	16	N.D.	3480	179	N.D.	-	-	-
15/06/1998	870	7	14	N.D.	10	27	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-
10/07/1998	850	8	14	N.D.	19	10	33	19	N.D.	538	N.D.	N.D.	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	10	N.D.	60	15127	53	N.D.	3736	N.D.	N.D.	486	361	N.D.
29/10/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	286	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25/01/1999	824	7.01	14.2	N.D.	N.D.	18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31/05/1999	-	-	-	7	N.D.	34	17	N.D.	N.D.	169	101	11	N.D.	8	N.D.
28/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11	32	N.D.
10/09/1999	762	7.01	15.1	32	14	N.D.	41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	34	72	N.D.
20/10/1999	750	6.97	15.3	N.D.	808	537	2600	61	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	373	833	12
16/11/1999	695	6.92	12.1	N.D.	17	51	43	N.D.	N.D.	5888	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20/12/1999	698	6.73	13.4	N.D.	48	N.D.	160	N.D.	N.D.	85	N.D.	N.D.	21	36	N.D.
18/01/2000	831	6.73	14	N.D.	N.D.	7.9	229.3	N.D.	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15/02/2000	832	6.9	14.1	N.D.	51.2	622.7	151.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/04/2000	830	6.8	13.6	N.D.	N.D.	60.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	73.5	29.3	N.D.
02/05/2000	741	6.9	14	N.D.	144.4	109.7	785.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	62.2	128.4	N.D.
02/06/2000	680	7.17	14	N.D.	21.3	24.5	59.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30.8	39.4	N.D.
05/07/2000	651	7.04	14.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.3	81.3	N.D.
02/08/2000	639	7.18	14.3	N.D.	N.D.	N.D.	34.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40.1	83.2	N.D.
01/09/2000	597	7.08	15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/10/2000	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/11/2000	532	7	14.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11/12/2000	700	7.07	14.7	N.D.	N.D.	N.D.	41.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	17.2	N.D.
04/01/2001	646	7.04	14.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/02/2001	618	7.21	14.5	N.D.	13.3	8.1	44.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.5	16.9	N.D.
08/03/2001	601	7.43	14.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	25.6	N.D.
10/04/2001	630	7.04	14.5	N.D.	N.D.	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17/05/2001	595	7.13	14.2	N.D.	19.3	N.D.	151.6	12.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.8	45.1	N.D.

NS1															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
07/06/2001	589	7.25	14.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04/07/2001	551	7.16	14.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12/09/2001	703	7.46	15.1	N.D.	14.2	9.2	43.9	8.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.4	11.5	N.D.
13/09/2001	703	7.46	15.1	N.D.	14.2	9.2	43.9	8.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.4	11.5	N.D.
02/10/2001	720	7.81	16	N.D.	9.3	20.1	20.5	6.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15.8	18.8	4.1
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS11															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
21/01/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	15.7	N.D.	5.3	N.D.	17.8	35.6	-	-	-
16/04/1998	1025	7	-	26	120	N.D.	N.D.	16	N.D.	3408	N.D.	N.D.	-	-	-
12/05/1998	1020	7	14	N.D.	33	N.D.	30	19	N.D.	4980	479	N.D.	-	-	-
15/06/1998	1025	7	14.4	33	190	30	19	20	N.D.	539	N.D.	N.D.	-	-	-
21/07/1998	1004	7	15.5	N.D.	N.D.	81	92	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-
13/08/1998	1005	7	15.4	10	N.D.	10	410	N.D.	N.D.	178	N.D.	N.D.	714	593	N.D.
30/10/1998	-	-	-	N.D.	15	27	98	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	572	941	9
26/01/1999	857	6.82	13.9	7	N.D.	18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7	N.D.
02/06/1999	-	-	-	N.D.	10	28	25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7	19	N.D.
29/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	26	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22	N.D.
27/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23	N.D.
16/09/1999	579	7.16	16.9	N.D.	69	N.D.	233	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37	55	N.D.
20/10/1999	565	7.18	16.7	N.D.	89	N.D.	301	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	44	72	N.D.
17/11/1999	6.72	6.96	14.3	N.D.	N.D.	N.D.	56	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21	30	N.D.
15/12/1999	667	6.66	14.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18/01/2000	713	6.65	12.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15/02/2000	675	6.87	12.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14292	N.D.	N.D.
05/04/2000	724	6.81	12.3	N.D.	44.7	178.5	1391.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	95.9	317.3	N.D.

NS11															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
02/05/2000	624	6.73	13.1	210.1	30.6	210.1	184.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.4	53.3	N.D.
02/06/2000	601	6.79	13.8	N.D.	N.D.	N.D.	87.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.7	57.1	N.D.
05/07/2000	575	6.96	14.6	N.D.	23.6	137.6	208.3	391.6	50	N.D.	N.D.	N.D.	5.5	35.3	N.D.
02/08/2000	592	6.76	15.5	N.D.	N.D.	N.D.	100.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37.3	100.8	N.D.
01/09/2000	534	6.92	16.4	N.D.	5.7	7.5	37.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10.6	17.7	N.D.
16/10/2000	584	6.89	17	N.D.	N.D.	N.D.	29.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	N.D.
06/11/2000	464	6.86	16.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11/12/2000	829	6.79	15.9	N.D.	50.3	18.3	20.9	14.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	41.3	437.8	N.D.
04/01/2001	629	6.79	15	N.D.	N.D.	N.D.	12.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/02/2001	561	7	14.2	N.D.	N.D.	7.3	24.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20.3	22.5	N.D.
08/03/2001	561	6.94	13.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.1	18	N.D.
09/04/2001	583	6.64	13.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23.5	61.6	N.D.
14/05/2001	555	6.59	14	N.D.	N.D.	N.D.	42.6	12.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	137.2	303.1	N.D.
06/06/2001	555	6.51	14.2	N.D.	18.68	N.D.	49.965	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20.395	23.68	N.D.
03/07/2001	509	6.92	15.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12/09/2001	665	7.21	18	N.D.	31.6	35.8	138.8	11.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30.3	46.9	12.3
02/10/2001	736	7.13	18	N.D.	8.5	25.4	14.2	6.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.1	11.3	8.4
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS12															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
21/01/1998	1003	7	15	10	600	2.4	1800	83.5	11.5	711	189	30.9	-	-	-
16/04/1998	788	7	15	30	1440	500	2460	45	N.D.	61083	183	14	-	-	-
12/05/1998	789	7	12.3	10	812	10	3072	10	N.D.	10711	473	10	-	-	-
16/06/1998	790	7	15	N.D.	400	357	676	29	N.D.	25940	N.D.	470	-	-	-
21/07/1998	717	7	16.3	N.D.	698	77	3160	53	N.D.	287	N.D.	N.D.	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	10	N.D.	80	14243	33	N.D.	174	N.D.	N.D.	277	277	N.D.

NS12															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
30/10/1998	-	-	-	N.D.	435	98	8348	45	N.D.	825	N.D.	N.D.	468	1118	10
26/01/1999	656	6.62	15.2	7	19	72	134	N.D.	N.D.	157	N.D.	N.D.	N.D.	7	N.D.
02/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	21	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6	N.D.
29/06/1999	-	-	-	N.D.	134	200	1564	47	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	50	120	N.D.
27/07/1999	-	-	-	N.D.	103	613	1472	41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	61	161	N.D.
16/09/1999	547	7.05	-	N.D.	735	1312	2960	72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	494	1182	12
20/10/1999	544	7.03	16.2	N.D.	658	234	3010	39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	427	1015	12
17/11/1999	623	6.54	16.2	N.D.	70	N.D.	210	N.D.	N.D.	345	N.D.	N.D.	26	49	N.D.
15/12/1999	622	6.42	15.6	N.D.	50	85	912	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	42	106	N.D.
18/01/2000	583	6.49	14.8	N.D.	N.D.	N.D.	4926.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	152.2	340.8	N.D.
15/02/2000	591	6.52	14.9	N.D.	N.D.	N.D.	2730	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	119	N.D.
05/04/2000	654	6.64	14.9	N.D.	319.3	624.2	319.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	493	1356	N.D.
02/06/2000	564	6.74	14.7	N.D.	189.8	138.5	3752	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	159.1	567.3	N.D.
05/07/2000	545	6.68	15.6	N.D.	126.5	514.5	4405.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	99	N.D.	N.D.
02/08/2000	526	6.62	15.4	N.D.	40.8	N.D.	1930.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	68.4	N.D.
01/09/2000	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16/10/2000	520	6.67	16.3	N.D.	46.5	N.D.	3944	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	44.3	152.7	N.D.
06/11/2000	484	6.56	16.4	7.8	110.1	192.5	8229	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	197	627.3	20
11/12/2000	663	6.61	16.4	7	163.9	113.4	7395	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	467	498	21
04/01/2001	526	6.57	15.9	N.D.	131.1	113.7	7802	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	190.6	544	N.D.
06/02/2001	534	6.74	15.5	N.D.	278	N.D.	8907	N.D.	N.D.	240	N.D.	N.D.	328.6	949.3	N.D.
08/03/2001	499	6.62	15.3	N.D.	18.1	15.6	438.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.9	66.3	N.D.
10/04/2001	587	6.45	14.8	N.D.	227	219.2	5016	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	342.2	1744	N.D.
17/05/2001	546	6.49	15.3	N.D.	191.4	N.D.	3737.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	352.5	591.2	N.D.
06/06/2001	537	6.37	15.1	N.D.	161	54.6	1682	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	710.3	990	N.D.
03/07/2001	515	6.61	15.9	N.D.	30.2	475.4	8377.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	57.4	178.8	6.1
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS13

Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
21/01/1998	-	-	-	10	199	-	958	11.6	8.8	-	33.8	142.8	-	-	-
16/04/1998	627	7	15.2	34	19370	250	3890	434	-	2444	N.D.	464	-	-	-
12/05/1998	625	7	15.4	16	5123	93	13478	400	-	4146	245	400	-	-	-
16/06/1998	630	7	15.9	316	9873	515	12948	850	368	2604	N.D.	622	-	-	-
21/07/1998	611	7	17	N.D.	4850	1290	30690	135	N.D.	365	N.D.	N.D.	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	10	-	11000	129175	10900	N.D.	17524	N.D.	N.D.	19092	3712	-
30/10/1998	-	-	-	N.D.	24262	101	139128	4653	N.D.	400	N.D.	N.D.	419	1058	19
26/01/1999	683	6.63	15.5	N.D.	9227	625	81043	550	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	60	159	13
02/06/1999	-	-	-	9	1327	46	6085	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	20	N.D.	11
29/06/1999	-	-	-	N.D.	3210	113	13350	27	N.D.	79	N.D.	N.D.	23	56	N.D.
27/07/1999	-	-	-	N.D.	2780	182	8760	41	N.D.	82	N.D.	N.D.	29	72	N.D.
16/09/1999	542	6.92	-	N.D.	4810	207	15350	59	N.D.	118	N.D.	N.D.	32	74	N.D.
20/10/1999	551	6.87	16.7	N.D.	7770	542	24200	144	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	151	388	16
17/11/1999	626	6.5	16.2	32	6790	249	14870	66	N.D.	312	N.D.	N.D.	94	238	23
15/12/1999	669	6.4	16.2	N.D.	5240	114	19040	48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	47	116	N.D.
18/01/2000	656	6.44	15.2	N.D.	12045	N.D.	28494	N.D.	50	N.D.	N.D.	N.D.	35.9	61.7	N.D.
06/02/2000	651	6.49	15.1	N.D.	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/04/2000	676	6.41	15.3	N.D.	5590	440	21760	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	57.6	210.4	N.D.
02/05/2000	601	6.55	15.4	N.D.	1420	N.D.	8590	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	215	578.4	N.D.
02/06/2000	583	6.57	15.7	N.D.	8965	147.8	32870	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	28.3	146	N.D.
05/07/2000	581	6.57	16.3	N.D.	3975.9	71.4	3590	328.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.5	59.9	N.D.
02/08/2000	557	6.53	15.9	N.D.	4322	63.3	20041	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	52.8	118.1	N.D.
01/09/2000	520	6.61	16.8	N.D.	7739	677.2	26303	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	43.2	140.6	6
16/10/2000	507	6.57	17	N.D.	5482	98.2	22743	N.D.	N.D.	76.4	N.D.	N.D.	14.5	93.9	N.D.
06/11/2000	460	6.56	16.8	8.6	4707	N.D.	17509	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31.2	105.8	20
11/12/2000	658	6.61	16.9	10.1	7152	274.8	28757	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	59.2	176.9	21
04/01/2001	554	6.56	16.4	12.6	7724	42.1	36112	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	104	349	25
06/02/2001	523	6.71	15.9	N.D.	9688	N.D.	45481	N.D.	N.D.	161	N.D.	N.D.	75.4	692.6	8
08/03/2001	534	6.64	16.2	N.D.	4541.5	N.D.	28665	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.5	54	N.D.
10/04/2001	579	6.44	15.6	N.D.	3793	N.D.	23669	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	48.4	164.8	N.D.

NS13															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
17/05/2001	554	6.51	16	N.D.	4895	N.D.	27876	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	183.7	474.2	N.D.
06/06/2001	550	6.35	15.8	32.6	5191	16.3	495.5	N.D.	N.D.	42.6	N.D.	N.D.	362.3	1082	N.D.
03/07/2001	534	6.58	16.1	N.D.	2872	N.D.	21935	N.D.	N.D.	87.4	N.D.	N.D.	13.2	55.9	8.9
13/09/2001	667	6.82	17.1	N.D.	3243.3	11.9	11846	101.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	32.4	114.7	15.4
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado. N

- N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS14															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
21/01/1998	855	6	14.5	44	248	3700	1400	230	83600	578000	197000	30900	-	-	-
16/04/1998	870	6	14.4	54	1298	1330	2357	397	-	1793280	9233	1000	-	-	-
12/05/1998	865	6	14.6	21	557	5881	1301	158	-	134624	-	620	-	-	-
16/06/1998	880	7	15	318	1894	27494	1000	551	2970	758065	-	413	-	-	-
21/07/1998	825	6	16.6	N.D.	2104	5599	6849	516	-	458169	-	291	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	N.D.	-	-	410	10	N.D.	197390	-	-	26	159	-
22/10/1998	-	-	-	N.D.	814	3741	4403	307	N.D.	49901	742	711	1063	3293	25
30/10/1998	-	-	-	N.D.	2384	5125	16827	976	N.D.	71419	2691	724	8719	14562	64
26/01/1999	788	6.26	15.2	11	71	1489	175	17	N.D.	134526	N.D.	384	46	131	N.D.
02/06/1999	-	-	-	10	146	3221	352	31	N.D.	-	N.D.	N.D.	121	360	N.D.
29/06/1999	-	-	-	51	7917	11301	1482	157	N.D.	18990	N.D.	N.D.	333	2860	18
27/07/1999	-	-	-	52	1260	2540	2760	181	N.D.	20710	N.D.	N.D.	62	2750	16
16/09/1999	655	6.58	-	N.D.	58	-	205	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	100	223	N.D.
20/10/1999	654	6.57	16.5	36	1120	17020	3170	389	N.D.	15200	N.D.	393	1230	5110	33
17/11/1999	691	6.31	16.2	N.D.	3050	17900	7530	234	N.D.	15260	N.D.	N.D.	1570	3450	28
15/12/1999	678	6.18	15.8	30	535	10180	1348	137	N.D.	9360	N.D.	N.D.	173	1910	25
18/01/2000	718	6.32	14.7	N.D.	545.5	45371	2591	29.4	N.D.	2430	N.D.	N.D.	834.9	3203.2	6
15/02/2000	736	6.22	14.6	N.D.	3705	30760	2980	3705	N.D.	6477.2	N.D.	N.D.	407.2	1595.5	N.D.
05/04/2000	734	6.24	14.2	N.D.	426.8	116050	1579	N.D.	N.D.	4247.1	N.D.	N.D.	515.4	2030	N.D.

NS14															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
02/05/2000	629	6.39	14.3	N.D.	401.6	27685	3848	N.D.	N.D.	2279.7	N.D.	N.D.	279.1	N.D.	N.D.
02/06/2000	645	6.41	14.9	N.D.	1311	35420	3840	400	41780	N.D.	N.D.	N.D.	945.5	2733	7
05/07/2000	618	6.49	16	N.D.	1207.1	6833	3520.9	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	966.8	3410.7	N.D.
02/08/2000	614	6.38	16.2	N.D.	674.8	20610	1817.5	120.1	N.D.	1605.1	N.D.	N.D.	273.1	861.7	N.D.
01/09/2000	579	6.42	16.6	N.D.	1401	33771	5138	937	N.D.	4051	N.D.	N.D.	1633	2103	18
16/10/2000	529	6.42	17.6	N.D.	3453	18320	1410	650.5	N.D.	3235	N.D.	N.D.	1240	1334	15
06/11/2000	460	6.48	17.1	12.1	1391	15983	2134	681	N.D.	1077	N.D.	N.D.	857	1947	31
11/12/2000	641	6.52	16.7	10.6	1594	20952	3455	N.D.	N.D.	481	N.D.	N.D.	1067	2258	39
04/01/2001	548	6.48	16.1	9.2	1213	13689	2420	350.7	N.D.	181.4	N.D.	N.D.	1041	2251	26
06/02/2001	505	6.74	15.5	N.D.	3816	11969	5243	N.D.	N.D.	127	N.D.	N.D.	2188	7531	18
08/03/2001	494	6.72	14.7	21.2	734	3371	1507	112.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1421.5	1966.5	N.D.
09/04/2001	502	6.41	14	N.D.	1194.5	8546.5	2677	248.1	N.D.	281.5	N.D.	N.D.	N.D.	5162	N.D.
14/05/2001	509	6.66	14.4	37	1755.5	4887.3	3568	1310	N.D.	86.6	N.D.	N.D.	1196.5	1781.3	44.9
07/06/2001	514	6.48	14.6	35.53	5089	33347	10367	2605	N.D.	170	N.D.	34.65	1409	7259	N.D.
03/07/2001	504	6.41	15.5	N.D.	912.5	16195	2640.3	178.2	N.D.	646	N.D.	11	330.9	1098.5	11.6
12/09/2001	459	7.03	19	N.D.	1047.5	1163.5	2026	57.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1154	1578.5	26.9
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS17															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
15/04/1998	664	6	14.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2840	340	N.D.	-	-	-
11/05/1998	660	6	14.5	N.D.	20	10	66	25	N.D.	1893	872	N.D.	-	-	-
15/06/1998	660	9	13.7	N.D.	21	N.D.	17	166	N.D.	275	N.D.	10	-	-	-
10/07/1998	469	8	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	5404	N.D.	N.D.	-	-	-
13/08/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	10	161	N.D.	N.D.	198	N.D.	N.D.	-	-	-

NS17															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
29/10/1998	-	-	-	N.D.	N.D.	395	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/01/1999	649	7.22	13.4	N.D.	N.D.	18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31/05/1999	-	-	-	9	N.D.	23	16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9	N.D.	N.D.
28/06/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	36	130	N.D.
10/09/1999	612	7.01	14.4	N.D.	54	N.D.	176	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	32	41	N.D.
20/10/1999	621	7	14.2	N.D.	158	44	497	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	48	77	N.D.
16/11/1999	602	7.46	11.7	33	911	5280	2350	241	N.D.	N.D.	N.D.	648	470	1540	28
20/12/1999	703	6.65	13	N.D.	18	N.D.	54	N.D.	N.D.	85	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18/01/2000	652	6.7	13.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15/02/2000	687	6.88	13.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05/04/2000	676	6.74	13.9	N.D.	15.1	79.3	107.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	25.8	82.5	N.D.
02/05/2000	577	7.19	13.6	N.D.	44.9	130.9	403	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	60.2	N.D.
02/06/2000	545	7.03	14	N.D.	358.2	N.D.	2393.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	54.2	N.D.
05/07/2000	532	7.02	14	N.D.	N.D.	391.9	91.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.9	39.4	N.D.
02/08/2000	496	7.24	13.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01/09/2000	466	7.16	14.7	N.D.	5.1	N.D.	30.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9	10.8	N.D.
16/10/2000	-	-	-	N.D.	5.1	N.D.	24.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/11/2000	414	6.94	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11/12/2000	555	7.1	13.5	N.D.	N.D.	N.D.	77.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	6	N.D.
04/01/2001	530	7.1	13.8	N.D.	N.D.	N.D.	29.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/02/2001	501	7.24	13.8	N.D.	15.1	8.3	67.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15.9	N.D.	N.D.
08/03/2001	497	7.29	14	N.D.	N.D.	N.D.	12.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
09/04/2001	530	7.18	13.9	N.D.	27	N.D.	85.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17/05/2001	495	7.18	14	N.D.	10.1	N.D.	43	11.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07/06/2001	498	7.15	14	N.D.	16.57	29.39	36.66	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04/07/2001	470	7.11	13.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13/09/2001	541	7.31	14.2	N.D.	111	20.2	82.7	12.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16.2	19.8	12.1
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

NS20															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
13/08/1998	-	-	-	10	N.D.	14	196	160	N.D.	3667	-	-	4254	8037	-
30/10/1998	-	-	-	N.D.	44	463	534	173	N.D.	9738	1153	28	8892	3170	37
25/01/1999	792	6.56	16.2	7	N.D.	19	14	8	N.D.	6081	101	7	83	222	N.D.
31/05/1999	-	-	-	N.D.	17	52	111	60	N.D.	17488	N.D.	11	2531	4536	14
28/06/1999	-	-	-	N.D.	36	22	137	60	N.D.	6520	N.D.	N.D.	3360	4800	30
26/07/1999	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	52	28	N.D.	2610	N.D.	14	194	616	6
10/09/1999	731	6.65	17	N.D.	36	N.D.	N.D.	69	N.D.	25716	N.D.	66	1600	2210	45
20/10/1999	713	7	16.8	N.D.	342	141	1276	170	N.D.	239	N.D.	N.D.	2970	3860	79
16/11/1999	680	6.61	15.4	N.D.	28	27	129	58	N.D.	178	N.D.	16	2530	4720	28
20/12/1999	608	6.43	15.7	N.D.	54	36	261	69	N.D.	91	N.D.	N.D.	2410	5920	37
18/01/2000	693	6.4	14.9	N.D.	N.D.	N.D.	95	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1385	3825.1	N.D.
15/02/2000	712	6.58	15.5	N.D.	N.D.	N.D.	75.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1028.4	4615	N.D.
05/04/2000	716	6.43	14.1	N.D.	N.D.	71.8	68.9	81.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2352.5	7007	33
02/05/2000	596	6.76	15.3	N.D.	N.D.	N.D.	16.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1117.5	5096	15
02/06/2000	591	6.54	15.6	N.D.	21.4	N.D.	221.6	124.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2104	3938.5	48
05/07/2000	553	6.75	15.9	N.D.	8.3	N.D.	166	81.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2447	6337	37
02/08/2000	511	6.45	15.9	N.D.	28.7	N.D.	249.1	79.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1862	5225	N.D.
01/09/2000	467	6.7	17.3	N.D.	36.6	41.6	244.5	148.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2124	7497	40
16/10/2000	-	-	-	N.D.	37.6	N.D.	287.9	236.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1374	4156	61
06/11/2000	431	6.61	17.3	N.D.	59.4	39.9	394.9	267.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1325	3652	64
11/12/2000	674	6.6	16.8	N.D.	103.7	26.4	643	228.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2057	5509	60
04/01/2001	561	6.48	16.7	N.D.	N.D.	N.D.	1340	22.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4180	14713	24
06/02/2001	523	6.71	15.8	N.D.	32.7	11.5	174	53.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	22
08/03/2001	510	6.69	16.7	N.D.	82.8	N.D.	697.4	200.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2475.5	5162	80
10/04/2001	543	6.47	15.5	N.D.	15.1	N.D.	212.3	25.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2287	4395.5	8.7
17/05/2001	511	6.56	15.4	N.D.	172.4	N.D.	3450	239.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9415	21947.5	114.9
07/06/2001	515	6.93	16.1	N.D.	132	67.86	1936	1494.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-
04/07/2001	463	6.6	15.7	N.D.	14.4	N.D.	86.9	55.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1598	3441.5	41
13/09/2001	575	7.01	18.1	N.D.	31.3	10.5	222.6	40.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1805	3573	73.3
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

S1															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
04/01/2001	584	6.88	15.1	N.D.	2899	30.5	10332	15.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.7	15.1	N.D.
06/02/2001	563	6.99	14	N.D.	1286	232	4739	39.8	N.D.	134	N.D.	N.D.	19.1	24.7	N.D.
08/03/2001	545	7.04	14	21	2828	100.7	11001	30.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.3	13	N.D.
09/04/2001	576	6.72	13.7	N.D.	3951	865	11726	918.5	N.D.	6771.5	N.D.	N.D.	22.2	93.1	N.D.
14/05/2001	551	6.8	14.7	40.3	2096.5	273.8	7666	153.3	N.D.	5914	N.D.	N.D.	31.8	108.1	N.D.
06/06/2001	532	6.71	15.1	36.01	4929	489.2	19880	196.7	N.D.	18895	N.D.	N.D.	43.08	126.35	N.D.
03/07/2001	493	6.96	17	N.D.	1514	81.6	4240	19	N.D.	1927	N.D.	N.D.	N.D.	8	5.3
12/09/2001	619	7.07	18.1	19.4	1890	31.3	4204	297.9	N.D.	269.9	N.D.	N.D.	95.1	221.1	16
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

S4															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
04/01/2001	589	6.84	15.3	N.D.	N.D.	61.6	28.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15.5	53.8	N.D.
06/02/2001	563	6.99	15.1	N.D.	27.6	N.D.	80.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.6	17.9	N.D.
08/03/2001	553	6.98	14.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
09/04/2001	572	6.79	14.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14/05/2001	539	6.87	14.7	N.D.	39.4	N.D.	133.1	12.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.8	78.7	N.D.
07/06/2001	539	6.87	14.7	N.D.	23.19	61.96	52.46	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.74	30.54	N.D.
03/07/2001	494	6.91	15	N.D.	N.D.	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.3	N.D.
12/09/2001	628	7.12	15.7	N.D.	42.2	35.2	244.3	13.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	24.5	34.4	6.1
02/10/2001	625	7.12	16	N.D.	10.1	19.2	16.3	6.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.3	13.7	N.D.
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

S5															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
04/01/2001	827	7	14.8	N.D.	920	456	3240	413	N.D.	187.2	N.D.	N.D.	23973	68214	247
06/02/2001	798	7.26	14.8	N.D.	28.8	23.3	110.7	30.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-
08/03/2001	800	7.26	15.1	N.D.	8.2	N.D.	32.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	147.8	360.6	N.D.
09/04/2001	789	7.06	15	N.D.	485.5	78.3	1736.5	406.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8906.5	21460	77.3
14/05/2001	734	7.1	15.8	N.D.	90	N.D.	741	86.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1703.5	2773.8	N.D.
06/06/2001	710	7.08	15.8	N.D.	20.83	N.D.	121.1	21.505	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	530.2	1448	N.D.
03/07/2001	642	7.12	15.6	N.D.	N.D.	N.D.	19.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	170.4	805	6.5
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

S6															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
09/04/2001	549	6.96	14	N.D.	80.2	N.D.	306.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14/05/2001	522	7.23	14.5	N.D.	47.1	N.D.	214.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
06/06/2001	514	6.87	14.9	N.D.	25.315	N.D.	122.5	6.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.745	8.895	N.D.
03/07/2001	480	7.09	15.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12/09/2001	591	7.2	16.4	N.D.	204.7	46.3	78.1	58.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21.9	23.8	12.5
02/10/2001	614	7.3	17	N.D.	11.7	25.2	26.3	6.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.6	9.7	8.2
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

S7															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo $\mu\text{g/L}$	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
09/04/2001	541	6.9	13.2	N.D.	8159	179	19695	1045	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.7	82.6	N.D.
14/05/2001	552	6.9	14.1	35.4	12455	N.D.	35903	278.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	63.3	202.4	N.D.
06/06/2001	586	7.22	14.8	13.1	20905	58.1	46400	210.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37.6	101.2	N.D.
03/07/2001	541	6.89	16.4	N.D.	3984.5	N.D.	7692.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.5	N.D.
12/09/2001	616	7.14	17.5	N.D.	1033	795	2015	68.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	90.7	240.9	16.7
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

P13															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
04/01/2001	616	652	16.4	6	218	5.4	14420	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.1	65.5	N.D.
06/02/2001	566	6.76	15.9	N.D.	3804	2110	30095	N.D.	N.D.	82.5	N.D.	N.D.	60.8	725.3	N.D.
08/03/2001	579	6.73	16.3	N.D.	337.9	N.D.	13775	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.6	36.3	N.D.
10/04/2001	612	6.6	15.4	N.D.	641.2	N.D.	23345	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.2	65.6	N.D.
17/05/2001	592	6.74	15.8	N.D.	1707	N.D.	28538	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	73.9	232.8	N.D.
06/06/2001	597	6.46	16.2	15.8	900.9	14.7	2020	N.D.	N.D.	60.8	N.D.	N.D.	148.3	265	N.D.
03/07/2001	565	7.02	16.3	N.D.	47.9	N.D.	26313	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	26.6	6.2
13/09/2001	738	7.24	17.2	N.D.	4939	11.1	22968	54.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	26.3	95.2	16.7
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

P14															
Fecha muestreo	Conduct. $\mu\text{S/cm}$	pH	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Benceno $\mu\text{g/L}$	Etilbenceno $\mu\text{g/L}$	Tolueno $\mu\text{g/L}$	m-p-xileno $\mu\text{g/L}$	o-xileno $\mu\text{g/L}$	MTBE $\mu\text{g/L}$	Acetona $\mu\text{g/L}$	Acetato de etilo	MIBK $\mu\text{g/L}$	1,2,4 TMB $\mu\text{g/L}$	1,3,5 TMB $\mu\text{g/L}$	Naftaleno $\mu\text{g/L}$
22/10/1998	-	-	-	N.D.	293	1263	1526	142	N.D.	17641	734	5	457	1419	13
06/02/2001	1105	6.72	15.9	N.D.	14.2	7.5	36.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16.3	16.2	N.D.
08/03/2001	573	6.83	14.4	N.D.	10.7	N.D.	13.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.1	20.8	N.D.
09/04/2001	1147	6.52	15.1	N.D.	N.D.	57.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.8	N.D.
14/05/2001	1068	6.71	15.2	N.D.	165.5	34.5	402.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	54	167.3	N.D.
07/06/2001	933	6.86	14.8	N.D.	53.3	174.6	123.8	16.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	25	59.41	N.D.
03/07/2001	858	7.3	15.3	N.D.	N.D.	24.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13/09/2001	1424	7.85	17.3	N.D.	42.8	33.9	217.9	13.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	28.7	39.1	12.5
02/10/2001	1408	7.31	17.8	N.D.	9	22.6	14.3	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10.5	11.3	8.2
L.D. ($\mu\text{g/L}$)				5	5	5	10	5	5	50	5	5	5	5	5

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

Estudio de la CHE de 2001

Pozo o sondeo	Conduct. μS/cm	pH	Temp. °C	Etilbenceno μg/L	Tolueno μg/L	Σ Xilenos μg/L	124 TMB μg/L	135 TMB μg/L
P52	537	7.2	14.4	-	10.5	-	N.D.	N.D.
S1	584	7.01	15.5	2190	59	11500	18.2	4.6
S4	558	6.99	15.4	-	8	17.6	N.D.	N.D.
NS12	556	6.74	16	49.6	15.4	5000	387	135
NS14	508	6.64	15	1350	14300	4150	1430	383
NS13	575	6.67	16.5	2810	-	17600	52.5	13.5
NS1	665	7.2	13.8	-	8	-	N.D.	1.9
2210/2/0062	1026	7.54	13.6	-	10.4	-	N.D.	1.7
P11	683	7.25	14.9	-	-	-	N.D.	N.D.
Fuente Anita	511	7.08	14.2	-	6.6	-	N.D.	N.D.
Fte. del Pobre	575	7.04	13.5	-	-	-	N.D.	N.D.
P23	537	6.87	14.9	-	-	-	N.D.	4.1
2210/2/065	965	7.23	15.3	-	-	-	N.D.	N.D.
Fte. Chafariz	724	7.25	14	-	-	-	N.D.	N.D.
Fuente Edesa	658	7.25	13.8	-	-	-	N.D.	N.D.
P6	469	8.1	14.4	-	13.4	-	1.9	2
NS20	540	6.65	15.3	350	38.8	416	4780	2390
NS17	507	7.15	14	-	-	-	N.D.	N.D.
S5	908	7.12	15.5	-	10.7	47.6	146	152
NS11	619	7.03	14.6	-	-	-	0	0
L.D. (μg/L)				1	1	5	1	1

- : No analizado.

N.D.: Por debajo del límite de detección.

ANEXO III

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.