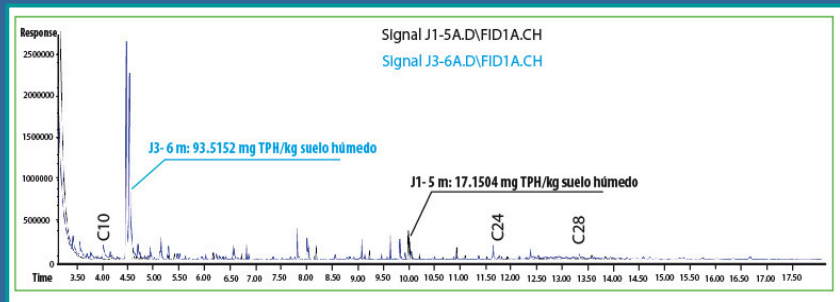
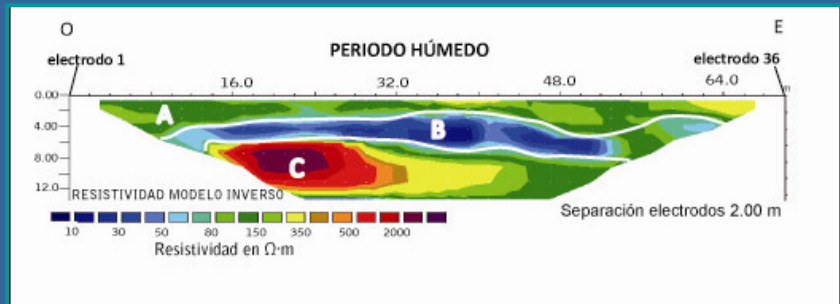




# Universidad Politécnica de Cartagena



**Detección y evaluación de la contaminación del suelo por tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio**

**Ing. Rosa M<sup>a</sup> Rosales Aranda**

**2013**





Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria

Tesis doctoral

# **Detección y evaluación de la contaminación del suelo por tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio**

Autor:

**Ing. Rosa M<sup>a</sup> Rosales Aranda**

Director:

**Dr. Ángel Faz Cano**

Codirector:

**Dr. Pedro Martínez Pagán**





**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE  
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. Ángel Faz Cano Director y D. Pedro Martínez Pagán Codirector de la Tesis doctoral "Detección y evaluación de la contaminación del suelo por tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio".

**INFORMA:**

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D/D<sup>a</sup>. Rosa María Rosales Aranda, dentro del programa de doctorado "Minería, Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible" (2008), dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 15 de octubre de 2013

EL DIRECTOR DE LA TESIS

Fdo.: D. Ángel Faz Cano

EL CODIRECTOR DE LA TESIS

Fdo.: D. Pedro Martínez Pagán

**COMISIÓN DE DOCTORADO**





**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL**  
**POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D<sup>a</sup>. Dolores Gómez López, miembro de la Comisión Académica del Programa Minería, Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

**INFORMA:**

Que la Tesis Doctoral titulada, “Detección y evaluación de la contaminación del suelo por tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio”, ha sido realizada, dentro del mencionado programa de doctorado, por D<sup>a</sup>. Rosa M<sup>a</sup> Rosales Aranda, bajo la dirección y supervisión del Dr. Ángel Faz Cano y Dr. Pedro Martínez Pagán.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 16/10/13, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por la Comisión de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 17 de Octubre de 2013

MIEMBRO DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

  
Fdo.: D<sup>a</sup>. Dolores Gómez López

**COMISIÓN DE DOCTORADO**



## Agradecimientos

Agradecer de todo corazón, a todas las personas que me han ayudado en este periodo de formación y de experiencias vividas.

A la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología- Región de Murcia, por la beca-contrato predoctoral del Formación del Personal Investigador para el desarrollo de la presente Tesis doctoral.

A mi director, Dr. Ángel Faz Cano por darme la oportunidad de poder realizar la Tesis doctoral en el Grupo de Investigación GARSA.

A mi codirector Dr. Pedro Martínez Pagán por su ayuda y predisposición para guiarme y enseñarme nuevos conocimientos.

A la Dra. M<sup>a</sup> José Roca, quien con sus amplios conocimientos y capacidades, se ha ofrecido en todo momento a ayudarme en la puesta a punto de la metodología geoquímica desarrollada en la presente Tesis. Gracias por escucharme y por la amabilidad, cercanía e igualdad en el trato.

A mis compañeros y amigos GARSA: Dr. M<sup>a</sup> Ángeles Muñoz, Dr. Jose Alberto Acosta, Dr. Silvia Martínez, Dr. Raúl Zornoza, Dr. Sebla Kabas, Dr. Ana Caballero, Lic. Melisa Gómez, Lic. Ibrahim Yanardag, Lic. Asuman Büyükkiliç, Lic. Pablo Sánchez, Dr. Jennifer Moreno, Lic. Rafael Gallardo, Lic. Lola Estévez y Lic. Elena López, quienes me han apoyado durante mi estancia en el grupo de investigación y con quienes he crecido como persona cada día un poco más. Gracias por compartir un trocito de vuestras vidas conmigo.

A mi pareja, Jose Miguel, por ayudarme y sacarme una sonrisa en momentos difíciles.

Finalmente y de manera especial, agradecer a mi familia, en especial a mi madre M<sup>a</sup> Carmen Aranda por ser tan trabajadora y tan ejemplar. Por enseñarme los valores fundamentales, por su paciencia, sus ánimos y fuerzas que, aun en la distancia, me han llenado de vitalidad y ganas para finalizar la Tesis Doctoral. A mi padre, a mi Virgen de la Merced y a Mercedes, que siempre me ayudan desde el Cielo.

Muchas gracias a todos. Sin vosotros, no hubiera sido posible.



Esta Tesis doctoral se ha ejecutado en el marco del proyecto:

*“Monitorización ambiental de fugas en depósitos de almacenamiento de combustible y vertederos de Residuos Sólidos Urbanos en la Región de Murcia”* financiado por Fundación Séneca. Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (Referencia: 08800/PI/08)



“Primero, fue necesario civilizar al hombre en su relación con el hombre.  
Ahora, es necesario civilizar al hombre en su relación con la naturaleza y los animales”

**Victor Hugo** (1802-1885)

“Vive como si fueras a morir mañana. Aprende como si fueras a vivir siempre.”

**Mahatma Gandhi** (1869-1948)



## RESUMEN

En la presente tesis se desarrolla una metodología de detección y cuantificación de la contaminación producida por diesel, gasoil y aceites pesados en el subsuelo de las estaciones de servicio y unidades de suministro. La contaminación en suelos y/o aguas subterráneas por hidrocarburos se presenta como un tema de preocupación medioambiental y de salud pública en tanto las características carcinógenas y tóxicas de compuestos orgánicos presentes en los combustibles y su movilidad en el medio.

Concretamente, se desarrolla una metodología muy útil y fiable para estudiar el alcance y cuantificación de dicha contaminación mediante combinación de tomografía eléctrica 2D, como técnica geofísica para la detección de zonas anómalas; procedimiento de muestreo diseñado para los objetivos definidos (compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles) y diversas técnicas geoquímicas tales como la extracción con fluidos presurizados o la determinación de hidrocarburos mediante cromatografía de gases y detectores MS y FID.

Con la metodología desarrollada se puede dar cumplimiento a las obligaciones según legislación vigente, fundamentalmente al Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, y con conformidad de lo dispuesto en la Guía Técnica de Aplicación del citado Real Decreto.

La aplicación de tomografía eléctrica 2D en estaciones de servicio y/o unidades de suministro ha arrojado resultados positivos de relación de anomalías moderadamente resistivas con presencia de hidrocarburos biodegradados así como la detección fiable de la localización de los tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos.

La metodología de determinaciones geoquímicas desarrollada en la presente Tesis, permite una cuantificación fiable individual y grupal de diferentes compuestos derivados de hidrocarburos antropogénicos, tales como BTEX, *Gasoline Range Organics*, *Diesel Range Organics*, *Waste Oil Organics* e Hidrocarburos Totales del Petróleo, presentes en muestras de suelo y/o acuosas.

La combinación de dichas técnicas se ha presentado muy ventajosa para realizar un diagnóstico de estado del subsuelo, minimización de costos en la etapa de muestreo principalmente, mejora en la estrategia y minimización de tiempos e incertidumbre en la localización de los sondeos para la toma de muestras.

Dicha metodología podría ser aplicable a todos escenarios de estudio en los que se sospeche pueda existir una contaminación por derrames y fugas de hidrocarburos derivados del petróleo.

**(Rosales, R.M., 2013)**



## **ABSTRACT**

A new methodology has been developed in this Doctoral Thesis for the detection and quantification of diesel, gasoline and heavy oils contamination produced by leaks and spills in Underground Storage Tanks (USTs) at petrol stations. Hydrocarbons contamination of soil and/or groundwater is presented as an environmental and public health high concern issue, taking into account the carcinogenic and toxic characteristics of organic compounds in fuels and their mobility in the environment.

Specifically, this Doctoral Thesis develops a very useful and reliable methodology to study the extent and quantification of such contamination by combining: 2D Electrical Resistivity Tomography as a geophysical technique for detecting anomalous areas, a specific sampling procedure designed for the defined objectives (Volatile Organic Compounds and semi - volatile) and various geochemical techniques such as Pressurized Fluid Extraction or Gas Chromatography with FID and MS detectors.

With this methodology, soil owners can ensure compliance with obligations under current Spanish legislation, R.D. 9/2005, which establishes the relationship of potentially soil polluting activities and the criteria and standards for the declaration of contaminated soils, and in agreement on the Technical Guide for the Implementation of R.D. 9/2005.

The 2D Electrical Resistivity Tomography application has achieved the positive results in the relationship between moderately resistive anomalies and the presence of biodegraded hydrocarbons and a reliable detection of the location of Underground Storage Tanks.

The geochemical determination methods allow a reliable quantification for individual and different groups of anthropogenic hydrocarbons such as BTEX, Gasoline Range Organic, Diesel Range Organic, Organics Waste Oil and Total Petroleum Hydrocarbons present in soil/aqueous samples.

The combination of these techniques has been presented as very advantageous for a diagnostic of the subsoil, a costs minimization, mainly in the sampling, an improved strategy and a minimization of time and uncertainty in the location of the boreholes for soil sampling.

This methodology could be applied to all study areas where suspected petroleum hydrocarbons contamination may exist.

**(Rosales, R.M., 2013)**



# ÍNDICE

<b>ACRÓNIMOS Y DEFINICIONES</b>	<b>1</b>
<b>JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
1.1. Antecedentes	6
1.2. Contaminación en suelos de hidrocarburos derivados del petróleo	10
1.3. Comportamiento y transporte de hidrocarburos en el subsuelo	15
1.4. Atenuación natural y biodegradación de hidrocarburos	22
1.5. Cambios en el suelo por la presencia de hidrocarburos	22
1.6. Geofísica: monitorización ambiental y detección de zonas potencialmente contaminadas	22
1.7. Determinaciones geoquímicas relacionadas con el derrame de hidrocarburos: métodos analíticos	26
<b>2. ÁREAS DE ESTUDIO: ESTACIONES DE SERVICIO</b>	<b>30</b>
2.1. EE.SS. “El Trampolín”	31
2.1.1. Localización	31
2.1.2. Geología e Hidrogeología	33
2.1.3. Relieve	36
2.1.4. Edafología	36
2.1.5. Climatología	37
2.1.6. Vegetación	38
2.2. EE.SS. “Petronor”	40
2.2.1. Localización	40
2.2.2. Geología e Hidrogeología	41
2.2.3. Relieve	43
2.2.4. Edafología	43
2.2.5. Climatología	43
2.2.6. Vegetación	44
2.3. EE.SS. “Campsa”	44
2.3.1. Localización	44
2.3.2. Geología e Hidrogeología	46
2.3.3. Relieve	47
2.3.4. Edafología	48
2.3.5. Climatología	48
2.3.6. Vegetación	48
<b>3. MATERIALES Y METODOLOGÍA</b>	<b>50</b>
3.1. Tomografía Eléctrica 2D	51
3.1.1. Fundamentos de la tomografía eléctrica	51
3.1.2. Configuraciones eléctricas	52
3.1.3. Resistividad de distintos materiales	54
3.1.4. Aplicación de la tomografía eléctrica en las estaciones de servicio	55

3.2. Plan de muestreo de suelo para determinación de compuestos orgánicos volátiles y caracterización fisico-química	60
3.2.1. Propósito y objetivos del plan de muestreo	60
3.2.2. Modo y estrategia de muestreo	61
3.2.3. Instrumental necesario	62
3.2.4. Manejo, almacenamiento y conservación de muestras	64
3.3. Metodología para caracterización fisico-química del subsuelo	67
3.3.1. Acondicionamiento de las muestras	67
3.3.2. Determinaciones analíticas	68
3.4. Desarrollo de metodología de cuantificación de compuestos orgánicos volátiles en suelos: BTEX y GROs	74
3.4.1. Objetivo y campo de aplicación	74
3.4.2. Resumen del método	75
3.4.3. Equipo y materiales	76
3.4.4. Reactivos y materiales de referencia	78
3.4.5. Procedimiento	80
3.4.6. Calibración del equipo GC/MS y criterios de validación	83
3.4.7. Cálculo de concentraciones	87
3.4.8. Seguridad y otras consideraciones	88
3.5. Desarrollo de metodología de cuantificación de compuestos orgánicos semivolátiles en suelos: DROs y WOOs	89
3.5.1. Objetivo y campo de aplicación	89
3.5.2. Resumen del método	91
3.5.3. Equipo y materiales	92
3.5.4. Reactivos y materiales de referencia	94
3.5.5. Procedimiento	95
3.5.6. Calibración del equipo GC/FID y criterios de validación	100
3.5.7. Cálculo de concentraciones	102
3.5.8. Seguridad y otras consideraciones	103
3.5.9. Estudio de la contaminación producida por equipo extractor y reactivos	104
3.6. Tratamiento estadístico	105
3.6.1. Descripción univariable	105
3.6.2. Descripción bivariable	106

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

107

4.1. EE.SS. "El Trampolín"	108
4.1.1. Secciones de los perfiles de tomografía eléctrica	108
4.1.2. Selección de zonas y profundidad para la toma de muestras	110
4.2. EE.SS. "Petronor"	111
4.2.1. Secciones de los perfiles de tomografía eléctrica	111
4.2.2. Selección de zonas y profundidad para la toma de muestras	114
4.2.3. Cuantificación de la contaminación por hidrocarburos en el subsuelo	118
4.2.4. Caracterización fisicoquímica del subsuelo	129
4.2.5. Análisis estadístico	157
4.3. EE.SS. "Campsá"	163
4.1.1. Secciones de los perfiles de tomografía eléctrica	163
4.1.2. Selección de zonas y profundidad para la toma de muestras	167
4.1.3. Cuantificación de la contaminación por hidrocarburos en el subsuelo	169
4.1.4. Caracterización fisicoquímica del subsuelo	181
4.1.5. Análisis estadístico: matriz de correlaciones	207

<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>213</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>218</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>233</b>
A1. Resultados geoquímicos	234
A2. Límites de detección y cuantificación individual de COVs	254
A3. Archivo fotográfico	257
A4. Producción científica	270



## LISTADO DE FIGURAS

### Capítulo 1

Figura 1.1. Consumo de gasolinas y gasóleos en 2012 por Comunidades Autónomas (Cores, 2012)	6
Figura 1.2. Contaminantes que afectan al suelo y aguas subterráneas en Europa (EEA, 2007)	10
Figura 1.3. Clasificación de los hidrocarburos en función del tipo de cadena, cíclica o lineal. Elaboración propia.	11
Figura 1.4. Múltiples fluidos en el espacio de un poro en un medio granular poroso (API, 2003)	16
Figura 1.5. Sección transversal de un hipotético derrame LNAPL (Delin et al., 1998)	17
Figura 1.6. Representación de plumas de contaminación por LNAPL y DNAPL (Mulligan y Yong, 2004)	17
Figura 1.7 Reparto de LNAPL entre las cuatro fases encontradas en la zona no saturada (Newell et al., 1995)	18
Figura 1.8. Procesos de hidrocarburos en suelos y aguas subterráneas	19
Figura 1.9. Esquema de las reacciones de degradación de contaminantes en suelos (Maroto y Rogel, 2002)	21
Figura 1.10. Representación esquemática de una secuencia de TE (dispositivo Wenner y primer nivel de adquisición) (Martínez-Pagán, 2006)	24
Figura 1.11. Dispositivos comúnmente utilizados (Zhu et al., 2009)	25
Figura 1.12. Secciones eléctricas de resistividad aparente resultado de la implementación de TE 2D con diferentes dispositivos en un bloque rectangular a) dispositivo dipolo-dipolo; b) Wenner-Schlumberger (López et al., 2004)	25
Figura 1.13. Fases en un vial <i>headspace</i> para análisis HS-GC (RESTEK, 2000 modificado por Rosales, R.)	28
Figura 1.14. Componentes funcionales de un sistema de cromatografía de gases (Emerson, 2010 modificado por Rosales, R.)	29

### Capítulo 2

Figura 2.1. Vista por satélite de la Península Ibérica y la Región de Murcia (Google Earth, 2013)	31
Figura 2.2. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS “El Trampolín” (Google Earth, 2013)	32
Figura 2.3. Unidades geológicas en la Región de Murcia (del Ramo, 2006)	33
Figura 2.4. Cuencas neógeno-cuaternarias en la Región de Murcia. (ITGME (1993) modificado por del Ramo (2006))	34
Figura 2.5. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS “El Trampolín” (SIA, 2013)	35
Figura 2.6. Mapa del Relieve en la Región de Murcia. Atlas Global de la Región de Murcia.	36
Figura 2.7. Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “El Trampolín”	38
Figura 2.8. Provincias, sectores y superdistritos florísticos en la Región de Murcia (Alcaraz, 2013)	39
Figura 2.9. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS “Petronor” (Google Earth, 2013)	40
Figura 2.10. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS “Petronor” (SIA, 2013)	42
Figura 2.11. Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “Petronor”	44
Figura 2.12. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS “Campsa” (Google Earth, 2013)	45
Figura 2.13. Cuencas neógeno-cuaternarias en la Región de Murcia – localización de EE.SS “Campsa”. (ITGME (1993) modificado por del Ramo (2006)	46
Figura 2.14. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS “Campsa” (Sistema Información de Recursos Subterráneos, 2013)	47
Figura 2.15. Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “Campsa”	48

### Capítulo 3

Figura 3.1. Principio de funcionamiento de un equipo tetraelectródico de prospección eléctrica (Martínez-Pagán, 2006)	51
Figura 3.2. Representación de perfiles con dispositivo Dipolo-Dipolo (Sharma, 1997)	53
Figura 3.3. Resistividades típicas de diversos materiales (Orellana, 1982)	55
Figura 3.4. Equipo de tomografía SYSCAL empleado para la realización de perfiles en las EE.SS (Rosales <i>et al.</i> , 2012)	56
Figura 3.5. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS “El Trampolín” (Alcantarilla)	57
Figura 3.6. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS “Petronor” (Jumilla)	57
Figura 3.7. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS “Campsa” (Totana)	58
Figura 3.8. Esquema de toma de muestras de suelo en testigo continuo para análisis de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles	64
Figura 3.9. Esquema de relleno en célula de extracción ASE 200 para etapa de extracción y limpieza de hidrocarburos en suelo	97
Figura 3.10. Respuestas cromatográficas correspondientes a las disoluciones estándar de diesel y aceite de 2000 mg/L	101
Figura 3.11. Comparativa de los cromatogramas de los extractos procedentes de una célula vacía y célula con relleno	105

### Capítulo 4

Figura 4.1. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	108
Figura 4.2. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	109
Figura 4.3. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	110
Figura 4.4. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS “Petronor” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	111
Figura 4.5. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS “Petronor” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	113
Figura 4.6. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS “Petronor” correspondiente a a) periodo húmedo (abril 2010); b) periodo seco (julio 2010)	1141
Figura 4.7. Localización de los tres sondeos mecánicos, J1, J2 y J3 para toma de muestras de subsuelo en la EE.SS “Petronor” (Jumilla)	115
Figura 4.8. Implementación de interpretaciones de perfiles de GPR y ERT para la colocación óptima de sondeos mecánicos en EE.SS “Petronor” (Jumilla)	116
Figura 4.9. Cromatograma obtenido de la muestra J2 capa 2-3 m mediante GC-MS	118
Figura 4.10. Representación de GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) vs profundidad en la EE.SS “Petronor” (Jumilla)	121
Figura 4.11. a) Definición de rangos DROs y WOOs en cromatograma del patrón de tiempos de retención. b) Cromatogramas correspondientes a muestras con mínimo y máximo contenido de TPH en los sondeos de la EE.SS “Petronor”	123
Figura 4.12. Contenido de DROs en muestras de subsuelo en función de la profundidad	124
Figura 4.13. Contenido en WOOs de las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”	125
Figura 4.14. Contenido en TPH ( $\text{mg}/\text{kg}$ suelo base húmeda) en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”	127
Figura 4.15. Contenido de humedad (%) en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”	130
Figura 4.16. pH en agua en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”	131
Figura 4.17. pH en KCl en muestras de subsuelo de EE.SS “Petronor”	132
Figura 4.18. Resistividad eléctrica ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) obtenida en muestras de subsuelo de EE.SS “Petronor”	133
Figura 4.19. Columnas estatigráficas, clase textural y contenido en TPH en EE.SS Petronor	136
Figura 4.20. Contenido de arena (%), arcilla (%) y TPH ( $\text{mg}/\text{kg}$ suelo) en sondeo J1	137
Figura 4.21. Contenido de arena (%), arcilla (%) y TPH ( $\text{mg}/\text{kg}$ suelo) en sondeo J2	138

Figura 4.22. Contenido de arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeo J3	139
Figura 4.23. % en CaCO <sub>3</sub> en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"	140
Figura 4.24. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), cmol/kg en muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"	141
Figura 4.25. Contenido de Carbono Orgánico Total en el subsuelo de la EE.SS. "Petronor" y relación DROs/COT	143
Figura 4.26. Contenido en Nitrógeno Total (mg/kg suelo) en el subsuelo de la EE.SS."Petronor"	145
Figura 4.27. Contenido en cationes intercambiables (mg/kg) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"	148
Figura 4.28. Respiración Edáfica Basal (mg C-CO <sub>2</sub> /kg·h) en las muestras de subsuelo de la EE.SS"Petronor"	150
Figura 4.29. Contenido de aniones en muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"	152
Figura 4.30. Contenido en Br <sup>-</sup> en el subsuelo de la EE.SS	153
Figura 4.31. Contenido de metales pseudo-totales en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"	156
Figura 4.32. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS "Campsa" correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	163
Figura 4.33. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS "Campsa" correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	165
Figura 4.34. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS "Campsa" correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)	166
Figura 4.35. Localización de los tres sondeos mecánicos, T1, T2 y T3 para toma de muestras de subsuelo en la EE.SS "Campsa" (Totana)	168
Figura 4.36. Cromatograma obtenido del sondeo T1 capa 2-3 m mediante GC-MS	172
Figura 4.36. Representación de GROs (µg/kg) vs profundidad en la EE.SS "Campsa" (Totana)	174
Figura 4.37. Contenido de DROs (mg/kg) en subsuelo de la EE.SS. "Campsa" en función de la profundidad	177
Figura 4.38. Contenido de WOOs (mg/kg) en subsuelo de la EE.SS. "Campsa" en función de la Profundidad	178
Figura 4.39. Contenido en TPH (mg/kg suelo base húmeda) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	179
Figura 4.40. Contenido de humedad (%) de las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	182
Figura 4.41. pH de las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	183
Figura 4.42. pH en KCl de las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	185
Figura 4.43. Resistividad eléctrica (Ω·m) medida en muestras de subsuelo de EE.SS "Campsa"	186
Figura 4.44. Columnas estratigráficas, clase textural y contenido en TPH en EE.SS "Campsa"	188
Figura 4.45. Arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeos T1, T2 y T3	190
Figura 4.46. % en CaCO <sub>3</sub> en muestras de sondeos T1, T2 y T3	191
Figura 4.47. Capacidad de Intercambio Catiónico	192
Figura 4.48. Carbono Orgánico Total en el subsuelo de la EE.SS. "Campsa" y relación DROs/COT	193
Figura 4.49. Nitrógeno Total (mg/kg suelo) en el subsuelo de la EE.SS. "Campsa"	195
Figura 4. 50. Cationes intercambiables (mg/kg) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	197
Figura 4.51. Respiración Edáfica Basal en muestras de la EE.SS "Campsa"	200
Figura 4.52. Aniones en el subsuelo de la EE.SS "Campsa"	204
Figura 4.53. Br <sup>-</sup> en subsuelo de la EE.SS "Campsa"	205
Figura 4.54. Metales pseudo-totales en muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"	206
Figura 4.55. Pb (mg/kg) en el subsuelo de la EE.SS "Campsa"	207

## LISTADO DE TABLAS

### Capítulo 1

Tabla 1.1. Consumo de productos petrolíferos en España. Datos 2012-2013.(Cores, 2013)	7
Tabla 1.2. Características de algunos contaminantes orgánicos (SAX, 1976)	12
Tabla 1.3. Niveles Genéricos de Referencia para algunos compuestos orgánicos (R.D. 9/2005)	13
Tabla 1.4. Ejemplo de compuestos orgánicos volátiles BTEX y GROs relacionados con la presencia de gasolina en el suelo	14
Tabla 1.5. Compuestos semivolátiles DROs relacionados con la presencia de diesel en el suelo	14
Tabla 1.6. Parámetros que influyen en el transporte de contaminantes en el suelo	15
Tabla 1.7. Procesos y sus efectos en el destino de los contaminantes (Benedito, 2000)	20
Tabla 1.8. Revisión del estado del arte para métodos y parámetros para la determinación de HC en el suelo	27

### Capítulo 2

Tabla 2.1. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS “El Trampolín” (Sistema de Información de Recursos Subterráneos, 2013)	35
Tabla 2.2. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS “Petronor” (SIA, 2013)	42
Tabla 2.3. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS “Campsa” (Sistema de Información de Recursos Subterráneos, 2013)	47

### Capítulo 3

Tabla 3.1. Compuestos Orgánicos Volátiles que pueden cuantificarse mediante GC-MS con el presente método	75
Tabla 3.2. Patrones comerciales usados para calibración	79
Tabla 3.3. Disoluciones de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración	80
Tabla 3.4. Disolución de verificación de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración	80
Tabla 3.5. Condiciones de operación optimizadas del sistema <i>GERSTEL MPS HEADSPACE INJECTION</i>	82
Tabla 3.6. Condiciones de horno y rampa de temperatura en equipo GC/MS para la elución de BTEX/GROs en muestras de suelo	82
Tabla 3.7. Grupos SIM definidos en el método BTEX/GROs en suelos	83
Tabla 3.8. Niveles de calibración (2 a 50 µg/L) para método BTEX/GROs baja concentración realizados	84
Tabla 3.9. Factores de Respuesta Mínimos	85
Tabla 3.10. Ejemplo de secuencia de trabajo en GC/MS para análisis de volátiles en suelos	89
Tabla 3.11. Compuestos semivolátiles presentes en DROs y WOOs	91
Tabla 3.12. Valor certificado de contenido en TPH en suelo MCR utilizado para validar metodología	95
Tabla 3.13. Condiciones de extracción de hidrocarburos en suelos en ASE 200 Dionex	97
Tabla 3.14. Condiciones de operación en equipo GC-FID	100
Tabla 3.15. Tiempos de retención medios para definir los intervalos de integración de DROs y WOOs	101
Tabla 3.16. Estudio de la contaminación aportada por diferentes reactivos y materiales en la determinación de DROs y WOOs mediante GC-FID	104

## Capítulo 4

Tabla 4.1. Número de muestras de suelo para determinación de contaminación en la EE.SS “Petronor”	111
Tabla 4.2. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3	119
Tabla 4.3. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en blancos	120
Tabla 4.4. GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en muestras de subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3 ( $n=3$ )	120
Tabla 4.5. Resultados DROs y WOOs en muestras del subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3 expresados en $\text{mg}/\text{kg}$ suelo en base húmeda (ppm)	122
Tabla 4.6. Contenido en DROs y WOOs de muestras de suelo de terreno natural	125
Tabla 4.7. Concentración de TPH ( $\text{mg}/\text{kg}$ suelo base húmeda) en el subsuelo de la EE.SS “Petronor”	127
Tabla 4.8. Clase textural y contenido en limo, arcilla y arena en subsuelo de la EE.SS “Petronor”	134
Tabla 4.9. % COT y materia orgánica en muestras superficiales de la EE.SS “Petronor”	144
Tabla 4.10. Relación C/N en muestras de subsuelo EE.SS. “Petronor”	146
Tabla 4.11. Contenido en Pb ( $\text{mg}/\text{kg}$ ) en el subsuelo de la EE.SS. “Petronor”	157
Tabla 4.12. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J1	160
Tabla 4.13. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J2	161
Tabla 4.14. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J3	162
Tabla 4.15. Número de muestras de suelo para determinación de contaminación en la EE.SS “Campsa”	168
Tabla 4.16. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T1	170
Tabla 4.17. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T2	170
Tabla 4.18. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T3	171
Tabla 4.19. Niveles Genéricos de Referencia para compuestos orgánicos (Anexos V y VI de R.D.9/2005)	172
Tabla 4.20. GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en muestras de subsuelo de los sondeos T1, T2 y T3 ( $n=3$ )	173
Tabla 4.21. Resultados DROs y WOOs en muestras del subsuelo de los sondeos T1, T2 y T3 expresados en $\text{mg}/\text{kg}$ suelo en base húmeda (ppm)	175
Tabla 4.22. Concentración de TPH ( $\text{mg}/\text{kg}$ suelo base húmeda) en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”	180
Tabla 4.23. Clase textural y contenido en limo, arcilla y arena en subsuelo de la EE.SS “Campsa”	187
Tabla 4.24. Relación C/N en muestras de subsuelo EE.SS. “Campsa”	196
Tabla 4.25. Pb ( $\text{mg}/\text{kg}$ ) en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”	207
Tabla 4.26. Matriz de correlación de Pearson sondeo T1 en EE.SS “Campsa”	210
Tabla 4.27. Matriz de Pearson sondeo T2 en EE.SS “Campsa”	211
Tabla 4.28. Matriz de Pearson sondeo T3 en EE.SS “Campsa”	212

## LISTADO DE FOTOS

### Capítulo 1

Foto 1.1. Derrame de hidrocarburos en el golfo de México (NASA Earth Observatory, 2010)	8
Foto 1.2. Tanque enterrado de almacenamiento de hidrocarburos (UST) en Missouri (EE.UU)	9

### Capítulo 2

Foto 2.1. Área de estudio: EE.SS “El Trampolín” (Término Municipal de Alcantarilla, Región de Murcia)	32
Foto 2.2. Ejemplo de <i>Ekranic Technosol</i> (Polonia)	37
Foto 2.3. Vista de vegetación del entorno en la EE.SS “El Trampolín”	39
Foto 2.4. Área de estudio: EE.SS “Petronor” (Término Municipal de Jumilla, Región de Murcia)	41
Foto 2.5. Área de estudio: EE.SS “Campsa” (Término Municipal de Totana, Región de Murcia)	45
Foto 2.6. Cultivo anexo a la EE.SS “Campsa” (Totana)	49

### Capítulo 3

Foto 3.1. Conexión electrodo de metal – cable multiconductor mediante pinza.	58
Foto 3.2. Perfil de tomografía P2 realizado en estación húmeda en EE.SS “El Trampolín”	59
Foto 3.3. Perfil de tomografía P1 realizado en estación seca en EE.SS “Petronor”	59
Foto 3.4. Perfil de tomografía P3 realizado en estación seca en EE.SS “Campsa”	60
Foto 3.5. Equipo de perforación MAG ESP-25 utilizado para la realización de sondeos y toma de muestras de suelo	62
Foto 3.6. Muestreador de suelo diseñado para toma de muestras sin contacto manual y vial <i>headspace</i> de 22 ml	64
Foto 3.7. Caja de sondeo con muestras de subsuelo de 6 a 8.40 m de profundidad tomadas en la EE.SS Jumilla	65
Foto 3.8. Viales de vidrio de 22 mL conteniendo las muestras de suelo y la MMS en la EE.SS de Totana	66
Foto 3.9. Crisoles con muestra de suelo para determinación del porcentaje de humedad	68
Foto 3.10. Brazo automático GERSTEL MultiPurpose Sampler MPS 2 XL-Twister	76
Foto 3.11. Equipo de cromatografía de gases- detector de masas (GC/MS) utilizado para la puesta a punto del método de cuantificación de BTEX/GROs en suelos	77
Foto 3.12. Multipatrón BTEX/GROs de 100 ppm y disoluciones de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración	79
Foto 3.13. Viales <i>headspace</i> con muestra de subsuelo de la EE.SS “Petronor” en bandeja refrigerada VT32-20C - previo análisis	81
Foto 3.14. Equipo <i>Accelerated Solvent Extraction</i> (ASE) utilizado para la puesta a punto de metodología y extracciones de hidrocarburos en las muestras de suelo	92
Foto 3.15. Equipo TurboVap II utilizado para la concentración de extractos a sequedad mediante corriente de nitrógeno	93
Foto 3.16. Equipo GC-FID utilizado para la puesta a punto y cuantificación de DROs y WOOs en muestras de suelo de las EE.SS	93
Foto 3.17. Extractos limpios procedentes de suelo agrícola y suelo certificado contaminado con hidrocarburos del petróleo	98
Foto 3.18. Preparación de extractos para medición en GC-FID	99

### Capítulo 4

Foto 4.1. Toma de muestras mecánica con extracción de testigo continuo en sondeo J3 (EE.SS “Petronor”)	117
Foto 4.2. Zona de talud en las que se recogieron muestras superficiales “C”	126
Foto 4.3. Toma de muestras mecánica con extracción de testigo continuo en sondeo T1 (EE.SS “Campsa”)	169

# ACRÓNIMOS Y DEFINICIONES

**EE.SS** – estación de servicio

**EE.SS.** – estaciones de servicio

**USTs** – Tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos (*Underground Storage Tanks*) con tuberías conectadas al tanque y que en su conjunto tenga al menos un 10% de su volumen enterrado bajo tierra.

**US EPA**- *USA Environmental Protection Agency*

**API** – *American Petroleum Institute*

**WOOs** – Aceites pesados (*Waste Oil Organics*): fracción más pesada y menos volátil de los hidrocarburos del petróleo, rango de hidrocarburos procedentes de aceites pesados, definidos entre C28-C40.

**GROs** – compuestos orgánicos de la gasolina, rango de alcanos desde C6 a C10 cubriendo un rango de punto de ebullición de, aproximadamente, 60-170 °C (*Gasoline Range Organics*).

**BTEX** – parámetro que engloba a los siguientes compuestos: benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno y o-xileno.

**DROs** – compuestos orgánicos del diesel, rango de alcanos desde C10 a C28 en su mayoría hidrocarburos alifáticos, cubriendo un rango de ebullición entre 170 °C y 430° C (*Diesel Range Organics*).

**COVs** – compuestos orgánicos volátiles.

**TPH** – Hidrocarburos Totales del Petróleo (*Total Petroleum Hydrocarbons*): parámetro que engloba a todos los hidrocarburos extractables del suelo, y por tanto representa la fracción más pesada, excluyendo aquellos compuestos más volátiles tales como los BTEX y GROs. No existe una definición estandarizada para los TPH. Dicho parámetro se considera a efectos de la presente Tesis Doctoral, como la suma de las fracciones DROs y WOOs, por lo tanto será el sumatorio de las respuestas cromatográficas desde C10 a C40.

**MMS** – Solución preservante para conservación de muestras de suelo para análisis de volátiles en campo (*Modifying Matrix Solution*)

**GC-FID** – cromatografía de gases con detector de fotoionización de llama

**GC-MS** – cromatografía de gases con detector de masas

**ASE** – extracción con solvente acelerada (*Accelerated Solvent Extraction*)

**HS** – espacio de cabeza (*headspace*)

**ERT** – tomografía eléctrica (*electrical resistivity tomography*)

**Blanco de campo** - Muestra de suelo natural o material de referencia certificado libre de los analitos de interés, a la que se realiza todo el proceso de análisis incluyendo el contacto con los equipos de campo, extracción, limpieza y determinación por CG-FID. Los blancos de campo se exponen a las condiciones del lugar de muestreo, de almacenamiento, de preservación y a todos los procedimientos analíticos, al igual que el resto de muestras a procesar.

**Muestra control de laboratorio** - Matriz de control adicionada con los analitos de interés o material de referencia certificado (suelo con concentración conocida de los analitos BTEX, GROs, DROs y WOOs). La muestra control debe analizarse con cada secuencia de muestras para verificación del correcto funcionamiento del sistema y determinar la utilidad de los datos. Adicionalmente, se podrá usar para el cálculo de % de recuperación de los analitos de interés.

**Límite de cuantificación del método (LQ)** - es la menor concentración de un analito en una muestra, la cual puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método. Generalmente es de 5 a 10 veces la desviación estándar del blanco.

**Límite de detección del método (LD)** -Es la mínima concentración de un analito en una muestra que puede ser medida con un 99% de confianza de que la concentración del

analito es mayor a cero, pero no necesariamente cuantificada. La determinación del LD se realiza mediante el análisis de 7 réplicas de los analitos objeto, a una concentración cercana al límite de detección esperado.

**Muestra de control de verificación de la calibración** - Muestra introducida posterior a la calibración y con concentración cercana al punto medio de dicha calibración. Utilizada para comprobar si está vigente o si bien, es necesario recalibrar el equipo previo al análisis de las muestras.

## JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los derrames de hidrocarburos se han convertido en un serio problema medioambiental en todo el mundo, especialmente en países industrializados. Un inadecuado almacenamiento o malas prácticas en la dispensación de hidrocarburos pueden provocar una contaminación muy extensa en el subsuelo; es por ello que las estaciones de servicio están consideradas áreas potencialmente contaminadas por la posible presencia de contaminantes orgánicos en suelo o incluso en las masas de agua subterránea.

Existen graves problemas medioambientales y de salud pública relacionados con los derrames y fugas de productos petrolíferos en estaciones de servicio y zonas de almacenamiento de hidrocarburos. Por lo tanto, existe la necesidad de estudiar, analizar, comparar y evaluar los suelos contaminados y, posiblemente los acuíferos, para evitar o recuperar los sitios afectados por la contaminación por hidrocarburos del petróleo. Actualmente se están llevando a cabo nuevas metodologías para evitar y minimizar este tipo de contaminación a nivel mundial.

Este tipo de contaminación en suelos no ha sido estudiada en España hasta hace unas décadas, en la que se han llevado a cabo estudios principalmente a escala planta piloto y experiencias en el laboratorio.

Actualmente no se dispone de un inventario de suelos contaminados en España, ni existe una cuantificación exacta de la contaminación en suelos y aguas subterráneas debido a fugas y derrames de la gasolina y gasoil de los tanques subterráneos; si bien son conocidos los múltiples accidentes medioambientales debido a estos derrames que han causado daños a los ecosistemas terrestres y acuáticos en todo el mundo, especialmente en las zonas costeras.

El R.D. 9/2005 por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, así como la Guía Técnica de Aplicación de dicho Real Decreto y la Guía Metodológica para Actividades Potencialmente Contaminadoras del suelo de la Región de Murcia, indica que las estaciones de servicio están sujetas a dicha normativa. Por tanto, los propietarios de las estaciones de servicio deben de cumplir con los criterios que en dicha normativa se definen, entre los cuales se solicita un informe preliminar de situación del suelo. Si existen evidencias de contaminación, la Administración podrá exigir un informe complementario de contaminación del suelo, el que, a nivel más detallado, deberá de contener información sobre caracterización del medio físico, muestreo y análisis químico general para confirmar o descartar sospechas de contaminación y muestreo y análisis químico orientado a delimitar la extensión de la contaminación, entre otros.

Por lo tanto, se hace necesario el desarrollo de una metodología de detección y cuantificación de la contaminación en el subsuelo de las estaciones de servicio para el cumplimiento de la legislación actual vigente.

En organismos públicos de investigación de la Región de Murcia se había desarrollado una metodología para la cuantificación de la contaminación en el suelo mediante hidrocarburos pesados en derrames frescos mediante infrarrojo (IR). Varios estudios concluyen que el IR sobrecuantifica el contenido de hidrocarburos en el suelo.

En la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado una metodología de diagnóstico y cuantificación de contaminación por hidrocarburos antropogénicos en el subsuelo. Consiste por tanto en el desarrollo de un estudio de monitorización ambiental para determinar la existencia y el alcance de plumas de contaminación debido a las operaciones de llenado y

transporte de combustibles y fugas en los tanques UST, en emplazamientos en los ya que ha cesado la actividad y que debido a ésta, puedan superar los niveles permitidos en legislación para algunas sustancias peligrosas en los ecosistemas.

La innovadora metodología desarrollada se basa en la combinación de técnicas geofísicas y geoquímicas aplicadas en los emplazamientos citados, dando como resultado una información completa sobre el estado del subsuelo y señalando, cuando aplique, la existencia de plumas de contaminación en emplazamientos industriales y/o del sector servicios en los que, fundamentalmente, se dispense y/o almacene hidrocarburos derivados del petróleo.

Una diagnosis previa en las estaciones de servicio seleccionadas, se ha llevado a cabo mediante la aplicación de Tomografía Eléctrica 2D para estudio preliminar y determinación de zonas con anomalías respecto a los valores estándar de resistividad de los suelos naturales. La finalidad de la geofísica, es el diseño del plan de toma de muestras de subsuelo inalteradas y a profundidades de hasta 15 metros, para su caracterización fisicoquímica y determinación de compuestos orgánicos de origen antropogénico en la zona afectada. Esta determinación se realiza mediante técnicas cromatográficas GC-MS con introducción *headspace* estático y GC-FID previa extracción con PFE (*Pressurized Fluid Extraction*).

El objetivo global y principal a alcanzar mediante la realización de la Tesis Doctoral es el desarrollo de metodología de detección y evaluación de plumas de contaminación debido a fugas en tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio. Dicha metodología se basa en la conjunción de la aplicación y resultados de la técnica de prospección geofísica no destructiva, tomografía eléctrica 2D con técnicas geoquímicas de determinación de hidrocarburos presentándose como novedosa en la Región de Murcia y de muy útil aplicación para este sector, en cumplimiento de la guía metodológica para actividades potencialmente contaminadoras del suelo en la Región de Murcia aprobada en 2011.

Se definen como objetivos derivados del objetivo principal, los siguientes:

1. Desarrollo de metodología novedosa de determinación de hidrocarburos en suelos en la Región de Murcia previa definición de los parámetros de hidrocarburos a tener en cuenta.
2. Cuantificación de hidrocarburos derivados del petróleo en el subsuelo en zonas que pudieran tener una afección por el derrame de gasolina, gasoil y aceites debido a fugas en los emplazamientos citados.
3. Correlación entre técnicas geofísicas y geoquímicas: validación y/o rechazo de la hipótesis inicial supuesta para tomografía eléctrica 2D. Estudio de influencia de estacionalidad en los resultados de tomografía eléctrica.
4. Validación de metodología de diagnóstico y monitorización ambiental de detección de plumas de contaminación por hidrocarburos en el subsuelo en lugares de dispensación de combustible tales como las estaciones de servicio.

Asimismo, se comparan los valores obtenidos de hidrocarburos derivados del petróleo con la legislación nacional, si aplica, o legislación europea a fin de determinar si el contenido en el suelo podría ser perjudicial o no para los ecosistemas, hidrosfera y seres humanos, prestando especial atención al compuesto benceno por clasificarse cancerígeno categoría 1 y mutágeno categoría 3A, tóxico e inflamable según su ficha de seguridad en la base de datos del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo dependiente del Ministerio de Trabajo español.

# 1. INTRODUCCIÓN



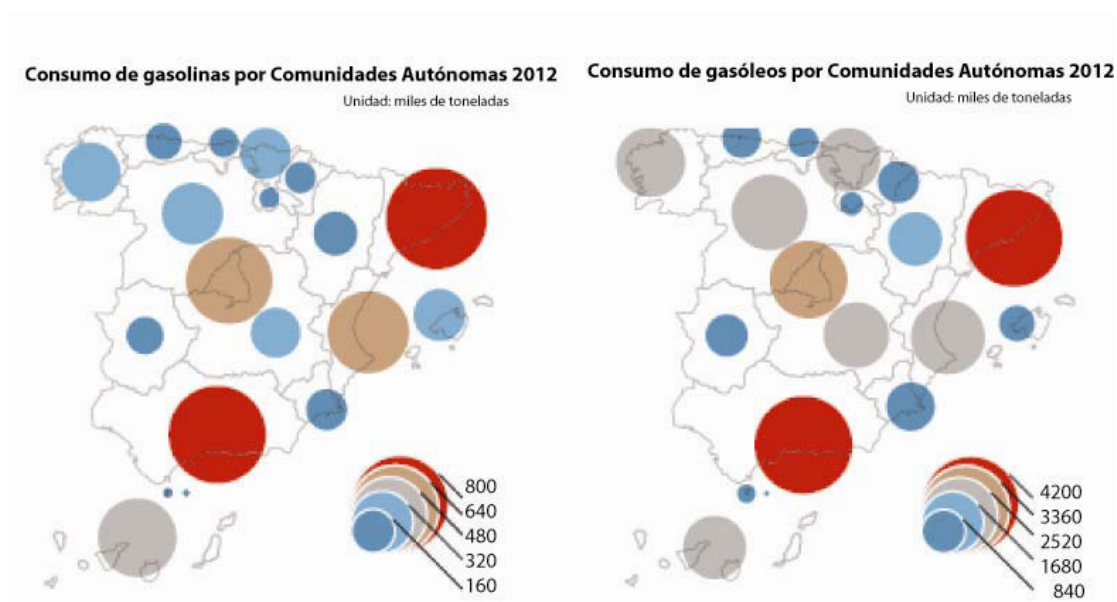
## 1.1. ANTECEDENTES

La producción y utilización de compuestos orgánicos sintéticos ha sufrido y sufre un ascendente incremento debido al crecimiento industrial y al cambio en nuestros hábitos de consumo, con gran importancia en el ámbito del transporte. Es por ello, que la industria de síntesis de compuestos orgánicos sintéticos está en continuo desarrollo de mejora y síntesis de nuevos productos que son, a su vez, base de procesos industriales y/o productos de consumo habitual por el ser humano. Como ejemplo cabe citar productos para el control de plagas en cultivos, lubricantes, combustibles, disolventes, productos cosméticos y farmacéuticos, entre muchos otros.

Este continuo desarrollo de la industria basada en el petróleo, producción y uso masivo de compuestos orgánicos los hace estar entre los contaminantes más frecuentes en suelos y aguas, con un claro aumento en el número de incidentes medioambientales relacionados con éstos compuestos.

Los líquidos derivados del petróleo son un componente básico en nuestra sociedad actual. Los usos incluyen combustibles, lubricantes y materia prima para productos manufacturados.

Respecto a los productos petrolíferos en el año 2012 en España, se consumieron 56,7 millones de toneladas, de las cuales, cerca de 29 millones de toneladas corresponden a consumo de diesel (gasóleos). Solamente en mayo de 2013, se consumieron 391.000 toneladas de gasolinas de automoción, y 2,29 millones de toneladas de diesel en total, de los cuales el 71,2 % fueron consumidas por vehículos para su desplazamiento (Cores, 2013).



**Figura 1.1. Consumo de gasolinas y gasóleos en 2012 por Comunidades Autónomas.**  
Fuente: Cores, 2012.

En la Región de Murcia en el año 2012, se consumieron un total de 123 kilotoneladas de gasolinas y 1001 kilotoneladas de diesel, datos sin incluir gasolinas mezcla ni otros gasóleos de

automoción, lo cual lleva a pensar en la importancia de estos productos debido a su gran consumo y necesidad en la sociedad actual.

**Tabla 1.1. Consumo de productos petrolíferos en España. Datos 2012-2013. Fuente: Cores, 2013.**

	Mayo 2013	Acumulado anual	Últimos doce meses	
	kt	kt	kt	Estructura (%)
Gases licuados del petróleo (G.L.P's)	123	790	1543	2,7
Gasolinas	392	1837	4773	8,4
Querosenos	436	1887	5137	9,1
Gasóleos	2295	11704	28412	50,1
Fuelóleos	716	3396	9305	16,4
Otros productos (**)	517	2683	7502	13,2
<b>TOTAL</b>	<b>4479</b>	<b>22297</b>	<b>56671</b>	<b>100</b>

\*\* incluye lubricantes, productos asfálticos, coque y otros

El número de estaciones de servicio en España en 2011 alcanzó las 10.309, con Repsol en cabeza con 3620 estaciones de servicio, BP con 673, 613 de Galp, 543 de Disa, 192 de Meroil, 118 Saras y 118 Eserguis. En la Región De Murcia el número estimado de estaciones de servicio es de 360, de las cuales, unas 100 pertenecen a la compañía Repsol según cifras de la Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos (AOP; 2012).

Las actividades industriales de extracción, refinamiento o dispensación en las estaciones de servicio de gasolina y diesel conllevan riesgo de derrames y fugas que provocarían una contaminación en el suelo y ecosistema terrestre, pudiendo alcanzar los hidrocarburos el nivel freático y por tanto, contaminar las aguas subterráneas.

Debido al gran volumen de gasolina y diesel generados, consumidos y transportados, el riesgo de accidentes, vertidos incontrolados y fugas en depósitos de combustible es inherente y son conocidos múltiples vertidos marítimos y terrestres que producen una contaminación de agua y suelo por hidrocarburos debido al derrame de productos del petróleo, con las consecuencias negativas medioambientales y que para la salud pública pudieran derivarse.

El suelo, la capa más superficial de la corteza terrestre, constituye uno de los recursos naturales más importantes con el que contamos, al ser el substrato que sustenta la vida en el planeta. El suelo y subsuelo constituyen un recurso natural difícilmente renovable que desempeña funciones como medio filtrante durante la recarga de los mantos acuíferos y la protección de los mismos; es el lugar donde ocurren los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y las redes tróficas, además de ser el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y ser el soporte de la vegetación (Saval, 1995).

La contaminación en el suelo tiene efectos locales o regionales, de hay que la comunidad científica está cada vez más sensibilizada ante las consecuencias que determinados procesos generales, tales como el calentamiento global del planeta por efecto invernadero, puede tener en los ciclos biogeoquímicos terrestres y que los suelos pueden mitigar sus efectos perjudiciales.

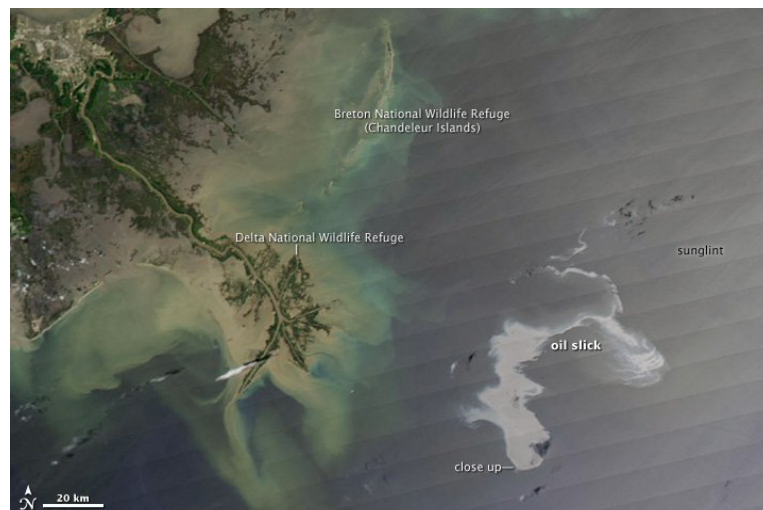
Según el IGME (2005), se desconoce el número exacto de emplazamientos contaminados en Europa. Sin embargo, el número total de emplazamientos en la Unión Europea, probablemente excede el millón. Según Prokop y Schamann (2000) el número de suelos potencialmente contaminados en la Unión Europea se evalúa entre 300.000 y 1.500.000 emplazamientos.

La Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA) notificó la existencia de un total de 242.000 emplazamientos contaminados en la Unión Europea en el año 2007. Actualmente se han identificado un total de 3.000.000 de actividades potencialmente contaminantes en la Unión Europea implicando un incremento notable en el censo de suelos contaminados durante los últimos 15 años. La producción industrial y el sector servicios, en el cual se engloban las estaciones de servicio, representan del 36 % de las actividades causantes de la contaminación del suelo según datos de la [EEA \(2007\)](#).

La preocupación por la contaminación en suelos es reciente en España, y es notable la falta de información y datos para el conocimiento del número de suelos contaminados, así como del tipo de contaminación y su extensión. Durante las décadas de los años 1960 y 1970, se desarrollaron en España políticas de calidad ambiental para aguas y atmósfera. A final de este periodo se implantaron los primeros instrumentos legales para la protección y mejora de la calidad en suelos en los países más avanzados en políticas medioambientales.

Según [Barettino \(2013\)](#), este retraso tuvo que ver probablemente con la dinámica intrínsecamente lenta de los contaminantes en el subsuelo y suelo, en virtud de la cual, las relaciones causa-efecto no son tan evidentes como en el agua o aire. El suelo era considerado como un medio con capacidad prácticamente ilimitada para almacenar y ser depósito de residuos contaminantes sin originar efectos nocivos inmediatos.

Algunos accidentes como el de *Love Canal* en los Estados Unidos ([Martin, 1998](#)) pusieron en evidencia el error de consideración, al comprobarse que la carga contaminante puede ser transferida del suelo a otros medios con efectos negativos potenciales sobre la salud de los seres humanos. Otros ejemplos de contaminación son los 20.138 L de hidrocarburos debido a una fuga en una estación de servicio en Nicaragua en 2003 ([del Socorro, 2005](#)) que alcanzaron el acuífero más importante de la región, fuente de agua potable. Otro accidente más reciente y de gran repercusión ocurrido en 2010, contaminó el golfo de México debido a un derrame de la petrolera BP (Foto 1.1.).



**Foto 1.1. Derrame de hidrocarburos en el golfo de México (NASA Earth Observatory, 2010)**

En la actualidad, los suelos contaminados están incluidos como asunto prioritario en las agendas ambientales europeas. Los suelos contaminados en España están regulados en la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados y en el Real Decreto R.D. 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Adicionalmente, el Ministerio de Medio Ambiente elaboró una guía técnica de aplicación del R.D. 9/2005.

Actualmente no existe un inventario de suelos contaminados en España, si bien, el R.D. 9/2005 sobre suelos contaminados hace referencia a su necesidad.

Las estaciones de servicio están clasificadas como actividad potencialmente contaminante del suelo en el anexo I del R.D. 9/2005, con código CNAE-93 de 50,50: Venta al por menor de carburantes para la automoción, cuando posean instalaciones de almacenamiento, y por tanto quedan sujetas a los requisitos para este tipo de emplazamientos que se definen en el Real Decreto.

En la Región de Murcia, se ha elaborado una Guía Metodológica para actividades potencialmente contaminadoras del suelo, elaborada por el Servicio de Vigilancia e Inspección Ambiental, que detalla en algunos aspectos el R.D. 9/2005.

El problema de los suelos contaminados con hidrocarburos radica en que hasta hace pocos años no existía conciencia del grado de la dificultad y el costo que representa la recuperación de los suelos y cuerpos de agua contaminados para la sociedad (Saval, 1995 ).

Las estaciones de servicio poseen riesgos inherentes de fugas de diesel y gasolina por roturas de las conducciones, fugas por deterioro en los USTs, filtración de aguas aceitosas desde las presas y filtración de aceites pesados desde superficie.

Según Chae (1998), la salud humana puede verse afectada debido a los compuestos orgánicos volátiles que emanan del suelo o por la fase no acuosa libre (producida por los hidrocarburos) en aguas o bien debido a la afección de las aguas subterráneas debido a este tipo de contaminación. Además, el transporte de productos derivados del petróleo, operaciones de llenado de tanques y dispensación en los propios vehículos posibilita los derrames que podrían contaminar suelo, agua y atmósfera (Cozzarelli y Baehr, 2005).



**Foto 1.2. Tanque enterrado de almacenamiento de hidrocarburos (UST) en Missouri (EE.UU)**

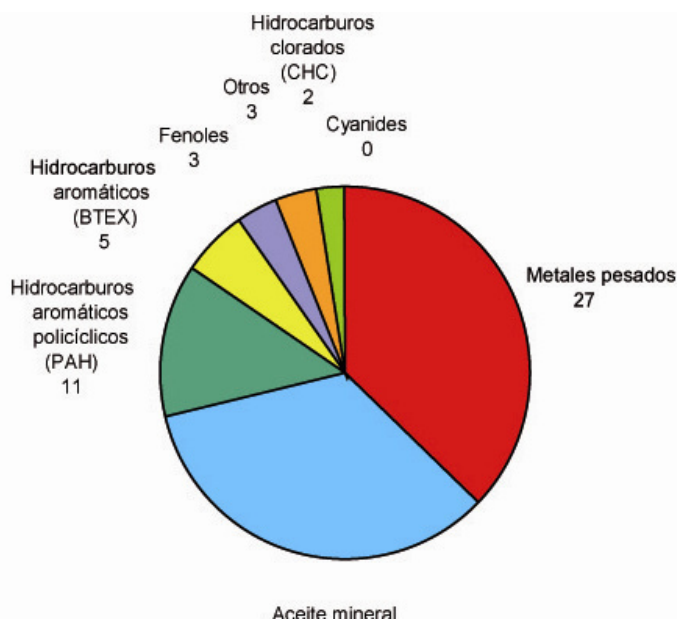
La Agencia de Protección del Medio Ambiente en EE.UU (US EPA) ha estimado que más del 40% de las estaciones de servicio de EE.UU han liberado accidentalmente hidrocarburos derivados del petróleo al subsuelo (US EPA, 1991) y se ha estimado que más de 6 millones de toneladas de aceite entraban en contacto con el medio ambiente cada año (Brown, 1987).

## 1.2. CONTAMINACIÓN EN SUELOS POR HIDROCARBUROS DERIVADOS DEL PETRÓLEO

Los hidrocarburos derivados del petróleo, objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral, son sustancias orgánicas sintéticas que pueden producir efectos negativos y perjudiciales sobre la biosfera y los propios seres humanos si se produce contaminación de recursos necesarios para la vida como el caso de suelo y aguas superficiales y subterráneas. Según [Boehm \*et al.\* \(2008\)](#); [Kujawinski \*et al.\* \(2011\)](#) la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo es un tema de alta preocupación medioambiental que posee un impacto muy adverso en el medio ambiente.

Según estudios relacionados con fugas de depósitos de almacenamiento de hidrocarburos realizados instituciones nacionales de diversos países como PEMEX, EPA e IGME entre otros, dichos derrames, debido a fugas en depósitos de combustible o a un mal manejo de las sustancias en estaciones de servicio provocan una contaminación del suelo y de las aguas subterráneas por la presencia de PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos), BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) e hidrocarburos alifáticos del rango de la gasolina y del diésel, principalmente.

La EEA muestra las sustancias más contaminantes para el suelo y aguas subterráneas en Europa en la Figura 1.2.; Los hidrocarburos clorados, aromáticos y aromáticos policíclicos, todos ellos presentes en la gasolina y diesel, representan el 18% del total de las sustancias más contaminantes.



**Figura 1.2. Contaminantes que afectan al suelo y aguas subterráneas en Europa (EEA , 2007)**

La complejidad de composición y estructura de los hidrocarburos hace difícil su clasificación y de ahí que existan múltiples clasificaciones dependiendo de la fuente consultada. Una sencilla clasificación de los hidrocarburos en función de si son de cadena cíclica o lineal, se muestra en la Figura 1.3.



**Figura 1.3. Clasificación de los hidrocarburos en función de el tipo de cadena, cíclica o lineal. Fuente: Elaboración propia.**

La gasolina y el diesel, combustibles dispensados en las estaciones de servicio, se obtienen a partir del crudo mediante un proceso de craqueo y refinado. La gasolina se obtiene a partir de la nafta de destilación directa, fracción líquida más ligera del crudo y es una mezcla de cientos de hidrocarburos individuales desde el C<sub>4</sub>, butanos y butenos, hasta el C<sub>11</sub> tal y como el metilnaftaleno junto con aditivos tales como el metiltertbutiléter (MTBE) y mezclas en las que están presentes compuestos tales como el benceno, tolueno y xilenos.

Atendiendo a la definición de compuestos orgánicos volátiles, en adelante COVs, existente en el Real Decreto 117/2003, son COVs todos aquellos compuestos orgánicos que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Dentro de esta definición, se engloban todos los componentes individuales de la gasolina.

El diesel, también llamado petrodiesel para distinguirlo del biodiesel, es producido por la destilación fraccionada del crudo del petróleo entre 200 y 350 °C. Como resultado de dicha destilación, se obtiene una mezcla de hidrocarburos, compuestos con cadenas de carbonos conteniendo entre 8 y 21 átomos de carbono por molécula (Collins, 2007).

Los contaminantes orgánicos mayoritarios liberados por fugas de tanques de almacenamiento de hidrocarburos son compuestos típicos de la gasolina y/o diesel.

Los contaminantes orgánicos liberados por derrames de gasolina y más preocupantes desde el punto de vista de su toxicidad medioambiental y para la salud humana son benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), todos ellos, considerados COVs.

Rand y Petrocelli (1985) definen toxicidad como la inherente potencial capacidad de un material (en este caso gasolina y diesel) a causar efectos adversos en organismos vivos. Según Boyd *et al.* (2001), los efectos adversos son respuestas fuera del rango “normal” para organismos saludables y pueden incluir cambios fisiológicos, reproductivos o de comportamiento tal y como movimientos más lentos, reducción de la fertilidad o producir la muerte. Los efectos tóxicos de los

hidrocarburos en el medio ambiente dependen de la cantidad y composición del producto derivado del petróleo, frecuencia y tiempo de exposición, estado físico del derrame, características del área afectada y variables medioambientales como temperatura, humedad, oxígeno y sensibilidad de la biota específica del ecosistema impactado por el derrame. En la Tabla comparativa 1.2., se muestran las principales características relacionadas con la toxicidad y persistencia en el medio ambiente de algunos contaminantes orgánicos.

**Tabla 1.2. Características de algunos contaminantes orgánicos (SAX, 1976)**

Compuesto	Toxicidad	Persistencia	Inflamable	Reactividad
<b>Benceno</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>
<b>Etilbenceno</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>
<b>Petróleo, keroseno</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0</b>
<b>Tolueno</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>
<b>Xileno</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>

Los compuestos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) son los componentes más peligrosos y comunes en las fugas de gasolina. El benceno es el más peligroso de éstos compuestos por sus características carcinógenas y tóxicas. Para este compuesto la US EPA ha establecido un límite de actuación de 5 ppb en el suelo. La larga exposición a benceno en agua potable con un contenido superior a 5 ppb incrementa el riesgo de cáncer. El tolueno y etilbenceno no están considerados carcinogénicos, si bien son tóxicos. Los máximos niveles permitidos según la US EPA para estos contaminantes son de 1 y 0,7 ppm, respectivamente. A largo plazo, el tolueno y el etilbenceno dañan el hígado, riñones y el sistema nervioso central. Los xilenos son una mezcla de isómeros (orto-, meta-, para-xileno) con dos grupos metilo anexos a un anillo de benceno. El límite máximo en el suelo según la EPA está fijado en 10 ppm. Los xilenos pueden afectar al hígado, riñones y sistema nervioso central, pero son considerados tan peligrosos como los demás BTEX (US EPA, 2011; ASTDR, 2011).

En España, la legislación, concretamente el R.D. 9/2005, indica los límites de concentración de los BTEX (Nivel Genérico de Referencia, NGR) para la protección de la salud humana y ecosistemas en función del uso del suelo (Tabla 1.3.). Los hidrocarburos (compuestos conteniendo únicamente átomos de carbono e hidrógeno) componen la mayor parte del petróleo (Weisman y Wade, 1998).

Para explicar el comportamiento de los hidrocarburos en el suelo, previamente se tiene que definir las diferentes fases o productos derivados del petróleo debido a sus diferentes características que influyen en su movilidad o permanencia en el subsuelo. Los hidrocarburos alifáticos presentes en gasolina y diesel, así como los que presentes en los aceites pesados, se clasifican en tres grandes grupos para su estudio en la presente Tesis:

- **BTEX:** definidos anteriormente. Estos compuestos en la gasolina son relativamente móviles en las aguas subterráneas (Kennedy, 1992; Davis *et al.*, 1993).
- **GROs:** *Gasoline Range Organics*. Según organizaciones tales como *Environmental Protection Agency* US EPA y *American Petroleum Institute* API, se definen los GROs como el rango de alcanos desde C6 a C10 y cubriendo un rango de punto

de ebullición de aproximadamente 60-170 °C. Según el DNR (1995) se define este rango desde 55,2 °C hasta 220 °C, incluyendo el naftaleno, hidrocarburo poliaromático (218 °C).

**Tabla 1.3. Niveles Genéricos de Referencia para algunos compuestos orgánicos (R.D. 9/2005)**

Compuesto	Nº CAS	Uso industrial	Uso urbano	Otros usos
		<b>mg/kg peso seco</b>		
		<i>Protección de la salud humana</i>		
Benceno	71-43-2	10***	1***	0,1
Etilbenceno	100-41-4	100**	20***	2
Tolueno	108-88-3	10***	30***	3
Xileno	1330-20-7	10***	10**	35
		<i>Protección de los ecosistemas</i>		
Benceno	71-43-2	1	0,2	0,11
Etilbenceno	100-41-4	-	0,08	4,6
Tolueno	108-88-3	0,3	0,24	13,5
Xileno	1330-20-7	-	0,07	-

Atendiendo a las directrices indicadas por el Servicio de Vigilancia e Inspección Ambiental de la Región de Murcia (2011), la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (2003) e IHOBE de País Vasco (1998) y considerando la definición de la US EPA y muy variadas fuentes bibliográficas consultadas sobre los BTEX y GROs, los hidrocarburos relacionados con el derrame de gasolina y su presencia en el subsuelo se muestran en la Tabla 1.4.

- **DROs:** *Diesel Range Organics*, según US EPA y API, alcanos desde C10 a C28 cubriendo un rango de ebullición entre 170-430 °C .
- **WOOs:** *Waste Oil Organics*, fracción mas pesada de hidrocarburos del petróleo procedentes de aceites pesados. Para lograr un barrido completo de la presencia de hidrocarburos en el subsuelo debido a derrames y fugas en estaciones de servicio, se definen los WOOs como los hidrocarburos más pesados, cubriendo un rango de alcanos de C28 a C40 y cuya procedencia deriva de los derrames de aceites pesados de los vehículos y maquinaria.
- **TPH (ó HTP):** *Total Petroleum Hydrocarbons*, hidrocarburos totales del petróleo, definidos como la cantidad medible de hidrocarburos derivados del petróleo en el medio. Normalmente, los TPH se definen como hidrocarburos extraíbles, suma de la fracción más pesada de hidrocarburos. Los TPH serán la suma de los DROs y WOOs en las muestras medioambientales. Según el R.D. 9/2005, el término Hidrocarburos Totales de Petróleo se utiliza para describir una familia de varios cientos de compuestos procedentes del petróleo.

**Tabla 1.4. Ejemplo de compuestos orgánicos volátiles BTEX y GROs relacionados con la presencia de gasolina en el suelo**

Hidrocarburos BTEX y GROs	Número de Carbonos	Punto de ebullición, °C
n-hexano	6	69
Ciclohexano	6	80.7
Benceno	6	80
n-heptano	7	98
Metilciclohexano	7	101
Tolueno	7	111
n-octano	8	125-127
Etilbenceno	8	136
p-xileno, m-xileno	8	138-144
n-nonano	9	151
n-decano	10	174
Naftaleno	10	218
1,3,5-trimetilbenceno	-	165
1,2,4-trimetilbenceno	-	169

**Tabla 1.5. Compuestos semivolátiles DROs relacionados con la presencia de diesel en el suelo.**

Hidrocarburos DROs	Número de Carbonos	Punto de ebullición, °C
n-decano	12	216
n-tetradecano	14	252-254
n-hexadecano	16	284
n-octadecano	18	317
n-eicosano	20	343
n-docosano	22	369
n-tetracosano	24	391
n-hexacosano	26	412
n-octacosano	28	432

No existen definiciones estandarizadas a nivel mundial para dichos parámetros. Se fija según analista y en muchos casos por normativa impuesta por el Estado.

Para el caso de GROs, DROs y WOOs, no existen NGRs en la legislación española. Tampoco existe un NGR claramente definido para los TPH, si bien, estarán sujetos a una valoración de riesgos, aquellos emplazamientos que presenten concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo superiores a 50 mg/kg según el Anexo V del R.D. 9/2005.

Según la guía técnica de aplicación del R.D. 9/2005, salvo casos puntuales, una concentración superior a 50 mg/kg en el suelo es consecuencia de la actividad antropogénica y puede hacer sospechar que esta concentración anormal en hidrocarburos del petróleo lleva asociado un problema de contaminación del suelo. Esta sospecha sólo podrá ser confirmada o rechazada mediante una valoración de riesgos, que es a lo único que obliga este criterio. Es por tanto, que el valor de 50 mg/kg no es un NGR en sentido estricto, y debe entenderse únicamente como un indicio de que es posible que esta concentración anormal pueda estar asociada a un proceso de contaminación del suelo, que debe ser estudiado y aclarado.

No obstante, la guía técnica de aplicación del R.D. 9/2005, fija un criterio de declaración directamente de suelo contaminado si el valor de TPH supera los 5000 mg/Kg salvo que bioensayos o una valoración de riesgos demuestren su inocuidad o la implicación de un riesgo aceptable.

## 1.3. COMPORTAMIENTO Y TRANSPORTE DE LOS HIDROCARBUROS EN EL SUBSUELO

El comportamiento de los hidrocarburos en el suelo queda definido por las características físicas y químicas de dichos compuestos y del suelo afectado. Además de las características del medio, como son la unidad del suelo, permeabilidad, tamaño de las partículas, contenido en humedad, estructura, contenido en materia orgánica, nivel freático, factores climatológicos tales como precipitación y temperatura tienen una gran influencia en las reacciones y movimiento de la pluma de contaminación en el subsuelo.

**Tabla 1.6. Parámetros que influyen en el transporte de contaminantes en el suelo**

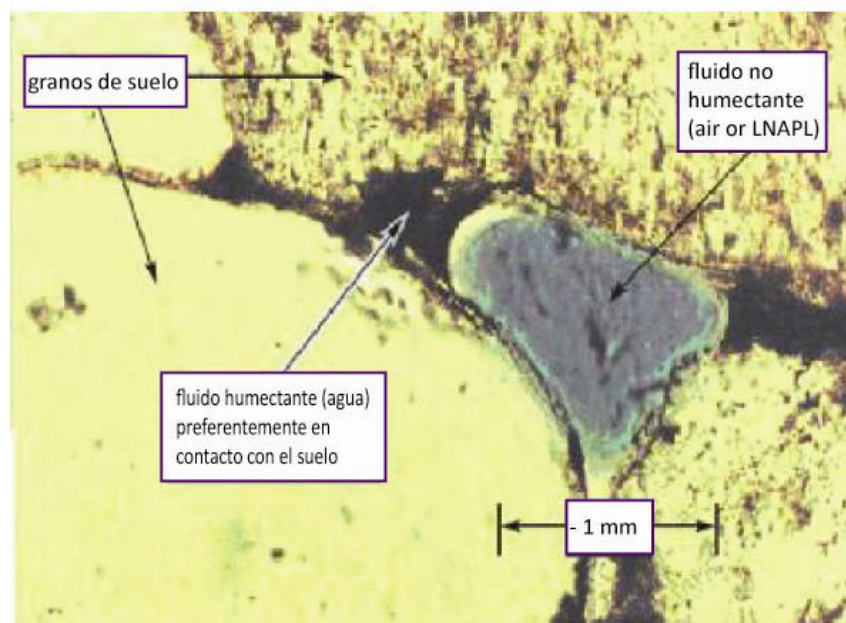
Parámetros del contaminante	Parámetros del suelo	Parámetros ambientales
Solubilidad	Contenido y retención de agua	Temperatura
Presión de vapor	Porosidad, densidad y permeabilidad	Precipitación
Número y tipo de grupos funcionales	Contenido en arcilla y materia orgánica	Evapotranspiración
Polaridad	Profundidad de agua subterránea	-

Otra clasificación para el estudio del comportamiento en el subsuelo de los hidrocarburos derivados del petróleo ampliamente utilizada por muchos autores es la definida por el parámetro NAPL (*Light Non-aqueous Phase Liquid*). NAPL es un grupo de sustancias orgánicas que son

relativamente insolubles en agua; se clasifican en dos grupos en función de sus propiedades como la densidad:

- **LNAPLs** – *Light Non Aqueous Phase Liquids*. Productos líquidos derivados del petróleo que tienen menos densidad que el agua. Éstos son encontrados comúnmente en la interfase de zonas no saturadas-saturadas. Los LNAPLs varían con el nivel freático formando una “zona manchada” ocupada por unos ganglios que no se mezclan con el agua (Figura 1.4.)

Debido a sus bajas densidades, los productos derivados del petróleo, principalmente benceno, tolueno, xileno y derivados del benceno, están clasificados como LNAPLs y tienden a formar grupos y esparcirse lateralmente (Martel y Ayotte, 1989; Lesage y Jackson, 1992). La gasolina y el fuel oil son comúnmente LNAPLs (NRC, 1994).



**Figura 1.4. Múltiples fluidos en el espacio de un poro en un medio granular poroso (API, 2003)**

- **DNAPLs** – *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*. Grupo de sustancias orgánicas que son relativamente insolubles en agua y más densas que ésta. El diesel es considerado un DNAPL. Los DNAPLs tienden a moverse verticalmente a través de la arena y grava a capas subyacentes (US EPA, 2010). Los contaminantes DNAPLs más comunes en aguas subterráneas son los solventes clorados, alquitranes que contienen PAHs y aceites de transformadores, que incluyen PCB (bifenilos policlorados) (NRC, 1994).

Cuando se produce una liberación de NAPLs al subsuelo, bien por derrame o fuga, éstos se mueven hacia abajo a través del subuelo. Los LNAPLs se retienen generalmente, en la parte superior del nivel freático, mientras que los DNAPLs penetran a la zona saturada y migran hacia abajo hasta que son retenidos por una capa impermeable (US EPA, 2006). Una vez se liberan al medio ambiente, los LNAPLs migran verticalmente hasta que la saturación residual agote el líquido o hasta que se alcanza la franja capilar (Norris *et al.*, 1993). Véase Figuras 1.5. y 1.6.

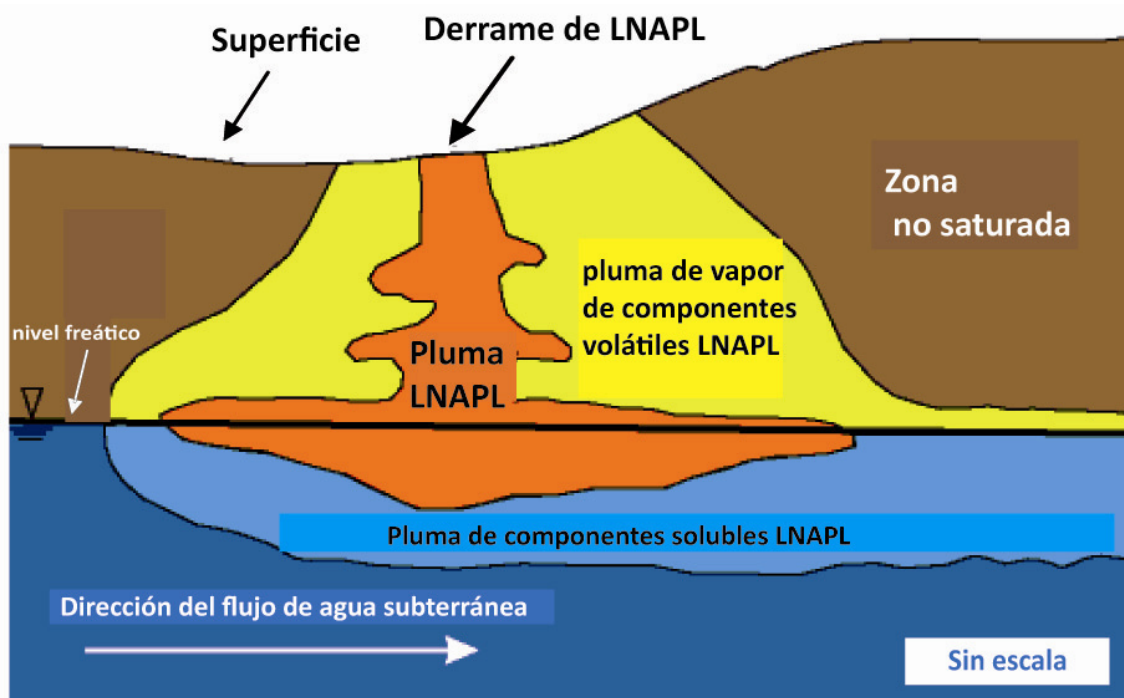


Figura 1.5. Sección transversal de un hipotético derrame LNAPL (Delin *et al.*, 1998)

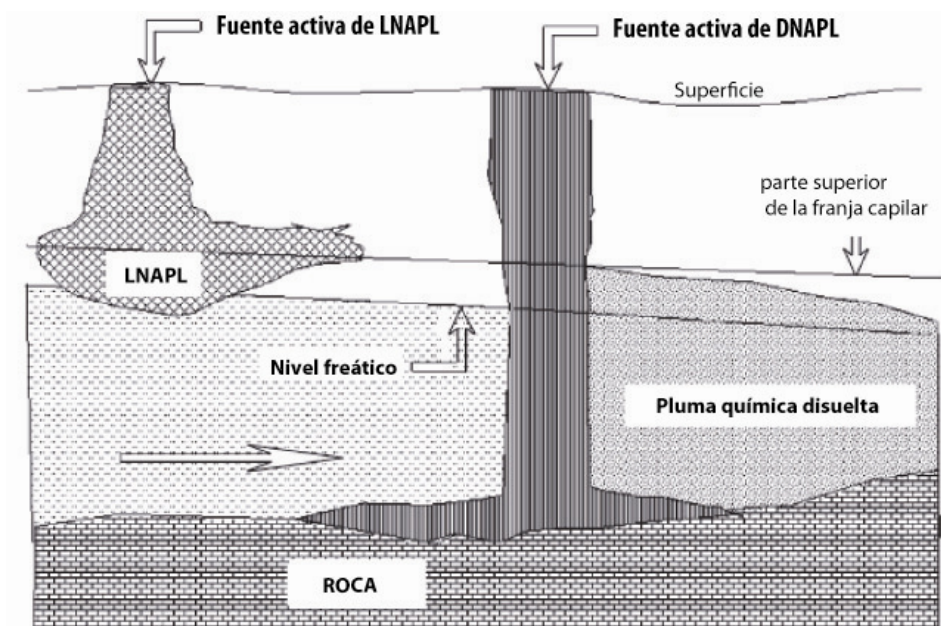


Figura 1.6. Representación de plumas de contaminación por LNAPL y DNAPL

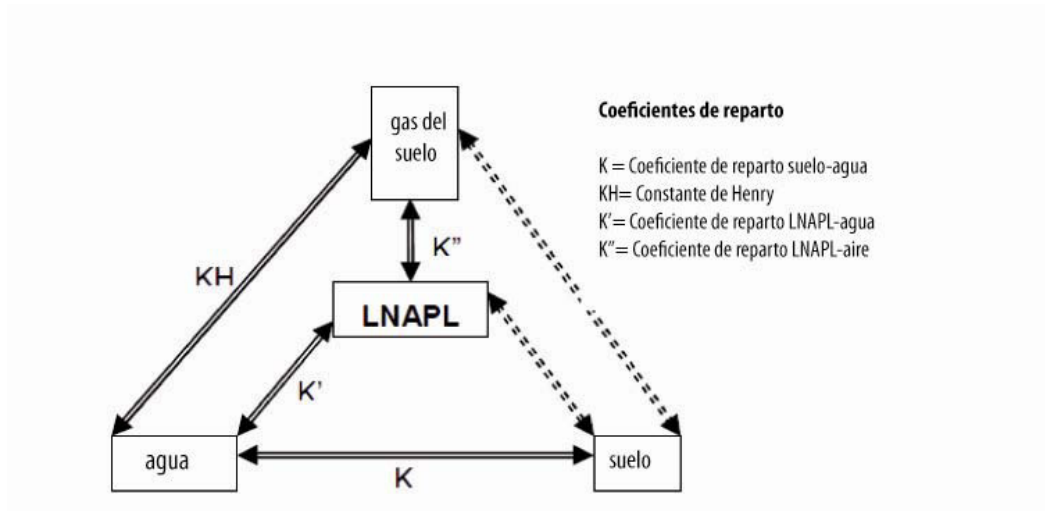
(Mulligan y Yong, 2004)

Newell *et al.*, (1995) definió cuatro fases en las que los constituyentes de los LNAPLs pueden encontrarse en el subsuelo:

- 1) Fase aire-vapor en el espacio del poro

- 2) Fase acuosa- disuelta en agua
- 3) Fase líquida –LNAPL en fase libre o móvil
- 4) Fase adsorbida – adsorbida en el subsuelo

El que los LNAPLs se encuentren mayormente en una fase u otra depende de los coeficientes de partición (o de reparto) de los compuestos que formen ese LNAPL.



**Figura 1.7. Reparto de LNAPL entre las cuatro fases encontradas en la zona no saturada**

(Newell *et al.*, 1995)

En la zona no saturada del subsuelo, los LNAPLs pueden existir en estas cuatro fases. Si el derrame ha sido de gran volumen, los LNAPLs se moverán a través de los espacios de los poros hasta alcanzar el nivel freático. Los compuestos disueltos llegan antes que el menos soluble de los compuestos y pueden cambiar las propiedades del agua causando una reducción en su calidad y una disminución en el peso del nivel freático en las aguas subterráneas (Palmer y Johnson, 1989).

Es importante enfatizar que los NAPL se mueven en el medio geológico desplazando aire y agua (Palmer y Johnson, 1989). El agua es la fase relativa al aire y NAPL que tiende a alinear el borde de poros que cubren las partículas, moviéndose en el centro de los espacios de los poros. Tanto el agua como el NAPL no ocupan completamente el espacio de los poros en el subsuelo por lo que la permeabilidad del medio respecto a estos fluidos es diferente a si esos espacios estuviesen ocupados por una sola fase (del Socorro, 2005).

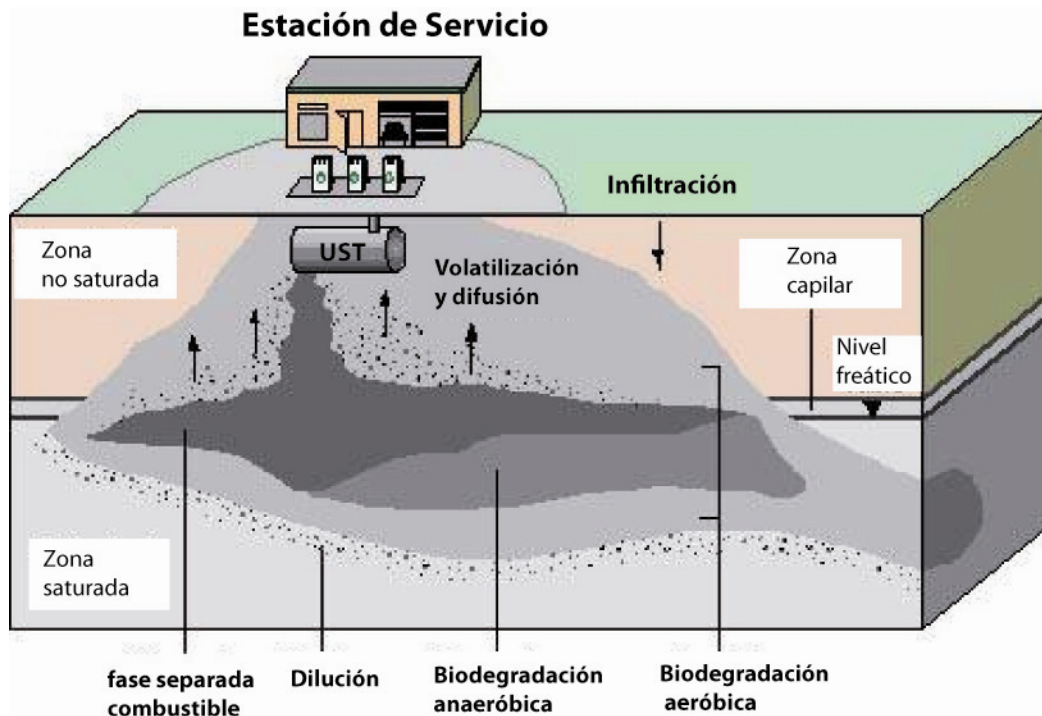
El transporte de contaminantes en medios porosos, saturados, homogéneos e isótropos está regido por la ecuación de conservación de masa en la que se considera que el flujo está afectado por los siguientes mecanismos:

- a) movimiento convectivo
- b) dispersión aparente (difusión molecular y dispersión mecánica)
- c) reacciones geoquímicas (cambio iónico, adsorción, entre otros)
- d) proceso bioquímicos (degradación biológica)

Los contaminantes, gradualmente, se dispersan a partir de un punto inicial de introducción, ocupando un volumen mayor y alcanzando áreas que no se esperaría alcanzar si se considerase, exclusivamente, el drenaje. Como resultado de la actividad cineto-química, los contaminantes orgánicos se trasladan de áreas de mayor a menor concentración por causa de la difusión. Los

contaminantes se mueven en el subsuelo en respuesta a procesos advectivos y de dispersión hidrodinámica. Además de estos procesos de transporte, los contaminantes sufren multitud de procesos químicos o microbiológicos que afectan el destino de éstos contaminantes en el subsuelo, pudiendo retardar el movimiento del contaminante sin atenuar su concentración.

Cuando los hidrocarburos derivados del petróleo son accidentalmente liberados al medio, inmediatamente sufren una serie de procesos de degradación (Jordan y Payne, 1980). Los efectos de los contaminantes orgánicos que causan en el suelo, están influenciados por la degradación o desaparición de dichos contaminantes en el subsuelo por varios procesos, mostrados en la Tabla 1.7.



**Figura 1.8. Procesos de hidrocarburos en suelos y aguas subterráneas**

Una vez que los contaminantes orgánicos alcanzan el suelo, pueden moverse en una o más de siete direcciones (Weber y Miller, 1989):

- 1. Pueden vaporizarse a la atmósfera sin cambios químicos (volatilización)
- 2. Pueden ser absorbidos en los suelos (adsorción)
- 3. Pueden moverse hacia abajo a través del suelo en forma líquida y perderse en el suelo por lixiviación (filtración)
- 4. Pueden someterse a reacciones químicas con o en la superficie del suelo (adsorción; oxidación-reducción química)
- 5. Los compuestos orgánicos pueden romperse por la acción de los microorganismos presentes en el suelo (biodegradación)
- 6. Alcanzar ríos y arroyos por la escorrentía superficial
- 7. Pueden ser absorbidos por las plantas o los animales del suelo e introducirse en la cadena alimentaria.

Tabla 1.7. Procesos y sus efectos en el destino de los contaminantes (Benedito, 2000)

PROCESO	CLASE DE QUÍMICOS	EFFECTO
Sorción	Orgánico	Retardo
Precipitación intercambio de iones	Inorgánico	Retardo
Intercambio iónico	Inorgánico	Retardo
Filtración	Orgánico/inorgánico	Retardo
Oxidación-reducción química	Orgánico/inorgánico	Transformación/retardo
Incorporación biológica	Orgánico/inorgánico	Retardo
Biodegradación	Orgánico	Transformación
Hidrólisis	Orgánico	Transformación
Volatilización	Orgánico	Eliminación por transferencia de medio
Disolución	Orgánico/inorgánico	Aumento de movilidad
Co-solventia	Orgánico	Aumento de movilidad
Ionización	Orgánico	Aumento de movilidad
Complejación	Inorgánico	Aumento de movilidad
Fase inmiscible	Orgánico	Varios efectos

El componente más importante en el suelo en relación con la persistencia de sustancias tóxicas es la arcilla. Ésta persistencia aumenta cuanto más pequeñas son las partículas, por lo tanto con el aumento en el contenido de arcilla, partículas más pequeñas y que aportan un área superficial mayor, mayor adsorción de los productos químicos (Ortíz *et al.*, 2003).

La adsorción en las arcillas es un proceso de gran importancia en la retención de los hidrocarburos en el suelo. Se trata de un proceso de partición de fase reversible que determina la disponibilidad y el movimiento de los hidrocarburos derivados del petróleo en suelo y sedimento (Rivett *et al.*, 2011). Los principales factores que influyen en la adsorción son el tamaño de las partículas de suelo, siendo máximo en las partículas menores como es el caso de la arcilla, contenido de materia orgánica (Berkowitz *et al.*, 2004) y su coeficiente de reparto (Chesnaux, 2011).

## 1.4. ATENUACIÓN NATURAL Y BIODEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS

Según la US EPA (1999), la atenuación natural (o biodegradación intrínseca) es el uso de los procesos naturales para contener la propagación de la contaminación por derrames de productos químicos y reducir la concentración y la cantidad de contaminantes en los emplazamientos contaminados, y representa una de las principales rutas para la eliminación de contaminantes orgánicos en el medio ambiente (Bragg *et al.*, 1994; Leahy y Colwell, 1990).

La atenuación natural de los hidrocarburos derivados del petróleo engloba una gran variedad de procesos físicos (adsorción, dispersión, difusión e los poro o volatilización), químicos (oxidación o reducción) y/o biológicos (biodegradación anaeróbica o aeróbica) (Lovely, 2003; Farhadian *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2011). Según Scow y Hicks (2005), la atenuación natural se ha convertido en el más útil de los mecanismos para la reducción del contenido de hidrocarburos en el suelo.

La biomasa microbiana de los suelos contaminados con hidrocarburos contiene una importante cantidad de microorganismos, entre ellos bacterias y hongos, facultados para utilizarlos como una fuente de energía para su propio crecimiento y desarrollo (Sutherland, 1992). Uno de los principales mecanismos, para eliminar el petróleo y otros hidrocarburos contaminantes del suelo, es la biodegradación por poblaciones nativas de microorganismos del suelo (Tempest, 1978). La atenuación natural, técnica de recuperación basada en el potencial biodegradativo natural de un suelo, está propuesta como una práctica “costo-efectiva” óptima de bajo riesgo (Corona-Ramírez e Iturbe-Argüelles, 2005; Margesin y Shinner, 2001). Según Mulligan y Yong (2004), la atenuación natural no puede ser suficiente para la remediación de sitios contaminados en un plazo razonable de tiempo. En este caso, la atenuación natural puede combinarse con otros métodos de remediación como el *bioventing*, biopilas o introducción de aceptores de electrones, entre otros, para favorecer la degradación de los hidrocarburos, reducir el riesgo y aumentar las tasas de remediación.

La transformación de los hidrocarburos para producir la degradación biológica de un compuesto puede implicar simples cambios (oxidación-reducción, pérdida de grupos funcionales en moléculas orgánicas...) o puede ser completa implicando cambios secuenciales en el compuesto a ser eliminado, hasta alcanzar su degradación. Cuando la biodegradación es aeróbica se forman biomasa adicional, dióxido de carbono y agua. Si la biodegradación es por un proceso anaeróbico, se forma metano, dióxido de carbono, ácidos orgánicos y otros compuestos (Marrot, 2006; Mulligan y Yong, 2004).

La biodegradación de los hidrocarburos en el suelo se basa en que en la cadena respiratoria, o transportadora de electrones de las células, se producen una serie de reacciones de óxido-reducción cuyo fin es la obtención de energía. La cadena se inicia con un sustrato orgánico, en este caso hidrocarburos, que es externo a la célula y que actúa como donante de electrones, de modo que la actividad metabólica de la célula acaba degradando y consumiendo dicho contaminante.

Los aceptores más comúnmente utilizados por los microorganismos son el oxígeno, nitratos, Fe(III), los sulfatos y el dióxido de carbono. La biodegradación es aeróbica cuando el oxígeno es utilizado como aceptor de electrones debido a que la respiración microbiana se produce en condiciones aerobias; sin embargo, si se utilizan los sulfatos o el dióxido de carbono se produce en condiciones reductoras o anaerobias, y la biodegradación será de tipo anaerobia (Borden *et al.*, 1997; Maroto y Rogel, 2002).

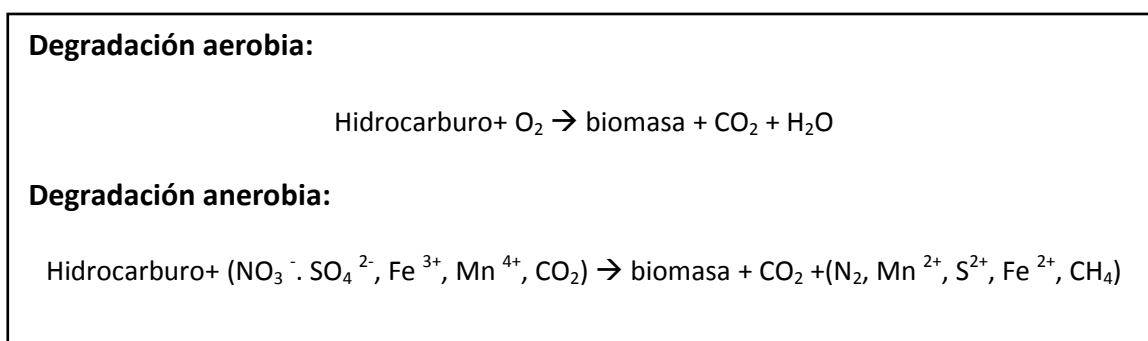


Figura 1.9. Esquema de las reacciones de degradación de contaminantes en suelos (Maroto y Rogel, 2002)

## 1.5. CAMBIOS EN EL SUELO POR LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos derivados del petróleo (antropogénicos) producen efectos importantes sobre las propiedades de textura, materia orgánica, densidad real y porosidad de suelo arcilloso, las cuales varían en función del tipo y concentración del contaminante (Martínez y López, 2001).

Munguía y Martínez en SEMARNAP (1996), concluyeron que las propiedades físicas y químicas del suelo más afectadas por derrames de hidrocarburos son las siguientes:

- Estructura del suelo debido a la ruptura de los agregados
- Aumento de la retención de agua en la capa superficial
- Potencial hídrico
- Aumento de carbono orgánico, ya que el 75% del carbono del petróleo crudo es oxidable
- Disminución del pH, debido a la acumulación de carbono orgánico y generación de ácidos orgánicos en su biodegradación
- Aumento de manganeso y hierro intercambiable
- Aumento del fósforo disponible

Martínez y López (2001) concluyeron en su estudio que la presencia de gasolina no provoca cambios sustanciales en las propiedades físicas y químicas del suelo objetos del ensayo, excepto en la materia orgánica donde se observó un ligero incremento proporcional a la concentración de hidrocarburo. En cambio, la presencia de diesel causa un fuerte cambio en el contenido de materia orgánica, incluso mayor que el causado por gasolina y combustóleo. También produce cambios ligeros en el valor de las arcillas y arenas del suelo, sin llegar a modificar la clase textural.

## 1.6. GEOFÍSICA: MONITORIZACIÓN AMBIENTAL Y DETECCIÓN DE ZONAS POTENCIALMENTE CONTAMINADAS

La investigación geofísica se ha convertido recientemente en metodología de monitorización medioambiental para identificar posibles fugas en tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio. Estos métodos geofísicos se han aplicado ya que permiten un monitoreo periódico (Hanesch y Scholger, 2002; Mathe y Leveque, 2003) con la características distintiva de que la manipulación y el transporte son simples, con una rápida adquisición de datos (Ulrych *et al.*, 1994; Lanz *et al.*, 1994; Sauck, 2000), que permite llevar a cabo estudios detallados sobre el suelo (Atekwana *et al.*, 2000; Orlando y Marchesi, 2001; Martínez-Pagán, 2006).

Para detectar fugas en tanques de almacenamiento de hidrocarburos, la tomografía eléctrica ha sido aplicada como una técnica no destructiva geofísica con resultados fiables (de la

Vega *et al.*, 2003). Las técnicas geofísicas pueden ser útiles también para monitorizar acciones de rehabilitación de emplazamientos medioambientales (Park *et al.*, 2001).

Cada vez más, los investigadores utilizan métodos geofísicos para determinar el grado de contaminación por hidrocarburos en suelos y aguas subterráneas: el método tradicional de Sondeo Eléctrico Vertical (SEV), georadar (GPR), métodos electromagnéticos (EM) y otros métodos eléctricos como la Tomografía Eléctrica (TE).

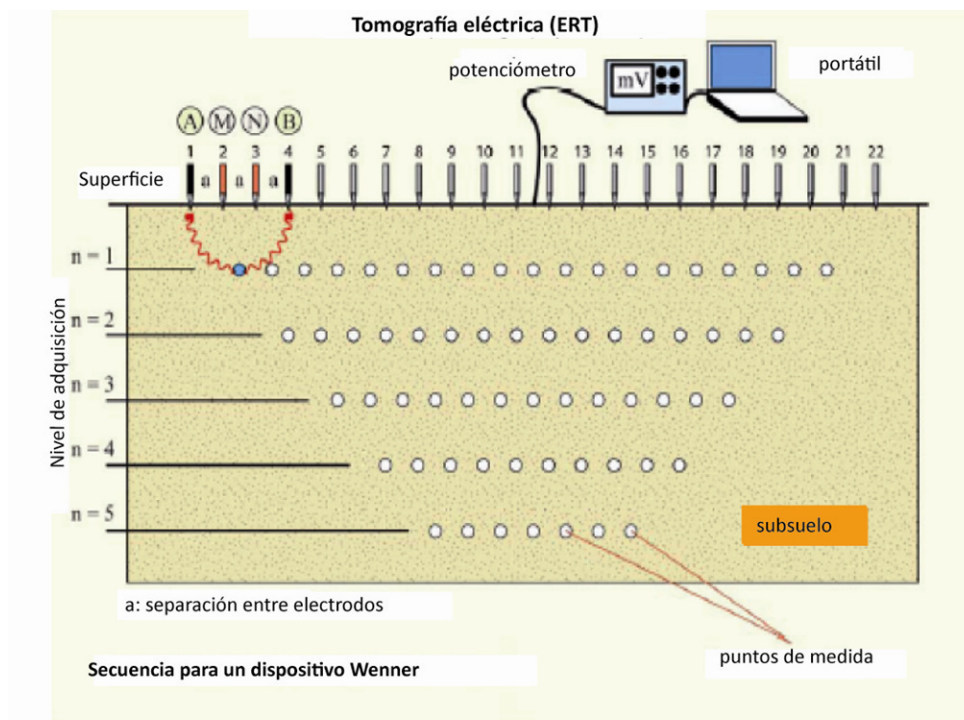
Las investigaciones realizadas para la aplicación de la TE con el fin de localizar las plumas de contaminación (Sauck *et al.*, 1998; Benson y Mutsoe, 1996; Atekwana *et al.*, 2000; Buselli y Lu, 2001; Bedient, 1994; Sainato *et al.*, 2009) muestran que las propiedades geofísicas de las plumas de contaminación por hidrocarburos en el medio ambiente, se pueden determinar por medio de señales geofísicas. Con el fin de elegir la mejor técnica geofísica, hay que recordar que en suelos que contienen alta cantidad de arcilla mineralógica, el GPR no penetra muy lejos (Olhoeft, 1986).

La tomografía eléctrica (TE) consiste en un perfilado de resistividad multihorizontal del medio geológico subsuperficial (Barker y Moore, 1998). La TE es una técnica geofísica no destructiva que mide resistividades eléctricas en el subsuelo mediante la inyección de corriente a través de pares de electrodos metálicos, midiendo el potencial en otro par de electrodos y manteniendo constante la distancia entre éstos. La inyección de corriente y la medición del potencial eléctrico resultante, se realiza a través de electrodos metálicos clavados en el suelo con influencia de la forma en la que están dispuestos, lo que se denomina configuración o dispositivo. Una de las principales ventajas que presenta la tomografía eléctrica reside en el hecho de que es una técnica no invasiva que puede definir las características del suelo, la cartografía de la estructura de los horizontes sin destruir ningún objeto de estudio (Tabbakh *et al.*, 2002).

Según Martínez-Pagan (2006), la resistividad es un parámetro muy versátil y concluyente para la investigación de suelos y acuíferos contaminados, entre otros, como ha sido demostrado en numerosos estudios (Sánchez *et al.*, 2006; Casas *et al.*, 2005). Debido a la aplicabilidad y resultados de confianza obtenidos en el campo de la detección de las plumas de contaminación, actualmente la TE es usada como una técnica de monitoreo y diagnóstico del estado de los recursos hídricos y del suelo por contaminación por hidrocarburos (Martínez-Pagan, 2006).

De la Vega (2003) sugiere que un modo de caracterizar un emplazamiento contaminado es a través de la resistividad eléctrica del suelo. Los hidrocarburos son excelentes aislantes y muestra mayores muy altos de resistividad eléctrica (Delaney *et al.*, 2001).

Los hidrocarburos poseen una resistividad mucho mayor a la del agua, por tanto, la pluma de contaminación puede ser detectada como una anomalía muy resistiva (Modelo de capa aislante). Resultados de estas características se muestran en algunos estudios (Endres y Greenhouse, 1996; Buselli y Lu, 2001). Sauck *et al.* (1998) han propuesto que el volumen afectado por derrames de hidrocarburos en el medio natural cambia de resistivo eléctricamente a un comportamiento más conductor con el tiempo, debido a la variedad de procesos biogeoquímicos. El apoyo a esta hipótesis proviene de estudios geoquímicos en emplazamientos contaminados con hidrocarburos que indican la presencia de aguas subterráneas altamente conductoras por debajo de algunas plumas de LNAPL (Baedecker *et al.*, 1987; Cozzarelli *et al.*, 1990; Baedecker *et al.*, 1993; Bennett *et al.*, 1993; Eganhouse *et al.*, 1993; Atekwana *et al.*, 2000; Delaney *et al.*, 2001). Es posible que la existencia de una capa conductora con un mínimo de resistividad pueda ser debida en parte a la biodegradación de la masa contaminante (Atekwana *et al.*, 2000).



**Figura 1.10. Representación esquemática de una secuencia de TE (dispositivo Wenner y primer nivel de adquisición) (Martínez-Pagán, 2006).**

Desde 1993 estudios realizados sobre la contaminación por fugas de hidrocarburos derivados del petróleo en el subsuelo de refinerías y gasolineras con tomografía eléctrica han arrojado resultados positivos de correlación entre zonas contaminadas y zonas de baja resistividad (Batayneh, 2005; Cassidy *et al.*, 2001; Sauck *et al.*, 1998; Atekwana *et al.*, 2000) y en otras ocasiones, correlación con zonas de alta resistividad (Daily *et al.*, 1992; De Ryck *et al.*, 1993; Kalinski y Kelly, 1994; Gajdos y Kral, 1995). De hecho, derrames de hidrocarburo fresco tienden a incrementar la resistividad del suelo contaminado (Kaufmann y Deceuster, 2004) mientras si el derrame se ha producido en el pasado, tiende a haber un descenso en la resistividad.

Según Sauck (2000), Atekwana *et al.* (2000), Shevnin *et al.* (2003), Bradford (2003), Werkema *et al.* (2003), Zogala *et al.* (2005a), Delgado-Rodríguez *et al.* (2006), Zogala *et al.* (2009), Delaney *et al.* (2001), entre otros, bajo la influencia de las reacciones de biodegradación natural, los ácidos orgánicos producidos por la degradación de los hidrocarburos alteran la resistividad del medio circundante produciendo una anomalía de baja resistividad. De acuerdo a Sauck *et al.* (1998), la anomalía de baja resistividad se debe al incremento de Sólidos Totales Disueltos en el medio ácido creado por la acción bacteriana en la parte inferior de la zona vadosa (no saturada) del subsuelo.

El que los resultados de TE tengan mayor o menor nivel de confianza depende de la distancia del electrodo (profundidad de investigación) y del dispositivo utilizado, que será factor decisivo para la señal recibida en cambios horizontales o verticales, entre otras. Dahlin y Zhou (2001) ponen de manifiesto que el dispositivo de Schlumberger, junto con el dipolo-dipolo y polo-dipolo, dan mejor resolución de imagen que otros dispositivos (polo-polo, Wenner, dipolo-dipolo) según las comparaciones numéricas realizadas.

Los dispositivos dipolo-dipolo y Wenner-Schlumberger son los más convenientes debido a la fiabilidad de sus resultados obtenidos en investigaciones relacionadas con fugas de hidrocarburos (Lopez *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2006; Weinzettel *et al.*, 2009). El dispositivo dipolo-dipolo es sensible a cambios de resistividad horizontal pero relativamente insensible a cambios verticales, por tanto es muy útil en estructuras verticales como zonas quemadas, pozos y plumas contaminantes.

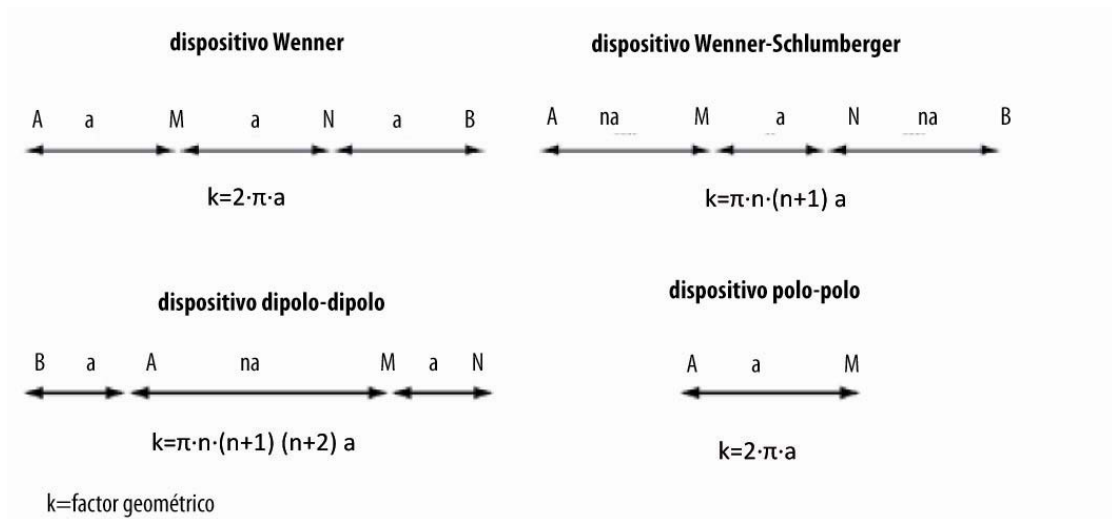


Figura 1.11. Dispositivos comúnmente utilizados (Zhu *et al.*, 2009).

Para representar las medidas tomadas mediante tomografía eléctrica 2D, se usa una pseudosección eléctrica de resistividades aparentes. La pseudosección da una idea aproximada de la distribución de la resistividad en el suelo. En la Figura 1.11. se muestra pseudosecciones que resultan de la aplicación de los dispositivos dipolo-dipolo y Wenner-Schlumberger.

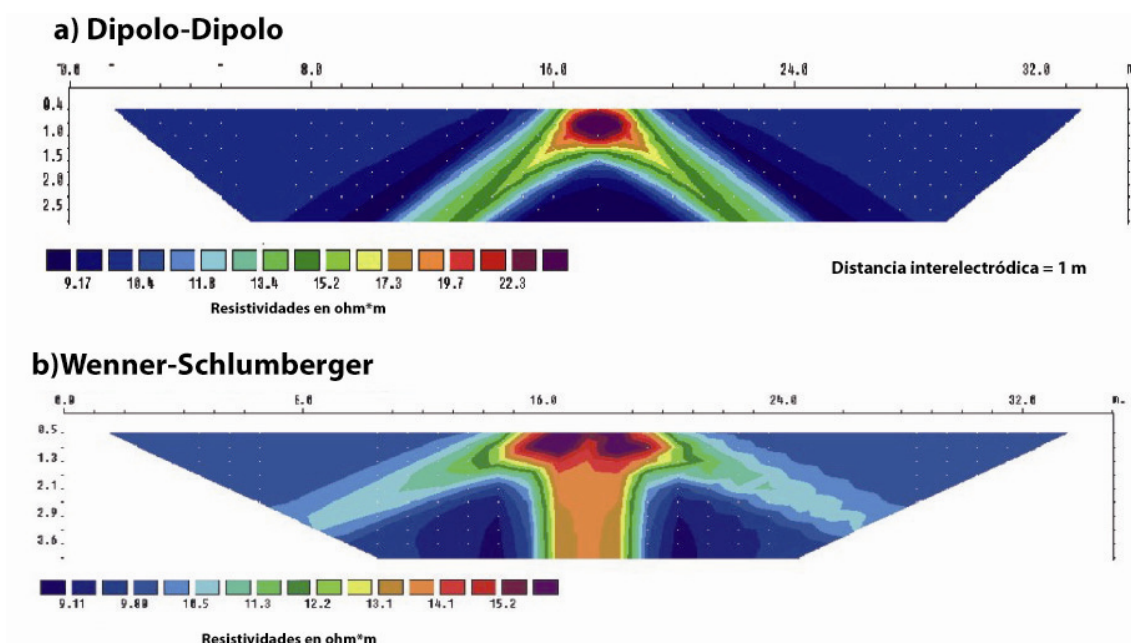


Figura 1.12. Secciones eléctricas de resistividad aparente resultado de la implementación de TE 2D con diferentes dispositivos en un bloque rectangular a) dispositivo dipolo-dipolo; b) Wenner-Schlumberger (López *et al.*, 2004)

## 1.7. DETERMINACIONES GEOQUÍMICAS RELACIONADAS CON EL DERRAME DE HIDROCARBUROS: MÉTODOS ANALÍTICOS

Para complementar los resultados obtenidos mediante TE y confirmar la hipótesis inicial de relación entre zonas de alta o baja conductividad detectadas en el subsuelo y la presencia de hidrocarburos, es necesario llevar a cabo determinaciones geoquímicas de los analitos objeto y una caracterización fisicoquímica del suelo en el área seleccionada.

La información geoquímica es muy útil en la exploración geofísica y ayuda a la detección fiable de nuevos depósitos de aceite y gas (Fountain, 1972; Horvitz, 1939; Stegena, 1961; Schumacher, 2000). En las últimas décadas, la geoquímica utilizada en conjunción con métodos geofísicos ha permitido la delineación de áreas potencialmente contaminadas, un buen entendimiento de los acuíferos, delineación de antiguos vertederos de residuos, entre otros, ya que existe una correlación de las medidas geoelectrónica con los sólidos totales disueltos (Meju, 2000) o la delineación de acuíferos contaminados con hidrocarburos (Atekwana *et al.*, 2004).

El primer paso es la identificación y determinación de todos los parámetros para el muestreo, manejo y conservación de suelo y agua en todas las áreas de estudio, teniendo en cuenta la legislación vigente. Entre otros, es importante conocer la metodología desarrollada para el muestreo de volátiles en suelos, agua subterránea y lixiviado, de acuerdo a los estándares UNE (UNE-EN ISO 5667-1:2007, UNE-EN ISO 5667-3:2003).

En las estaciones de servicio, los análisis de interés son compuestos orgánicos relacionados con el diesel y gasolina. Los productos derivados del petróleo contienen pocos residuos alifáticos, pero pueden tener alquenos o alifáticos insaturados entre otros compuestos formados durante el proceso de craqueo (Bartha, 1986).

Para el desarrollo de análisis de contaminantes orgánicos por la presencia de productos derivados del petróleo, como gasolina o diesel en suelos, éstos contaminantes pueden ser divididos en tres grandes grupos:

- BTEX, incluye los compuestos más volátiles: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (p-, m-xileno y o-xileno). Los compuestos orgánicos en la gasolina como los BTEX son relativamente móviles en las aguas subterráneas (Kennedy, 1992; Davis *et al.*, 1993).
- GROs (*Gasoline Range Organics*), Compuestos orgánicos de las gasolinas, como alcanos y cicloalcanos.
- DROs y WOOs, *Diesel Range Organics* y *Waste Oils Organics* que incluyen alcanos de alto peso molecular.

Los hidrocarburos totales del petróleo (TPH) se definen como la cantidad medible de hidrocarburos derivados del petróleo en un medio, y por tanto, dependerán del medio en el que se encuentre (Gustafson, 1997). Tras amplia revisión bibliográfica, en la Tabla 1.8. se muestra un breve resumen de metodología de cuantificación de la presencia de hidrocarburos en suelos.

**Tabla 1.8. Revisión del estado del arte para métodos y parámetros para la determinación de hidrocarburos en el suelo. Elaboración propia.**

Acrónimo	Compuestos	Definición	1. Técnica de preparación	2. Técnica de determinación	Comentarios
<b>BTEX</b>	Benceno, Tolueno, Etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno	BTEX	<b>EPA 5021: static headspace</b>	<b>EPA 8260B: GC/MS</b>	5021:4 viales de muestra por punto de muestreo para determinación de volátiles y de contenido en humedad
<b>GROs</b>	GROs según <a href="#">Wisconsin DNR (1995)</a> : Metil-t-butileter, 1,2,4, trimetilbenceno, 1,3,5,-trimetilbenceno, naphthalene ( <i>Gasoline Component Standard</i> )	GROs, <i>Gasoline Range Organics</i> (algunos autores incluyen BTEX como GROs). EPA y API: rango de C6 a C10 con puntos de ebullición: 60-170 ° C. Según <a href="#">Wisconsin DNR, (1995)</a> el rango de ebullición desde 55.2 ° C a 220 ° C, incluyendo el naftaleno (218 ° C)	EPA 5035: <i>purge and trap for soil samples</i>	EPA 8021: GC/PID	<a href="#">Wisconsin DNR, (1995)</a> define GRO como todas las respuestas cromatográficas entre el comienzo del pico del MTBE y la conclusión en el pico del naftaleno. La cuantificación está basada en la comparación directa del área total en este rango respecto al área total de un estándar de componentes de la gasolina que contiene una mezcla de los 10 componentes más típicos.
	GROs. n-hexano, ciclohexano, benceno, n-heptano, metilciclohexano, tolueno, n-octano, etilbenceno, p-xileno, n-nonano, n-decano, naftaleno		EPA 5032 <i>Closed system vacuum distillation and cryogenic trapping</i>	<b>EPA 8015B: GC/FID* si problema: confirmación con GC/MS</b>	
<b>DROs</b>	DROs:A. n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, antraceno, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano (25C), n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano.	DROs, <i>Diesel Range Organics</i> : Según API y EPA rango de hidrocarburos C10 - C28 y puntos de ebullición entre 170 ° C y 430 ° C aprox. De acuerdo al Ministerio de Medio Ambiente en España, el diesel es una mezcla de hidrocarburos entre el decano y pentacosano C10-C25.	<b>SOLVENT EXTRACTION</b> EPA 3540 soxhlet EPA 3541 <i>automated soxhlet</i> EPA 3550 <i>Ultrasonic extraction</i> EPA 3560 fluidos supercríticos	<b>EPA 8015B: CG/FID</b>	<a href="#">Wisconsin DNR, (1995)</a> define DROs como todas las respuestas cromatográficas entre el pico del n-decano, C10 hasta el n-octacosano, C28. La cuantificación está basada en la comparación directa del área total en este rango con el área total de un estándar conteniendo una mezcla de los 10 componentes típicos del diesel: decano, dodecano, tetradecano, hexadecano, octadecano, eicosano, docosano, tetracosano, hexacosano, octacosano.
<b>TPHs</b>	Hidrocarburos totales del Petróleo	Fracción extractable de los hidrocarburos, cuantificada como un todo	<b>SOLVENT EXTRACTION</b> EPA 3540: Soxhlet	<b>Gravimetric</b>	Se puede definir como un rango de hidrocarburos procedentes de aceites pesados entre C28 y C40. Si bien no existe una definición estandarizada para dicho parámetro. Se fija según analista y en muchos casos, por normativa impuesta por el Estado
			EPA 3541: <i>Automated Soxhlet</i>	EPA 418,1: IR no recomendado para volátiles	
			EPA 3550	EPA 8015: GC/FID	

Los métodos cromatográficos (cromatografía de gases – detector de masas, GC-MS y cromatografía de gases- detector FID, GC-FID) se han convertido en las herramientas más populares para la identificación y cuantificación de contaminación orgánica (Wang *et al.*, 2001). Los compuestos BTEX y GROs debido a su alta volatilidad, se determinan mediante GC-MS con diferentes técnicas de introducción de muestra sin previa extracción, como el *headspace* estático (espacio de cabeza estático). El *headspace* estático en cromatografía (HS-GC) es una técnica utilizada para la concentración y análisis de compuestos orgánicos volátiles. Esta técnica es relativamente simple y puede dar una sensibilidad similar a otros métodos como el conocido purga y trampa. La popularidad de esta técnica ha ido creciendo y ganando aceptación a nivel mundial para análisis de alcohol en sangre y solventes residuales en productos farmacéuticos (RESTEK, 2000).

Una muestra *headspace* se prepara en un vial que contiene la muestra de suelo y una solución preservante. Los compuestos volátiles de una mezcla compleja pueden ser extraídos y aislados en el *headspace*, o porción de gas, del vial con muestra. Una alícuota de la fase gas en el *headspace* se reparte al sistema GC para una separación y determinación individual de los compuestos volátiles (COVs).



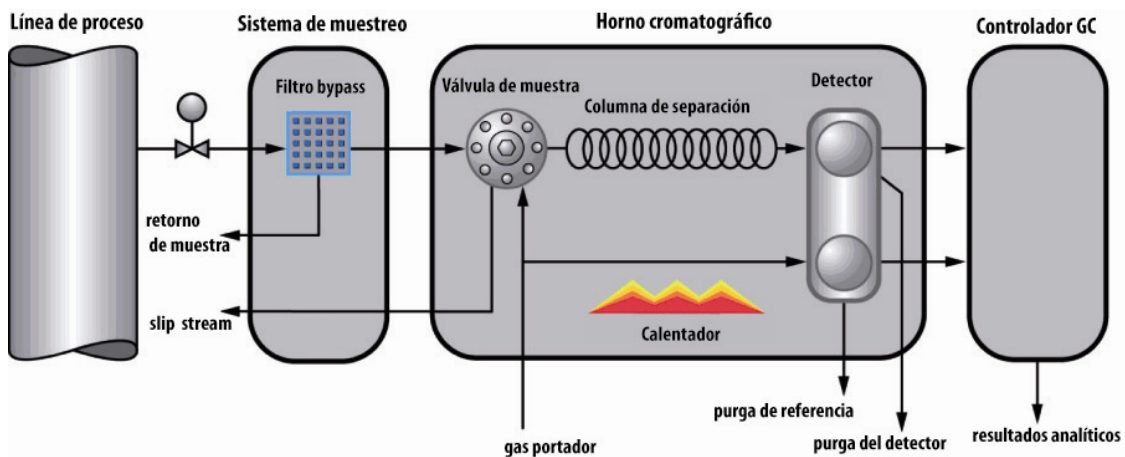
**Figura 1.13. Fases en un vial *headspace* para análisis HS-GC (RESTEK, 2000 modificado por Rosales, R.)**

El método de *headspace* estático es un método general para la preparación de COVs en suelos, sedimentos, muestras acuosas y líquidas para la determinación mediante GC o GC-MS (US EPA 5021a, 2003). La técnica *headspace* se ha utilizado de manera exitosa en la determinación cualitativa de COVs en suelos (Alvarado y Candace, 2004). Tiempo y dinero son una de las principales razones de la elección del uso del análisis mediante *headspace* estático. Otras razones pueden ser la facilidad de operación y la capacidad de ensayo en varias matrices de muestra (RESTEK, 2000).

Las metodologías actualmente utilizadas en la mayoría de laboratorios pueden ser categorizadas en dos grupos: métodos no específicos para determinar TPH gravimétricamente (mediante pesada) y mediante infrarrojo y métodos convencionales cromatográficos para determinar la concentración individual de cada componente en un set específico de hidrocarburos del petróleo (Wang *et al.*, 1997).

Para compuestos semivolátiles, la cromatografía de gases GC es la mejor técnica a fin de conocer las concentraciones individuales de los componentes o bien calcular la concentración total de DROs y WOOs. Esta técnica es una de las más ampliamente utilizadas para el análisis de mezclas de hidrocarburos.

Algunas de las ventajas de esta técnica instrumental son el rango de medida, desde niveles de ppb, la detección de un amplio rango de compuestos, y la repetitividad en las medidas realizadas.



**Figura 1.14. Componentes funcionales de un sistema de cromatografía de gases (Emerson, 2010 modificado por Rosales, R.)**

Otro método analítico comúnmente utilizado para la determinación de TPH (DROs y WOOs) es el método US EPA 8015, modificado con una extracción previa y limpieza de los extractos para la eliminación de los hidrocarburos biogénicos (no antropogénicos). La extracción acelerada de solvente (ASE), también conocida como extracción presurizada con fluido (PFE), ha ganado amplia aceptación para la extracción de contaminantes orgánicos en varias matrices medioambientales y biológicas (Osman *et al.*, 2008, Burkhardt *et al.*, 2005; Björklund *et al.*, 2006; Kiguchi *et al.*, 2007)

El método US EPA 8015d reporta la concentración de hidrocarburos purgables y extraíbles; éstos están referidos algunas veces a los DROs y WOOs, debido a que el punto de ebullición del rango de hidrocarburos definidos en éstos rangos cada uno de ellos, corresponde aproximadamente al combustible diesel y a la fracción más pesada (C12 a C40) (US EPA 8015d, 2003).

## **2. ÁREAS DE ESTUDIO: ESTACIONES DE SERVICIO**



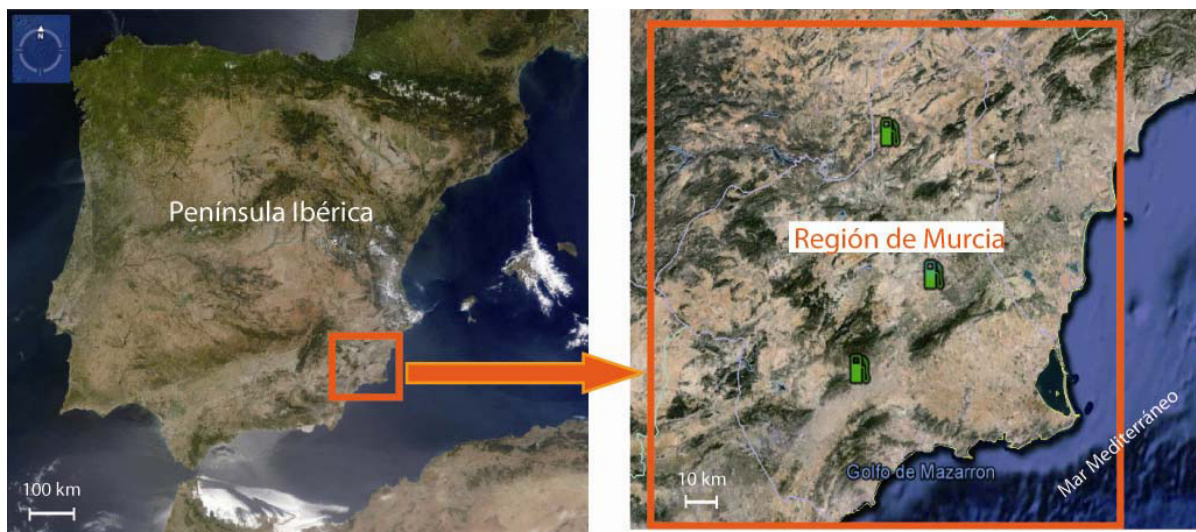
En el presente capítulo se describen las zonas de estudio con caracterización de la geología, hidrogeología, relieve, edafología, climatología y vegetación predominante en los emplazamientos seleccionados para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Destacar la caracterización geológica e hidrogeológica como puntos clave para la posterior interpretación de flujo de contaminantes en el subsuelo y posible afección de los acuíferos y aguas subterráneas, así como la descripción edáfica de los escenarios.

## 2.1 EE.SS “El Trampolín”

### 2.1.1. LOCALIZACIÓN

Las tres estaciones de servicio (EE.SS.), áreas de estudio de la presente Tesis Doctoral se ubican en España, concretamente en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (CARM), situada en el sudeste de la Península Ibérica y cuya extensión limita con la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha, Andalucía y Comunidad Valenciana, así como con el mar Mediterráneo.



**Figura 2.1. Vista por satélite de la Península Ibérica y la Región de Murcia (Google Earth, 2013)**

La EE.SS “El Trampolín” se sitúa en el Término Municipal de Alcantarilla, a escasos kilómetros de dicha localidad y anexa a la Autovía Murcia-Mula C-415 en dirección la población de Mula, con coordenadas 37°58'56,92"N, 1°15'7,48"O. Esta empresa forma parte del conglomerado empresarial “Grupo Trampolín”. El cese de actividad en la EE.SS se realizó con fecha de agosto de 2009 aproximadamente. La EE.SS se encuentra anexa a una autovía con flujo intenso de tráfico. Dispone de 6 arquetas de combustible y 3 surtidores. Presenta dos bocas de purga para salida de gases de los tanques de almacenamiento, dispuestas en las aceras laterales. No se detectó olor fuerte a combustible en las visitas realizadas para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. No se visualizaron grandes manchas de aceites y/o combustible en el asfalto.



Figura 2.2. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS "El Trampolín" (Google Earth, 2013)



Foto 2.1. Área de estudio: EE.SS "El Trampolín" (Término Municipal de Alcantarilla, Región de Murcia)

### 2.1.2. GEOLOGÍA e HIDROGEOLOGÍA

Desde un punto de vista geológico, la Región de Murcia forma parte de la zona oriental de la Cordillera Bética que se generó durante la Orogenia Alpina, extendiéndose por el sur y el este peninsular. La Región de Murcia se sitúa dentro del ámbito de las Coordineras Béticas. La Cordillera Bética pertenece al denominado Orógeno Alpino Perimediterráneo que bordea el mar Mediterráneo. Dentro de esta cordillera se distinguen tres grandes unidades geológicas en función de su posición con respecto al Mediterráneo (Rodríguez Estrella, 2006). Las Zonas Externas y las Zonas internas durante el Mesozoico y parte del Cenozoico pertenecieron a dos microplacas tectónicas diferentes: Ibéricas y Mesomediterránea, respectivamente. El conjunto de litologías situadas mas alejado del Mar Mediterráneo, se denomina Zonas Externas (Prebética y Subbética), mientras que las unidades más cercanas al Mediterráneo se denominan Zonas Internas (Bética). La tercera unidad está constituida por los sedimentos y rocas que se depositaron en las depresiones o cuencas existentes en las zonas anteriormente mencionadas, durante y después de su colisión, en el Neógeno y el Cuaternario, por ello se les denomina cuencas neógeno-cuaternarias compuestas por rocas, de edades relativamente recientes, que se depositaron sobre los materiales anteriores (Guillén *et al.*, 1997) (véase Figura 2.3.). A mayor nivel de detalle se pueden distinguir diferentes complejos y dominios dentro de cada una de las unidades descritas anteriormente, en función de su estructuración tectónica, paleogeografía, edad, entre otros.

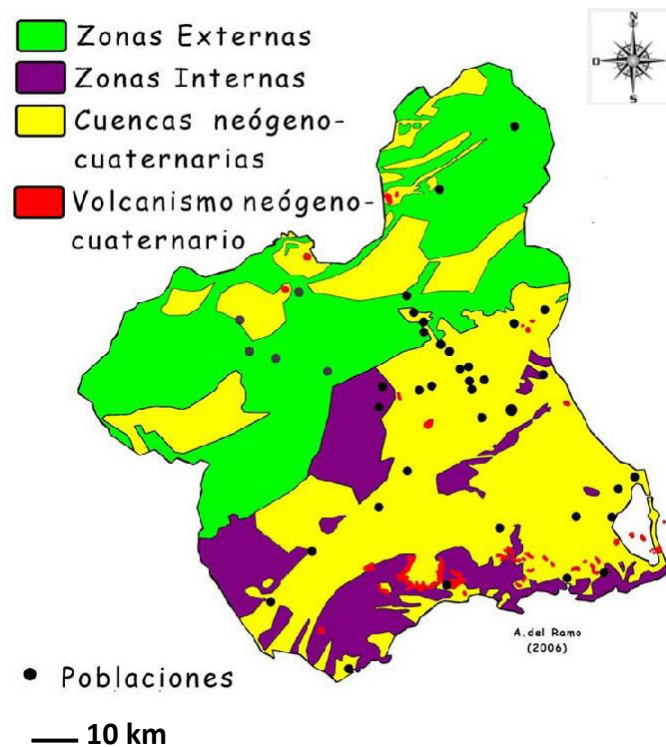
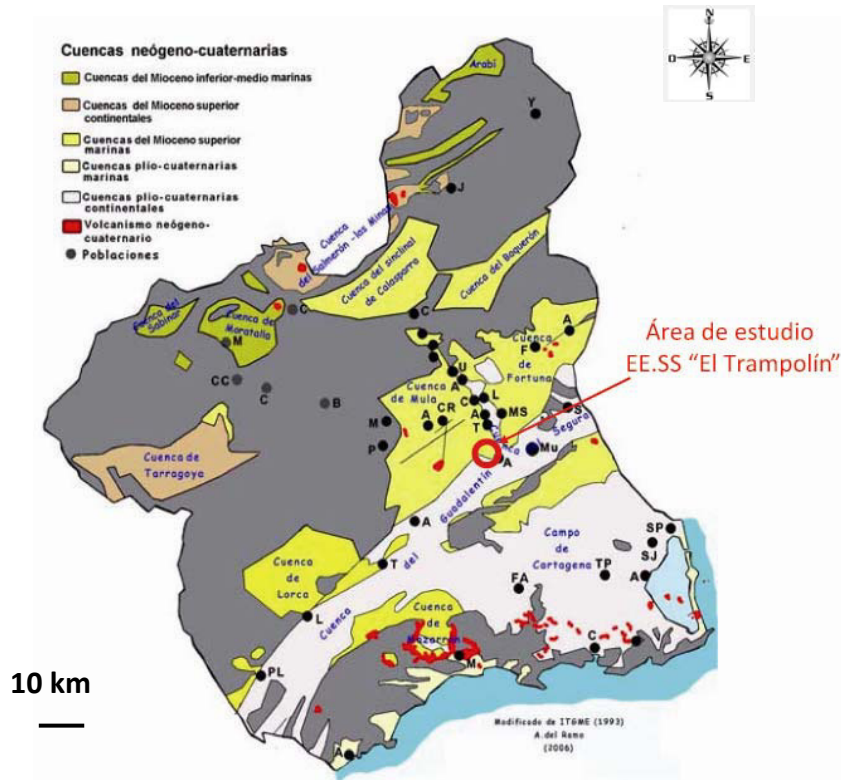


Figura 2.3. Unidades geológicas en la Región de Murcia (del Ramo, 2006)

La EESS “El Trampolín” se sitúa en la unidad geológica denominada como cuenca neógeno-cuaternaria, concretamente, en la cuenca marina del Mioceno Superior de Mula. Las características principales de este tipo de cuenca en la zona objeto es que son cuencas postorogénicas por excelencia, es decir, sus rocas no están deformadas en alto grado. En la cuenca de Mula aparecen depósitos margosos que superan los 2500 metros de espesor. Dicha cuenca posee una marcada

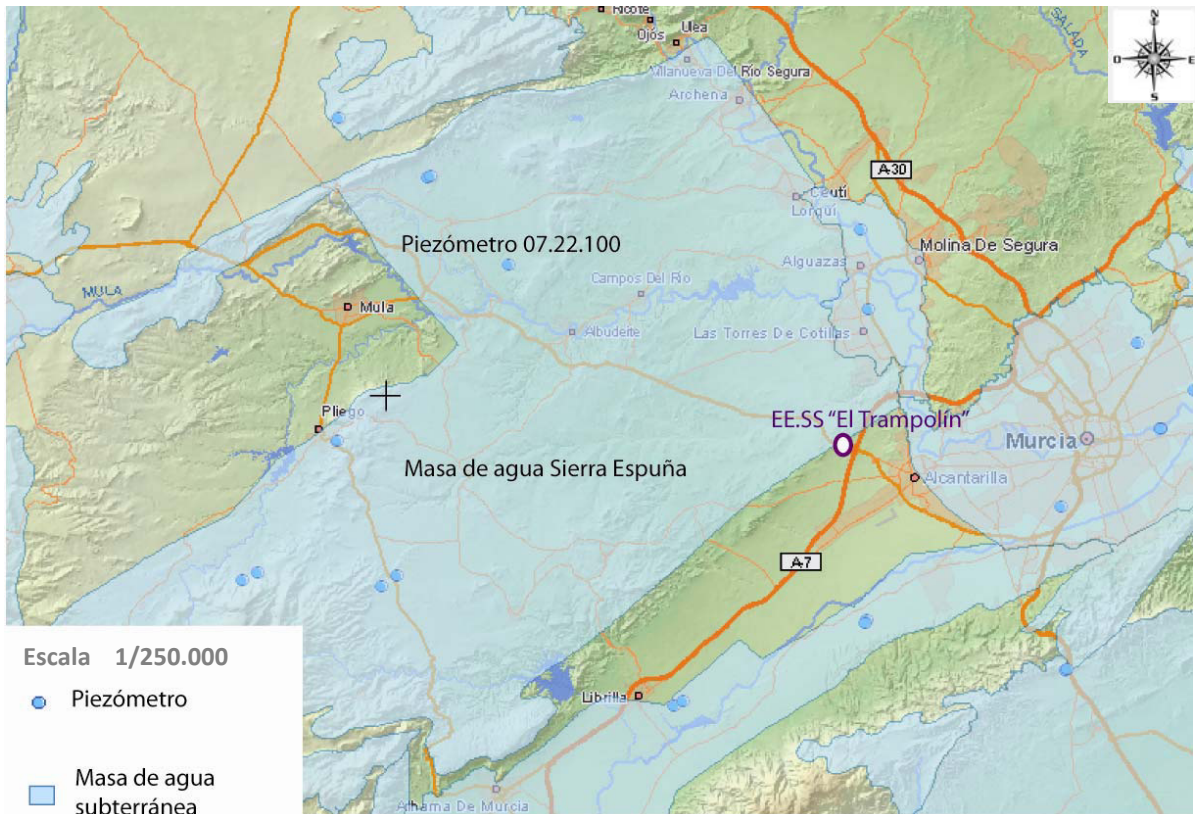
influencia marina durante todo el Tortonense, caracterizada por la existencia de pequeñas plataformas marinas, carbonatadas, con bioconstrucciones coralinas, dándose en ella una progresiva sustitución de litologías, desde los relieves que las delimitan hacia las zonas más profundas: depósitos conglomeráticos de abanicos deltaicos, arrecifes coralinos y calizas, margas con intercalaciones areniscosas, y episodios marinos y continentales durante el Mioceno.



**Figura 2.4. Cuencas neógeno-cuaternarias en la Región de Murcia. (ITGME (1993) modificado por del Ramo (2006))**

Desde el punto de vista hidrogeológico, la EE.SS “El Trampolín” está situada en la Demarcación Hidrográfica del Segura, en la unidad hidrogeológica Vegas del Segura-Guadalentín, concretamente en el acuífero Segura-Guadalentín, en borde de masa de agua subterránea de Sierra Espuña.

El piezómetro más próximo a la EE.SS instalado y con seguimiento por parte del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente se define en la Tabla 2.1. El nivel piezométrico durante los años 2010 a 2012, consultado en la página web del Ministerio, oscila levemente en torno a los 42 m de profundidad.



**Figura 2.5. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS “El Trampolín” (SIA, 2013)**

**Tabla 2.1. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS “El Trampolín” (Sistema de Información de Recursos Subterráneos, 2013)**

<b>Código Piezómetro</b>	07.22.100
<b>Nombre</b>	Mula II
<b>Coordenada X (UTM30)</b>	639178
<b>Coordenada Y (UTM30)</b>	4213235
<b>Nivel piezométrico 18/12/2012 (m)</b>	42,11
<b>Profundidad obra (m)</b>	1025
<b>Masa de Agua</b>	Sierra Espuña
<b>Provincia</b>	Murcia
<b>Municipio</b>	Mula

La EE.SS “El Trampolín” no se encuentra en zona vulnerable a nitratos ni sensible, zonas definidas en el Boletín Oficial de la Región de Murcia (BORM) en varias fechas de 2000 a 2011; concretamente en la Orden de 26 de junio de 2009, zona vulnerable a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias del “Valle de Guadalentín” y en varias publicaciones del BORM 31/12/2001, 05/01/2004 y 10/03/2009. Mediante la Orden 27 de junio de 2011, se establece un programa de actuación sobre la zona vulnerable a la contaminación por nitratos del Valle del Guadalentín, en el término municipal de Lorca.

### 2.1.3. RELIEVE

La EE.SS “El Trampolín” se encuentra a una altitud de 61 metros sobre el nivel del mar según dato de la [AEMET \(2013\)](#). Se puede enmarcar en la zona denominada Depresión prelitoral, perteneciente al Sistema Bético, que ocupa el sector meridional de la Región. La Depresión Prelitoral es un amplio valle que recorre la región de suroeste a noroeste extendiéndose a las provincias de Almería y Alicante. Esta Región acoge a dos grandes ríos, el Segura y el Vinalopó. Ambos ríos se convierten en las comunicaciones naturales con la meseta.

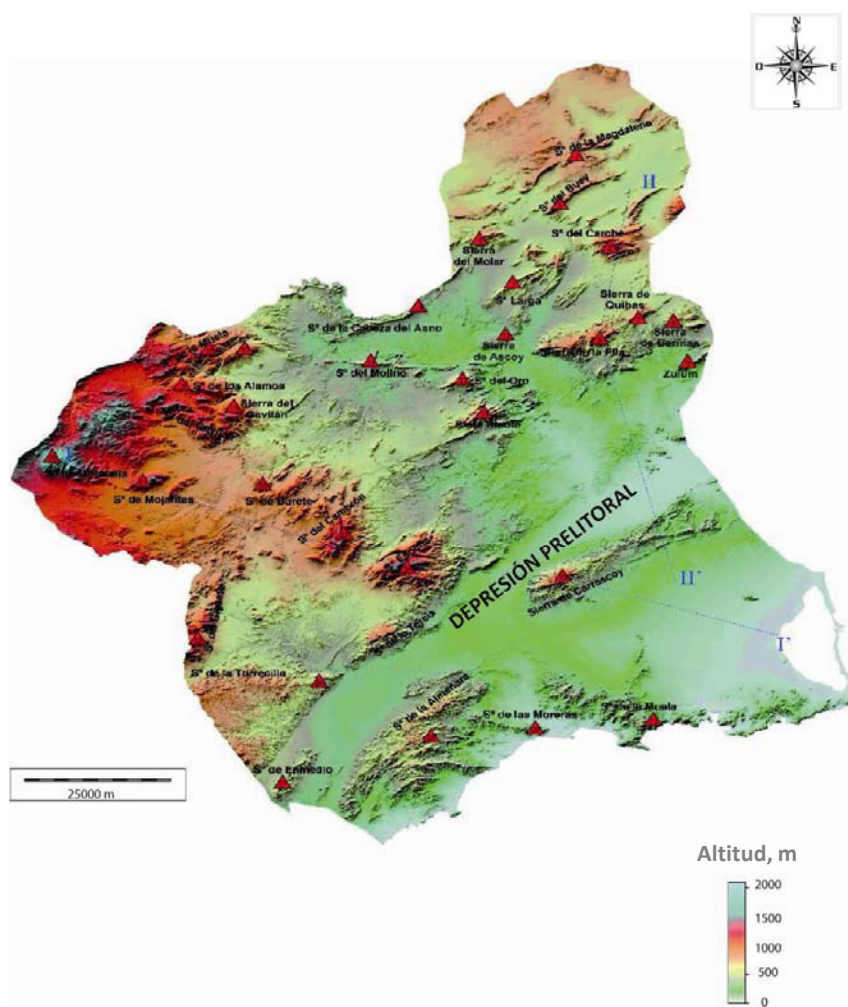


Figura 2.6. Mapa del Relieve en la Región de Murcia. [Atlas Global de la Región de Murcia](#).

### 2.1.4. EDAFOLOGÍA

La EESS “El Trampolín” está ubicada en suelos con clasificación [FAO \(2006\)](#) como Calcisol háplico (*Haplic Calcisol*) o Haplocalcid típico (*Typic Haplocalcids*) según [USDA \(2010\)](#).

Se trata así de un Aridisol calcids debido a que es un régimen de humedad de suelo árido y un epipedón ócrico o antrópico ([USDA, 2010](#)), subgrupo *Typic haplocalcids* por no poseer otra característica para englobarlo en otro subgrupo de haplocalcids.

Los Calcisoles según FAO (2006), alojan suelos en los que hay una acumulación secundaria sustancial de carbonato cálcico. Los calcisoles son comunes en materiales parentales altamente calcáreos y son un tipo de suelos asociados con un clima árido o semiárido. El material parental lo constituyen mayormente depósitos aluviales, coluviales y eólicos de materiales alterados ricos en bases. La vegetación natural de dichos suelos es escasa y dominada por arbustos xerófilos junto a árboles e hierbas poco abundantes. El perfil des de tipo ABC. El horizonte superficial es de color pálido y de tipo ócrico; el B es cámbico o árgico impregnado de carbonatos. En el horizonte C siempre hay una acumulación de carbonatos. El prefijo *Haplic* indica que no se clasifica en ningún subgrupo de los calcisoles debido a que no cumple las características que se especifican uno de ellos.

Si bien, el suelo en las EE.SS. objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral, en la zona asfaltada en la que se realiza la investigación, podría clasificarse como *Ekranic Technosol (Calcaric)* según la FAO (2006) ya que posee más de un 95 % de la superficie horizontal del suelo asfaltada (material antropogénico que entraría en la definición *technic hard rock* según la FAO (2006)); adicionalmente, en los primeros metros de subsuelo existe una capa de material de relleno artificial por la construcción de la propia EE.SS y la colocación de los tanques enterrados.



Foto 2.2. Ejemplo de *Ekranic Technosol* (Polonia)

### 2.1.5. CLIMATOLOGÍA

El tipo de clima predominante en la Región de Murcia es un clima mediterráneo de tipo semiárido destacando los inviernos suaves, sobre unos 11 °C de media en diciembre y enero, y unos veranos calurosos, con temperaturas que pueden llegar a alcanzar los 40 °C.

En la zona de situación de la EESS "El Trampolín", según coordenadas Latitud: 37° 57' 28" N - Longitud: 01° 13' 47" O, la temperatura media anual máxima registrada es de 33,6 °C en el mes de agosto, siendo la temperatura media anual mínima de 3,9 °C en el mes de enero según datos de la AEMET en el periodo 1971-2000, en la Región de Murcia, concretamente, en la zona Alcantarilla/Aeropuerto. La temperatura media anual es de 17,8 °C. Sobre precipitación, indicar que son escasas tratándose de una de las regiones más secas de España con unos 300 a 350 mm por año, con 94 días en el que el cielo está totalmente despejado en la zona de estudio.

La altitud, la orografía, la distancia al mar y la orientación son factores decisivos para definir las variedades climas existentes. La topografía es decisiva para explicar la variedad climática murciana. El efecto barrera sólo actúa en las montañas cuando soplan los vientos húmedos de

levante. En este caso se provocan lluvias. El efecto *foehn* es crucial en la región ya que los vientos dominantes del oeste llegando muy secos después del paso por toda la península, son los responsables de la extrema sequedad del clima murciano. Los vientos en la Región de Murcia no suelen ser de intensidad fuerte debido a las zonas montañosas, siendo las zonas costeras, San Javier y Cartagena, las más constantes en la circulación del viento.

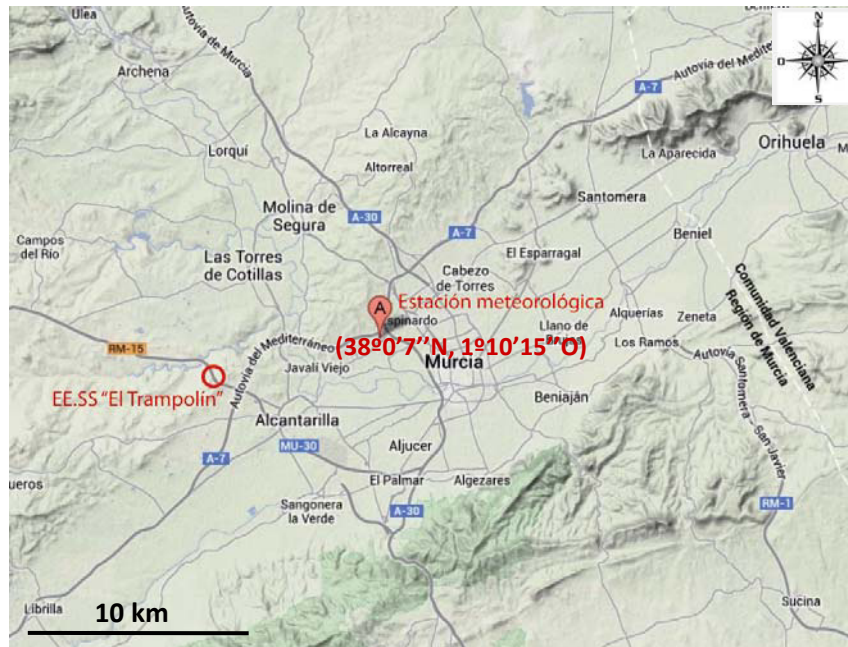
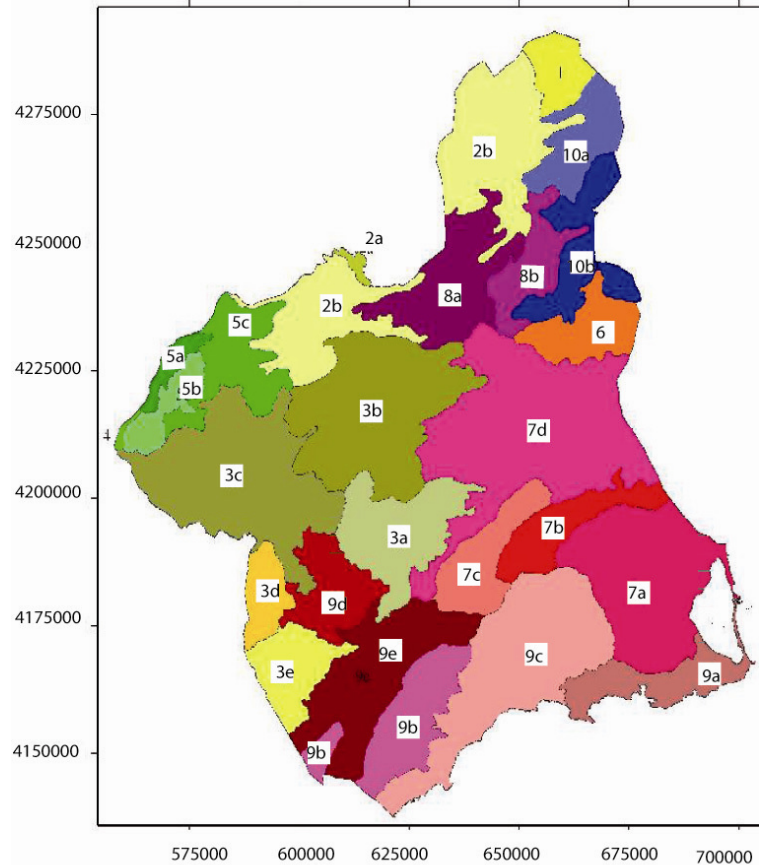


Figura 2.7. Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “El Trampolín”

### 2.1.6. VEGETACIÓN

La mayor parte de los territorios emergidos en el hemisferio Norte pertenecen al reino fitogeográfico holártico, perteneciendo la totalidad de la Región de Murcia a la Región Mediterránea. Según mapa de fitogeografía, la EE.SS “El Trampolín” se encuadra en una zona clasificada como sector alicantino-murciano subsector murciano-meridional (Rivas-Martínez *et al.*, 2001) 7b: sierra de carrascoy-cresta del gallo, tal y como puede observarse en la Figura 2.9.

El sector fitogeográfico Alicantino-Murciano presenta un alto porcentaje de especies y comunidades vegetales endémicas, así como por una alta presencia de especies vegetales de óptimo norteafricano. Cabe destacar las siguientes especies endémicas: *Astragalus nitidiflorus*, *Limonium album*, *Limonium carthaginense*, *Moricandia moricandioides subsp. pseudofetida*, *Narcissus nevadensis subsp. enemeritoides*, *Sideritis marminorensis* y *Teucrium carthaginense*



**Figura 2.8. Provincias, sectores y superdistritos florísticos en la Región de Murcia (Alcaraz, 2013)**

**Leyenda de la figura:** 1. Superdistrito1 Albacete-La Roda; 2a. Superdistrito Jumilla-Hellín; 2b. Superdistrito Letur-Moratalla; 3a. Superdistrito Espuña-Cambrón; 3b. Superdistrito Pantano Alfonso XIII-Cehegín; 3c. Superdistrito Caravaca-Topares; 3d. Superdistrito Sierra del Gigante; 3e. Superdistrito Cabezo de la Jara-La Torrecilla; 4. Superdistrito Taibilla-Las Cabras; 5a. Superdistrito El Sabinar-Yeste; 5b. Superdistrito Rogativa-Revolcadores; 5c. Superdistrito Campo de San Juan-Sierra de la Muela; 6. Superdistrito Abanilla-Barinas; 7a. Superdistrito Campo de Cartagena; 7b. Superdistrito Sierra de Carrascoy-Cresta del Gallo; 7c. Superdistrito Saladares del Guadalentín; 7d. Superdistrito Murcia-Cieza; 8a. Superdistrito Camarillas-Las Minas; 8b. Superdistrito Cuenca de La Raja; 9a. Superdistrito Sierra de Cartagena; 9b. Superdistrito Sierra de Almenara-Almagrera; 9c. Superdistrito Mazarrón-Águilas; 9d. Superdistrito Campo interior de Lorca; 9e. Superdistrito Lorca-Puerto Lumbreras; 10a. Superdistrito Yecla-Villena; 10b. Superdistrito Sierra de Salinas-El Carche.



**Foto 2.3. Vista de vegetación del entorno en la EE.SS “El Trampolín”**

## 2.2 EE.SS “Petronor”

### 2.2.1. LOCALIZACIÓN

La EE.SS “Petronor” se sitúa en el término municipal de Jumilla, a escasos kilómetros de la citada localidad y anexa a carretera comarcal RM-27, de Jumilla a Cieza (también denominada C-3314), kilómetro 2. Las coordenadas de posición del emplazamiento son  $38^{\circ} 23' 18,52'' \text{N}$ ,  $1^{\circ} 25' 6,75'' \text{O}$ . Se desconoce la fecha de cese de actividad en el citado emplazamiento. La EE. SS “Petronor” está en estado de abandono, con restos de residuos sólidos urbanos (RSU), neumáticos, restos de piezas metálicas en la propia estación de servicio y en sus inmediaciones. Flujo mediano de tráfico en la carretera comarcal, sobre todo camiones de carga. No se detectó olor fuerte a combustible y/o aceites, si bien, olor a putrefacción procedente de los RSU. Al finalizar la zona asfaltada, existe un desnivel del terreno accediendo así a un área agrícola con almendros.



Figura 2.9. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS “Petronor” (Google Earth, 2013)



**Foto 2.4. Área de estudio: EE.SS “Petronor” (Término Municipal de Jumilla, Región de Murcia)**

### **2.2.2. GEOLOGÍA e HIDROGEOLOGÍA**

Desde un punto de vista geológico, el emplazamiento de la EESS “Petronor” se sitúa en una unidad geológica distinta a la anterior descrita. Tal y como se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4., el área de estudio se sitúa en la unidad geológica Zona Externa de las Cordilleras Béticas, correspondiente a litologías alejadas del Mar Mediterráneo, en el denominado Prebético Externo, que geológicamente ocupó la zona más próxima a la Meseta y representa depósitos de ambientes sedimentarios costeros y continentales (Guillén *et al.*, 1997; Guillén y del Ramo, 2013). En general presenta una potencia de sedimentos muy reducida que aumenta rápidamente hacia el sur y sureste, cerca de su contacto con el Prebético Interno, caso de la zona de estudio.

Entre sus características destacan su composición por rocas carbonatadas marinas (calizas dolomitizadas, calizas nodulosas, margas y margocalizas) durante el Jurásico; margas y areniscas marinas y arcillas continentales, arenas silíceas continentales y areniscas marinas dolomitizadas durante el Cretácico Inferior; areniscas dolomitizadas, dolomías y calizas arenosas marinas, y algunas calizas lacustres durante el Cretácico superior; y calizas lacustres, conglomerados, areniscas y arcillas durante el Paleógeno.

La información arrojada por los sondeos realizados para el estudio de subsuelo de la EE.SS “Petronor” hasta los 8 m de profundidad, indica la presencia de relleno artificial hasta los 4 m de profundidad, como cabía esperar por la propia construcción de los depósitos para almacenamiento de los tanques enterrados, y de los metros 4 a 8, gravas intercaladas con arcillas de unos 0.4 m de espesor en su parte más extensa.

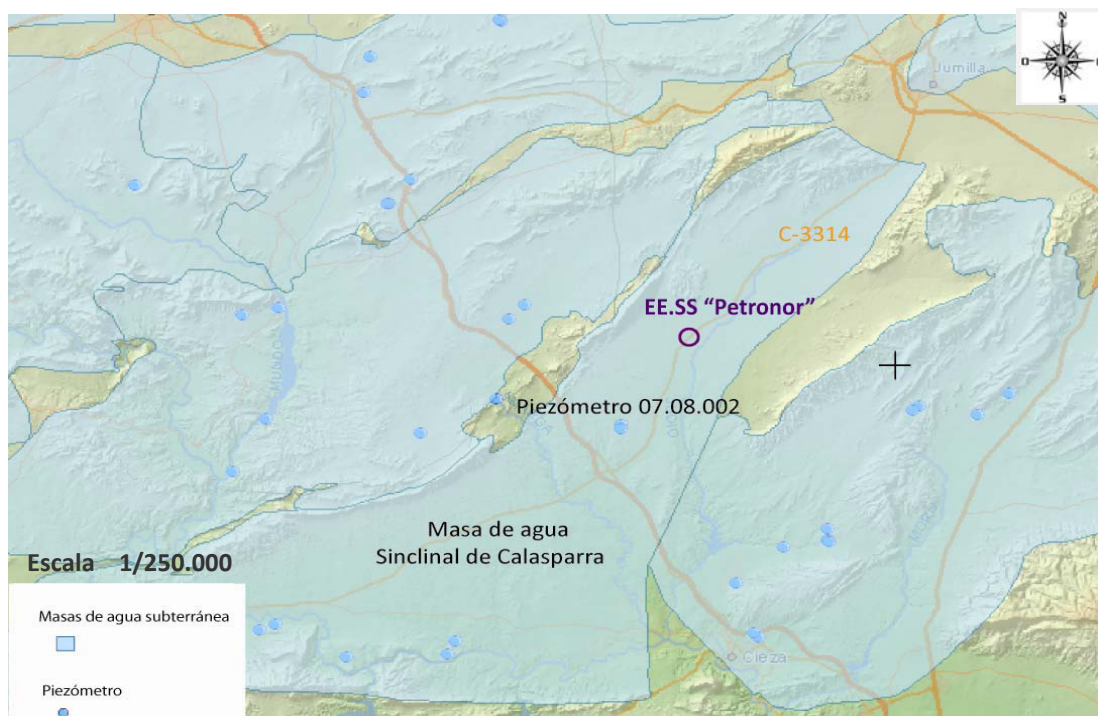
La EE.SS “Petronor” está situada en la demarcación hidrográfica del Segura, unidad hidrogeológica Sinclinal de Calasparra. La masa de agua subterránea se denomina de igual modo, Sinclinal de Calasparra. El piezómetro más próximo y señalado en la Figura 2.11, con código 07.08.002 y nombre Fuente de la Torca.

El piezómetro más próximo a la EE.SS instalado y con seguimiento por parte del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente se define en la Tabla 2.2. El nivel piezométrico durante los años 2010 a 2012, consultado en la página web del Ministerio, oscila levemente en torno a los 147 m de profundidad.

**Tabla 2.2. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS “Petronor” (SIA, 2013)**

<b>Código Piezómetro</b>	07.08.002
<b>Nombre</b>	Fuente La Torca
<b>Coordenada X (UTM30)</b>	633327
<b>Coordenada Y (UTM30)</b>	4244203
<b>Nivel piezométrico, m (27/03/2013)</b>	147,02
<b>Profundidad obra (m)</b>	432
<b>Masa de Agua</b>	Sinclinal de Calasparra
<b>Provincia</b>	Murcia
<b>Municipio</b>	Cieza

La EE.SS “Petronor” no se encuentra en zona vulnerable a nitratos ni sensible, zonas definidas en el Boletín Oficial de la Región de Murcia (BORM) en varias fechas de 2000 a 2011.



**Figura 2.10. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS “Petronor” (SIA, 2013)**

### 2.2.3. RELIEVE

La EE.SS “Petronor se encuentra cercana la localidad de Jumilla, a una altitud de 510 metros sobre el nivel del mar según dato de la Agencia Estatal de Meteorología AEMET. El relieve se configura por una serie de alineaciones montañosas alargadas de dirección SW-NE resultado de la orogenia alpina. Destacan tres grandes unidades estructurales. La zona más meridional formada por Sierra Larga, Sopalmo y Carche. Una intermedia remarcada por el Picarcho, Molar y Buey y una septentrional formada por las sierras de las Cabras, Cingla y Gavilanes. Los principales valles corredores son las cañadas del Judío y de la Raja (véase Figura 2.6).

### 2.2.4. EDAFOLOGÍA

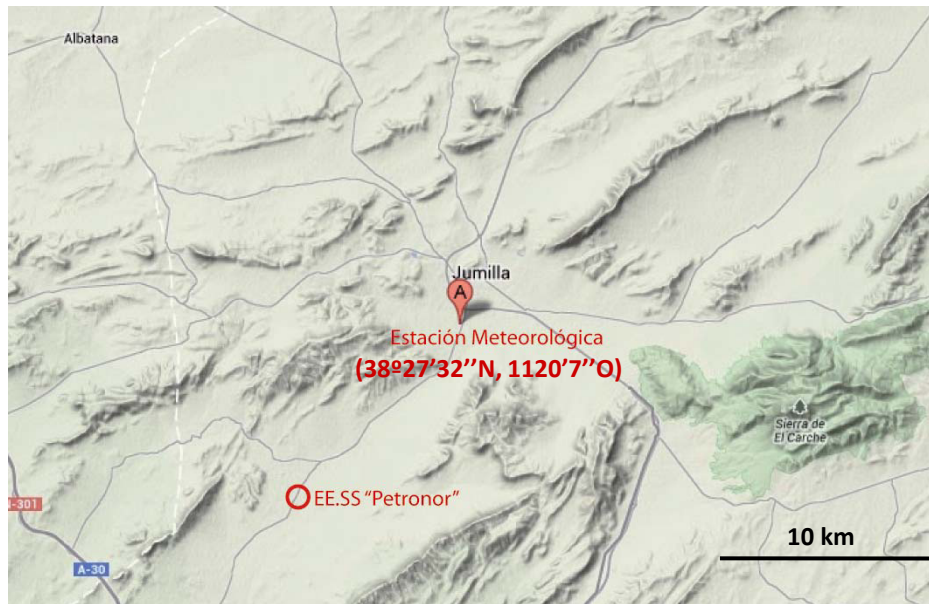
La EE.SS “Petronor” está ubicada en suelos con clasificación FAO (2006) como Calcisol háplico (*Haplic Calcisol*) o Haplocalcid típico (*Typic Haplocalcids*) según USDA (2010), con analogía de la EE.SS “El Trampolín” anteriormente descrita. Si bien, se define el suelo en la propia EE.SS , zona asfaltada en la que se realiza la toma de muestras como *Ekranic Technosol*, debido a la modificación humana del terreno natural para la construcción de la EE.SS.

Las características típicas de este tipo de suelos se han definido en el apartado 2.1.5.

### 2.2.5. CLIMATOLOGÍA

En el Término Municipal de Jumilla, la cual dentro de sus límites engloba al área de de estudio, predomina el clima mediterráneo continentalizado de carácter semiárido con características tales como precipitaciones sobre los 300 L/año, temperaturas medias entre 13 y 18 °C. Jumilla es una zona regida por la complejidad climática donde son notorios los contrastes basados en veranos calurosos e inviernos fríos, prolongadas sequías y violentas precipitaciones torrenciales.

Los principales factores climáticos que configuran la zona vienen marcados por la incidencia directa del anticiclón de las Azores, la proximidad entre el norte de África y el mar Mediterráneo, y la acción del frente polar atlántico. Entre sus características mas destacadas está la escasez de lluvias a lo largo del año. Existe un gradiente que va de mayor a menor continentalidad en el sentido de N a S y de NW a SE, acentuándose dicho efecto por la disposición de barreras orográficas frente a la penetración de aires suaves procedentes de la costa mediterránea.



**Figura 2.11.** Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “Petronor”

### 2.2.6. VEGETACIÓN

Según mapa de fitogeografía (Figura 2.9), la EE.SS “Petronor” se encuadra en la provincia florística murciano-almeriense, una zona clasificada como sector alicantino-murciano subsector murciano-septentrional (Rivas-Martínez *et al.*, 2001) 8a: distrito Camarillas-Las Minas.

El carácter más destacado de la vegetación y flora en la zona de Jumilla es el de presentar una evidente adaptación a la aridez, con tan solo el 15% de superficie forestal. En su diversidad encontramos influencias procedentes de regiones tales como la manchega en la zona norte, levantina en zona oriental y murciana en la zona sur. La vegetación potencial son los carrascales, chaparrales y lentiscares. Como se ha comentado con anterioridad, en las inmediaciones de la EE.SS “Petronor” existe producción agrícola en invernaderos de cultivo hortícola y almendros (véase Figura 2.9).

## 2.3 EE.SS “Campsa”

### 2.3.1. LOCALIZACIÓN

La EE.SS “Campsa” se sitúa en el término municipal de Totana, a poco kilómetros de la localidad de Lébor y anexa a la carretera nacional N-340a en dirección al distrito La Hoya, con coordenadas 37°44'5,49"N, 1°32'37,96"O. El cese de actividad en la EE.SS “Campsa” se estima con fecha de octubre de 2008. La carretera N-340a tiene un flujo intenso de tráfico debido a las instalaciones industriales y restaurantes próximos a la EE.SS. No se detectó olor fuerte a combustible. Existe un terreno anexo en la parte posterior de la EE.SS con plantación de almendros.



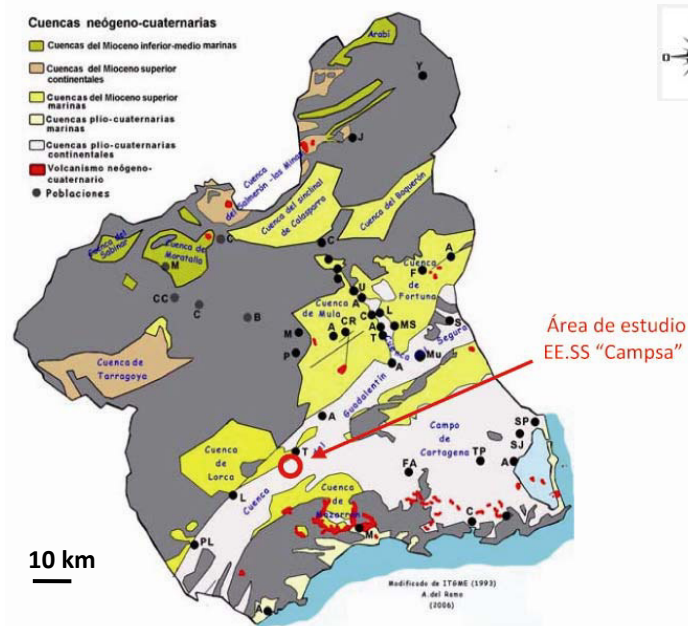
Figura 2.12. Vista por satélite de entorno y situación de EE.SS "Campsa" (Google Earth, 2013)



Foto 2.5. Área de estudio: EE.SS "Campsa" (Término Municipal de Totana, Región de Murcia)

### 2.3.2. GEOLOGÍA e HIDROGEOLOGÍA

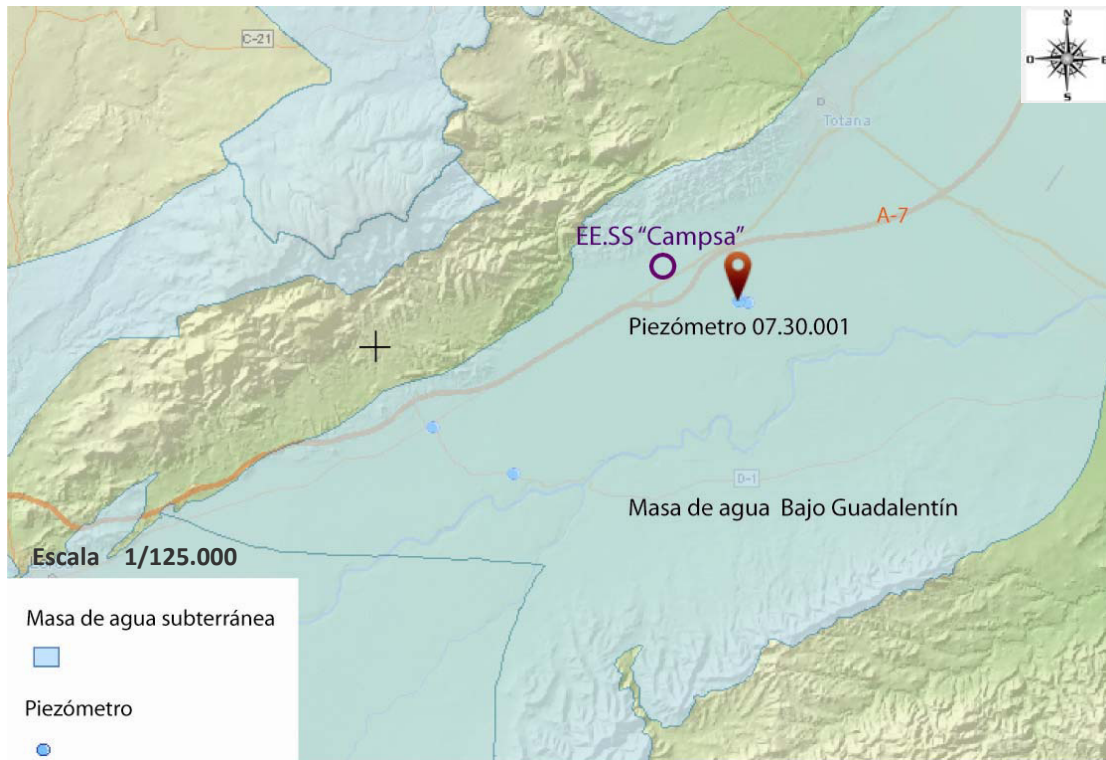
La EE.SS “Campsa” se sitúa en la unidad geológica denominada como cuenca Neógeno-Cuaternaria, concretamente, en la cuenca Plio-Cuaternaria continental del Guadalentín y Segura tal y como pueden observarse en las Figuras 2.3 y 2.13. La principal característica de las cuencas plio-cuaternarias continentales es la alta subsidencia que tienen desde el Plioceno que ha dado lugar a un gran espesor de sedimentos continentales, aluviales y fluviales. Por esto, apenas afloran sedimentos con edad anterior al cuaternario, salvo en las laderas de los relieves que delimitan a la cuenca.



**Figura 2.13. Cuencas neógeno-cuaternarias en la Región de Murcia – localización de EE.SS “Campsa”. (ITGME (1993) modificado por del Ramo (2006))**

La información arrojada por los sondeos realizados para el estudio de subsuelo de la EE.SS “Campsa” hasta los 10 m de profundidad, indica la presencia de gravas hasta los 2 m, a partir del cual existen capas de arcillas con limos en su gran mayoría, con capas de arenas con limos con gravilla intercaladas.

La EE.SS “Campsa” está situada en la unidad hidrográfica del Bajo Guadalentín, masa de agua Bajo Guadalentín. El piezómetro más próximo, señalado en la Figura 2.15, tiene código 07.30.001, denominado Lébor Totana, cuyas características se definen en la Tabla 2.3. El nivel piezométrico durante los años 2010 a 2013, consultado en la página web del Ministerio, oscila levemente en torno a los 154 m de profundidad. La EE.SS “Campsa” no se encuentra en zona vulnerable ni sensible definida en el Boletín Oficial de la Región de Murcia (BORM) en varias fechas de 2000 a 2011.



**Figura 2.14. Masa de agua y piezómetro más cercano a la localización de la EE.SS "Campsa" (Sistema Información de Recursos Subterráneos, 2013)**

**Tabla 2.3. Localización e información de piezómetro más próximo a la EE.SS "Campsa" (Sistema de Información de Recursos Subterráneos, 2013)**

<b>Código Piezómetro</b>	07.30.001
<b>Nombre</b>	Lébor Totana
<b>Coordenada X (UTM30)</b>	630204
<b>Coordenada Y (UTM30)</b>	4177277
<b>Nivel piezométrico (12/02/2013), m</b>	154,10
<b>Profundidad obra (m)</b>	151
<b>Masa de Agua</b>	Bajo Guadalentín
<b>Provincia</b>	Murcia
<b>Municipio</b>	Totana

### 2.3.3. RELIEVE

La EE.SS "Campsa" se encuentra a una altitud de 246 metros sobre el nivel del mar según dato de la AEMET (2013). Se puede enmarcar en la zona denominada Depresión Prelitoral, perteneciente al Sistema Bético, al igual que la EE.SS "El Trampolín", que ocupa el sector meridional de la Región (véase Figura 2.6).

### 2.3.4. EDAFOLOGÍA

La EE.SS “Campsa” está ubicada en una zona con suelos con clasificación FAO (2006) como Calcisol háplico (*Haplic Calcisol*) o Haplocalcid típico (*Typic Haplocalcids*) según USDA (2010), con analogía de la EE.SS. anteriormente descritas. Si bien, se define el suelo en la propia EE.SS, zona asfaltada en la que se realiza la toma de muestras como *Ekranic Technosol*, debido a la modificación humana del terreno natural para la construcción de la EE.SS.

Las características típicas de este tipo de suelos se han definido en el apartado 2.1.5.

### 2.3.5. CLIMATOLOGÍA

Ya se ha desarrollado anteriormente en el apartado 2.1.6. el tipo de clima predominante en la Región de Murcia y algunas de sus características principales. En el caso de la EE.SS “Campsa”, su situación es análoga a la EE.SS “El Trampolín”, en el interior de la Región con clima mediterráneo tipo semiárido con una distribución mensual de la precipitación media de 321 mm, intercalándose años muy secos con otros lluviosos como en el caso de 2012, y una temperatura media anual de 17,8 °C. La humedad relativa media en Totana es del orden del 64,2%.

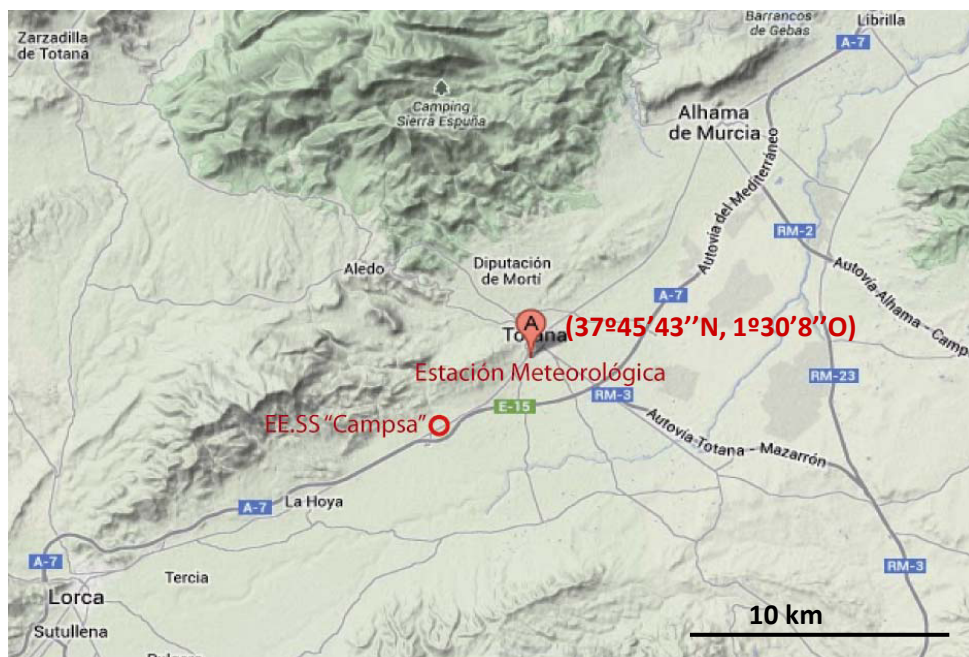


Figura 2.15. Estación meteorológica utilizada para la obtención de datos climatológicos en la EE.SS “Campsa”

### 2.3.6. VEGETACIÓN

Según mapa de fitogeografía (Figura 2.9), la EE.SS “Campsa” se encuadra en la provincia florística murciano-almeriense, sector Almeriense, en una zona clasificada como subsector almeriense-oriental (Rivas-Martínez *et al.*, 2001) 9e: distrito Lorca-Puerto Lumbreras.

Destaca una elevada representación de especies endémicas de la provincia fitogeográfica murciano-almeriense, sobre todo bien representadas en los tomillares y en la vegetación de roquedos. Asimismo, hay un nutrido grupo de plantas que teniendo sus más extensas poblaciones en el norte de África (El Magreb) viajan al continente europeo únicamente en el sureste de la península ibérica (plantas ibero-magrebíes), entre las que se cuentan tanto especies leñosas (*Argyrobium uniflorum*, *Calicotome infesta subsp. intermedia*, *Maytenus senegalensis subsp. europaea*, *Periploca angustifolia*, *Tetraclinis articulata*) como herbáceas (*Asphodelus tenuifolius*, *Eryngium ilicifolium*, *Neotorularia torulosa*).

Concretamente la vegetación potencial en la zona de estudio se caracteriza por maquias sublitorales, ecosistema mediterráneo con formación vegetal de especies perennes: arbustos y árboles de altura media entre 50 cm a 4 m, con lentiscos y palmitos. Si bien, la zona en la que está ubicada la EE.SS “Campsá” es zona de actividad agroganadera intensiva, con grandes campos de cultivo de hortícolas y frutales en zonas anexas a la propia EE.SS.



**Foto 2.6. Cultivo anexo a la EE.SS “Campsá” (Totana)**



## **3. MATERIALES Y METODOLOGÍA**



## 3.1 TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA 2D

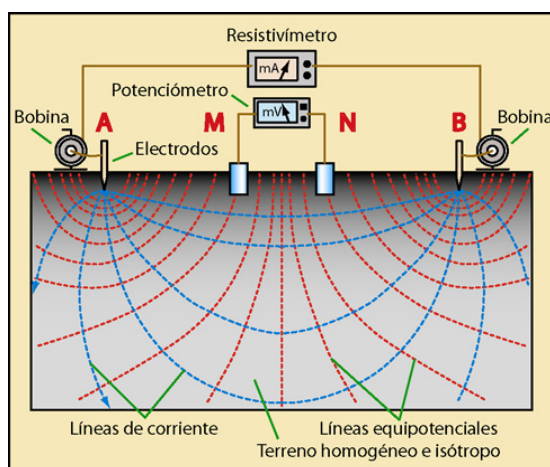
### 3.1.1. FUNDAMENTOS DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA

En la presente Tesis Doctoral la técnica de diagnóstico seleccionada para el estudio de la contaminación antrópica por hidrocarburos en suelos, es la tomografía eléctrica 2D, técnica que constituye un desarrollo reciente de la técnicas geoelectricas clásicas de corriente continua.

La tomografía eléctrica es un método geofísico de prospección no destructivo y es empleada para reconstruir un modelo del objeto físico en el que los datos proyectados de dicho modelo están en concordancia con los datos medidos (Lines y Newrick, 2004). En la última década, ésta técnica, de uso generalizado tanto en Europa como en EE.UU, ha venido a convertirse en una herramienta indispensable para estudios de problemas relacionados con el medio ambiente, hidrogeología, de ingeniería civil, de geología, prospección minera o de arqueología (Marescot, 2003). Las principales ventajas que ofrece este método son, entre otras, la rapidez de adquisición de los datos, relativo bajo coste y su fácil implementación en el área objeto de estudio.

Se define como un método de resistividad multielectrónico basado en la modelización 2D de la resistividad eléctrica del terreno mediante el empleo de técnicas numéricas. El objetivo de este método aplicado en la presente Tesis Doctoral es obtener una sección 2D de resistividades reales del subsuelo de las EE.SS, modelo a partir del cual se puede determinar la presencia o ausencia de filtraciones de hidrocarburos en profundidad así como la localización de UST, mediante la localización de áreas donde se observe una disminución o aumento anómalo del valor de resistividad del terreno.

La base teórica de funcionamiento de la tomografía eléctrica es análoga a la de los métodos de resistividad convencionales. Los métodos convencionales se basan en introducir corriente (A,B – electrodos de corriente) mediante dos electrodos en el terreno conectados a un amperímetro, creando un campo eléctrico de corriente continua, midiendo la diferencia de potencial en otros dos electrodos (M,N – electrodos de potencial) conectados a un voltímetro. Se calcula el valor de resistividad en el punto medio del dispositivo y a una profundidad determinada mediante dicho valor de diferencia de potencial entre M y N (véase Figura 3.1)



**Figura 3.1. Principio de funcionamiento de un equipo tetraelectrónico de prospección eléctrica (Martínez-Pagán, 2006)**

La resistividad eléctrica se puede definir con la siguiente expresión  $K \cdot (\Delta V / I)$ , siendo  $\Delta V$  el voltaje medido con los electrodos de potencial,  $I$  la intensidad de corriente que se inyecta en el terreno a través de los electrodos de corriente y  $K$  es un factor geométrico que depende de la geometría del dispositivo empleado.

### 3.1.2. CONFIGURACIONES ELÉCTRICAS

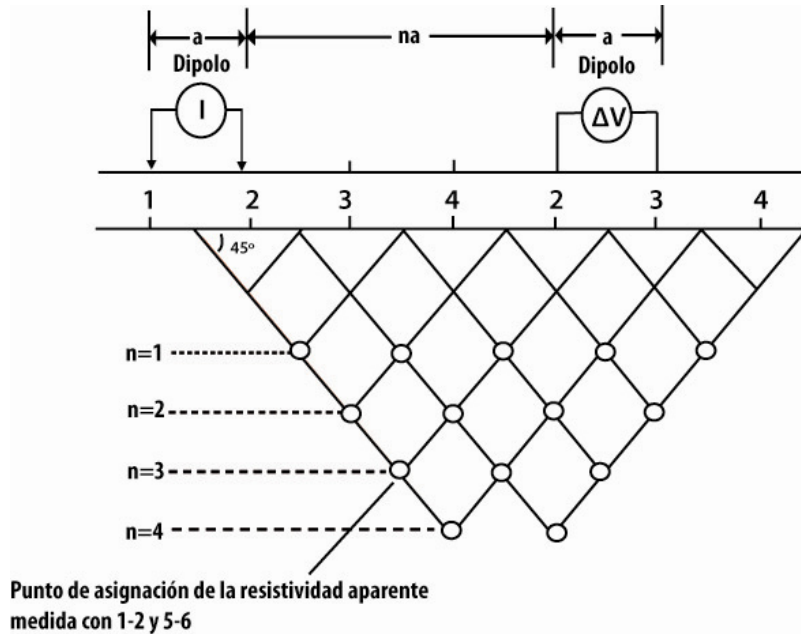
Las tres configuraciones comúnmente empleadas para estudios relacionados con la hidrogeología y de contaminación de suelos son la configuración Wenner, configuración Schlumberger ( y combinación de ambas) y la configuración dipolo-dipolo, presentando cada una de ellas ventajas e inconvenientes en términos de resolución y de logística, si bien todas las configuraciones llevan al mismo objeto: una media ponderada del valor de la resistividad del subsuelo hasta una profundidad máxima relacionada con la longitud del dispositivo (Martínez-Pagán, 2006).

Para la correcta elección de la configuración debe de considerarse la sensibilidad de ésta ante variaciones verticales y horizontales, la profundidad de investigación, la cobertura horizontal y la fuerza de la señal.

La **configuración Wenner** es más sensible a los cambios verticales que a los horizontales de la resistividad eléctrica. Esto implica que dicha configuración posee buena resolución vertical y está recomendada para la detección de estructuras horizontales. La configuración Wenner tiene la profundidad media de investigación más baja que el resto de configuraciones y la fuerza de la señal es inversamente proporcional al factor geométrico  $K$ , siendo éste el más pequeño en comparación con otras configuraciones convencionales, y por tanto, el dispositivo Wenner posee la señal más fuerte. Dicha característica es muy interesante en terrenos con fuerte ruido de fondo.

La **configuración Wenner-Schlumberger** un híbrido entre las configuraciones Wenner y Schlumberger (Pazdirek y Blaha, 1996), creada para la tomografía eléctrica superficial. Esta configuración es, en una menor medida, sensible a variaciones verticales y horizontales, con una profundidad de investigación un 10 % superior a la del dispositivo Wenner y la fuerza de la señal inferior a éste. La distribución de los electrodos en la configuración Wenner-Schlumberger permite, con un igual número de electrodos, efectuar un número superior de medidas (Martínez-Pagán, 2006).

Una de las configuraciones más utilizadas es la **configuración dipolo-dipolo**. Dicha configuración presenta una resolución vertical pobre y el dispositivo es especialmente sensible a variaciones laterales profundas de la resistividad eléctrica, lo cual es ideal para la detección de estructuras verticales tales como muros, cavidades y plumas contaminantes, pero relativamente pobre en estructuras horizontales tales como capas sedimentarias. La densidad de puntos de medida es superior a la del dispositivo Wenner, como contrapartida los electrodos de potencial  $M$  y  $N$  se encuentran situados fuera de los electrodos de corriente  $A$  y  $B$  y por tanto, la fuerza de la señal se presenta muy débil. Se necesita para el uso de la configuración dipolo-dipolo, buenas condiciones para la adquisición (poco ruido de fondo), un resistímetro muy sensible y un buen contacto entre electrodos y el subsuelo.



**Figura 3.2. Representación de perfiles con dispositivo Dipolo-Dipolo (Sharma, 1997)**

En un semiespacio homogéneo e isótropo de resistividad eléctrica  $\rho$ , y sometido a una intensidad de corriente  $I$ , el valor del potencial  $V$  de un punto situado a una distancia  $r$  respecto a un electrodo puntual viene dada por,

$$V = \frac{I \cdot \rho}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

Aplicada dicha expresión a una disposición electrónica como la mostrada en la Figura 3.1., la diferencia de potencial medido por los electrodos de medida  $M$  y  $N$  será,

$$\Delta V_{MN} = \frac{I \cdot \rho}{2 \cdot \pi} \cdot \left[ \frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right]$$

Si se despeja  $\rho$ , se obtiene el valor de la resistividad para el punto medio del dispositivo, medida de dificultad que la corriente eléctrica encuentra a su paso por un material determinado.

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \cdot K ,$$

donde  $K$  es el coeficiente de la configuración o factor de penetración definido como,

$$K = \frac{2\pi}{\left[ \frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right]}$$

La resistividad calculada a través de ésta expresión corresponde a la resistividad aparente del subsuelo y no a la resistividad real. Esto es debido a que el subsuelo está compuesto generalmente por distintos materiales por lo que el campo eléctrico introducido en el terreno afectará simultáneamente a diversas capas, de forma que la resistividad medida corresponderá a un valor intermedio de todas ellas. Para la obtención de valores de resistividades reales del subsuelo, es necesario el empleo del programa de inversión, en el presente caso RES2DINV, para transformar las resistividades aparentes medidas en campo a valores de resistividad real.

#### 3.1.3. RESISTIVIDAD DE DISTINTOS MATERIALES

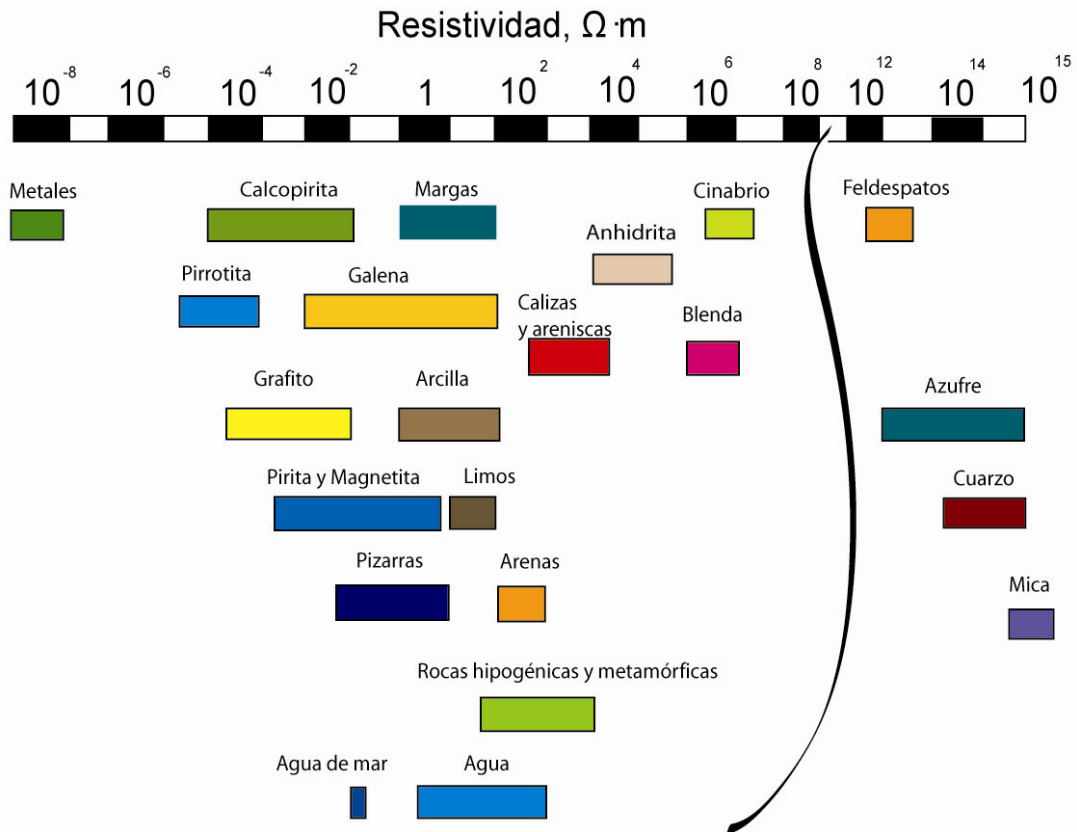
La resistividad eléctrica es un parámetro que varía en función de las características del terreno, por tanto, la diferencia de potencial medida por tomografía eléctrica dependerá de la resistividad del material presente en el subsuelo, entre otros factores.

Los principales factores que influyen en la resistividad eléctrica medida en el subsuelo son (Ward, 1990):

- Tipo de roca
- Grado de saturación del terreno
- Temperatura
- Porosidad
- Salinidad del fluido
- Procesos geológicos y químicos que afectan a los materiales
- Presencia de materiales arcillosos con alta capacidad de intercambio catiónico

La estrecha relación entre tipo de roca o material, los procesos químicos que se producen en él (en el presente caso, la biodegradación de hidrocarburos en el subsuelo) y características físicas del fluido presente en el subsuelo, hace posible la utilización de la tomografía eléctrica en búsqueda de focos de contaminación por hidrocarburos.

En la Figura 3.3. se muestran rangos típicos de valores de resistividad para varios materiales y fluidos.



**Figura 3.3. Resistividades típicas de diversos materiales (Orellana, 1982)**

Keller y Frischknecht (1966) y Daniels y Albery (1966) observaron que las rocas ígneas y metamórficas típicamente tienen altos valores de resistividad eléctrica. La resistividad eléctrica de estas rocas depende mucho del grado de fracturación que posee, y del porcentaje de agua que rellena las fracturas del terreno. Las rocas sedimentarias comúnmente son más porosas y tienen un alto contenido en agua, lo que hace disminuir los valores de resistividad eléctrica. Los suelos muy húmedos y el agua fresca del terreno poseen valores aún más bajos. Normalmente, en los suelos arcillosos las resistividades eléctricas son menores que las correspondientes a un suelo arenoso. Sin embargo, cabe destacar que existe una superposición en los rangos de resistividad eléctrica de las diferentes clases de rocas y suelos tal y como podemos observar en la Figura 3.3.

### 3.1.4. APLICACIÓN DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA EN LAS ESTACIONES DE SERVICIO

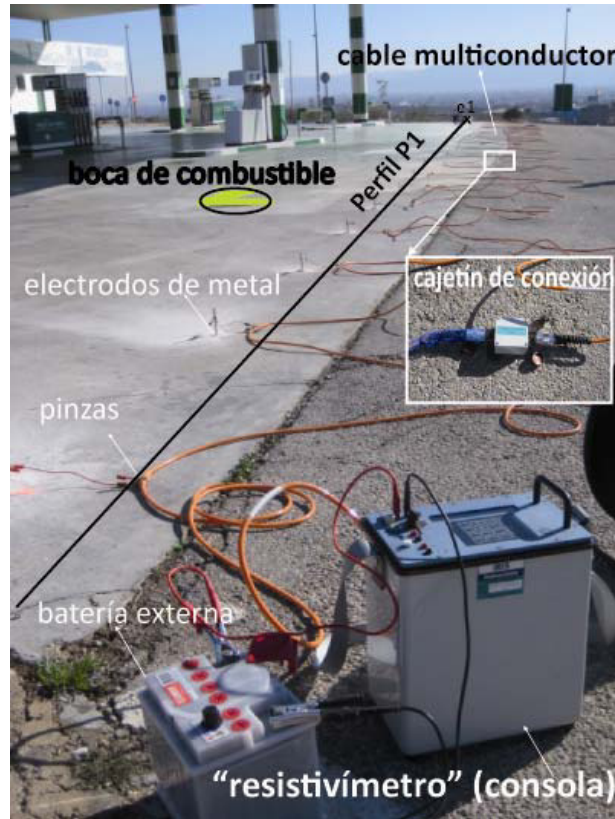
La metodología de campo aplicada para la obtención de las secciones de resistividad del subsuelo se describe a continuación.

Para la aplicación de tomografía eléctrica en las EE.SS se dispuso de un equipo de tomografía compuesto por un resistímetro Syscal R1 Plus (IRIS Instruments, 2001) que dispone de un cable multiconductor con capacidad de emplear hasta 72 conexiones de electrodos; 2 bobinas de cable multiconductor con posibilidad de conexión de 36 electrodos en total y cajetín de conexión para unión de las dos bobinas.

Adicionalmente, se utilizaron 36 electrodos de metal, dos baterías externas para el resistímetro, grupo electrógeno, taladros perforadores y martillo para la colocación de los

electrodos en contacto con el terreno; Portátil y Software PROSYS II y RES2DINV, así como equipos de protección individual (guantes, gafas y calzado con protección).

En la Figura 3.4. se muestran las diferentes partes del equipo de tomografía utilizado.



**Figura 3.4. Equipo de tomografía SYSCAL empleado para la realización de perfiles en las EE.SS (Rosales et al., 2012)**

En cada una de las tres EE.SS objeto de estudio se han llevado a cabo dos campañas geoelectricas a fin de estudiar las diferencias entre las secciones eléctricas obtenidas en periodo húmedo y seco:

- periodo húmedo efectuada en abril de 2010
- periodo seco realizada en julio de 2010

A continuación se desglosa en tres etapas la aplicación de tomografía eléctrica a cada uno de los escenarios de estudio, así como para la obtención de las secciones geoelectricas 2D del subsuelo.

1ª Etapa de adquisición de medidas: En cada EE.SS. y en cada periodo (húmedo y seco), se han implantado tres perfiles de tomografía de 36 electrodos cada uno de ellos, con una separación entre electrodos de 2 m, lo que ha permitido alcanzar profundidades de estudio de 12 m con una resolución vertical adecuada (Bernard, 2003; Martínez-Pagán, 2006). La longitud de cada perfil geoelectrico alcanza los 70 m, abarcando éstos, zonas externas al área pavimentada de la EE.SS., zona central de surtidores y de localización de bocas de entrada a los UST, logrando así una mayor área para estudiar el alcance de la pluma de contaminación, si aplica.

Las Figuras 3.5., 3.6. y 3.7. presentan un croquis de colocación de los perfiles de tomografía denominados P1, P2 y P3 para cada una de las estaciones de servicio objeto de estudio.

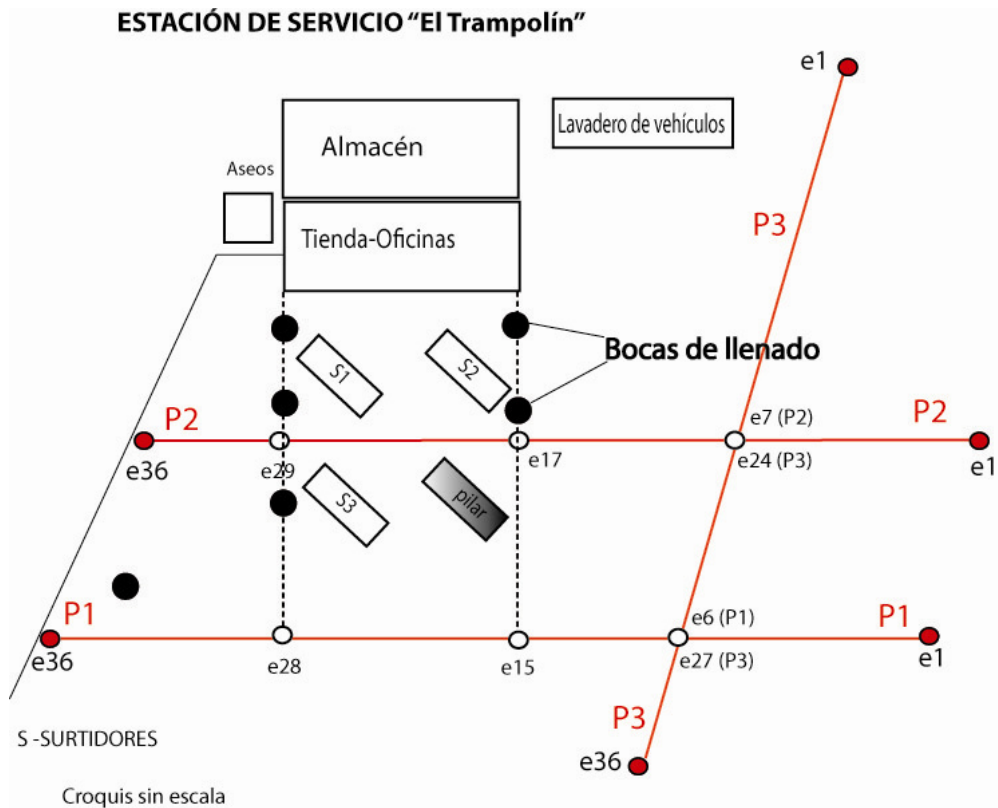


Figura 3.5. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS "El Trampolín" (Alcantarilla)

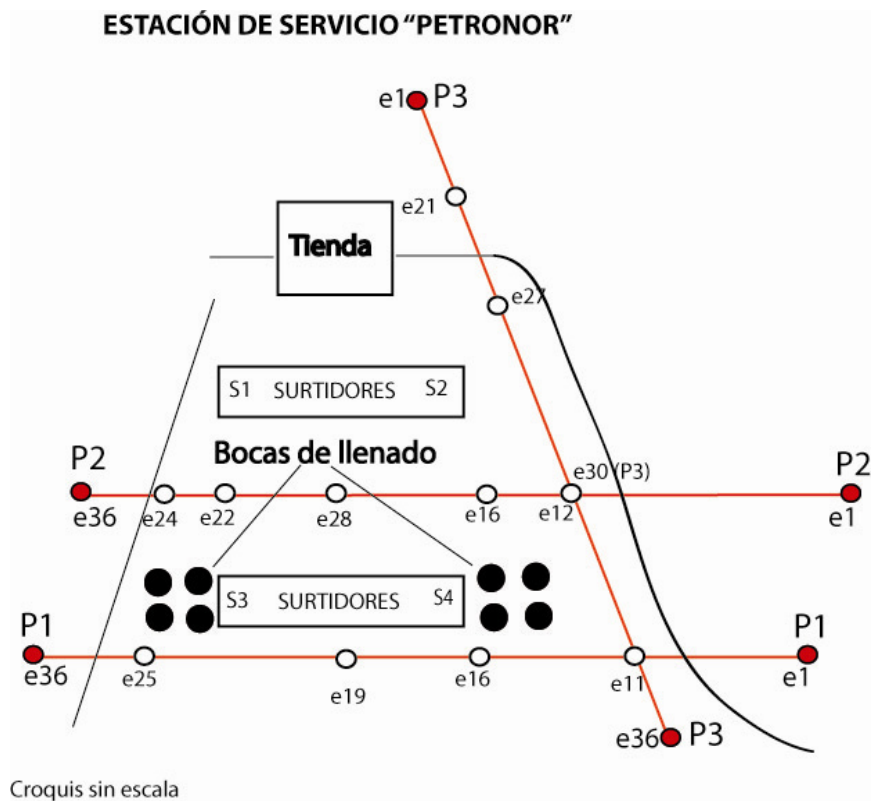
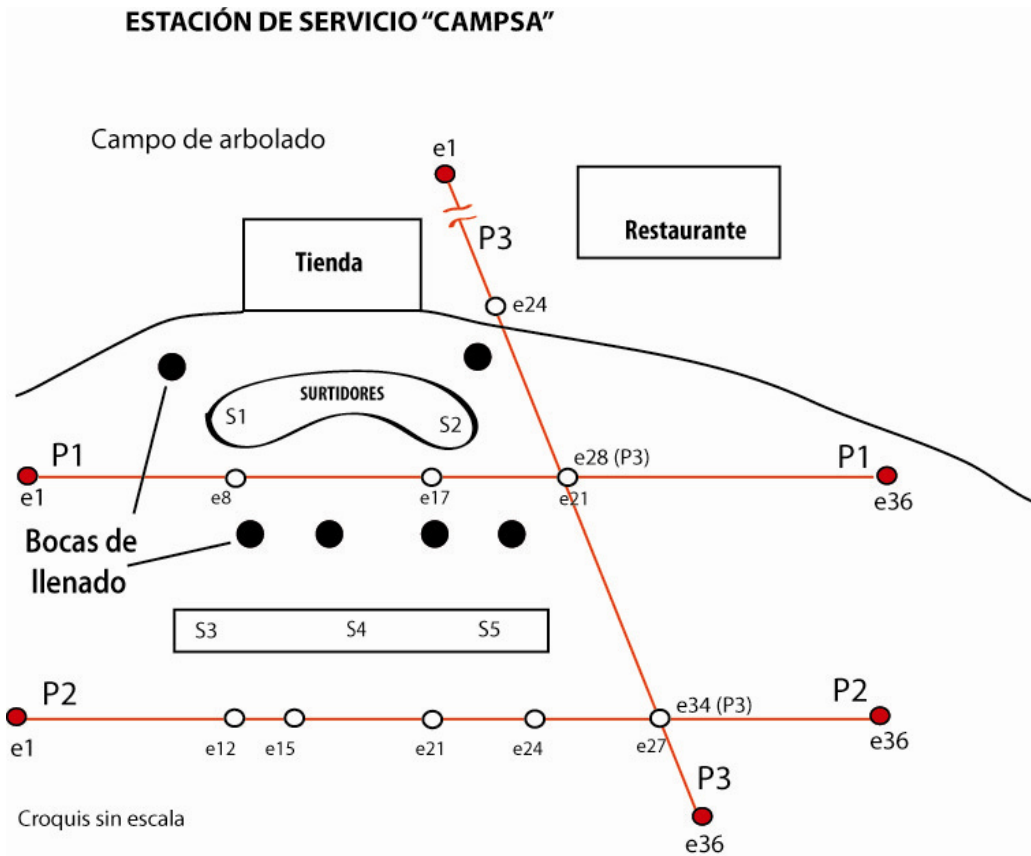


Figura 3.6. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS "Petronor" (Jumilla)



**Figura 3.7. Colocación de perfiles de tomografía en EE.SS "Campsa" (Totana)**

Para la colocación de los electrodos metálicos, se procedió a perforar la losa hormigonada de cada una de las EE.SS. mediante taladro perforador, a una profundidad suficiente para que se asegurase un buen contacto galvánico suelo-electrodo. Se introdujeron los electrodos en cada uno de los orificios realizados (con una separación de 2 m) con ayuda de un martillo. A continuación se conectaron dichos electrodos al cable multiconductor mediante pinzas de conexión (Foto 3.1.).



**Foto 3.1. Conexión electrodo de metal – cable multiconductor mediante pinza.**

En las Fotos 3.2., 3.3. y 3.4. se muestran algunos de los perfiles de tomografía eléctrica realizados durante los periodos seco y húmedo en las tres EE.SS.



**Foto 3.2. Perfil de tomografía P2 realizado en estación húmeda en EE.SS “El Trampolín”**



**Foto 3.3. Perfil de tomografía P1 realizado en estación seca en EE.SS “Petronor”**



**Foto 3.4. Perfil de tomografía P3 realizado en estación seca en EE.SS "Campsá"**

Tras varios ensayos de puesta a punto con la utilización de varias configuraciones, ha resultado óptima la configuración dipolo-dipolo (Figura 3.6.) para su aplicación en las EE.SS. Varios autores han considerado esta configuración para la detección de suelos contaminados por hidrocarburos en varios emplazamientos (Martinelli *et al.*, 2012; Batayneh, 2005; Atekwana *et al.*, 2000) como la más idónea debido a su sensibilidad a cambios de resistividad horizontal muy útiles en estructuras verticales tales como plumas contaminantes (López *et al.*, 2004).

2ª Etapa de tratamiento de los datos de cada perfil tomográfico: Una vez se adquirieron los datos en las EE.SS, éstos se procesaron con el programa PROSYS II de Iris Instruments para cada uno de los perfiles de tomografía. En esta primera etapa se filtran datos, se eliminan valores anómalos y se corrige la topografía del perfil. Para la segunda etapa, proceso de inversión, se utilizó el programa RES2DINV de Geotomo, para tomografía eléctrica 2D.

El resultado final de éste proceso para cada uno de los perfiles realizados, es la sección eléctrica de resistividad real sobre la cual se lleva a cabo la interpretación.

## 3.2 PLAN DE MUESTREO DE SUELO PARA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

### 3.2.1. PROPÓSITO Y OBJETIVOS DEL PLAN DE MUESTREO

Este procedimiento persigue establecer unas directrices para la correcta realización de la toma de muestras, manejo, almacenamiento y conservación de suelo para la posterior determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles.

El fin con el que se plantea es el poder minimizar en la medida de lo posible, la pérdida de compuestos por volatilización y otras pérdidas debidas a una mala gestión, planificación y realización de la etapa de muestreo. La recogida, manejo, envasado y almacenamiento correcto de las muestras de suelo que se describe, se realiza para posterior determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles mediante cromatografía de gases.

El presente Plan de Muestreo será de aplicación para la toma de muestras de suelo en las que se desee hacer una determinación de compuestos orgánicos volátiles y/o semivolátiles, tales como hidrocarburos derivados del petróleo: gasolina y diesel. Nótese que deberá de aplicarse cuando en el suelo a muestrear se considere existe una mezcla de compuestos con diferentes volatilidades y que son objeto de la investigación.

El muestreo debe hacerse en concordancia con los analitos a caracterizar previo análisis multivariable a fin de determinar los parámetros necesarios para la descripción de éste de manera adecuada. En el presente caso, los analitos a determinar posteriormente y que precisan de mayor rigor en la toma de muestras son compuestos orgánicos volátiles, tales como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), además de los alcanos en el rango de C6-C10 (GROs) y en base a los cuales se deben de obtener muestras inalteradas de suelo como premisa principal, minimizando el manejo de éstas para evitar pérdidas por volatilización.

#### 3.2.2. MODO Y ESTRATEGIA DE MUESTREO

En el ámbito de aplicación de la presente Tesis Doctoral, el escenario en el que se realiza la toma de muestras engloba tres Estaciones de Servicio, actualmente sin actividad comercial y en estado de abandono. Se debe de tener en cuenta la propia urbanización y los anteriores movimientos de tierra y obra civil necesarios para su construcción, que han modificado de manera sustancial las capas superficiales del terreno.

En las áreas de estudio, se deben de tener los planos de instalaciones subterráneas, siempre que sea posible, en los cuales se indique la situación de los depósitos de combustible, tuberías y demás instalaciones a fin de no ocasionar daños o roturas en éstos debido a la toma de muestras.

Previo a la toma de muestras, se rompe la solera de hormigón del suelo debida a la urbanización de la zona. Para ello se emplea un cepillo de acero previamente a la ruptura de la losa para eliminar la inclusión de la posible contaminación de la losa o asfalto de alrededor de la EESS en las muestras recogidas.

Se realizó un muestreo sistemático en profundidad en cada uno de los emplazamientos seleccionados mediante sondeos mecánicos para la obtención de muestras inalteradas. El tipo de sondeo es sondeo mecánico con extracción de testigo continuo. Se procedió a realizar tres sondeos mecánicos por estación de servicio. La empresa encargada de realizar los sondeos fue Técnicas del Suelo, S.L. Desde superficie hasta los 2,80 m de profundidad se realizó mediante perforación B-101 Widia; a partir de los 2,80 m hasta los 10 m de profundidad, se realizó una perforación B-86 Widia. El varillaje tuvo un diámetro de 50 mm. El método de inserción fue mediante presión a 50 bar, velocidad 2 cm/s. El tomamuestras utilizado fue de Acero F-114, de pared delgada sin estuche interior. Los testigos continuos se almacenaron en cajas portatestigos.



**Foto 3.5. Equipo de perforación MAG ESP-25 utilizado para la realización de sondeos y toma de muestras de suelo**

En este caso, la elección de los puntos para dicho sondeos mecánico se realizó de acuerdo a los resultados y conclusiones previas obtenidas por aplicación de tomografía eléctrica para la detección de zonas anómalas en las que pueda existir contaminación por posibles fugas en los tanques de almacenamiento de hidrocarburos en estaciones de servicio (véase apartados 4.1.2., 4.2.2., 4.3.2.).

Para minimizar la contaminación de las muestras de suelo por parte de la maquinaria utilizada, no se utilizó ningún tipo de aceite o compuesto a base de petróleo ni agua en su circuito interno como fluido refrigerante o ayuda para penetrar en el subsuelo en la realización de los sondeos.

### 3.2.3. INSTRUMENTAL NECESARIO

El instrumental para la toma de muestras debe ser de acero inoxidable debido a que los materiales poliméricos adsorben compuestos orgánicos volátiles en algún grado. En momentos puntuales se pueden utilizar instrumentales de PVC pero reduciendo al mínimo el tiempo de contacto.

Para la limpieza de recipientes de vidrio donde se recogen las muestras de suelo, se siguió la recomendación de la [US EPA \(1994b\)](#) para recipientes de vidrio para compuestos orgánicos volátiles. Para compuestos semivolátiles, se enjuaga el material con acetona.

1. lavar con detergente de laboratorio sin fosfatos
2. enjuagar 3 veces con agua destilada
3. enjuagar 3 veces con agua libre de compuestos orgánicos
4. enjuagar con metanol (opcional)
5. secar en estufa durante 1 hora

Los recipientes tienen un tamaño adecuado para que se disponga de una cantidad suficiente de muestra que permita el análisis y los procedimientos de control de calidad como duplicado y experiencias de fortificación en la matriz.

- Las muestras de suelo para análisis de compuestos orgánicos volátiles (BTEX y GROs) se recogieron por triplicado en recipientes de vidrio *headspace* con cierre de rosca y septum de PTFE.
- Las muestras de suelo para análisis de semivolátiles (DROs y WOOs) se recogieron por duplicado en recipientes de vidrio ámbar con cierre de PTFE y sin dejar cámara de aire sobre la muestra.

A continuación, se detallan los materiales y el instrumental necesario para la toma de muestras.

1. Muestreador de suelo diseñado (Foto 3.6.)
2. Cintas métricas
3. Espátula metálica
4. Cucharillas metálicas de diferente tamaño
5. Cuchillo
6. Maza pequeña de PTFE
7. Embudos de vidrio de diferentes tamaños
8. Plástico y cartón para base
9. Balanza analítica
10. Alargadera
11. Papel de aluminio
12. Rollo de papel
13. Rotuladores permanentes y bolígrafos. Hoja de anotaciones, documento Plan de Muestreo, planos del emplazamiento, resultados geofísicos.
14. Neveras de corcho
15. Placas de hielo
16. Dispensador calibrado y botella
17. Gradillas para guardar viales
18. Viales de vidrio de 22 mL con tapón de rosca con Septum de PTFE (*headspace*) (Foto 3.6.)
19. Viales de vidrio ámbar de 40 mL con tapón de rosca
20. Frascos lavadores
21. Cámara fotográfica
22. Caja para almacenar material

Los reactivos necesarios para la toma de muestras se listan a continuación.

1. Agua tipo I (MiliQ).
2. Solución preservante MMS almacenada en bidón plástico: disolución acuosa de KCl de concentración 250 g/L (Serrano y Gallego, 2006). Realizar disolución en matraz aforado de 1 L con agua tipo I (MiliQ) y almacenar en botella refrigerada. Se necesitan 10 mL de MMS por cada muestra.



Foto 3.6. Muestreador de suelo diseñado para toma de muestras sin contacto manual y vial *headspace* de 22 mL

### 3.2.4. MANEJO, ALMACENAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS

En cada sondeo mecánico realizado se recogió un testigo continuo de subsuelo hasta una profundidad máxima de 15 metros, dependiendo del emplazamiento en el que se llevó a cabo la toma de muestras.

Se seleccionaron 3 muestras de suelo en cada metro o intervalo geológico observado, tomadas con el muestreador (Foto 3.6.) en el intervalo de 15 cm sobre el final del testigo correspondiente a ese tramo para análisis de compuestos volátiles, almacenando las muestras de suelo en 3 viales de 22 mL de manera independiente con la solución preservante (MMS). Adicionalmente en cada uno de los tramos, se tomaron en el mismo punto, muestras de suelo que fueron almacenadas en viales de vidrio ámbar de 40 mL aprox. para determinación de compuestos orgánicos semivolátiles y determinación del % de humedad de la muestra (Figura 3.8.). Se realizaron blancos de campo conteniendo únicamente la MMS por triplicado por cada lote de muestras.

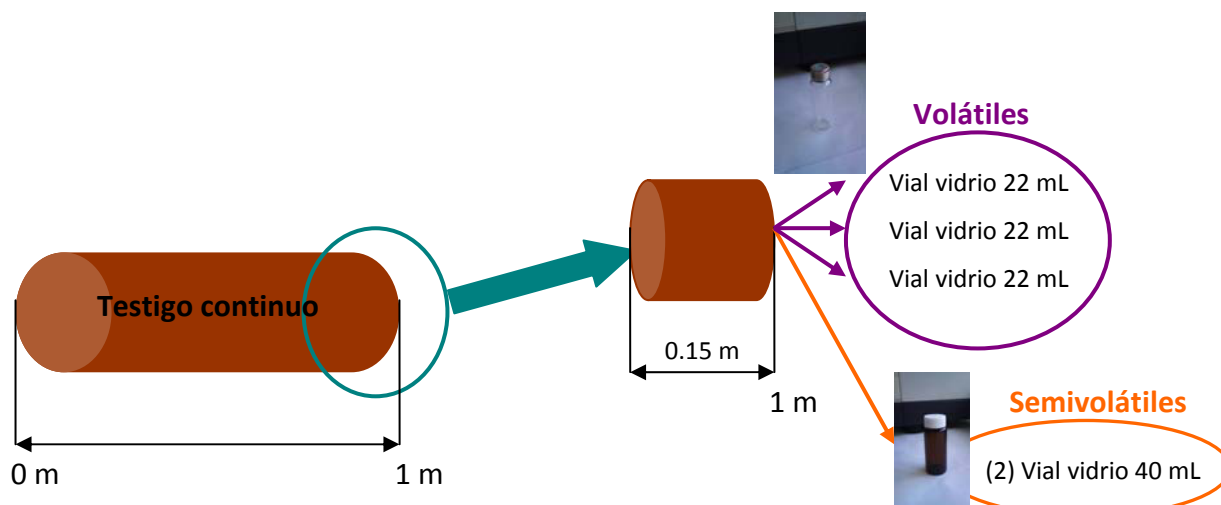


Figura 3.8. Esquema de toma de muestras de suelo en testigo continuo para análisis de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles.

La parte restante de los testigos de subsuelo se ha utilizado para la realización de las determinaciones analíticas encaminadas hacia la caracterización fisicoquímica del suelo en el área estudiada. Los parámetros fisicoquímicos objeto de estudio se definen en el apartado 3.3. Para la determinación de tales parámetros, no fue necesario pretratamiento ni conservación de las muestras en campo, trasladándose al laboratorio en las cajas porta-testigos que facilita la empresa que realizó el sondeo mecánico (Foto 3.7). Una vez las muestras llegaron al laboratorio se procedió a seleccionar una muestra compuesta por cada metro de profundidad o intervalo geológico observado para su caracterización fisicoquímica.



**Foto 3.7. Caja de sondeo con muestras de subsuelo de 6 a 8.40 m de profundidad tomadas en la EE.SS Jumilla**

Para análisis de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles las muestras de suelo no se secan ni se tamizan ya que en estas etapas podría producirse la pérdida íntegra de los analitos a determinar. Por consiguiente, se procedió a una conservación química en campo tras toma de muestras con ayuda del muestreador de suelo diseñado minimizando así el contacto manual y manteniendo su estructura inalterada.

Después, se procedió a tomar y preservar las muestras de suelo en campo siguiendo el protocolo que se describe a continuación, el cual tiene en cuenta las consideraciones que aparecen en varias normas y guías de ámbito internacional entre las que destacan, [IHOBE \(1998\)](#), [UNE-ISO 10381-5](#), [Ministerio de Energía y Minas del Perú \(2000\)](#) y [Ministry for the Environment New Zealand \(2004\)](#), entre otras publicaciones nacionales e internacionales.

1. Previo a la toma de muestras, pesar los viales *headspace* de 22 mL, incluyendo el tapón y septum, en balanza analítica y ajustar el peso cercano a la segunda cifra decimal, 0,01 g. Registrar el peso del vial *headspace* con sus respectivos tapones de rosca y anotarlo en la etiqueta del vial junto al código de identificación, así como en la plantilla realizada para tal efecto.

A su salida, el testigo inalterado de suelo puede posarse sobre lámina plástica de PVC por poco tiempo para proceder al envasado de los recipientes de vidrio o bien sobre papel de aluminio.

2. Tomar muestras de suelo en ambos recipientes con el dispositivo muestreador diseñado de acuerdo al procedimiento descrito, golpeando éste con un mazo de teflón (PTFE) hasta su inmersión en el testigo.

3. Dispensar 2 g de suelo aproximadamente en cada uno de los viales de vidrio de 22 mL con ayuda del émbolo del muestreador de suelo. Pesarse nuevamente los viales y registrar el peso. Se recomienda tomar en campo tres réplicas de cada punto de muestreo para posterior análisis en el laboratorio. Las réplicas deben tomarse del mismo estrato de suelo que ha sido muestreado y cercano al punto en el cual se colectó la muestra original.

4. Adicionar con ayuda del dispensador calibrado, 10 mL de solución *Modifying Matrix Solution* (MMS) en cada uno de los viales conteniendo suelo. Limpiar el exterior de cada vial con papel limpio y sellar inmediatamente. Agitar los viales lo menos posible para minimizar pérdidas de volátiles. La solución MMS reduce el potencial de biodegradación de los analitos y reduce la posibilidad de que los analitos se vean afectados por reacciones abióticas.



**Foto 3.8. Viales de vidrio de 22 mL conteniendo las muestras de suelo y la MMS en la EE.SS de Totana**

5. Etiquetar viales de vidrio ámbar de 40 mL y almacenar en ellos muestras de suelo, llenando completamente el recipiente y no dejando espacio a fin de minimizar pérdidas de volátiles. Se completan 2 viales por muestra a considerar. Cerrar herméticamente con el tapón de rosca. Las muestras almacenadas de esta manera permitirán determinar el peso seco y proceder al análisis de compuestos semivolátiles. No se hace necesario registrar el peso.

6. Almacenar los viales de vidrio de 22 mL y 40 mL conteniendo las muestras en nevera de campo refrigerada con hielo hasta su llegada al laboratorio. Una vez en laboratorio, se almacenan en frigorífico a 4°C hasta proceder a su análisis. De suma importancia es la ausencia de vapores de disolventes orgánicos en la zona de almacenamiento y determinación.

7. Realizar, en viales de vidrio 22 mL, blancos de campo con solución MMS que deben de sufrir todo el proceso de manejo y transporte junto al resto de muestras de suelo.

El tiempo máximo de conservación de las muestras recogidas en los viales de vidrio con septum de PTFE junto con la solución MMS, es de 14 días (AFCEE, 1993), refrigerados a  $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , siempre y cuando se haya realizado el muestreo tal y como se indica en el presente apartado.

Todas las muestras deben de ser analizadas tan pronto como sea posible. Las muestras no analizadas en el periodo de 14 días se considerarán solo a efectos de monitorización y cualitativos.

No se ha considerado la preservación química con ácidos/bases para evitar interferencias y optimizar dicha preservación. Sin embargo, en situaciones específicas tales como la toma de muestras sospechosas de ser fuertemente alcalinas o calcáreas, puede requerir pasos adicionales para dicha preservación.

Según la US EPA 5021a (2003) cuando las muestras de suelo para análisis de compuestos orgánicos volátiles son fuertemente alcalinas o altamente calcáreas, la solución presentante MMS de KCl no modifica el pH de la disolución suelo/agua debido a que no contiene ningún preservante químico que ajuste el pH. Si se prevé la existencia de éteres en la muestra, el pH de la MMS debe de ser medido y ajustado a  $\text{pH} > 10$ , si es necesario (a).

a) Si se elige un preservante básico, la adición de 100 mg de trisodio fosfato dodecahidratado ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ ) a cada uno de los viales headspace de 22 mL, elevará el pH sobre 10.

b) Si se elige un preservante ácido, adicionar 1 gramo de bisulfato de sodio sólido ( $\text{NaHSO}_4$ ) a cada vial *headspace* de 22 mL.

Si las muestras que contienen MTBE, TAME, ETBE u otros éteres procedentes de la gasolina han sido preservadas de manera ácida con bisulfato de sodio sólido dichas muestras deben de ser ajustadas a  $\text{pH} > 10$  con trisodio fosfato dodecahidratado previo a la iniciación del análisis.

## 3.3 METODOLOGÍA PARA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL SUBSUELO

### 3.3.1. ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Tras la toma de muestras compuestas para caracterización fisicoquímica con el procedimiento indicado en el apartado 3.2., éstas fueron llevadas al laboratorio y dispuestas en bandejas de aluminio para la realización del secado de las mismas a temperatura ambiente durante una semana.

Posterior al proceso de secado, se realizó un tamizado para eliminar fragmentos de gran tamaño. Para ello se utilizó un tamiz de acero inoxidable de 2 mm de diámetro de luz. La fracción superior a los 2 mm se desechó, almacenando la fracción menor a 2 mm en bolsas de plástico con cierre hermético para las determinaciones analíticas.

Parte de las muestras de suelo tamizadas fueron molidas con un molino de ágata Retsch RM 100 durante unos 3-5 minutos, dependiendo de la textura de cada una de las muestras. Las muestras molidas se almacenaron en bolsas de plástico con cierre hermético para posteriores determinaciones analíticas.

### 3.3.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Para la caracterización fisicoquímica del subsuelo en las estaciones de servicio se procedió a realizar las siguientes analíticas:

#### 3.3.2.1. Determinación de la humedad

Su medición exacta en laboratorio se realiza gravimétricamente, pesando una muestra de suelo antes y después del secado (Porta, 1986).

Se pesaron 5 g aproximadamente de suelo tamizado en un crisol previamente tarado (Foto 3.9.), anotando el peso exacto y se mantuvieron en un horno de ventilación forzada a 105 °C durante 24 horas. Tras este tiempo, se procedió a pesar el crisol en una balanza de precisión, calculando por diferencia de pesos el porcentaje de humedad de la muestra.



**Foto 3.9. Crisoles con muestra de suelo para determinación del porcentaje de humedad**

#### 3.3.2.2. pH en agua y KCl (Cobertera, 1993)

La medida de pH se realizó en una relación 1:2,5 tanto en agua destilada como en solución de KCl 1 M . Agitación durante 10 minutos en placa agitadora y posterior reposo durante 30 minutos para permitir la estabilización de la suspensión.

Se procedió a la medida del pH con un potenciómetro combinado (pH-meter Basic 20 CRISON) con doble electrodo para medida de pH y temperatura.

Este método determina el pH midiendo el potencial generado (mv) por un electrodo de vidrio sensible a la actividad del ión  $H^+$ , comparado con un electrodo de referencia que genera un potencial constante e independiente del pH (Acosta, 2008). El electrodo de referencia empleado es

el de calomel saturado con KCl, que permite el paso del potencial generado hacia el circuito de medición, haciendo las funciones de puente salino.

### 3.3.2.3. Conductividad Eléctrica

La determinación de la conductividad eléctrica indica la concentración total de componentes ionizados en las distintas soluciones. La medición consiste en determinar la mayor o menor facilidad de la solución para conducir la corriente eléctrica mediante una solución 1:5 (Cobertera, 1993) y midiendo con un conductivímetro GLP 31. Las medidas varían dependiendo de la temperatura, por lo que se estandariza a 25°C.

### 3.3.2.4. Textura

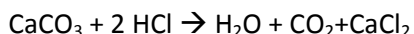
Se ha utilizado el método de la Pipeta de Robison. Previamente, se ha eliminado la materia orgánica de las muestras de suelo mediante adición de pequeños volúmenes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta no observar efervescencia. Este método se centra en la sedimentación discontinua (pipeta de Robinson), que consiste en tomar alícuotas de la suspensión dispersa, a diferentes tiempos y profundidades, de acuerdo con la Ley de Stokes. Al finalizar la dispersión se procede a determinar el peso de las diferentes fracciones. Las arenas pueden obtenerse mediante tamizado en húmedo, mientras que las fracciones de limo y arcilla deben medirse por sedimentación, ya que no existen tamices para estos tamaños.

El método se basa en la preparación de una suspensión de suelo en agua, previa agitación durante 8 horas con el dispersante pirofosfato de sodio (“calgón”); esta suspensión se lleva a una probeta de vidrio de 1 L y se agita para homogenizar. AL tomar un pequeño volumen de esta suspensión de suelo mediante la pipeta de Robinson a una profundidad y tiempo determinados tras la agitación, se obtiene una muestra en la que todas las partículas más gruesas que la partícula más que grande que se quiere obtener, han sido eliminadas. Los tiempos de las diferentes extracciones están en función de la temperatura de la suspensión (Rouiller y Jeanroy, 1971).

Una vez determinados los porcentajes obtenidos de arena, limo y arcilla se accede, a determinar la clase textural de cada una de las muestras analizadas, a través del diagrama triangular según los criterios USDA.

### 3.3.2.5. Carbonato Cálcico Equivalente (% CaCO<sub>3</sub>)

Método volumétrico del calcímetro de Bernard, que permite la determinación volumétrica en las condiciones atmosféricas, previamente calibrado frente a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y partiendo del peso adecuado de suelo según su contenido en carbonatos (0,2 g para las muestras recogidas). El método se basa en la determinación gasométrica del dióxido de carbono desprendido al atacar el suelo con ácido clorhídrico 4 N.



La medición del dióxido de carbono desprendido por pesos conocidos de carbonato cálcico puro, proporciona la cantidad de CaCO<sub>3</sub> que contiene el suelo.

### 3.3.2.6. Capacidad de Intercambio Catiónico

La medida de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), representa el número total de enlaces negativos del complejo coloidal del suelo, expresada en miliequivalentes por 100 g de suelo o centimoles por kg de suelo. El complejo coloidal del suelo se satura con una solución de un catión (catión saturador) elegido para cada método, con el fin de que todos los cationes adsorbidos al complejo se liberen por percolación.

En el presente caso, los cationes intercambiables son extraídos en los suelos calcáreos por una solución de  $\text{BaCl}_2$  tamponada con trietanolamina (TEA) a pH 8,1 (Roig *et al.*, 1980). Los cationes intercambiables pueden ser valorados en el extracto. El extracto se pone en contacto con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,5M. El  $\text{Ba}^{2+}$  desplaza al  $\text{NH}_4^+$  y precipita como  $\text{BaSO}_4$ . La CIC es la diferencia entre el peso del  $\text{BaSO}_4$  extraído del blanco y el del  $\text{BaSO}_4$  de la muestra. Los cationes intercambiables se miden por espectroscopía de absorción atómica a partir de la solución filtrada.

### 3.3.2.7. Cationes Intercambiables ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ )

Los cationes intercambiables se miden por espectroscopía de absorción atómica a partir de la solución filtrada procedente de la determinación de CIC (3.3.2.6). Con la técnica de espectroscopía de absorción atómica se determinaron los contenidos de sodio, potasio, magnesio y calcio. Se analizaron los contenidos de sodio y potasio por emisión atómica de llama y magnesio y calcio por absorción atómica. Para la determinación de los cationes de cambio se utilizó un equipo de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 800.3

### 3.3.2.8. Carbono Orgánico Total (COT)

El método analítico utilizado es el propuesto por Walkley y Black (1934), basado en la oxidación del carbono orgánico con una cantidad conocida de un oxidante ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), que reaccionará con el carbono del suelo y lo oxidará transformándolo en  $\text{CO}_2$ . Después se determinará la cantidad de oxidante que no ha reaccionado y se podrá estimar así la cantidad que ha reaccionado con el carbono.

Estrictamente hablando, el “carbono total” del suelo procede de dos fuentes principales:

- Carbono orgánico (residuos de plantas, restos animales, humus, carbón, microorganismos)
- Carbono inorgánico, presente en forma de carbonatos y bicarbonatos.

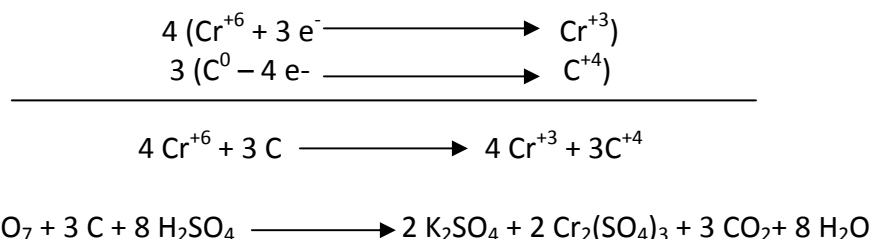
Mediante la medida del contenido en carbono por oxidación húmeda se obtiene únicamente “carbono orgánico” correspondiente a formas húmicas y materia orgánica. El término “materia orgánica total” expresa el “carbono orgánico total” determinado por oxidación-reducción pero corregido con un coeficiente que asume que la materia orgánica contiene ácidos húmicos con un 58% de carbono ( $100/58 = 1,724$ , factor de Van Bemmelen), por lo que el término “materia orgánica total” es una estimación que no puede utilizarse como índice.

El término “carbono orgánico total” contiene todas las sustancias resultantes de la humificación del C en el suelo (residuos microbianos, sustancias húmicas) bajo la influencia de reacciones químicas y bioquímicas. Adicionalmente representa materia orgánica que no ha sido descompuesta completamente y que no ha podido separarse de la muestra tras el tamizado (Pansu y Gauthierou, 2006).

Los procesos suceden durante la determinación, son los siguientes:

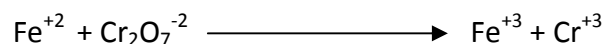
Procesos en la oxidación:

El carbono orgánico se oxida a CO<sub>2</sub> al reaccionar con el K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en medio ácido. La reacción se acelera por el calentamiento. En el tubo queda como resto el cromo del dicromato que ha actuado oxidando el carbono a CO<sub>2</sub> y al oxidarse se reduce a Cr<sup>+3</sup>. Asimismo, en el tubo también queda el resto de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que no ha reaccionado.



Procesos en la valoración:

El dicromato que no ha reaccionado se valora con sal de Mohr (sulfato ferroso amónico (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe (NH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).



3.3.2.9. Nitrógeno Total (NT)

El nitrógeno en el suelo puede aparecer en forma orgánica, amoniacal o nítrica, siendo la primera de ellas la que se encuentra en mayor proporción en el suelo.

La determinación del NT se realizó mediante el método Kjeldahl (Duchaufour, 1970), que valora conjuntamente el nitrógeno orgánico y el amoniacal y está basado en la hidrólisis y transformación de las formas orgánicas de nitrógeno (N en forma de amidas, imidas, nitro y nitroso compuestos y otras formas) en sales de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) a través de una digestión con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

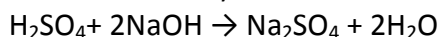
La adición de una adecuada mezcla catalizadora aumenta el punto de ebullición y favorece que se complete cuantitativamente la reacción. A continuación se añade una base en exceso y, como consecuencia, se libera amoniaco de las sales de amonio formadas inicialmente. Se destila la muestra, el amoniaco condensa y se recoge en una disolución de ácido bórico el cuál se determina por una valoración ácido-base. Para la etapa de destilación se utilizó un equipo Büchi, modelo KjelFlex K-360.

A continuación se presentan las reacciones que tienen lugar en el citado proceso.

1- Digestión:

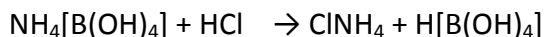
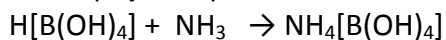


2- Neutralización y destilación:





3- Complejación y valoración:



Por tanto, con este método se determina el nitrógeno constituyente de la materia orgánica del suelo, además del nitrógeno de la fracción mineral circunstancialmente en forma de ión amonio. Este método no ofrece estrictamente la cantidad de NT de la muestra, aunque a menudo se asume como tal. El resultado final es la suma del N orgánico y el N en forma de amonio que hay en la muestra. Los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) permanecen en el mismo estado de oxidación después de la digestión. Sin embargo, la concentración en forma de N- $\text{NO}_3$  y N- $\text{NO}_2$  se considera despreciable en comparación con la concentración de N orgánico y amoniacal.

Una vez conocidos los contenidos de COT y NT en la muestra, se calculó la relación C/N, calculada como,

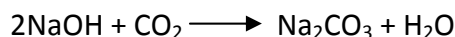
$$\text{C/N} = \% \text{COT} / \% \text{NT}$$

El contenido de nitrógeno total relacionado con el de carbono (relación C/N) es uno de los parámetros clásicos en edafología y, hoy por hoy, insustituible para valorar las características biológicas de los suelos:

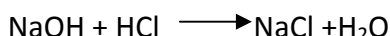
#### 3.3.2.10. Respiración Edáfica Basal (REB)

La respiración edáfica basal es una medida de la mineralización de la materia orgánica por los microorganismos aerobios del suelo, donde el  $\text{O}_2$  es el receptor final de electrones, produciendo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por tanto, la actividad metabólica de los microorganismos se puede cuantificar midiendo la producción de  $\text{CO}_2$ .

La medida del  $\text{CO}_2$  se cuantifica en laboratorio con trampas alcalinas en botes herméticos (Anderson, 1982). Este método ha sido ampliamente usado por la simplicidad de medios que supone y su alta sensibilidad. En el bote cerrado se coloca el suelo y una disolución de NaOH 0,2 N, que reaccionará con el  $\text{CO}_2$  liberado, y se formará  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La reacción que se produce es la siguiente:



El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  precipita a  $\text{BaCO}_3$  que es insoluble mediante la adición de  $\text{BaCl}_2$  1 M. La valoración por retroceso de NaOH (que no ha reaccionado) con HCl, mediante la ecuación pertinente nos permite conocer la respiración del suelo, expresada en  $\text{mg C-CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ suelo h}^{-1}$ .



#### 3.3.2.11. Aniones Solubles del extracto de saturación

El término aniones solubles cubre un amplio rango de aniones presentes en el suelo, ya sea en forma cristalizada o disuelta. La elección del ratio suelo/solución usado para la extracción de las sales solubles es variable. El método de extracción de pasta saturada se usa cuando el objetivo es reproducir, de la forma más real posible, la solución del suelo de la que las plantas toman sus nutrientes. Es el método de referencia internacional recomendado por Riverside Salinity Laboratory, USA (Rhoades, 1982).

El objetivo de este método es conseguir un extracto acuoso procedente de la pasta del suelo saturado, a partir del cual se pueden medir distintas propiedades tales como pH, conductividad eléctrica, aniones ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y cationes.

Para conseguir el extracto, se añade agua a un peso conocido de suelo hasta lograr una pasta densa; dejar en reposo durante 4 horas y posteriormente filtrar a vacío. En el extracto acuoso obtenido de cada una de las muestras procesadas, se han medido los aniones  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , debido a su mayor importancia como aceptores de electrones en los procesos de biodegradación de hidrocarburos en suelos. Las medidas se han realizado empleando el un equipo de Cromatografía Iónica 861 Compact IC de Methrom.

#### 3.3.2.12. Metales Totales

El procedimiento se basa en transformar la muestra sólida en una solución donde se encuentren disueltos los metales pesados (Scott y Thomas, 1977), mediante una mezcla de ácidos fuertes (nitrato-perclórico) bajo calentamiento y sistema de reflujo.

En este caso el procedimiento que se describe a continuación, es el método de extracción pseudo-total por vía húmeda, basado en la metodología de Risser y Baker (1990), y se aplica para los metales Cd, Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Co.

La muestra se trata con una solución de ácido nítrico y perclórico al 50 % (v/v), la cual es calentada a 210 °C durante 90 minutos para la extracción de los metales pesados; posteriormente la mezcla es filtrada y los metales Cu, Zn, Fe, Mn y Pb son medidos en el extracto resultante mediante Absorción Atómica.

## 3.4 DESARROLLO DE METODOLOGÍA DE CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN SUELOS: BTEX Y GROs

### 3.4.1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Dado que la contaminación con hidrocarburos involucra a una mezcla compleja de compuestos, la elección de la metodología de análisis definirá la calidad de los resultados obtenidos (Vecchioli et al., 1997). De todas las técnicas existentes, la más comúnmente utilizada para evaluar procesos de biorremediación es la de espectrofotometría por infrarrojo, previa extracción por sonicación debido al menor costo de la determinación. Sin embargo, su utilización no siempre proporciona datos coherentes (Vecchioli y Costanza, 1999), ni correlación con los resultados de las determinaciones de parámetros biológicos.

No existen métodos normalizados ni desarrollados en la Región de Murcia para la cuantificación de hidrocarburos en suelos basados en Cromatografía de Gases, si bien se realizan medidas de hidrocarburos totales por el método de infrarrojo, método que sobrecuantifica el contenido de hidrocarburos en la muestra según Turquía et al.(2007). Además, el método de infrarrojo normalizado según la US EPA 8440 no es aplicable a las medidas de gasolina u otras fracciones volátiles del petróleo debido a pérdidas por volatilización.

Es por tanto, se hizo necesario desarrollar y establecer una metodología clara de análisis de hidrocarburos en suelos para compuestos volátiles (BTEX y GROs, su definición aparece en el siguiente apartado, 3.4.2.) para realizar la presente Tesis Doctoral. La puesta a punto de la metodología se llevó a cabo en el Servicio de Instrumentación de la UPCT por parte de la Doctoranda.

El presente método tiene la base en una amplia revisión de metodología fundamentalmente propuesta por la *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA), *American Petroleum Institute* (API), investigaciones llevadas a cabo por diversos autores como Serrano y Gallego (2006) y Alvarado y Candace. (2004), entre otros, y en conjunción con manuales de análisis desarrollados por las Consejerías de Medio Ambiente en el ámbito nacional e internacional destacando aquellas de Wisconsin (U.S.A), Alaska, Nueva Zelanda, Junta de Andalucía (España) y País Vasco (España). Una vez revisada diferentes metodologías a nivel mundial, se optó por realizar una puesta a punto del método utilizando un Material Certificado de Referencia para verificar la validez del método propuesto.

En este apartado se describe el método para determinar BTEX y GROs en suelos, compuestos orgánicos volátiles, definidos a continuación.

**BTEX:** Benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno.

**GROs:** *Gasoline Range Organics*. Rango de alcanos desde C6 a C10 cubriendo un rango de punto de ebullición de aproximadamente, 60-170 °C.

Adicionalmente, se determinarán compuestos orgánicos volátiles presentes en la gasolina tales como ciclohexano, metilciclohexano (hidrocarburos cíclicos), 1,2,4-trimetilbenceno y 1,3,5-trimetilbenceno (véase Tabla 3.1).

**Tabla 3.1. Compuestos Orgánicos Volátiles que pueden cuantificarse mediante GC-MS con el presente método**

BTEX y GROs	CAS	Tipología de hidrocarburo	Número de Carbonos	Punto de ebullición, °C
n-hexano	110-54-3	Alifático	6	69
Ciclohexano	110-82-7	Alifático cíclico	6	80,7
Benceno	71-43-2	Aromático	6	80
n-heptano	142-82-5	Alifático	7	98
Metilciclohexano	108-87-2	Alifático cíclico	7	101
Tolueno	108-88-3	Aromático	7	111
n-octano	111-65-9	Alifático	8	125-127
Etilbenceno	100-41-4	Aromático	8	136
p-xileno	103-42-3	Aromático	8	138
n-nonano	111-84-2	Alifático	9	151
1,2,4-trimetilbenceno	95-63-6	Aromático	9	169
o-xileno	95-47-6	Aromático	8	144,4
m-xileno	108-38-3	Aromático	8	139
1,3,5-trimetilbenceno	108-67-8	Aromático	9	165
n-decano	124-18-5	Alifático	10	174

Para la determinación de los analitos mostrados en la Tabla 3.1, se emplea como técnica de introducción de muestras acoplada al sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS), el *headspace* estático (HS).

Se distinguen dos tratamientos previos de la muestra de suelo en función de las concentraciones esperadas: método para determinar concentraciones bajas de BTEX y GROs en suelos aplicado a un intervalo de 10 µg/kg (ppb) a 200 ppb; método para determinar concentraciones altas de BTEX y GROs en suelos aplicándose a concentraciones mayores a 200 ppb.

Debido a la alta volatilidad de los compuestos objeto de análisis, se procedió a realizar el método de baja concentración aplicado a un intervalo de 10 µg/kg suelo (ppb) a 200 ppb, no superando las muestras el valor límite de 200 ppb tal y como se puede observar en los resultados presentados en el Capítulo 4.

### 3.4.2. RESUMEN DEL MÉTODO

El presente método describe el proceso para la introducción de muestra utilizando *headspace* estático para el análisis de BTEX y GROs en suelos en concentraciones bajas así como las condiciones de operación del cromatógrafo de gases. El método de concentraciones bajas de BTEX y GROs en suelos es aplicable al intervalo 10 µg/kg a 200 µg/kg (US EPA 8000c, 2003).

Para el análisis, los compuestos BTEX y GROs se introducen en el cromatógrafo de gases mediante *Headspace* estático directamente a la columna capilar. La temperatura de la columna se programa para separar los analitos, siendo posteriormente detectados con un espectrómetro de masas (MS). Los analitos eluidos se introducen a la fuente de iones del espectrómetro de masas mediante una interfase. La cuantificación se realiza en modo SIM, relacionando la respuesta de los

iones característicos de cada analito con los de un estándar interno y usando una calibración realizada con un mínimo de 5 puntos (3 réplicas por punto de calibración).

El método incluye la calibración específica y el control de verificación, cumpliendo los requisitos generales fijados en el método [US EPA 8000c \(2003\)](#).

### 3.4.3. EQUIPO Y MATERIALES

3.4.6.1. Viales *Headspace* (22 mL) de vidrio y tapones de rosca con Septum de PTFE. Deben ser compatibles con el sistema analítico a utilizar. Los viales deben de cerrarse herméticamente en campo. Previo a su uso, los viales y tapones deben de limpiarse. Para ello, se utilizará el procedimiento de limpieza de recipientes de vidrio para compuestos orgánicos volátiles recomendado por la US EPA: enjuague 3 veces con agua destilada, enjuague 3 veces con agua MiliQ, enjuague con metanol y secado en estufa durante, al menos 1 hora.

3.4.6.2. Sistema *Headspace* (HS). El método fue desarrollado usando un analizador *headspace* automatizado GERSTEL *MultiPurpose Sampler* MPS 2 XL-Twister (véase Foto 3.10). El sistema usado debe de cumplir con los siguientes requisitos:

- Debe de ser capaz de mantener las muestras a elevadas temperaturas y establecer un equilibrio reproducible entre una amplia variedad de tipo de muestras.
- Debe de ser capaz de transferir adecuadamente una porción de *headspace* a la columna capilar del sistema cromatográfico.



**Foto 3.10. Brazo automático GERSTEL MultiPurpose Sampler MPS 2 XL-Twister**

3.4.6.3. Cromatógrafo de Gases (GC). El sistema cromatográfico deberá de estar equipado para inyección *split/splitless* (con/sin división), programa de temperatura de operación, controladores de flujo y presión de modo que se pueda trabajar a presión constante. Previo al análisis y en fase de puesta a punto del presente método en el equipo, se debe bloquear el método óptimo a presión constante mediante el análisis de 5 réplicas de una concentración determinada.

Para algunas configuraciones de la columna, o bien para optimizar la señal en compuestos muy volátiles (p.ej: hexano), el horno deberá enfriarse al menos en un rango de temperatura comprendido entre 35°C y 40°C, por tanto, podría ser necesario un controlador de temperatura criogénico, o crear secuencias sin solapamiento en el software GC a fin de alcanzar la temperatura inicial del horno sin perjudicar la incubación de las muestras restantes de la secuencia.



**Foto 3.11. Equipo de cromatografía de gases- detector de masas (GC/MS) utilizado para la puesta a punto del método de cuantificación de BTEX/GROs en suelos**

#### 3.4.6.4. Espectrómetro de Masas

#### 3.4.6.5. Interfase

La interfase se acopla directamente mediante la inserción de la columna en el espectrómetro de masas, generalmente usado para columnas entre 0,25 y 0,32 mm de diámetro interno.

#### 3.4.6.6. Programa Gerstel

El sistema informático asociado al equipo de cromatografía de gases-espectrometría de masas debe de permitir la adquisición y almacenamiento continuo de todos los espectros obtenidos a lo largo del programa cromatográfico. Los programas de ordenador utilizados para tal efecto son *Instrument# 1* e *Instrument# 1 Data Analysis* de Gerstel Maestro. Dichos programas contienen bibliotecas de espectros de masas para diversos compuestos.

#### 3.4.6.7. Columna cromatográfica

La columna utilizada es una columna capilar HP-5MS de Agilent, de dimensiones 30 m x 0,250 mm de diámetro nominal, con espesor de película de 0,25  $\mu\text{m}$ .

#### 3.4.6.8. Recipientes para muestras

Los recipientes de muestras específicos que se requieren para el muestreo de suelo para determinación de volátiles, dependerán del sistema de *headspace* como sistema de introducción de muestra. Utilizar viales de vidrio *headspace* de 22 mL directamente en campo, que puedan albergar aprox. 2 g de muestra y 10 mL de solución acuosa o metanólica. Los viales de vidrio deberán de poder sellarse herméticamente con tapa de rosca y septum de PTFE.

Adicionalmente a la toma de muestras en viales de vidrio *headspace* de 22 mL, almacenar muestras de suelo en el mismo punto de muestreo en viales de vidrio ámbar de 40 mL (llenos completamente y sin dejar espacio de cabeza) con tapón y septum de silicona recubierta de PTFE para determinación de la masa seca y posible análisis de muestras de alta concentración. Todos los recipientes y material de vidrio utilizado deben de estar previamente limpios.

- 3.4.6.9. Microjeringas Hamilton de 10  $\mu$ L-100  $\mu$ L, 100  $\mu$ L-1000  $\mu$ L, pipeta automatizada de 1 ml-10 mL y puntas de plástico desechables
- 3.4.6.10 Balanza analítica con sensibilidad mínima de 0.01 g
- 3.4.6.11 Barras de agitación magnética recubiertas de PTFE
- 3.4.6.12 Cuchara metálica
- 3.4.6.13 Botella de cristal de 1 L -10 L para guardar disolución MMS
- 3.4.6.14 Dispensador automático variable con rango de 1 mL a 10 mL
- 3.4.6.15 Pipetas Pasteur desechables plásticas y de vidrio
- 3.4.6.16 Vasos de precipitado de vidrio de 50 mL, 500 mL y 1 L
- 3.4.6.17 Matraces volumétricos de 5 mL, 10 mL, 500 mL y 1 L
- 3.4.6.18 Pera de succión pequeña para pipeta Pasteur 1 mL de vidrio

#### 3.4.4. REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

- 3.4.7.1 Metanol grado HPLC. Almacenar lejos de otros solventes.
- 3.4.7.2 Agua MiliQ (Tipo I)
- 3.4.7.3 Agua destilada (Tipo II)
- 3.4.7.4 *Surrogate Standard* (sustituto) No necesario ya que se ha empleado para el cálculo del % recuperación y valoración de método, un Material Certificado de Referencia (MRC). En caso de utilización de un sustituto, se emplearía tolueno-d8 (tolueno deuterado).

3.4.7.5 Disolución de estándar interno (IS) 5 mg/L en metanol: se utiliza como estándar interno fluorobenceno ya que posee un tiempo de retención próximo a los analitos objeto. La solución estándar de fluorobenceno con una concentración de 1.0 mg/ml en metanol se presenta en una ampolla de 1 ml de Referencia 70186 *Absolute Standard*. El IS se inyecta en el laboratorio, en cantidad fija a cada uno de los viales *headspace* de 22 ml conteniendo muestra y en los blancos (20  $\mu$ L de concentración 5 mg/L de IS en metanol). Guardar en congelador a -15 °C. Es muy importante que la pureza sea igual o superior a 99.9% ya que podría detectarse contaminación por tolueno debido al disolvente. Mediante el IS se procede a realizar una calibración interna del CG/MS, calculando un factor de respuesta (RF).

3.4.7.6 MMS (solución preservante): Disolución de KCl (250 mg/mL). Realizar disolución con 250 g de KCl en matraz aforado de 1 L con agua tipo I y guardar en botella en todo momento refrigerada. Se necesitan 10 ml de MMS por cada muestra a analizar.

- 3.4.7.7 *Clean soil Loam* nº 6 : Suelo blanco certificado con textura franca.

## 3.4.7.8 Patrones comerciales

Tabla 3.2. Patrones comerciales usados para calibración

CANTIDAD	ESTÁNDAR	CONCENTRACIÓN mg/l
1 ml	St1: IS Fluorobenceno en MeOH	1000
1 ml	St 2: Standard volatile GRO MIX	2000
1 ml	St 3: Ciclohexano	1000
1 ml	St 4: Metilciclohexano	1000
1 ml	St 5: Naphthaleno	1000

Partiendo de ampollas comerciales de 1 ml y con una dilución adecuada con metanol, se realizarán los siguientes patrones y disoluciones de calibración.

3.4.7.9 Multipatrón BTEX/GRO de 100 ppm de St 2, St 3, St4 y St5 en metanol. Adicionar 0.5 mL de St2, 1mL de St3, 1 mL de St4 y 1 ml de St5 a matraz de 10 mL conteniendo metanol en su interior enrasando con metanol hasta completar los 10 mL. Agitar suavemente y pasar a vial HS de capacidad cercana a los 10 mL. Sellar rápidamente. Los restantes 0.5 mL de St2 se almacenan en congelador en vial de 500  $\mu$ L sellado con tapa a presión. Almacenar en congelador a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}/-4^{\circ}\text{C}$ .

3.4.7.10 Patrón IS (St1:Fluorobenceno) de 100 ppm en metanol. Adicionar 1 mL de St1 a matraz de 10 mL conteniendo metanol en su interior y enrasar hasta completar los 10 mL con metanol. Pasar el contenido del matraz a un vial HS de capacidad cercana a los 10 mL. Sellar rápidamente. Almacenar en congelador a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}/-4^{\circ}\text{C}$ .

3.4.7.11 Disolución de IS (St1:Fluorobenceno) de 5 mg/L en metanol. Adicionar 0,5 mL de patrón de IS de 100 ppm a matraz de 10 mL conteniendo metanol en su interior. Enrasar los 10 mL con metanol.

## 3.4.7.12 Disoluciones de calibración baja concentración BTEX/GROs

Todas las disoluciones de calibración se realizan a partir del MULTIPATRÓN BTEX/GROs de 100 ppm en matraces de 5 mL. El volumen de multipatrón necesario para cada disolución de calibración se muestra en la siguiente tabla. Todas las disoluciones se enrasan en matraz aforado hasta los 5 mL con metanol grado HPLC. Pasar el contenido del matraz a un vial *headspace* de capacidad cercana a los 10 mL. Sellar rápidamente. Almacenar en congelador a temperatura comprendida entre  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-4^{\circ}\text{C}$ .



Foto 3.12. Multipatrón BTEX/GROs de 100 ppm y disoluciones de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración

Tabla 3.3. Disoluciones de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración

REALIZACIÓN DISOLUCIONES DE CALIBRACIÓN BAJA CONCENTRACIÓN	
DISOLUCIÓN DE CALIBRACIÓN (mg/L)	V de multipatrón (μL) a matraces de 5 mL
0,04	2
0,12	6
0,20	10
0,40	20
0,60	30
1	50

## 3.4.7.14 Disolución de verificación de calibración en método de baja concentración

Es necesario realizar una disolución de concentración intermedia a los niveles de calibración para realizar una verificación de la calibración en el equipo CG/MS. Se realiza en un matraz de 5 mL enrasando con metanol. Dicha disolución de calibración añadida en cantidad adecuada (0,5 mL) a vial *headspace* corresponde con una concentración en la muestra de suelo de 75 ppb. Pasar el contenido del matraz a un vial *headspace* de capacidad cercana a los 10 mL. Sellar rápidamente. Almacenar en congelador a -15 °C/-4°C.

Tabla 3.4. Disolución de verificación de calibración para método BTEX/GROs de baja concentración

DISOLUCIÓN DE CALIBRACIÓN (mg/L)	V de multipatrón (μL)
0,30	15

Todas las disoluciones preparadas deben de ser monitoreadas frecuentemente para comprobar su integridad y buen estado para realización de las determinaciones químicas. En caso necesario, deben de reemplazarse por disoluciones más recientes.

## 3.4.5. PROCEDIMIENTO

3.4.8.1. Usando jeringa Hamilton de capacidad 10-50 μL, inyectar 20 μL de disolución metanólica de concentración 5 mg/L de IS en cada vial *headspace* de baja concentración conteniendo aprox. 2 g de suelo y 10 mL de MMS, incluyendo blancos de campo y muestras de verificación de la calibración. Introducir los 20 μL de IS debajo de la solución MMS. Adicionar IS a cada vial uno por uno, manteniendo abierto cada vial el menor tiempo posible. La introducción de muestra, disoluciones y estándares en los viales se deben de realizar de manera eficiente y rápida para minimizar las pérdidas de volátiles. Abrir y preparar los viales uno por uno para minimizar perdidas por volatilización.

3.4.8.2. Mezclar el contenido de cada vial *headspace* en agitador de tubos de ensayo durante 1 minuto.

3.4.8.3. Colocar los viales *headspace* (incluyendo blancos de campo) en la bandeja VT32-20C del equipo *headspace* estático. Para los análisis realizados a las muestras de suelo de las EE.SS, se utilizó un brazo *HS GERSTEL Multipurpose Sampler MPS 2 XL-Twister*.



**Foto 3.13. Viales headspace con muestra de subsuelo de la EE.SS “Petronor” en bandeja refrigerada VT32-20C - previo análisis**

3.4.8.4. Los viales son calentados a 85°C durante 30 minutos con agitación continua dentro del horno del equipo de *headspace* estático. Debido a la adición de KCl se disminuye el tiempo de equilibrio establecido inicialmente en 50 minutos (Serrano y Gallego, 2006), necesario para alcanzar el equilibrio con la fase gas. Cada muestra se mezcla mecánicamente por vibración durante el periodo de equilibrio (incubación).

Las condiciones de trabajo, optimizadas en el desarrollo de la Tesis Doctoral, para la determinación de BTEX/GROs en suelos en el *headspace* estático *MPS 2 XL-Twister* se muestran en la Tabla 3.5.

3.4.8.5. La determinación y cuantificación de los analitos objeto se realiza mediante cromatografía de gases con detector de masas, GC/MS. Se han optimizado las condiciones de operación del equipo a fin de poder detectar y cuantificar con la mayor resolución posible las respuestas cromatográficas.

Las condiciones de trabajo del equipo, optimizadas en el ámbito de la presente Tesis Doctoral, para la cuantificación de BTEX/GROs en suelos son las siguientes:

- Presión constante de 10 psi
- Inyección en *split* con un *split ratio* de 20:1
- Temperatura de inyección de 250 °C.
- Rampa optimizada y condiciones del horno para la elución de los analitos (Tabla 3.6)

Tabla 3.5. Condiciones de operación optimizadas del sistema **GERSTEL MPS HEADSPACE INJECTION**

<b>GERSTEL MPS Headspace Injection</b>	
<b>SYRINGE SETTINGS</b>	
<i>Syringe</i>	2,5 ml-HS
<i>Syringe Temperature</i>	110 °C
<i>Flush time</i>	120 s
<b>SAMPLE PREPARATION</b>	
<i>Headspace</i>	<i>From Agitator</i>
<i>Incubation temperature</i>	85 °C
<i>Incubation Time</i>	30,00 min
<i>Agitator on time</i>	99 s
<i>Agitator off time</i>	0 s
<i>Agitator speed</i>	250 rpm
<b>SAMPLE PARAMETERS</b>	
<i>Inj. Volume</i>	250 µL
<i>Inj. Speed</i>	500 µL/s
<i>Pullup dealy</i>	10 s
<i>Fill Volumen</i>	2500
<i>Fill Strokes</i>	0
<i>Fill Speedy</i>	400 µL/s
<i>Pre Inj. Delay</i>	0 s
<i>Post Inj. Delay</i>	20 s
<i>Inj. Penetration</i>	25,00 mm
<i>Sample Tray Type</i>	VT32-20C
<i>Vial penetration</i>	20,00 mm
<b>MULTIPLE HEADSPACE SAMPLE ENRICHMENT (MHSE) AND/OR PRESSURIZE</b>	
<i>Pressurize</i>	Not used
<i>MHSE Inj. Per Run</i>	1

Tabla 3.6. Condiciones de horno y rampa de temperatura en equipo GC/MS para la elución de BTEX/GROs en muestras de suelo

<b>CONDICIONES DEL HORNO</b>	<b>RAMPA APLICADA</b>		
	<b>°C/min</b>	<b>Final temp, °C</b>	<b>Final time, min</b>
<i>Initial temp: 40 °C</i>			
<i>Initial time: 2, 00 min</i>			
<i>Maximum Temp.: 325 °C</i>	13,00	80	0,00
<i>Equilibration time: 0,00 min</i>	10,00	100	0,50
	10,00	170	10,00
<i>Post temp: 40 °C</i>	50,00	250	1,00
<i>Post time: 5,00 min</i>	0,00 (off)		

El detector de espectrometría de masas (MS) se optimiza mediante el trabajo en modo SIM, creación de ventanas de tiempo de retención e iones primarios de cuantificación y secundarios. Así se obtienen buenos resultados, minimizando las interferencias ocasionadas por el resto de analitos presentes en la muestra y por la propia matriz y que se detectarían mediante el barrido realizado si

se trabajara en modo SCAN. Para el método de pruebas si es necesario determinaciones en modo SCAN y SIM. El modo SIM de trabajo está implementado en el método propuesto.

Las principales características del MS se muestran a continuación, tomando especial relevancia el ajuste del parámetro *EM Voltage* para una buena resolución de los picos cromatográficos.

- *Solvent Delay*: 1,50 min
- *EM Offset*: 706
- *Resulting EM Voltage*: 2235,3

Se definen 11 grupos SIM (Tabla 3.7.) tras optimización en modo SCAN y SIM, consiguiendo una buena separación de iones primarios (*target*) y secundarios presentes en los analitos objeto y buena señal de respuesta. Para la cuantificación, se han utilizado los iones primarios presentes en cada analito a cuantificar.

**Tabla 3.7. Grupos SIM definidos en el método BTEX/GROs en suelos**

Compuesto	Iones	Ion primario	Tiempo retención SIM, min	Grupo SIM
Hexano	86,57,56, 43,41	57	1,83	1
Benzeno	78, 70,56,84	78	2,38	2
Fluorobenzeno (IS)	96,77	96	2,54	
Heptano	43,41,57,71	43	2,8	3
Metilciclohexano	98,83,55,41	83	3,105	4
Tolueno	91, 92	91	3,757	5
Octano	457,43,41,85	43	4,226	6
Etilbenceno	106,91,77	91	5,17	7
m-+p-xileno	106,105,91	91	5,29	
o-xileno	16,105,91	91	5,64	8
Nonano	99, 85, 77, 57, 43,41	43	5,748	
1,3,5-trimetilbenceno	120,105,91,77	105	6,84	9
1,2,4-trimetilbenceno	120,105,91	105	7,222	10
Decano	71, 57, 43, 41	57	7,267	
Naphtaleno	128, 102, 51	128	10,26	11

El tiempo total de incubación para alcanzar el equilibrio líquido- gas y posterior determinación en la columna cromatográfica por muestra es de aproximadamente 1 hora.

### 3.4.6. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO GC/MS Y CRITERIOS DE VALIDACIÓN

La calibración para baja concentración (10-200 ppb en suelos) se realiza mediante introducción de 6 niveles de calibración para baja concentración entre 2 y 50 µg/L. Cada nivel se introduce con tres réplicas.

Cada nivel de calibración se consigue mediante disoluciones de calibración metanólicas realizadas a partir estándares de los analitos objeto. Para ello, en los viales *headspace* de 22 mL, añadir 9,5 mL de disolución MMS y el estándar interno en la misma concentración que en el resto de muestras y fijada en 10 µg/L, además de 500 µL de distintas disoluciones metanólicas con concentraciones 0,04 , 0,12, 0,2, 0,4, 0,6 y 1 mg/L, consiguiendo así los niveles de calibración, respectivamente de 2, 6, 10, 20, 30, 50 µg/L. La información se muestra en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8. Niveles de calibración (2 a 50 µg/L) para método BTEX/GROs baja concentración realizados**

NIVEL DE CALIBRACIÓN (réplicas A, B y C)	Disolución de calibración usada (mg/L)	Lectura del equipo (µg/L)
1	0,04	2
2	0,12	6
3	0,2	10
4	0,4	20
5	0,6	30
6	1	50

Nótese que la calibración se realiza con muestras acuosas, sin matriz de suelo. Procesar las muestras de calibración como muestras reales con las mismas condiciones de trabajo en el equipo.

Tras la determinación de las muestras de calibración, se debe definir los niveles de calibración en el software *Enhanced Data Analysis*, introduciendo en cada nivel (y por tanto, para cada concentración conocida) el correspondiente cromatograma integrado, bien manual o automáticamente.

Una vez introducidos los niveles de calibración en el software, se debe de comprobar que la calibración es válida y correcta. Los **criterios de validación de la calibración** considerados son los propuestos por la [US EPA 8000c \(2003\)](#).

Se deben de cumplir 4 condiciones para aceptación de la calibración y posteriormente proceder con la determinación de muestras de suelo.

- 1. Repetitibilidad:** la respuesta debe de ser semejante para las 3 réplicas en cada uno de los niveles. Para ello, se superponen los cromatogramas mediante la opción TIC en el software *Enhanced Data Analysis*.
- 2. Cálculo del RSD y RF:** se define el factor de respuesta (RF) para cada analito en cada nivel de calibración, como la relación entre cociente de áreas y cociente de concentraciones referido al estándar interno (IS).

$$RF_i = \frac{A_i \times C_{is}}{A_{is} \times C_i}$$

donde,

$A_i$ , área del pico correspondiente al analito de interés

$A_{is}$ , área del pico correspondiente al estándar interno (IS)

$C_i$ , concentración del analito en la muestra (mg/L)

$C_{is}$ , concentración del estándar interno en la muestra (mg/L)

Se define el factor de respuesta medio ( $RF_m$ ) para cada analito como la media del  $RF$  para cada uno de los compuestos en la calibración.

$$RF_m = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n},$$

siendo  $n$  el número de niveles de calibración.

La desviación estándar relativa de los factores de respuesta ( $RSD$ ) de cada analito se calcula mediante las ecuaciones,

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (RF_i - RF_m)^2}{n-1}} \quad RSD = \frac{SD}{RF_m} \times 100$$

Se deben de calcular los  $RF_i$ ,  $RF_m$ ,  $SD$  y  $RSD$  para cada analito a medir en la muestra. Para validación de la calibración, el **RSD resultante debe de ser menor o igual al 20% para cada analito de interés**. En dicho caso, la calibración inicial de este compuesto se considera válida al cumplir este criterio.

Si alguno de los compuestos no cumple con un  $RSD \leq 20\%$ , se pueden usar los valores como datos cualitativos o con propósito de monitoreo, nunca de cuantificación y el modelo lineal propuesto de calibración no considera válido para cuantificación.

- 3. Recomendación de cumplimiento con los Factores de Respuesta mínimos** para los analitos más usuales para cada nivel de calibración individual.

**Tabla 3.9. Factores de Respuesta Mínimos**

Compuesto volátil	Mínimo RF	Típico RF
Benceno	0,500	1,368
Tolueno	0,400	1,577
Etilbenceno	0,100	2,827
m/ p-xileno	0,100	1,080
o-xileno	0,300	1,073

Fuente: [US EPA 8260c](#)

Si no se cumple el RF mínimo, el sistema debería ser evaluado y realizar una acción correctiva antes de empezar los análisis de muestras reales. Algunos errores comunes incluyen degradación de la mezcla de patrones, contaminación interna del puerto de inyección, contaminación al final de la columna analítica, lugares activos en la columna analítica o el sistema cromatográfico y/o problemas en el sistema de control de humedad.

- 4. Linealidad** (debe de cumplir  $r > 0,99$ )

Para los compuestos con  $RSD \leq 20\%$ , se usará un método de regresión lineal  $y = ax + b$  para las curvas de calibración de cada compuesto, donde  $x$  e  $y$  son definidos como sigue,

$$y = A/A_{is}$$

$$x = C/C_{is}$$

En la regresión, no se debe incluir el origen (0,0) como punto extra de calibrado. El programa de ordenador da la opción de forzar la línea de regresión a que pase por el cero y puede usarse apropiadamente para algunas calibraciones pero no es lo común.

Para un buen ajuste mediante regresión por mínimos cuadrados, el valor de  $r$  de la recta de calibración debe de ser superior a 0,99.

Si un compuesto cumple  $RSD \leq 20\%$ , se puede utilizar la calibración lineal para cuantificarlo en la muestra, bien usando el factor de respuesta medio para ese analito  $RF_m$  o bien, cuantificar usando la regresión por mínimos cuadrados  $y = ax + b$ .

Si el  $RSD > 20\%$  de algún analito, se recomienda realizar otras opciones adicionales de calibración o realizarse una nueva calibración inicial. Los datos podrían reportarse como datos cualitativos.

Si más del 10% de analitos de interés en la calibración superan el valor  $RSD$  del 20% y el coeficiente de correlación,  $r < 0,99$ , el sistema cromatográfico se considera impreciso y se deben de ajustar los parámetros de humedad, reemplazar columna y volver al comienzo realizando una nueva calibración.

5. Las muestras de verificación de la calibración deben de cuantificarse con el modelo de calibración realizado, de manera que la **desviación respecto al valor teórico debe de estar como máximo en  $\pm 20\%$  de cada analito**. Si la desviación  $> 20\%$  no se puede usar el modelo de calibración definido.

Tal y como se ha comentado anteriormente, se hace necesario preparar muestras de verificación de la calibración (V), con sus respectivas réplicas, en viales *headspace* con disolución metanólica de concentración conocida y cercana al punto medio de la recta de calibración en cada caso y conteniendo el estándar interno en la misma concentración que en las muestras procesadas. Se procede a la determinación mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas al igual que las muestras reales.

Para calcular el % de desviación de cada analito en cada réplica analizada, se utiliza la ecuación,

$$\% \text{Desviación} = \frac{(C_{calculada} - C_{teórica})}{C_{teórica}} \times 100$$

donde,

$C_{calculada}$  ( $\mu\text{g/L}$  ó  $\text{mg/L}$ ), concentración calculada utilizando el modelo de calibración propuesto mediante la integración de picos en el cromatograma obtenido tras el procesado de la muestra en el GC/MS.

*Cteórica*, concentración con la que fue preparada la muestra de verificación para baja concentración = 15 µg/L .

Una vez se cumplen los 5 criterios aquí mostrados, el modelo de calibración propuesto se considera válido y se podrá proceder al análisis de muestras mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.

### 3.4.7. CALCULOS DE CONCENTRACIONES

Los resultados del equipo CG/MS tras procesar las muestras se presentan en forma de cromatogramas con diversos picos correspondientes a los analitos definidos en la tabla 3.7. Proceder con la integración automática o manual y cuantificar utilizando una recta de calibración para baja concentración vigente. El informe obtenido mediante el software presenta los µg/L de cada analito en la muestra introducida.

La concentración de cada analito (ppb) en la muestra de suelo procesada por el método de baja concentración, se calcula mediante la siguiente ecuación,

$$\mu\text{g} / \text{Kg suelo} = \frac{m(\mu\text{g})}{P_{\text{suelo}}(\text{Kg})}$$

donde:

$m$  ( $\mu\text{g}$ ) es la masa del analito, calculada a partir de la lectura del equipo, en  $\mu\text{g/L}$ , según la ecuación siguiente:

$$m(\mu\text{g}) = \frac{C_i (\mu\text{g/L}) \times 10 \text{ mL}}{1000}$$

$C_i$  ( $\mu\text{g/L}$ ), concentración del analito en la muestra introducida en el cromatógrafo. Es la lectura del equipo, el valor obtenido a partir del RF del compuesto o bien a partir de la recta de calibración.

$P_{\text{suelo}}$  (Kg), es el peso del suelo introducido en cada vial *headspace* con ayuda del dispensador de suelo, aprox.  $2 \times 10^{-3}$  kg.

La cuantificación de los analitos en las muestras se produce mediante integración automática o manual, relacionando las áreas y concentraciones de cada analito con la del estándar interno. El parámetro que relaciona áreas frente a concentraciones referidas al estándar interno es el  $RF_{\text{medio}}$  para un analito determinado.

El valor  $C_i$  representa la concentración medida por el equipo en la muestra inyectada, expresada en  $\mu\text{g/L}$ . Dicho valor se puede obtener, tras validación de la calibración para dicho analito, por dos vías diferentes:

- 1.- Cálculo de  $C_i$  mediante los  $RF_m$  de cada analito ( $RSD \leq 20\%$ )

$$Ci = \frac{A_i}{RF_m} \times \frac{C_{is}}{A_{is}}$$

donde,

$C_i$ , concentración del analito en la muestra inyectada (mg/L).

$A_i$ , área del pico correspondiente al analito de interés obtenida mediante integración automática o manual.

$A_{is}$ , área del pico correspondiente al estándar interno (IS) obtenida mediante integración automática o manual.

$C_{is}$ , concentración del estándar interno en la muestra (mg/L).

$RF_m$ , factor de respuesta medio del analito en la más reciente calibración inicial.

## 2.- Cálculo de $C_i$ mediante recta de calibración lineal.

Para los compuestos con RSD  $\leq 20\%$ , se usará un método de regresión lineal  $y = ax + b$  para las curvas de calibración de cada compuesto, donde  $x$  e  $y$  son definidos como sigue,

$$y = A_i/A_{is}$$

$$x = C_i/C_{is}$$

En la regresión, no se debe incluir el origen (0,0) como punto extra de calibrado. El software da la opción de forzar la línea de regresión a que pase por el cero y puede usarse apropiadamente para algunas calibraciones pero no es lo común.

Para un buen ajuste mediante regresión por mínimos cuadrados, el valor de  $r$  de la recta de calibración debe de ser  $> 0,99$ .

Para cada analito se tendrá una ecuación de primer grado como modelo de calibración lineal. El programa informático definido en este documento, genera la recta de calibración automáticamente al introducir los niveles de calibración. Al cuantificar una muestra en dicho software con la calibración adecuada, se obtendrá el valor de  $C_i$  directamente para cada uno de los analitos calibrados, expresados en las unidades con las que se ha definido dicho modelo de calibración.

### 3.4.8. SEGURIDAD Y OTRAS CONSIDERACIONES

Este método no menciona todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. Se debe de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo con las normas de seguridad, exposición y manejo seguro de las sustancias químicas involucradas en el método así como las fichas de seguridad de las sustancias en su versión más actualizada del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INHST). La exposición a sustancias carcinogénicas tales como el benceno debe de ser reducida el menor nivel posible. Las muestras de suelo de composición desconocida pueden contener altas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles tóxicos, es por tanto, deben de manejarse con guantes y lentes de seguridad en el interior de una campana de extracción.

Se recomienda trabajar con el equipo de manera continua y evitando contaminación cruzada entre muestras, analizando en primer lugar aquellas de menor concentración de analitos e introduciendo blancos para detectar problemas de contaminación cruzada o contaminación provocada por una atmósfera en el que existan solventes orgánicos que puedan interferir en el análisis de volátiles.

Un ejemplo de secuencia creada en el GC/MS, para el análisis de BTEX/GROs en las muestras de suelo procedentes de las EE.SS. se muestra a continuación.

**Tabla 3.10. Ejemplo de secuencia de trabajo en GC/MS para análisis de volátiles en suelos**

Blanco de solvente o de campo
Muestra nivel 1 de calibración ( x 3 réplicas)
Muestra nivel 2 de calibración ( x 3 réplicas)
Muestra nivel 3 de calibración ( x 3 réplicas)
Muestra nivel 4 de calibración ( x 3 réplicas)
Muestra nivel 5 de calibración ( x 3 réplicas)
Muestra nivel 6 de calibración ( x 3 réplicas)
Blanco de solvente o de campo
Muestra verificación calibración V1
Muestra verificación calibración V2
Muestra verificación calibración V3
Blanco de solvente o de campo
Muestras reales ( aprox. 20 como máximo)
Muestra verificación calibración V4

Durante las pruebas realizadas para la puesta a punto del presente método, se detectó una pequeña contaminación por tolueno en los blancos debido al patrón de estándar interno, fluorobenceno en metanol, y en concreto al solvente metanol utilizado por la casa comercial *Absolute Standard* para la preparación del mismo.

## 3.5 DESARROLLO DE METODOLOGÍA DE CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SEMIVOLÁTILES EN SUELOS: DROs Y WOOs

### 3.5.1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Se definen los **Diesel Range Organics (DROs)** como aquellos compuestos, alcanos desde C10 a C28, hidrocarburos alifáticos, cubriendo un rango de ebullición entre 170 °C y 430 °C. [Wisconsin DNR \(1995\)](#) define los DROs como todas aquellas respuestas cromatográficas entre el pico del n-decano (C10) y la conclusión en el n-octacosano (C28). La cuantificación de éstos está basada en la comparación directa del área total en el rango establecido para los DROs con un patrón de diesel combustible de concentración conocida. Los diez componentes típicos en el diesel (gasoleo, gasoil) se exponen a continuación.

- Decane C10
- Dodecane C12
- Tetradecane C14
- Hexadecane C16
- Octadecane C18
- Eicosane C20
- Docosane C22
- Tetracosane C24
- Hexacosane C26
- Octacosane C28

Se define **Waste Oil Organics (WOOs)** como la fracción mas pesada de hidrocarburos del petróleo, como un rango de hidrocarburos procedentes de aceites pesados, entre C28-C40, C28-C32 o C28-C36. No existe una definición estandarizada para dicho parámetro. Se fija según analista y en muchos casos por normativa impuesta por el Estado. En el caso que concierne, lo que determine el rango de WOOs es la optimización de disponibilidad/coste de los patrones a usar. Es por tanto, para la presente Tesis Doctoral se definen los WOOs como los compuestos del rango de los alcanos de C28 a C40, por disponibilidad del estándar en hexano, solvente miscible con el apropiado para realizar una extracción sólido-líquido.

- Tricontano C30
- dotriacontano C32
- tetratriacontano C34
- Hexatriacontano C36
- Tetracontano C40

Se definen **Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH)** como un parámetro que engloba todos los hidrocarburos extractables del suelo, y por tanto representa la fracción más pesada, excluyendo aquellos compuestos más volátiles tales como los BTEX y GROs. No existe una definición estandarizada para los TPH. Dicho parámetro se considera a efectos de la presente Tesis Doctoral, como la suma de las fracciones DROs y WOOs, por tanto será el sumatorio de las respuestas cromatográficas desde C10-C40.

En la Tabla 3.11. se exponen los compuestos semivolátiles presentes en el diesel y aceites pesados, objeto de la presente determinación analítica. Se muestran solamente los alcanos pares, de mayor importancia que los alcanos impares en cuanto a origen antropogénico de contaminación se refiere, disminuyendo de ésta manera la aportación de los hidrocarburos de origen biogénico. Los rangos de alcanos ya definidos para cada parámetro engloban C10-C28 para cuantificación de DROs y C28-C40 para WOOs. Si bien no se realiza una cuantificación individual de estos compuestos, y si una cuantificación global en los rangos anteriormente definidos.

DROs y WOOs se determinan con la técnica de cromatografía de gases/detector de ionización de llama (GC/FID), siguiendo las recomendaciones y generalidades del método [US EPA 8015B](#) pero con modificaciones realizadas tras la puesta a punto del método.

Para proceder con una inyección líquida en GC/FID, se realiza una previa extracción de los hidrocarburos del suelo basada en una extracción por fluido presurizado (definida en el [método US EPA 3545 \(2007\)](#) y en los resultados logrados por [Ritcher \(2000\)](#), junto a modificaciones propias), a las muestras de suelo y una posterior limpieza del extracto a fin de eliminar interferencias, compuestos co-extraídos como macromoléculas biogénicas, lípidos, pigmentos, mayoritariamente hidrocarburos que no proceden del petróleo, sino que tienen carácter biogénico.

Tabla 3.11. Compuestos semivolátiles presentes en DROs y WOOs

DROs y WOOs	Número de Carbonos	PE, °C
n-decano	12	216
n-tetradecano	14	252-254
n-hexadecano	16	284
n-octadecano	18	317
n-eicosano	20	343
n-docosano	22	369
n-tetracosano	24	391
n-hexacosano	26	412
n-octacosano	28	432
<b>o-terphenyl</b>	Sustituto ( <i>surrogate</i> )	332
n-triacontano	30	446
n-dotriacontano	32	
n-tetratriacontano	34	
n-hexatriacontano	36	
n-tetracontano	40	

Se han desarrollado varias propuestas de metodología para la extracción de hidrocarburos en suelo de muestras secas y molidas. Sin embargo, dichos métodos reportan una gran pérdida de compuestos debido a su volatilidad. Por tanto, se ha elegido la alternativa de procesar las muestras para extracción, posterior limpieza y determinación, tal y como se extraen de campo, húmedas, seleccionando una alícuota de la misma muestra de suelo para determinación de % de humedad en la muestra a fin de referir la concentración de hidrocarburos en suelo referida a peso seco si se prefiere.

### 3.5.2. RESUMEN DEL MÉTODO

El presente método describe el proceso de determinación cromatográfica de compuestos semivolátiles y pesados, DROs y WOOs en suelos, así como las condiciones de operación de los equipos necesarios. La determinación se realizará mediante GC-FID previa extracción por fluido presurizado y limpieza simultánea con equipo *Accelerated Solvent Extraction* (ASE) de la casa Dionex.

Los extractos procedentes de la etapa conjunta extracción-limpieza en el equipo ASE, conteniendo los compuestos definidos como DROs y WOOs, se introducen en el cromatógrafo de gases mediante inyección líquida directamente a la columna capilar. La temperatura de la columna se programa para separar los analitos, siendo posteriormente detectados con detector FID.

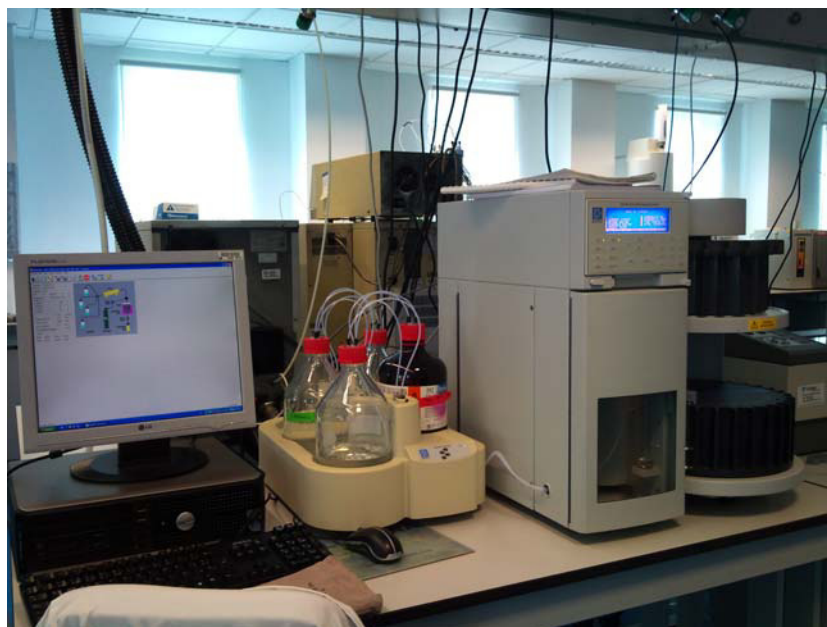
La calibración del GC se realizará para cada uno de los parámetros, DROs y WOOs, a determinar y para el compuesto o-terphenyl utilizado como control en el laboratorio de manera separada. Inicialmente, se establecerá un rango de calibración de 5 mg/L a 125 mg/L para DROs y WOOs independientemente. Si se necesitara un rango de calibración mayor, dicho rango se ampliará hasta una concentración máxima de 2000 mg/L.

El método incluye la calibración específica y el control de verificación, cumpliendo los requisitos generales fijados en los métodos EPA serie 8000.

### 3.5.3. EQUIPOS Y MATERIALES

3.5.6.1. **Viales (40 mL aprox.) de vidrio ámbar** y tapones de rosca. En ellos se recogen las muestras de suelo en la etapa de muestreo, completando al máximo el espacio disponible y minimizando el aire dentro del vial y cerrando herméticamente en campo. Almacenar viales en todo momento refrigerados.

3.5.6.2. **Accelerated Solvent Extractor ASE 200**. Extractor automático de fluido presurizado de la casa DIONEX. Permite la extracción de compuestos orgánicos de la matriz sólida suelo. Su funcionamiento se basa en la utilización de un solvente a elevadas temperaturas y mediante la aplicación de presión a la célula de extracción para mantener el solvente calentado en estado líquido durante la extracción. Tras el calentamiento, el extracto se recoge en viales de vidrio. Las condiciones de operación para muestras de suelo y extracción de DROs y WOOs se presentan en el apartado 3.5.8.



**Foto 3.14. Equipo *Accelerated Solvent Extraction* (ASE) utilizado para la puesta a punto de metodología y extracciones de hidrocarburos en las muestras de suelo**

3.5.6.3. **TurboVap LV** Equipo de concentración mediante corriente de nitrógeno y temperatura constante regulada mediante un baño termostático de agua de la casa comercial CALIPER. Las condiciones de operación para llevar a sequedad los extractos líquidos de las muestras se presentan en el apartado 3.5.8.



**Foto 3.15. Equipo TurboVap II utilizado para la concentración de extractos a sequedad mediante corriente de nitrógeno**

3.5.6.4. **Cromatógrafo de Gases (GC).** El sistema cromatográfico deberá de estar equipado para inyección *split/splitless* (con/sin división), programa de temperatura de operación, controladores de flujo y presión de modo que se pueda trabajar a presión constante. Previo al análisis y en fase de puesta a punto del presente método en el equipo, se debe bloquear el método óptimo a presión constante mediante el análisis de 5 réplicas de una concentración determinada.

3.5.6.5. **Detector de Fotoionización de llama.** La utilización del detector FID implica una pirólisis de compuestos orgánicos a la temperatura de una llama de  $H_2$ /aire produciendo iones y electrones que conducen electricidad a través de la llama. Las ventajas del detector FID son su elevada sensibilidad, gran intervalo lineal, bajo ruido y su resistencia.



**Foto 3.16. Equipo GC-FID utilizado para la puesta a punto y cuantificación de DROs y WOOs en muestras de suelo de las EE.SS**

3.5.6.6. **Software Gerstel** análogo al descrito en el apartado 3.4.5.

3.5.6.7. **Columna cromatográfica.** La columna utilizada es una columna capilar HP-5MS de Agilent, de dimensiones 30 m x 0,250 mm de diámetro nominal, con espesor de película de 0,25  $\mu\text{m}$ .

3.5.6.8. Viales de vidrio 2 mL con insertos de vidrio de 200  $\mu\text{L}$  con tapón a presión

3.5.6.9. Viales de vidrio 5 mL con tapón de rosca de PTFE

3.5.6.10. Viales de recolección ASE 200 Dionex y tapones con septum perforado

3.5.6.11. Herramientas abre y cierra tapones a presión (*crimping tool*)

3.5.6.12. Pipetas Pasteur desechables de vidrio y plásticas

3.5.6.13. Pera de succión pequeña para pipeta Pasteur 1 mL de vidrio

3.5.6.14. Jeringuillas de 2 mL plásticas

3.5.6.15. Microjeringas Hamilton de 10  $\mu\text{L}$ -100  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$ -1000  $\mu\text{L}$

3.5.6.16. Pipeta automatizada de 1 mL-10 mL y puntas de plástico desechables

3.5.6.17. Filtros Chromafil<sup>®</sup>Xtra PA-45/25, 0,45  $\mu\text{m}$

3.5.6.18. Filtros de fibra de vidrio

3.5.6.19. Pesasustancias

3.5.6.20. Células de acero de 22 mL de equipo ASE 200 Dionex compuestas por tubo cilíndrico y tapones de acero con un fritado en su interior

3.5.6.21. Cucharillas metálicas y plásticas de diferente tamaño

3.5.6.22. Embudo metálico ASE 200 Dionex

3.5.6.23. Balanza analítica con sensibilidad mínima de 0,001 g

3.5.6.24. Probeta de vidrio de 1 L de capacidad

3.5.6.25. Vasos de precipitado de vidrio de 50 mL, 500 mL y 1 L

3.5.6.26. Matraces volumétricos de 5 mL y 10 mL

3.5.6.27. Espátula metálica

3.5.6.28. Varillas de vidrio

### 3.5.4. REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

3.5.7.1. Silica gel grado cromatográfico, 60, 63-200 micras. Preparación silica gel: activar durante al menos 16 horas a 130  $^{\circ}\text{C}$  en bandeja de vidrio. Almacenar en desecador.

3.5.7.2. Tierra de diatomeas peletizada ASE Prep DE (P/N 062819) (Sigma). Preparación tierra diatomeas: debe de ser purificada a 400  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas en bandeja o cuencos de cerámica. Almacenar en desecador.

3.5.7.3. Arena de mar lavada

3.5.7.4.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , diclorometano (DMC) grado HPLC

3.5.7.5. Acetona grado HPLC

3.5.7.6. Sulfato de sodio anhidro grado analítico

3.5.7.7. *Leaking Underground Storage Tank Retention Time Standard* en DCM (*Accustandard*)

3.5.7.8. *#Diesel fuel (Extra low sulphur)*. 20,0 mg/mL en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ampolla de 1 mL. (*Accustandard*)

3.5.7.9. *SAE 30w motor oil* 20.0 mg/mL. Ampolla de 1 mL. (*Accustandard*)

3.5.7.10. Estándar de o-terphenyl en metanol de concentración 1000 mg/L (*Absolute Standard*)

3.5.7.11. Material de Referencia Certificado (MRC). 100 g *Diesel-soil 3*

**Tabla 3.12. Valor certificado de contenido en TPH en suelo MCR utilizado para validar metodología**

CANTIDAD/ CRM	COMPUESTO	VALOR ASIGNADO mg/kg	CASA COMERCIAL/REF.
100 g Diesel-soil 3	TPH, C6-C35	144	RTC(CromLab): CRM 555-100
	<i>Diesel Range total Petroleum Hydrocarbons, &gt;C12-C28</i>	244	

3.5.7.12. Suelo blanco certificado (*Clean soil Loam* nº 6) o suelo considerado blanco tomado en campo (libre de contaminantes orgánicos).

3.5.7.13. Disolución de *o-terphenyl* (sustituto) 5 mg/L en DCM. Se utiliza para control de recuperación de analitos en la etapa de extracción mediante el cálculo del % de recuperación y elegido por no estar presente en las muestras medioambientales de suelo. La solución estándar de *o-terphenyl* con una concentración de 1000 mg/L se presenta en una ampolla de 1 mL. El *o-terphenyl* se inyecta en el laboratorio, en cantidad fija a cada uno de las muestras de suelo y blancos previa etapa de extracción, limpieza y posterior determinación, añadiéndose de manera que sufra todas las modificaciones al igual que los analitos objeto en las muestras (1 mL de concentración 5 mg/L de *o-terphenyl* en DCM). Guardar en congelador a -15 °C. Es muy importante que la pureza sea igual o superior a 99.9% ya que podría detectarse contaminación debido al disolvente.

Todas las disoluciones preparadas deben de ser monitoreadas frecuentemente para comprobar su integridad y buen estado para realización de las determinaciones químicas. En caso necesario, deben de reemplazarse por disoluciones más recientes.

### 3.5.5. PROCEDIMIENTO

El presente método describe el procedimiento de preparación de la muestra de suelo: extracción, limpieza y concentración, así como la determinación de DROs y WOOs mediante cromatografía de gases.

#### 3.5.5.1. ETAPA DE EXTRACCIÓN Y LIMPIEZA DE EXTRACTOS

En primera instancia, se debe de realizar una extracción sólido-líquido a fin de poder extraer los compuestos orgánicos de interés a una fase orgánica líquida, lo que se conoce por extractos. El extracto debe de contener los compuestos que se desean medir, eliminando interferencias biogénicas mediante limpieza con sílica gel basado en el procedimiento de limpieza [US EPA 3630c](#) y resultados propuestos por [Ghani et al., \(2007\)](#) aun con modificaciones del autor de la presente Tesis Doctoral, que permiten una reducción muy importante en el tiempo completo de análisis así como una minimización de la contaminación en el propio equipo extractor. Dichas modificaciones se han implementado en el presente apartado tras múltiples ensayos realizados en laboratorio con muestras reales y varios procedimientos de limpieza.

- A partir de vial de vidrio ámbar de 40 mL conteniendo la muestra, pesar aproximadamente 5 g de suelo en un pesasustancias, registrando el peso y el identificador de la muestra. Si se espera muy bajo contenido en hidrocarburos (TPH menor a 150 ppm en

suelo), se pesan 10 g según recomendación US EPA. Pasar el contenido del pesasustancias a un vaso de precipitado de vidrio de 50 mL y etiquetar.

- Pesar tierra de diatomeas peletizada y purificada, en la misma cantidad que la muestra, 5 g, y adicionar a vaso de precipitado conteniendo muestra de suelo. Homogeneizar ambos usando una espátula metálica o varilla. La mezcla resultante debe de tener consistencia polvorienta para fácil incorporación a la célula de extracción. Si la muestra de suelo no se observa muy húmeda, pesar de tierra de diatomeas la mitad de la cantidad pesada de suelo. La introducción de tierra de diatomeas evita la alternativa de secar las muestras de suelo a temperatura ambiente durante 48 horas en bandeja de aluminio y por tanto, se reducen las pérdidas de compuestos por volatilización.
- Pesar una segunda porción de la misma muestra en un pesa-sustancias para determinación del contenido de humedad. El cálculo del contenido de humedad permite expresar los resultados de concentración en peso seco, según decisión del analista.
- Disponer células de extracción ASE de acero inoxidable previamente limpias con disolvente extractor, etiquetar y tarar cada una de las células. Colocar filtro de fibra de vidrio en el fondo de cada célula de extracción de 33 mL (capacidad aproximada de 30 g).
- Empacar en cada célula de extracción 0,5 g de arena de mar lavada sobre el filtro y, 4 g de silica gel neutro. Adicionar sobre lo anterior, la mezcla de muestra de suelo con tierra de diatomeas. Enjuagar el vaso de precipitado con 1 ó 2 mL de solvente de extracción DCM:acetona (1:1 v/v) con ayuda de una pipeta Pasteur de vidrio y adicionar directamente a la celda.
- Añadir 1 mL de solución *o*-terphenyl de 5 mg/L sobre la mezcla de suelo y tierra de diatomeas. Empacar sobre lo anterior 0,5 g de arena de mar y cerrar herméticamente la célula de extracción (véase Figura 3.9.). Comprobar que ambos extremos estén bien cerrados antes de proseguir.
- Etiquetar viales de recolección y colocar en el carrusel correspondiente del equipo extractor ASE 200.
- Colocar las células de extracción una vez completado su empaque en el carrusel correspondiente del equipo extractor ASE 200. Encender equipo y abrir software AUTOASE. Generar método de extracción, seleccionar bomba de impulsión de solvente y crear secuencia de análisis.
- Preparar el solvente de extracción DCM:acetona (1:1 v/v)
- Preparar muestras control en una célula de extracción por cada lote de muestras a procesar. Para ello preparar células de extracción con relleno análogo al definido y con 5 g de suelo libre de contaminantes orgánicos, añadiendo el *o*-terphenyl al igual que en las muestras a procesar. La recuperación del *o*-terphenyl se utiliza como control de laboratorio con el cálculo del % de recuperación para dicho compuesto.
- Realizar varios lavados previos y consecutivos para eliminar el posible aire en el circuito interno del equipo ASE. Cargar secuencia y comenzar las extracciones.

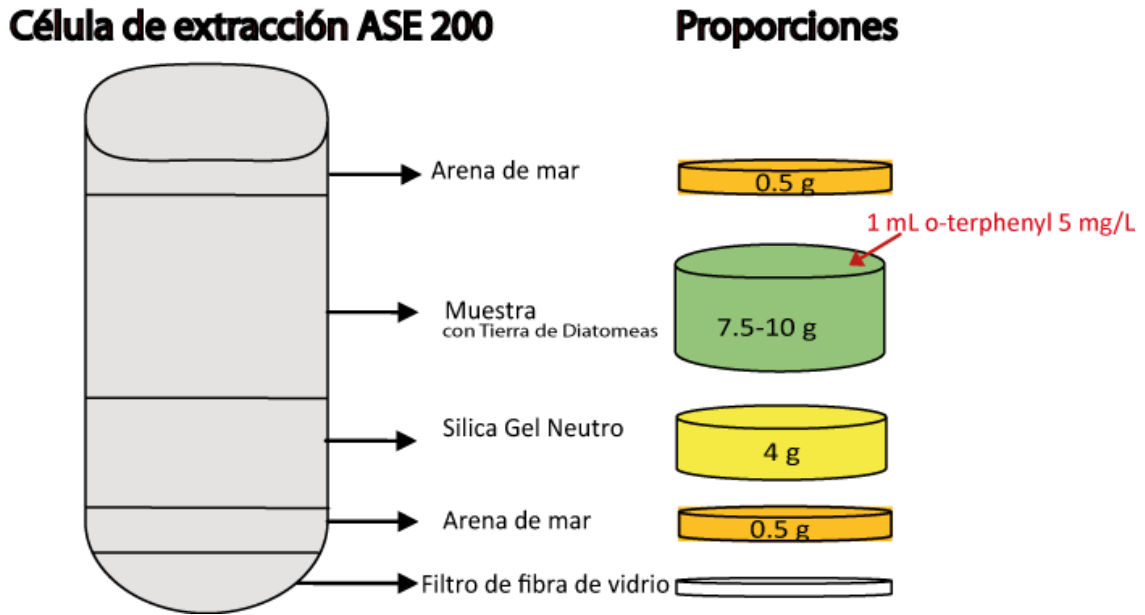


Figura 3.9. Esquema de relleno en célula de extracción ASE 200 para etapa de extracción y limpieza de hidrocarburos en suelo

Las condiciones optimizadas de extracción de las muestras en equipo ASE 200 Dionex se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones de extracción de hidrocarburos en suelos en ASE 200 Dionex

<b>Disolvente 1:1</b>	DCM-acetona 1:1, v/v
<b>Temperatura</b>	175 °C
<b>Heat up time</b>	8 min
<b>Static time</b>	5 min
<b>Presión</b>	2000 psi
<b>Ciclos</b>	1
<b>Tiempo total de extracción</b>	17 min
<b>Solvente total usado</b>	17 ml por muestra (célula de 11 ml)

### 3.5.5.2. ETAPA DE CONCENTRACIÓN DE EXTRACTOS Y FILTRACIÓN

Los extractos de las muestras tras la etapa 3.5.8.2. se recogen limpios por la acción del relleno en las células de extracción.

- Una vez terminada la secuencia, recoger los viales de recolección y colocar los viales de recolección sin tampones en el interior del equipo TurboVap II para proceder a llevar los extractos a sequedad.
- Encender equipo TurboVap II. La presión máxima debe de estar comprendida entre 15 y 20 psi. Controlar la presión para evitar derrames de extracto durante todo el proceso de concentración. Seleccionar la temperatura del baño termostatzado.

- Mantener, a las condiciones deseadas, el tiempo necesario hasta llevar el extracto a sequedad. Una vez logrado, colocar rápidamente tapones con Septum a viales de recolección.
- Redisolver los extractos secos concentrados en 2 mL de DCM con ayuda de una pipeta automática en una campana extractora. Agitar levemente o colocar en baño de ultrasonidos para disolver el contenido del vial. Si se observa un color muy intenso o bien, precipitados, redisolver en mayor cantidad de solvente, anotando siempre la dilución que se produce en cada caso.



**Foto 3.17. Extractos limpios procedentes de suelo agrícola y suelo certificado contaminado con hidrocarburos del petróleo**

- Filtrar los extractos con filtros Chromafil<sup>®</sup> Xtra PA-45/25, 0.45  $\mu\text{m}$  con ayuda de jeringuillas plásticas de 2 mL y pipetas de vidrio Pasteur para pasar el contenido. Recoger en viales previamente limpios y etiquetados de 2 mL.
- Inmediatamente, transferir extracto de cada muestra a tres viales (correspondientes a 3 réplicas por muestra) con insertos de 200  $\mu\text{L}$  para la determinación cromatográfica. Sellar herméticamente con tapones con septum con ayuda de una herramienta. El extracto restante, se deja almacenado en el vial de 2 mL, cerrado con tapón de rosca y se procede a su almacenamiento a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.
- Colocar los tres viales con insertos de 200  $\mu\text{L}$  por muestra conteniendo los extractos filtrados en la bandeja del equipo GC-FID para proceder a su determinación.



**Foto 3.18. Preparación de extractos para medición en GC-FID**

### 3.5.5.3. DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN MEDIANTE GC/FID

Para la determinación de analitos, el equipo toma una alícuota de extracto de 1  $\mu\text{L}$  de cada una de las muestras colocadas en la bandeja del equipo. No repinchar viales una vez analizados ya que no se garantiza la repetibilidad de los resultados.

- Abrir el software y cargar el método creado. Crear y cargar secuencia de muestras. Para una buena determinación, se recomienda seguir un modelo de determinación similar al que a continuación se muestra:

DCM	
Muestra V1-	muestra de verificación del modelo de calibración utilizado
	Blanco de campo_1 ( 3 réplicas)
	Blanco de campo_2 ( 3 réplicas)
	Lote de muestras (15 muestras)
Muestra V2-	muestra de verificación del modelo de calibración utilizado
	Lote de muestras (15 muestras)
Muestra V3-	muestra de verificación del modelo de calibración utilizado
	Lote de muestras (15 muestras)
	Blanco de campo_3 ( 3 réplicas)

- Las principales características para la determinación de DROs y WOOs en suelos se han optimizado y se definen en la Tabla 3.14 .

**Tabla 3.14. Condiciones de operación en equipo GC-FID**

<b>Horno</b>	
Temperatura inicial, °C	50
Temperatura máxima, °C	350
Tiempo inicial, min	3
Tiempo de equilibrio, min	0,5
Rampa aplicada	20 °C/min hasta T final 300 °C
Run time, min	34
<b>Detector</b>	
Temperatura, °C	325

- Una vez procesadas las muestras, se procede a la cuantificación con ayuda del software *Enhanced Data Analysis*, cargando cada cromatograma de manera individual e integrando en dos partes (modelo de calibración DROs y modelo de calibración WOOs) con la ayuda de dos programas generados en el software. El punto de cambio de calibración viene definido por el tiempo de retención del compuesto C28. Revisar la integración de manera manual.
- El equipo GC-FID genera un informe de cada una de las muestras procesadas y cuantificadas, expresando ambos resultados, DROs y WOOs, en mg/L, tal y como se establece en los modelos de calibración.

### 3.5.6 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO GC/FID Y CRITERIOS DE VALIDACIÓN

El proceso de calibrado del equipo de GC/FID es un trabajo meticuloso y laborioso. Debe de ser realizado por analista con amplia experiencia en el uso del equipo. Si se producen cambios en los reactivos utilizados, condiciones de trabajo, o bien, no se cumplen los criterios de validación establecidos en el presente apartado, se deberá de realizar una nueva calibración.

Los tiempos de retención obtenidos en fase de pruebas de la presente metodología de análisis, se exponen a continuación. Deben de hacerse comprobaciones para confirmar baja variabilidad en los tiempos de elución (o de retención) de los compuestos. Para ello, se introducirán en el GC-FID muestras líquidas con sus respectivas réplicas conteniendo solución de estándar para definir tiempos de retención (*Leaking Underground Storage Tank Retention Time Standard*, RTS), en cualquier concentración. Si se observa que la desviación estándar (STD) de los tiempos de retención varían en más de un 20% con respecto al tiempo de retención medio que se muestra en la Tabla 3.15, debe de rehacerse los cálculos tras la introducción en el equipo de tres muestras líquidas conteniendo solución RTS en un intervalo de 72 h.

Para definir el punto del cambio de modelo de calibración, se utilizan los valores de tiempos de retención medios. Los tiempos de retención a los que se eluyen los analitos limítrofes (C10-C28-C40) siempre deben de ser inicialmente comprobados mediante el cálculo de la desviación estándar (STD) antes de comenzar con las determinaciones en las muestras con la introducción de una o varias réplicas de RTS.

Tabla 3.15. Tiempos de retención medios para definir los intervalos de integración de DROs y WOOs

COMPUESTO	tr <sub>1</sub> , min	tr <sub>2</sub> , min	tr <sub>3</sub> , min	tr medio, min	STD (%)
C10	4,357	4,355	4,351	4,354	0,305
C12	5,833	5,832	5,828	5,831	0,265
C24	12,128	12,127	12,118	12,124	0,550
C28	13,914	13,921	13,909	13,915	0,603
C30	15,308	15,319	15,309	15,312	0,608

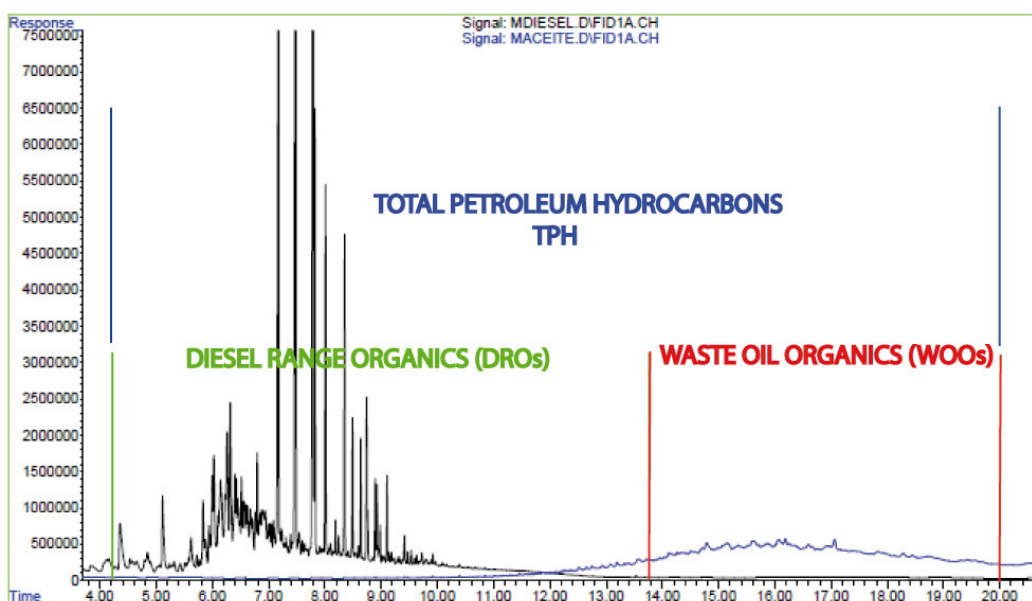


Figura 3.10. Respuestas cromatográficas correspondientes a las disoluciones estándar de diesel y aceite de 2000 mg/L

Para el análisis de DROs y WOOs en las muestras de subsuelo de las estaciones de servicio, se distinguen dos intervalos en un mismo cromatograma para aplicar tres modelos de calibración definidos de la siguiente forma:

A.- MODELO DE CALIBRACIÓN DROs (4,354 min – 13,915 min)

La calibración se realiza mediante introducción de 8 niveles de calibración para el intervalo definido para los DROs y que se fija en función del tiempo de retención de los compuestos limítrofes del rango, es decir, decano C10 y octacosano C28. Se crea programa de integración en el software, para los DROs entre el minuto 4,3 hasta el minuto 13,8 (excluyendo C28), tiempo medio al cual se eluye el compuesto C28. El equipo cromatográfico mostrará como resultado el área total de integración correspondiente al intervalo C10-C28, fijado inicialmente entre 4,3 y 13,8 min.

Los diferentes niveles de calibración se consiguen mediante disoluciones de calibración metanólicas realizadas a partir estándares de concentración conocida de los analitos objeto. Se

introducen 8 niveles de calibración para la cuantificación de los DROs. Los niveles de calibración se realizan en matraces de 10 mL mediante la inserción de un volumen de la disolución estándar *Diesel #2 Fuel* de 2000 mg/L y enrasado con DCM. Cada nivel de calibración se introduce el equipo, mediante tres réplicas en insertos de 200 µL. Los niveles de calibración se han definido en el intervalo 5 mg/L y 1500 mg/L.

#### B.- MODELO DE CALIBRACIÓN WOOs (13,915 min- final del cromatograma).

La calibración se realiza mediante introducción de 8 niveles de calibración para el intervalo definido para los WOOs y que esta en función del tiempo de retención de los compuestos limítrofes del rango, es decir, octacosano C28 (incluido) y tetracontano C40.

Los 8 niveles de calibración tienen la misma concentración que los definidos para los DROs, solamente cambian los analitos objeto y en el tiempo de elución de éstos. Se realizan sobre los mismos matraces de 10 mL en los cuales se realizan los niveles de calibración para DROs, añadiendo un volumen de disolución estándar *SAE 30 W Motor Oil* de 2000 mg/L. Cada nivel de calibración se introduce el equipo, mediante tres réplicas en insertos de 200 µL. Los niveles de calibración se definen entre el intervalo 5 mg/L y 1500 mg/L.

Adicionalmente, debe de realizarse un modelo de calibración para el *o-terphenyl*, utilizado como sustituto mediante la introducción de una cantidad fija en las muestras medioambientales.

#### C.- MODELO DE CALIBRACIÓN *o-terphenyl*

La calibración se realiza mediante introducción de 5 niveles para el compuesto *o-terphenyl* correspondiente a un rango desde 1 mg/L a 25 mg/L.

Para validar el modelo de calibración utilizado, tanto para DROs y WOOs, deben de cumplirse el criterio del coeficiente de correlación superior a 0,99 ( $r > 0,99$ ).

Adicionalmente, debe de verificarse antes de cada secuencia de muestras a analizar, la calibración mediante la introducción de muestras de verificación de la calibración. Es por tanto, tras calcular el % de desviación de cada analito objeto en las muestras de verificación de la calibración y en cada réplica analizada, el % de diferencia debe de cumplir con  $\pm 20$  % para aceptar la calibración propuesta.

### **3.5.7. CÁLCULO DE CONCENTRACIONES**

Los resultados del equipo CG-FID tras procesar las muestras y definir cada rango de calibración, son las áreas de integración de cada uno de los grupos definidos por su tiempo de retención (DROs y WOOs). Las curvas o rectas de calibrado para cada grupo relaciona área de integración con concentración en mg/L.

Para expresar los resultados obtenidos en mg/kg de suelo en base seca, se utiliza la siguiente ecuación para cada grupo, DROs y WOOs, de manera independiente.

$$(mg / kg) = \frac{c \times V_T \times V_D \times F_C \times 1}{V \times P},$$

donde,

$c(mg/L)$ , concentración medida en el GC-FID calculada a partir de la curva/recta de calibración para DROs o WOOs

$V_T (mL)$ , Volumen de DCM donde se redisolvió la muestra evaporada (2 mL)

$V_D (mL)$ , Volumen total de DCM donde se puso el concentrado (20 mL aprox.)

$V (mL)$ , Volumen tomado de VD para evaporación (20 mL aprox.)

$F_C$ , factor de corrección para obtener los mg de DROs ó WOOs

$$P = P_H \times F_H$$

$F_H = (1 - (\%humedad/100))$ , factor de corrección de humedad

$P_H (g)$ , peso de muestra de suelo

El contenido en TPH en una muestra se calcula mediante la suma de cantidad total de DROs y WOOs, expresados en mg/kg de suelo, en la misma muestra.

### 3.5.8. SEGURIDAD Y OTRAS CONSIDERACIONES

Este método no menciona todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. Se debe de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo con las normas de seguridad, exposición y manejo seguro de las sustancias químicas involucradas en el método así como las fichas de seguridad de las sustancias en su versión más actualizada del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INHST). La exposición a sustancias carcinogénicas tales como el benceno debe de ser reducida el menor nivel posible. Las muestras de suelo de composición desconocida pueden contener altas concentraciones de compuestos orgánicos semivolátiles tóxicos, es por tanto, deben de manejarse con guantes y lentes de seguridad en el interior de una campana de extracción.

Se recomienda trabajar con el equipo GC/FID de manera continua y evitando contaminación cruzada entre muestras, analizando en primer lugar aquellas de menor concentración de analitos e introduciendo blancos cada cierto número de muestras para detectar problemas de contaminación cruzada o contaminación provocada por una atmósfera en el que existan solventes orgánicos que puedan interferir en el análisis de volátiles.

Realizar cambio del Septum del equipo GC-FID cada 20 determinaciones aproximadamente.

Para comprobar la eficacia de metodología diseñada y descrita en el presente apartado, se realizaron pruebas al suelo certificado *Diesel Soil #3*. Se comprobó que el valor en mg/kg de DRO para la muestra de CMR analizada, está en el intervalo de confianza certificado (I.C.), fijado en 130-158 mg/kg, con un valor medio de 131 mg DRO/kg suelo. Se comprobó que el valor, en mg/kg de TPH (sumatorio de DROs y WOOs) para la muestra de CMR analizada, está en el intervalo de confianza certificado (I.C.) fijado en 182-305 mg/kg, con un valor medio de 200,9 mg TPH/kg suelo.

### 3.5.9. ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN PRODUCIDA POR EL EQUIPO EXTRACTOR Y REACTIVOS

Se realizaron una serie de experimentos encaminados hacia la obtención de la contribución de los reactivos y equipo ASE a las áreas DROs y WOOs cuantificadas. De este modo, se puede tener una clara idea de si existe una clara aportación de compuestos no deseados y que son cuantificados posteriormente como DROs y WOOs, obteniendo por tanto, unos valores sobrecuantificados de éstos parámetros.

Notándose una contribución importante sobre el área total de picos con tiempos de retención 9,0 minutos y 10,8 minutos, se realizaron varias pruebas para detectar las posibles fuentes de contaminación que suponen un aumento en la concentración medida por el equipo respecto a la real. Para ello, se introdujeron en el equipo GC-FID muestras de extractos concentrados. La extracción se realiza en las mismas condiciones fijadas para la determinación de DROs y WOOs y manteniendo las proporciones de materiales de relleno en las células de extracción ASE.

**Tabla 3.16. Estudio de la contaminación aportada por diferentes reactivos y materiales en la determinación de DROs y WOOs mediante GC-FID**

Posible fuente de contaminación	Muestra	Área pico tr 9.0 min	Área pico tr 10.8 min
Relleno	célula limpia con relleno sin muestra	4030891	5776064
Arena lavada PANREAC	10 g de arena en célula limpia	7669751	12012219
Silica gel purificado a 160 °C	4 g de silica gel	4449434	10430274
Tierra de diatomeas purificada a 400 °C	3 g de tierra de diatomeas	4428068	10272428
Filtro de fibra de vidrio	célula sin filtro	Precipitados amarillentos. Áreas de picos mayores comparando con su homólogo con filtro	
-	5 g de CMR y relleno	13071099	10309508

El mejor resultado, y por tanto menor aportación del área de pico sobre el área total, es el logrado con los extractos procedentes de célula de extracción limpia con relleno. Es por tanto, el relleno de la célula completo, tal y como se define en este documento, contribuye a una disminución de la aportación del área y a menor sobreestimación de la concentración de analitos en la muestra, siendo la arena lavada la que mayor aporte realiza.

Comparando los cromatogramas resultantes para el extracto procedente de la extracción a la célula vacía y el extracto de la extracción a célula con relleno puede observarse que la inclusión del relleno en la célula disminuye el área de todos los picos de manera generalizada, y por tanto, se comprueba la eficacia del relleno en la remoción de analitos que podrían interferir en el análisis y conducir a resultados erróneos.

El resultado correspondiente al extracto de la célula con relleno, se muestra como resultado base para todas las determinaciones realizadas, que indica contaminación del propio equipo ASE 200, inherente al equipo utilizado.

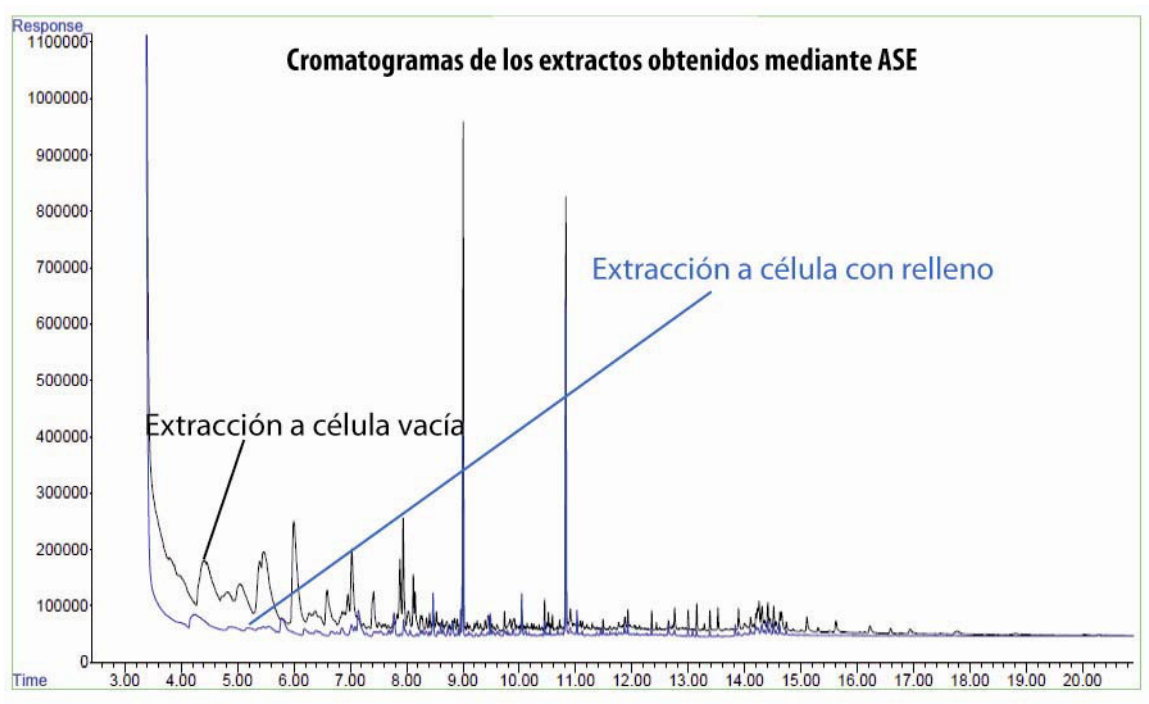


Figura 3.11. Comparativa de los cromatogramas de los extractos procedentes de una célula vacía y célula con relleno

## 3.6 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

El tratamiento estadístico de los datos analíticos fue realizado usando los programas SPSS Statistics 19 y Excel de Office 2005.

### 3.6.1. DESCRIPCIÓN UNIVARIABLE

- **Media:** la media aritmética de una variable se define como la suma ponderada de la variable por sus frecuencias relativas. Se calcula mediante la expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum xi \cdot ni}{N}$$

Donde  $xi$  es el valor de la variable,  $ni$  su frecuencia relativa y  $N$  el número total de valores que toma la variable.

- **Máximo:** representa el valor más grande de los datos de la variable estudiada.
- **Mínimo:** representa el valor más pequeño de los datos de la variable estudiada.

- **Desviación estándar  $\sigma$** : es la raíz cuadrada de la varianza  $V$ . La varianza se define como la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de los datos respecto a la media.

$$V = \frac{\sum (xi - \bar{x})^2 ni}{N}$$

$$\sigma = \sqrt{V}$$

Donde  $xi$  es el valor de la variable,  $\bar{x}$  es la media,  $ni$  su frecuencia relativa y  $N$  el número total de valores que toma la variable.

### 3.6.2. DESCRIPCIÓN BIVARIABLE

- **Coefficiente de correlación de Pearson**: es una medida de la asociación lineal entre dos variables. Toma valores que se encuentran dentro del intervalo cerrado  $[-1,1]$ . El signo del coeficiente indica la dirección de la relación siendo ésta directa para valores positivos e inversa para los valores negativos. Su valor absoluto indica la fuerza de la misma, así valores mayores indican una relación de dependencia más estrecha. Un valor de 0 indica que las dos variables  $X$  e  $Y$  son independientes o que no existe relación lineal entre ambas. La relación entre variables se presenta en forma de matriz de Pearson.

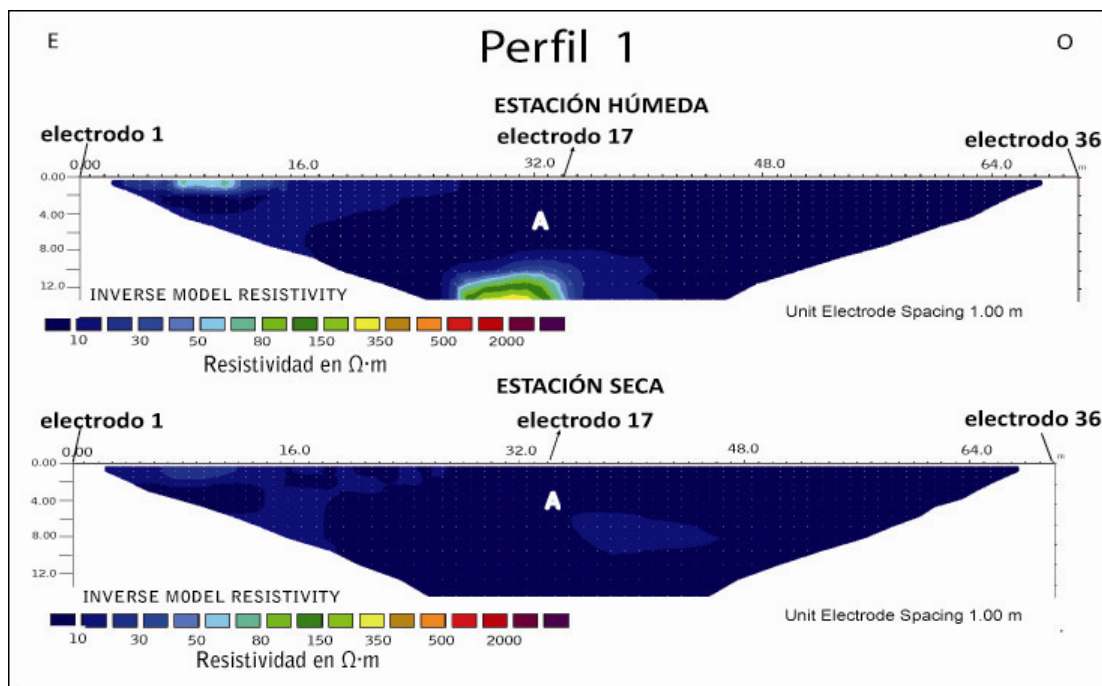
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## 4.1 EE.SS “EL TRAMPOLÍN”

### 4.1.1. SECCIONES DE LOS PERFILES DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA

Las secciones eléctricas obtenidas tras el procesado de datos de tomografía eléctrica correspondientes a los perfiles P1, P2 y P3 realizados en la EE.SS “El Trampolín” en estación húmeda y seca, se presentan a continuación.

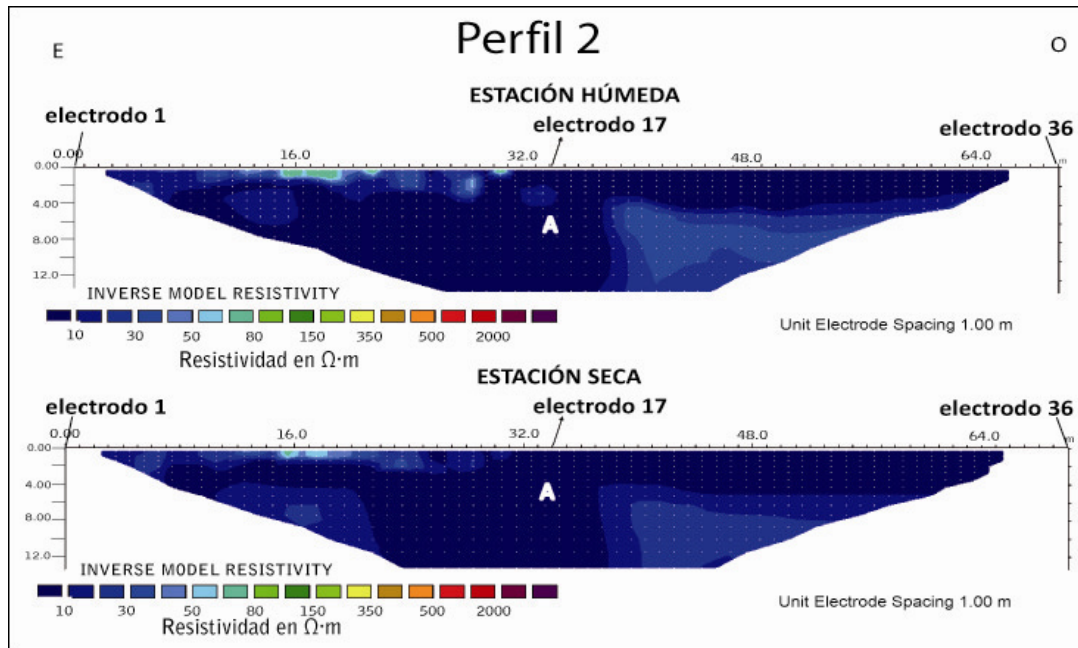


**Figura 4.1. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

El **perfil P1** llevado a cabo en periodo húmedo ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 51,6 % después de tres iteraciones de ajuste. La sección eléctrica es la facilitada en la Figura 4.1. en la cual cabe destacar la existencia de una región mayoritaria, A, muy poco resistiva, con valores que oscilan 10-30  $\Omega\cdot\text{m}$ . Dichos valores pueden deberse a las margas, material predominante en el subsuelo de la zona, cuenca marina del mioceno superior de Mula (ITGME, 1993 modificado por A. del Ramo, 2006), en la que aparecen depósitos margosos que superan los 2500 m de espesor.

A una profundidad en torno a los 10 m y entre los electrodos 13 y 18, aparece una región más resistiva con valores en torno a 150  $\Omega\cdot\text{m}$ , anomalía que puede deberse a un cambio en el material litológico debido a su forma y a la profundidad a la que se localiza.

El mismo perfil, P1, realizado en periodo seco ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 48,7 % tras tres iteraciones de ajuste. La sección eléctrica es muy similar a la obtenida en periodo húmedo. Sigue apareciendo una única región A muy poco resistiva, si bien, esta vez no aparece la anomalía resistiva a 10 m de profundidad que se detectó en el periodo húmedo, lo cual hace suponer que la anomalía detectada en el periodo húmedo no es debida a la existencia de hidrocarburos derivados del petróleo.



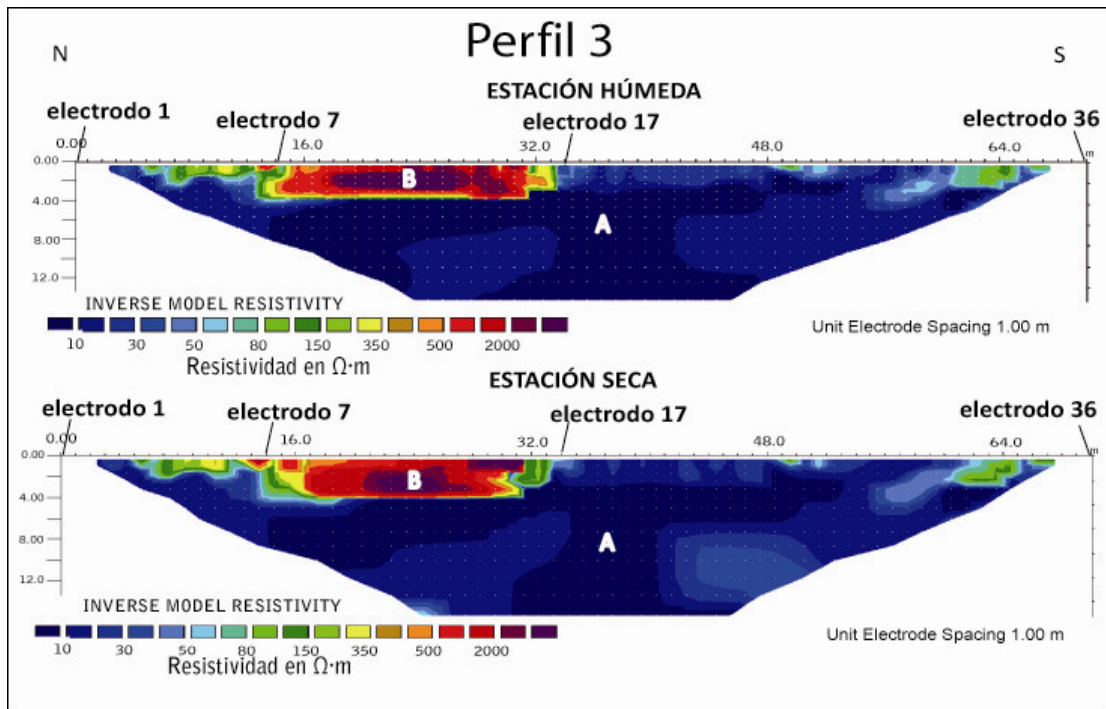
**Figura 4.2. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

El **perfil P2** llevado a cabo en estación húmeda ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 44,5 % tras tres iteraciones de ajuste. Dicho perfil realizado en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 45,2 % tras cuatro iteraciones de ajuste.

Las secciones eléctricas se facilitan en la Figura 4.2. En dichas secciones aparece la misma capa, A, que aparece en la sección eléctrica del perfil P1 comentado anteriormente. Los perfiles P1 y P2 son paralelos y por tanto, la capa A que aparece en ambas secciones es la misma y debida a los materiales presentes en el subsuelo. No se detectan indicios de contaminación por hidrocarburo fresco (zonas de resistividad por encima de los 2000  $\Omega\cdot m$ ), ni plumas de hidrocarburos biodegradados ya que éstas presentarían zonas de mínimos de resistividad (Godio y Naldi, 2003), de forma más o menos confinada y no en la totalidad de la sección, con mayor intensidad en alguno de los perfiles realizados.

El **perfil P3** llevado a cabo en estación húmeda ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 18,6 % tras cinco iteraciones de ajuste. El mismo perfil, P3, realizado en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 15,4 % después de seis iteraciones de ajuste. Las secciones eléctricas se presentan en la Figura 4.3.

Cabe destacar en ambas secciones correspondientes al perfil P3, una región B muy resistiva con valores en torno a los 2000  $\Omega\cdot m$ , comprendida entre el electrodo 7 y 17, desde la superficie hasta los 4 m de profundidad. Pudiera pensarse en derrame de hidrocarburo fresco debido a dichos valores de resistividad, si bien, dicha zona está fuera de toda influencia de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos y en una zona alejada de la zona de dispensación y bocas de llenado de combustible. No se han localizado en los perfiles P1 y P2 (en zona de surtidores y tanques de almacenamiento) indicios de existencia de plumas de contaminación por hidrocarburos y por tanto, no se observa una migración de hidrocarburos desde la zona de tanques hacia esta zona B.



**Figura 4.3. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS “El Trampolín” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

Dicha zona B se localiza en el perfil P3 en la zona próxima a una antigua estación de lavado de vehículos de la que disponía la estación de servicio “El Trampolín” y alcanza una profundidad máxima de 4 m. Por tanto, dicha anomalía puede deberse a la existencia de servicios auxiliares enterrados.

#### 4.1.2. SELECCIÓN DE ZONAS Y PROFUNDIDAD PARA TOMA DE MUESTRAS

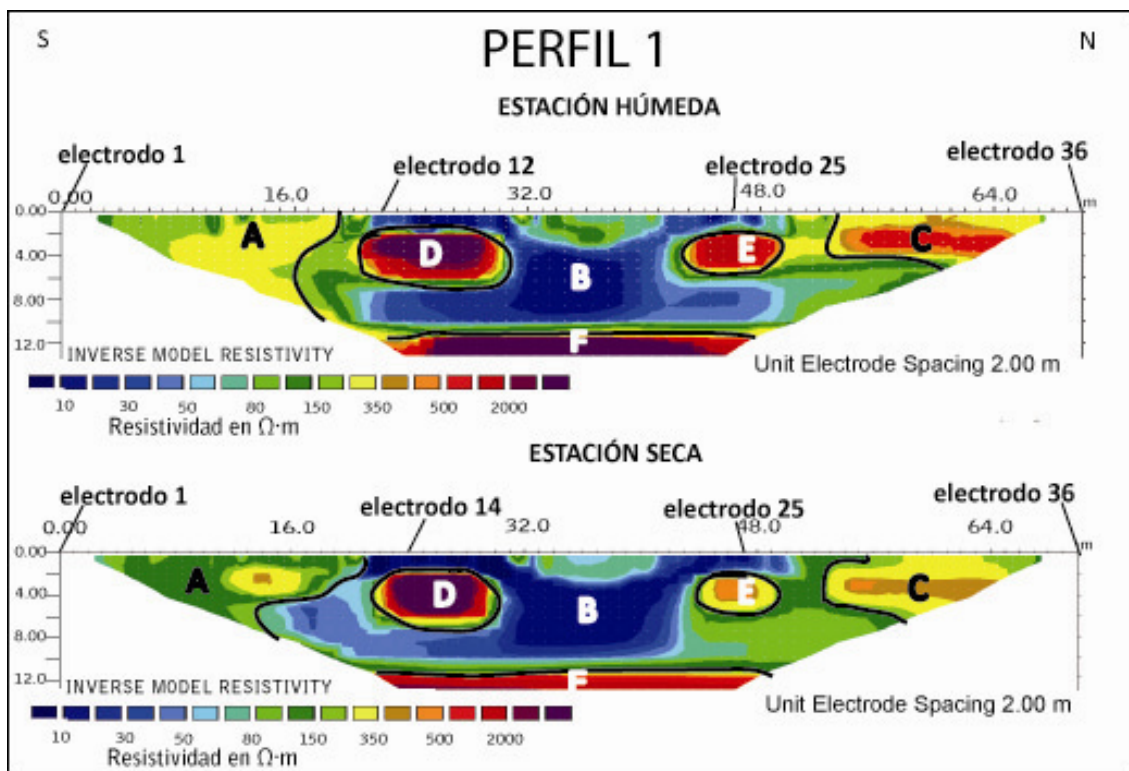
De acuerdo a los resultados obtenidos tras la interpretación de las secciones eléctricas de tomografía 2D, la escasa duración de funcionamiento de la EE.SS “El Trampolín” (estimada en unos 4 años) y a ser una EE.SS de nueva construcción y por tanto cumpliendo con la normativa existente para la instalación de cubetos de retención de hormigón en los tanques enterrados de almacenamiento, se concluye que no existen zonas potenciales de contaminación por hidrocarburos en el subsuelo.

Es por tanto, no se definen sondeos mecánicos para la extracción de muestras de subsuelo ni estudio geoquímico, al no detectar zonas anómalas que pudieran estar relacionadas con una fuga o derrame de hidrocarburos.

## 4.2 EE.SS “PETRONOR”

### 4.2.1. SECCIONES DE LOS PERFILES DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA

Las secciones eléctricas obtenidas tras el procesado de datos de tomografía eléctrica correspondientes a los perfiles P1, P2 y P3 realizados en la EE.SS en periodo húmedo (abril) y seco (julio) se presentan a continuación.



**Figura 4.4. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS “Petronor” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

El **perfil P1** llevado a cabo en periodo húmedo ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 53,8 % después de tres iteraciones de ajuste. La sección eléctrica es la facilitada en la Figura 4.4., en la cual cabe destacar varias regiones resistivas, denominadas con las letras A, B, C, D, E y F. El perfil P1 llevado a cabo en periodo seco ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 53,7 % después de tres iteraciones de ajuste. La sección eléctrica, igualmente, es la facilitada en la Figura 4.4., y como puede comprobarse, aparecen las mismas zonas definidas para la sección eléctrica correspondiente al periodo húmedo.

Las regiones A y C, con valores de resistividad eléctrica comprendidos entre 150 -500  $\Omega \cdot m$  se sitúan a ambos extremos del perfil, fuera de la zona asfaltada de la EE.SS y cuyos valores de resistividad se deben a la influencia del terreno natural. Mediante el sondeo J1 realizado en el área A, se ha comprobado que en los primeros 0,6 m existe un relleno de hormigón armado y zahorras naturales. A partir de los 0,60 m y hasta los 4,20 m de profundidad, el material litológico existente son arenas con limos y gravillas (relleno artificial), y cuya resistividad de dicho material según

Orellana (1982) está en torno a los 100  $\Omega\cdot\text{m}$ . Concretamente estas zonas exteriores tienen el terreno expuesto en la superficie, presentándose éste más compacto y resistivo en la parte norte del perfil, denominada región C.

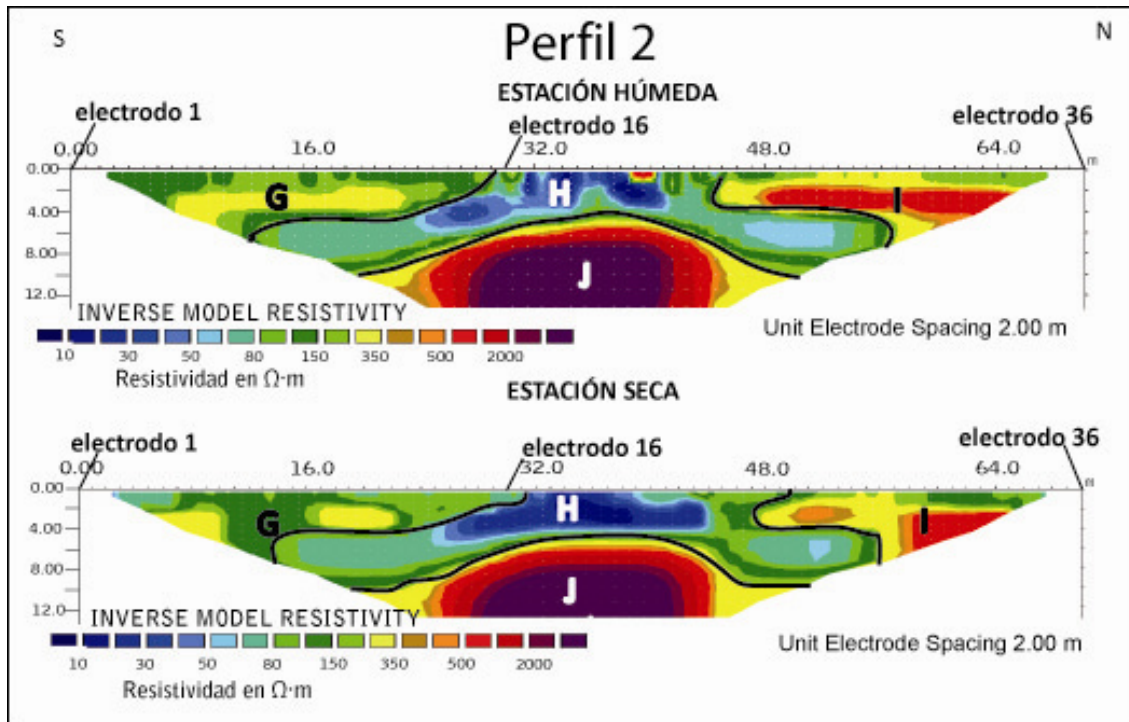
Las regiones D y E se presentan como zonas confinadas muy resistivas, con valores por encima de los 500  $\Omega\cdot\text{m}$  llegando a alcanzar valores superiores a 2000  $\Omega\cdot\text{m}$ . D y E se encuentran localizadas en una profundidad entre 2 y 5 metros en el subsuelo y coinciden con la posición de las bocas de combustible señaladas en la Figura 4.4. Estas anomalías resistivas se atribuyen a la presencia de los tanques de almacenamiento subterráneos e instalaciones auxiliares.

La anomalía altamente resistiva, **F**, (análoga a la anomalía J del perfil P2 por la colocación paralela entre P1 y P2), localizada a partir de los 10 m de profundidad bajo la zona asfaltada posee valores superiores a 2000  $\Omega\cdot\text{m}$ . Dicha anomalía es objeto de estudio geoquímico a fin de descartar la presencia de hidrocarburo fresco debido a derrames y/o fugas en los tanques.

De igual manera, la anomalía **B**, zona con baja resistividad con valores comprendidos entre 10-80  $\Omega\cdot\text{m}$  y que presenta su mínimo localizado en el centro del subsuelo de la estación de servicio, ha sido objeto para toma de muestras y estudio geoquímico a fin de confirmar la presencia de hidrocarburo biodegradado y asociar dicha capa a arcillas con limos y arenas intercaladas con gravas (según columna litológica), que presentan baja resistividad según valores fijados para estos materiales por Orellana (1982). Las capas arcillosas intercaladas en matriz de gravas, retienen con mayor facilidad los hidrocarburos y por tanto la anomalía B presenta máximos valores de hidrocarburos hasta los 6 m de profundidad (véase Tabla 4.7. Concentración de TPH en el subsuelo de la EE.SS "Petronor").

El perfil P2 llevado a cabo en la campaña de estación húmeda ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 25,8 % tras cuatro iteraciones de ajuste, mientras que el mismo perfil realizado en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica con error absoluto de 23,8 % tras cuatro iteraciones de ajuste. Ambas secciones se muestran en la Figura 4.5. Se puede observar que aparecen las mismas zonas definidas para ambas secciones eléctricas independientemente del periodo en el que se haya realizado la toma de datos tomográficos. Puede observarse en ambas secciones que aparecen 4 zonas diferenciadas en cuanto a su valor de resistividad.

La sección eléctrica del perfil P2 pertenece a un perfil paralelo a P1. Como bien se observa, existe una continuidad en las diferentes zonas delimitadas en la sección eléctrica del perfil P1. Asimismo, la anomalía muy resistiva, F, en la parte central de P1 se corresponde con J en la Figura 4.5, con valores en torno a 2000  $\Omega\cdot\text{m}$ . Sin embargo esta vez presenta un tamaño donde su parte superior se puede encontrar a partir de los 4 m de profundidad. Al igual que ocurre en el perfil P1, la anomalía J abarca la zona de posición de las bocas de llenado de combustible.



**Figura 4.5. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS “Petronor” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

Tanto la anomalía resistiva I, análoga a C en P1, como la anomalía G, análoga a A en P1, son atribuibles a la compactación del material natural localizado en la zona exterior y no pavimentada de la estación de servicio (entre 90 – 350  $\Omega\cdot m$ ).

La región central H, presenta valores de resistividad eléctrica bajos (< 50  $\Omega\cdot m$ ) al igual que B en P1, si bien su anchura se ha visto minorizada respecto a P1. H, al igual que J, han sido objeto de estudio para determinación de contaminación debido a sus características de localización y valores de resistividad, concluyendo que en los cuatro primeros metros, el contenido de hidrocarburos en H es menor que en la anomalía B, debido a que la fuente de contaminación, tanques de almacenamiento, se encuentran más alejados de la anomalía H. Si bien los valores de hidrocarburos siguen siendo mayores que en la anomalía resistiva D, confirmando la hipótesis de hidrocarburos biodegradados y zonas de baja resistividad.

El **Perfil 3** (Figura 4.6.) llevado a cabo en la campaña de estación húmeda ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 13,3 % mientras que el mismo perfil en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 10,9 %, ambas secciones, tras cuatro iteraciones de ajuste.

La Figura 4.6. muestra las secciones eléctricas procesadas e interpretadas del **Perfil 3** con la incorporación de la topografía que siguió la instalación del cable principal. En las secciones del Perfil 3, se indican los puntos de cruce con los otros perfiles (P1 y P3).

Puede observarse que aparecen 5 zonas de diversa resistividad en ambos periodos. La región resistiva K (350-500  $\Omega\cdot m$ ) representa el material geológico natural expuesto en la superficie, presentando valores resistivos moderadamente elevados (350-500  $\Omega\cdot m$ ) y propios de material en superficie con poco contenido en humedad y elevada porosidad. Bajo esta región superficial

aparece la región L con valores de resistividad con un ligero descenso aunque también atribuibles a material de naturaleza geológica.

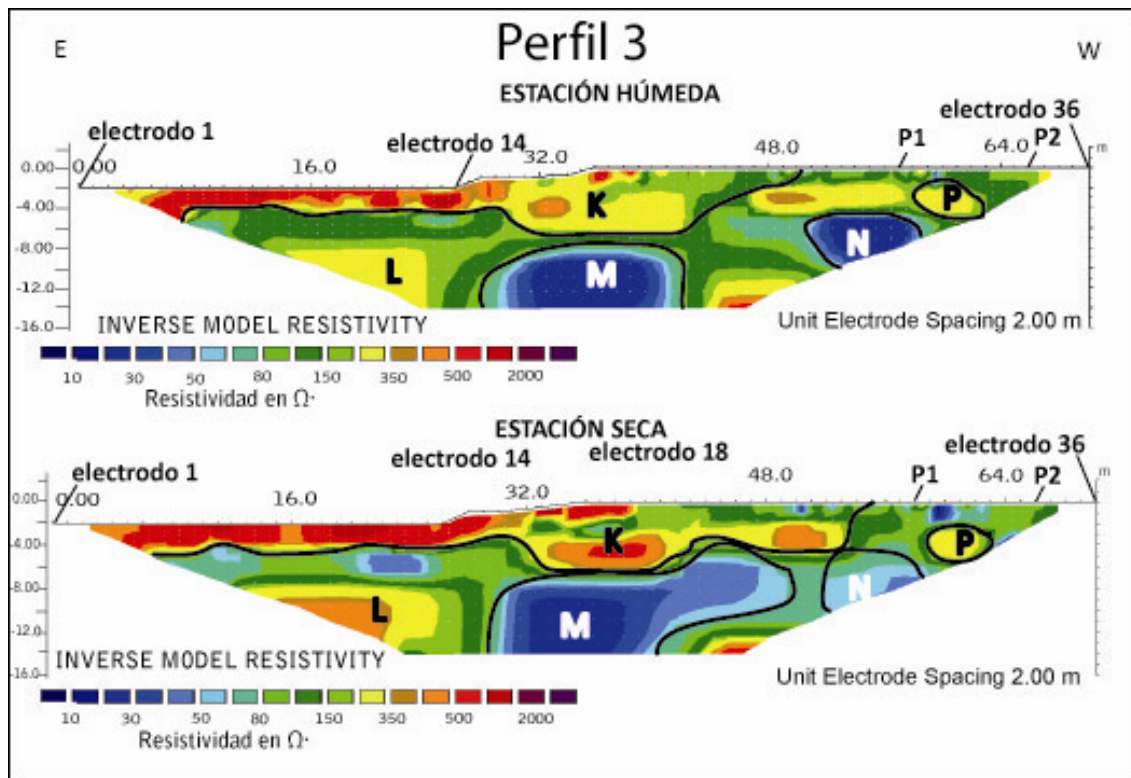


Figura 4.6. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS “Petronor” correspondiente a a) periodo húmedo (abril 2010); b) periodo seco (julio 2010)

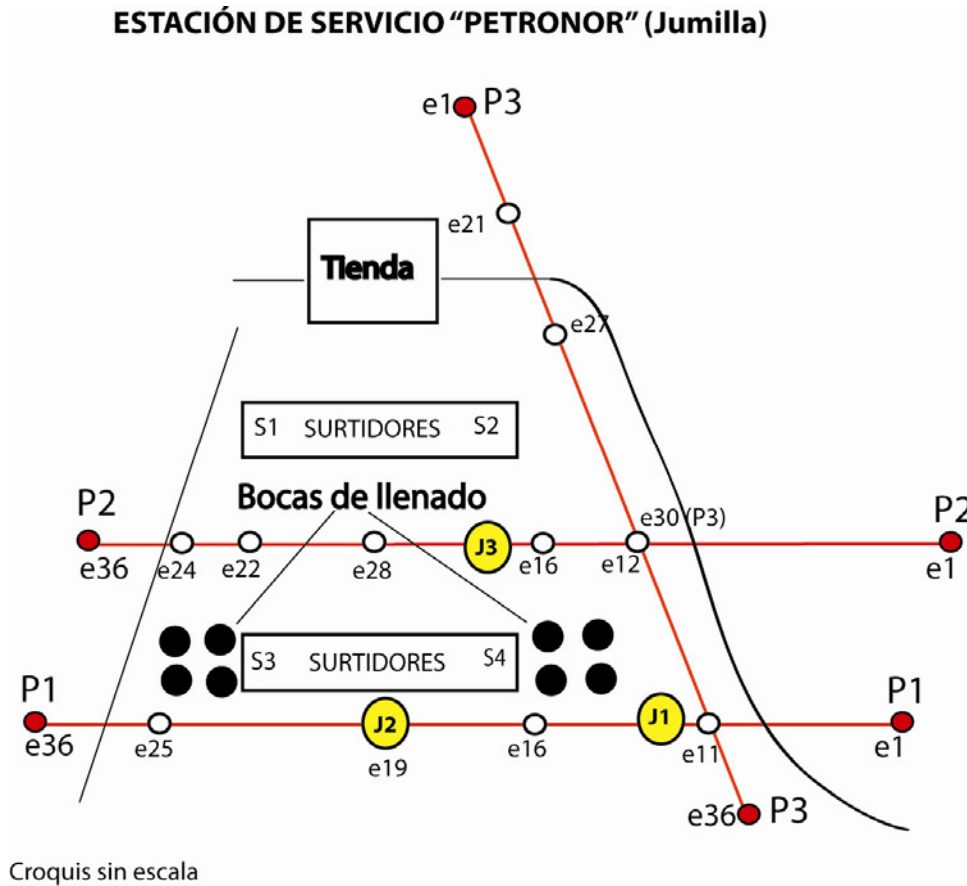
M y N poseen valores de resistividad eléctricas muy bajos ( $< 50 \Omega \cdot m$ ). La región N, por la posición de los perfiles comentados anteriormente, puede correlacionarse con las anomalías B (P1) y H (P2) debido a su localización aproximadamente a una profundidad de 4 metros y en la zona de cruce de los perfiles P1 y P2 con P3.

La región señalada como P, posee similares características a la región A del P1, con valores de resistividad entre  $80$  y  $350 \Omega \cdot m$ . En periodo seco, la anomalía P señala algún tipo de estructura y se presenta como una anomalía poco consistente para asignarla al contenido de hidrocarburos en el subsuelo y sí relacionarla con las anomalías A (P1) y G (P2).

#### 4.2.2. SELECCIÓN DE ZONAS Y PROFUNDIDAD PARA TOMA DE MUESTRAS

De acuerdo a los resultados obtenidos tras la interpretación de las secciones eléctricas de tomografía 2D, se han señalado tres zonas por sus anomalías resistivas (D, B, H y J) en las que pudiera haber presencia de hidrocarburo biodegradado y/o fresco y en las que se ha realizado un estudio gequímico.

Dichas zonas se presentan en el croquis de la Figura 4.7. con las siglas J1, J2 y J3 correspondientes a los tres sondeos mecánicos con extracción de testigo continuo realizados a fin de corroborar la hipótesis inicial de contaminación. Cumpliendo con el criterio de rebasar la anomalía detectada, la profundidad a alcanzar mediante los sondeos es de 8 m para J1 y J2 Y 10 m para el sondeo J3.



**Figura 4.7. Localización de los tres sondeos mecánicos, J1, J2 y J3 para toma de muestras de subsuelo en la EE.SS "Petronor" (Jumilla)**

La localización de las bocas de combustible muy próxima al sondeo J1 y la ausencia de planos de instalaciones, ha supuesto un riesgo a asumir a la hora de seleccionar la zona exacta en la que se realiza la perforación. Los datos de la técnica de Georadar GPR aplicada en el escenario de estudio en 2010 por un equipo mixto Universidad Politécnica de Cartagena/Universidad Rey Juan Carlos, señala la posición de los tanques de almacenamiento de combustible en el Perfil 1 tal y como se muestra en la Figura 4.8.

El número de muestras totales de subsuelo a tomar para determinación de BTEX, GROs, DROs y TPH se muestran en la tabla 4.1.

Como muestras superficiales se toman muestras de suelo del talud que existe en la parte posterior de la EE.SS, con ayuda de un metro y de las herramientas necesarias. Éstas son almacenadas en bolsas de plástico para su posterior caracterización fisicoquímica, así como muestras para análisis de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles: BTEX, GROs, DROs y TPH:

- 3 viales *headspace* por punto seleccionado

- 2 vial de 40 mL de vidrio ámbar por punto seleccionado

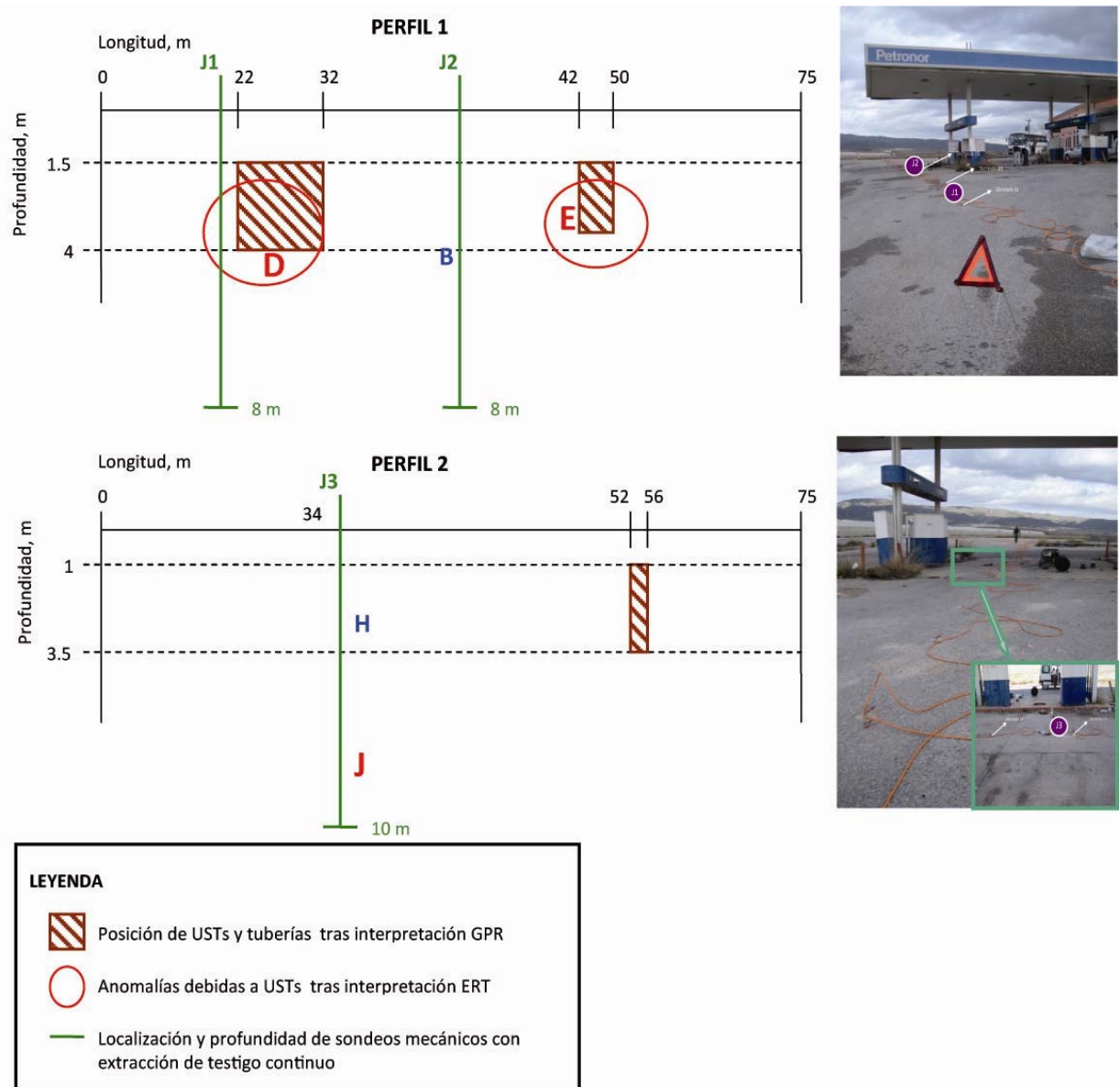


Figura 4.8. Implementación de interpretaciones de perfiles de GPR y ERT para la colocación óptima de sondeos mecánicos en EE.SS "Petronor" (Jumilla).

**Tabla 4.1. Número de muestras de suelo para determinación de contaminación en la EE.SS “Petronor”**

SONDEO	Profundidad, m	Nº muestras BTEX/GROs	Nº muestras alta concentración DROs/WOOs+ % peso seco	Nº total muestras de suelo
J1	8	8*3= 24	8*2= 16	40
J2	8	8*3= 24	8*2= 16	40
J3	10	10*3= 30	10*2= 20	50
Superficial (Talud)	2	3*3= 9	3*2= 6	15
Blancos de campo	-	4*3= 12	-	12
<b>TOTAL</b>		<b>99</b>	<b>58</b>	<b>157</b>

Los sondeos mecánicos en los lugares señalados se realizaron por la empresa Técnicas del Suelo, S.L. mediante la maquinaria adecuada (véase Fotografía 4.1). Todas las muestras fueron correctamente manejadas y conservadas en campo tal y como se describe en el Capítulo III.



**Fotografía 4.1. Toma de muestras mecánica con extracción de testigo continuo en sondeo J3 (EE.SS “Petronor”)**

### 4.2.3. CUANTIFICACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS EN EL SUBSUELO

#### 4.2.3.1. BTEX y compuestos orgánicos de las gasolinas (GROs)

La cuantificación de BTEX y GROs mediante dispositivo *headspace*-GC/MS en las muestras procedentes de los sondeos J1, J2 y J3 han arrojado los resultados mostrados en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4. Los valores mostrados son únicamente los que sobrepasan el límite de detección de método fijado para cada uno de los compuestos (véase Capítulo III de Metodología).

Los resultados indican gran variabilidad entre muestras del mismo sondeo, así como en las propias réplicas realizadas de cada una de las muestras. El hecho de que en los blancos (viales conteniendo solución preservante únicamente) se haya detectado la presencia de contaminantes orgánicos volátiles hace pensar en la posibilidad de contaminación de las muestras por el ambiente. Téngase en cuenta que en el mismo momento y emplazamiento que se estaban conservando las muestras en la EE.SS se estaba realizando la prospección con extracción de testigo, y por tanto, la maquinaria de sondeo estaba liberando este tipo de contaminantes a la atmósfera por la combustión de diesel necesaria para su funcionamiento. Adicionalmente, puede deberse a una contaminación en el laboratorio por una concentración residual en la atmósfera de éste por el manejo del disolvente hexano por un técnico de laboratorio al realizar otro tipo de determinaciones químicas.

Aún teniendo en cuenta que el contenido medio en los blancos correspondientes al sondeo J2 es de 44,87  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en hexano, en las muestras de subsuelo procedentes del sondeo J2 la concentración de hexano es más elevada que en el resto de sondeos. El mayor valor registrado corresponde a una concentración de hexano de 156,69  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en la capa de 1 a 2 m de profundidad.

No se han detectado concentraciones individuales BTEX en ninguna de las muestras analizadas. Debe tenerse en cuenta que en este tipo de compuestos, las pérdidas por volatilización son muy importantes.

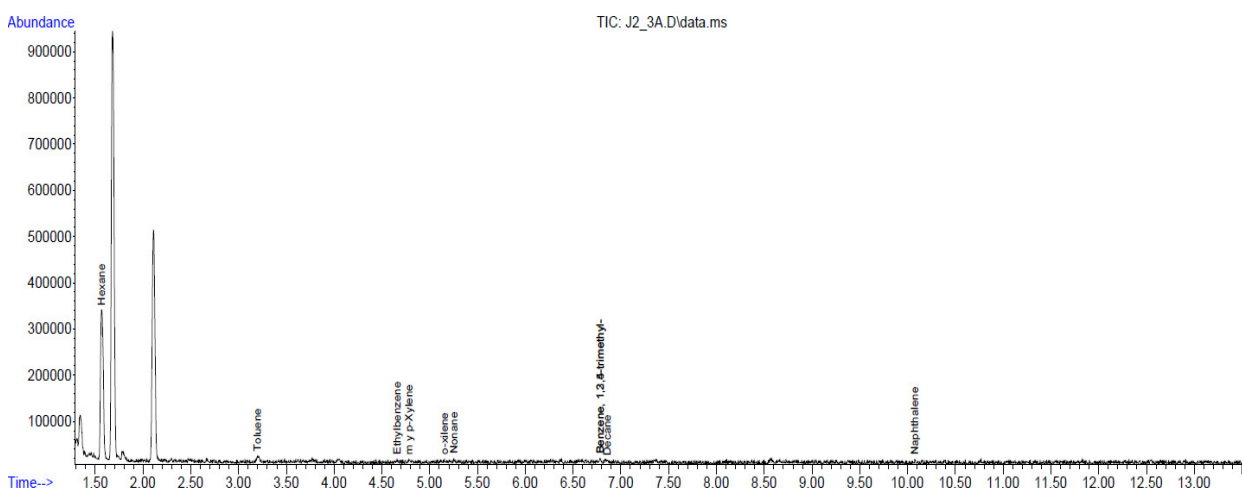


Figura 4.9. Cromatograma obtenido de la muestra J2 capa 2-3 m mediante GC-MS

Tabla 4.2. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3

Sondeo	Capa	Compuesto	µg/ kg suelo base húmeda (ppb)
J1	0-1	1,2,4 trimetilbenceno	5,87
	1-2	1,2,4 trimetilbenceno	8,32
		1,3,5 trimetilbenceno	7,97
	2-3	hexano	23,61
		1,2,4 trimetilbenceno	6,28
		1,3,5 trimetilbenceno	5,97
	3-4	1,2,4 trimetilbenceno	5,10
	4-5	hexano	21,36
	5-6	-	-
	6-7	1,2,4 trimetilbenceno	6,61
7-8	-	-	

Sondeo	Capa	Compuesto	µg/ kg suelo base húmeda (ppb)
J2	0-1	hexano	136,81
	1-2		156,69
	2-3		124,57
	3-4		124,63
	4-5		131,93
	5-6		56,72
	6-7		96,04
	7-8		31,28

Sondeo	Capa	Compuesto	µg/ kg suelo base húmeda (ppb)
J3	0-1	hexano	51,59
	1-2		18,06
	2-3		39,51
	3-4		< L.D.
	4-5		< L.D.
	5-6		< L.D.
	6-7		< L.D.
	7-8		57,86
	8-9		36,94
	9-10		25,64

Ninguno de los compuestos detectados en las muestras de subsuelo está sujeto a un Nivel Genérico de Referencia definido en el Anexo V del R.D. 9/2005.

Por cada sondeo realizado (J1, J2 y J3) se tomaron en campo, tres viales (réplicas) HS correspondiente a los blancos que solamente contenían la solución preservante. En la Tabla 4.3. se

presenta el contenido de compuestos orgánicos volátiles en dichos blancos y cuyos códigos hacen referencia al sondeo (J1, J2 o J3) y siendo B1, B2 Y B3 las tres réplicas en cada uno de los sondeos realizados.

**Tabla 4.3. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en blancos**

Sondeo	Muestra	Compuesto	C (µg/L)
BLANCOS	J1_B1	hexano	7,76
		1,2,4 trimetilbenceno	2,03
		1,3,5 trimetilbenceno	1,94
	J1_B2	hexano	8,66
	J1_B3	-	-
	J2_B1	hexano	8,44
	J2_B2	hexano	44,87
	J2_B3	hexano	17,75
	J3_B1	hexano	< L.D.
	J3_B2	hexano	9,15
		1,2,4 trimetilbenceno	1,89
	J3_B3	hexano	12,9
		o-xileno	2,37
		decano	1,88

Si se determina el sumatorio de las concentraciones individuales de compuestos orgánicos volátiles que son superiores al límite de cuantificación calculado para cada uno de los compuestos, se obtiene un valor de GROs para cada uno de los metros muestreados en el subsuelo de la EE.SS. La cuantificación de GROs se indica en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4. GROs (µg/kg) en muestras de subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3 (n= 3)**

Profundidad, m	GROs (media), µg/ kg suelo base húmeda (ppb)		
	J1	J2	J3
1	21,91 ± 6,38	162,51 ± 33,82	37,15 ± 34,03
2	21,14 ± 17,28	119,53 ± 144,03	39,14 ± 22,26
3	40,90 ± 26,31	149,77 ± 8,66	25,99 ± 20,77
4	26,08 ± 6,87	138,56 ± 55,96	11,84 ± 7,20
5	27,47 ± 18,82	145,77 ± 50,5	13,50 ± 6,60
6	18,92 ± 7,34	29,36 ± 29,25	21,83 ± 17,41
7	18,72 ± 5,58	78,83 ± 76,95	23,90 ± 11,40
8	9,91 ± 5,12	59,51 ± 23,58	40,91 ± 30,57
9			56,39 ± 17,33
10			46,35 ± 20,80

Puede observarse una variación en los resultados correspondientes al sondeo J2 respecto a los otros dos realizados, en el cual es visible un aumento considerable en la concentración de GROs

detectados y con mayor importancia desde el primer metro de profundidad hasta el metro 5, lo cual coincide con el aumento en la concentración de hexano hasta dicha profundidad. Se observa que a 6 metros de profundidad, la cantidad de GROs se iguala prácticamente para los tres sondeos y se fija en torno a los 25 ppb (Figura 4.10).

Si bien, las concentraciones de GROs en el subsuelo de la EE.SS no alcanzan niveles de ppm (mg/kg suelo).

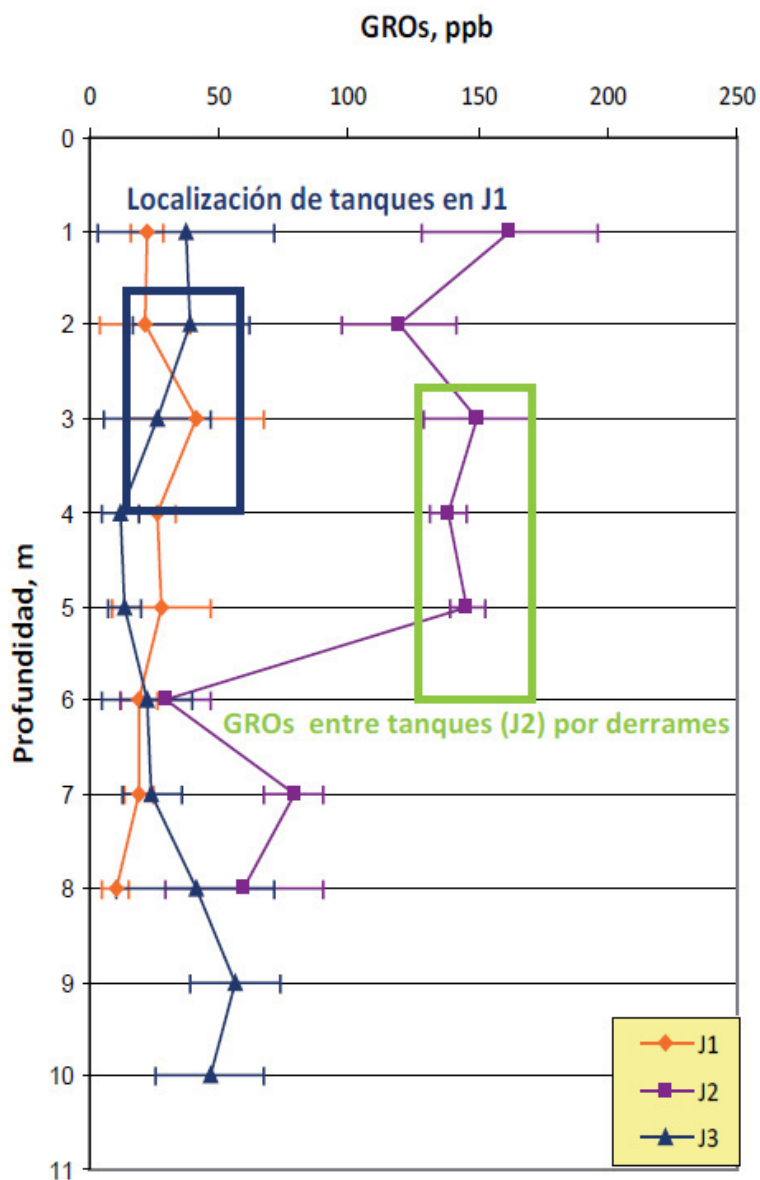


Figura 4.10. Representación de GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) vs profundidad en la EE.SS "Petronor" (Jumilla)

#### 4.2.3.2. Compuestos orgánicos del diesel (DROs) y Compuestos orgánicos de aceites pesados (WOOs)

La determinación química de DROs y WOOs mediante extracción acelerada ASE y GC/FID en las muestras procedentes de los sondeos J1, J2 y J3 han arrojado los resultados mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados DROs y WOOs en muestras del subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3 expresados en mg/kg suelo en base húmeda (ppm).

J1, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	media DROS ± DS	media WOOs ± DS
1	9,47 ± 4,89	43,06 ± 19,85
2	10,97 ± 6,33	27,45 ± 15,85
3	11,19 ± 6,48	14,70 ± 8,49
4	0 ± 0	17,54 ± 1,65
5	0 ± 0	17,15 ± 9,90
6	23,86 ± 3,06	20,21 ± 2,56
7	41,61 ± 4,94	17,44 ± 10,07
8	0,05 ± 0,03	17,53 ± 0,44

J2, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	media DROS ± DS	media WOOs ± DS
1	35,46 ± 4,44	28,39 ± 2,76
2	8,32 ± 0,01	23,49 ± 5,01
3	29,33 ± 2,87	21,52 ± 0,84
4	30,84 ± 1,5830	25,68 ± 0,72
5	28,48 ± 3,12	21,056 ± 0,50
6	33,45 ± 0,25	22,58 ± 1,13
7	0	20,27 ± 0,75
8	15,93 ± 0,83	20,70 ± 1,58

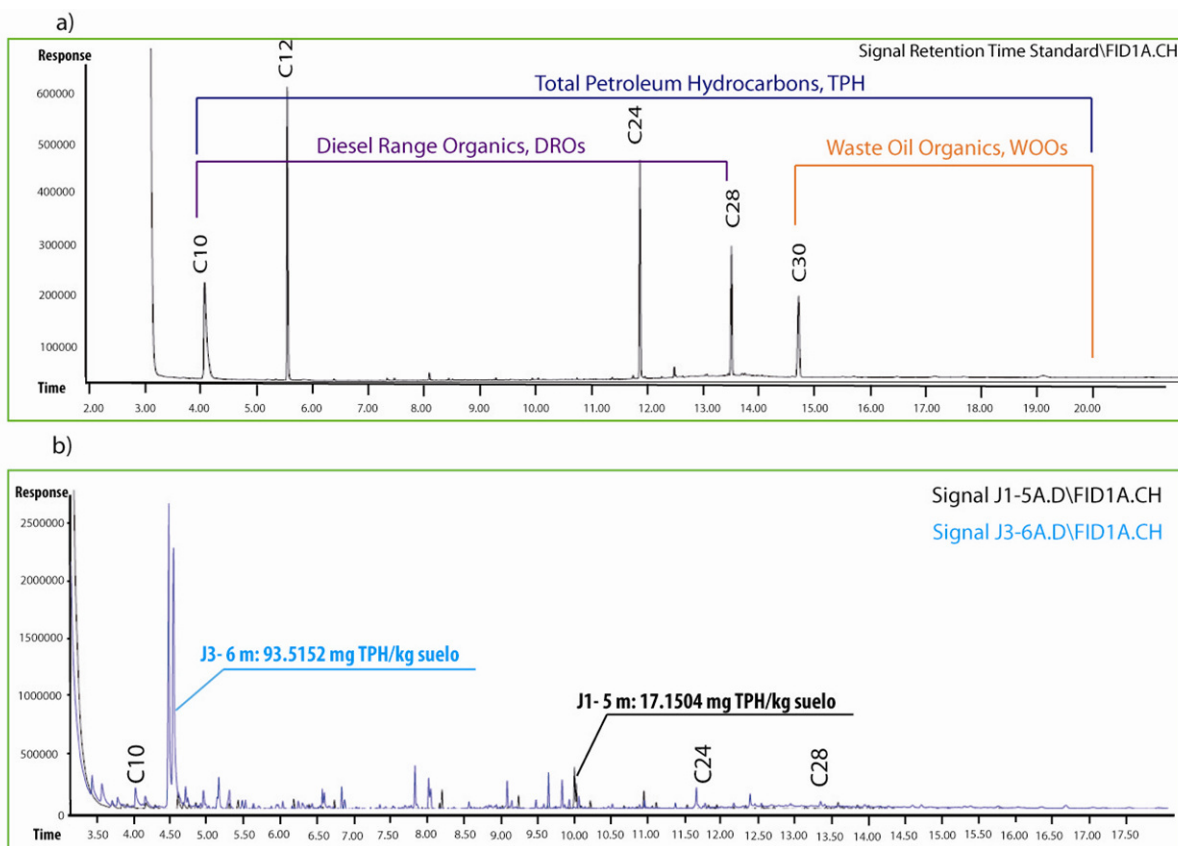
J3, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	media DROS ± DS	media WOOs ± DS
1	0 ± 0	12,72 ± 0,68
2	26,51 ± 23,09	32,26 ± 10,31
3	10,45 ± 9,44	12,44 ± 0,85
4	22,29 ± 6,17	21,80 ± 6,51
5	17,29 ± 1,06	18,75 ± 1,86
6	63,59 ± 12,79	29,93 ± 11,54
7	30,14 ± 9,06	24,08 ± 8,36
8	35,10 ± 3,43	22,21 ± 1,60
9	16,19 ± 4,05	15,33 ± 4,39
10	27,32 ± 6,71	27,75 ± 11,94

DS: Desviación Estándar

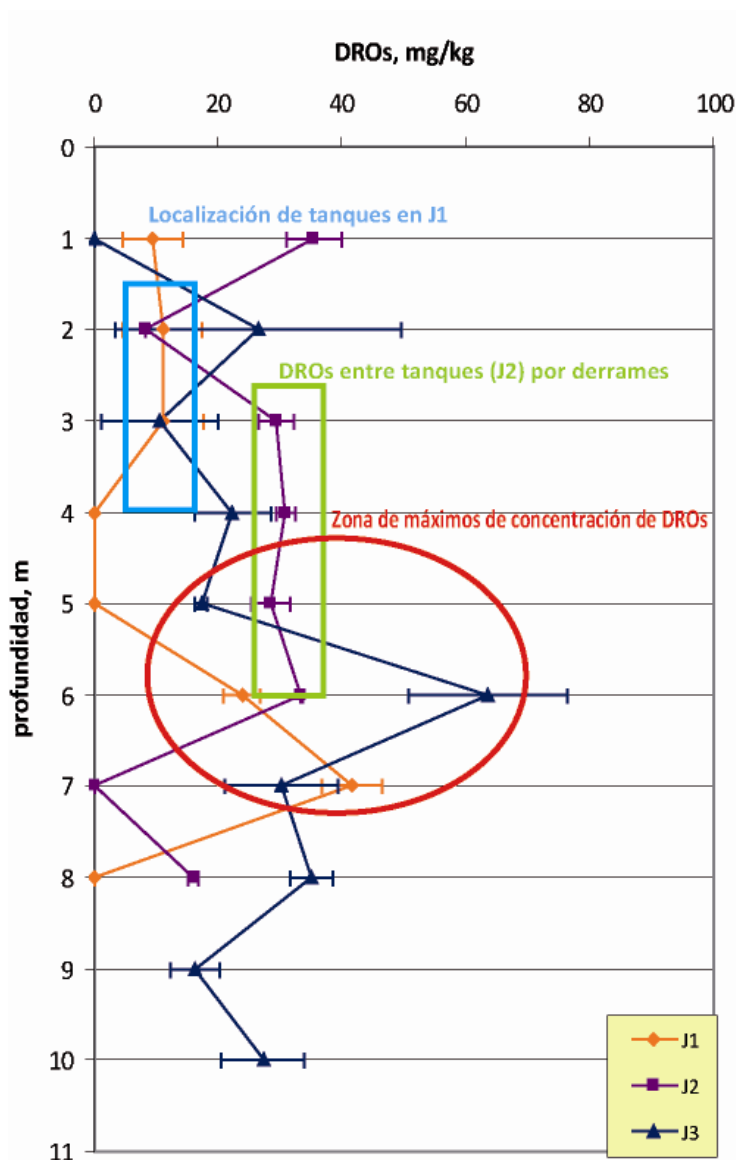
Los resultados de DROs muestran concentraciones que varían entre 0 ppm y 63 ppm (véase Figura 4.12.). Las capas en las que no se han encontrado DROs se sitúan en capa 0-1 metros en J3, en la capa 6-7 del sondeo J2 y de 3 a 5 metros de profundidad en el sondeo J1, es en éste último lugar en el que se encuentra la anomalía resistiva D ocasionada por la localización de los tanques de almacenamiento subterráneos. Por lo tanto, se descarta la contaminación por hidrocarburos de ser la causante de las anomalías muy resistivas D, y por analogía, E (500-2000  $\Omega\cdot m$ ).

El máximo de concentración de DROs se localiza a 6 metros de profundidad en el sondeo J3 (63 ppm), coincidente con el techo de la capa resistiva J, y con valores de resistividad en torno a los 350-500  $\Omega\cdot m$ . El máximo valor de DROs en J1 se encuentra a 7 metros de profundidad (41 ppm) (relacionado con anomalía resistiva 150 – 300  $\Omega\cdot m$ ). En J2, los máximos valores se sitúan a una profundidad de 3 a 5 metros, superiores a la misma capa en los sondeos J1 y J3. Esto es debido a la situación de J2, sondeo realizado en el subsuelo en una zona intermedia entre los tanques de almacenamiento como bien puede observarse en la Figura 4.12.

Así observamos que los valores máximos en los tres sondeos realizados en zonas anómalas de la EE.SS, se localizan a profundidades en torno a los 6 y 7 metros de profundidad y corresponden a anomalías eléctricas de moderadamente a poco resistivas. Dichos resultados pueden explicarse debido a la localización de los tanques, hasta los 6 metros de profundidad, y por tanto, puede concluirse que los DROs cuantificados son debidos a fugas en dichos tanques de almacenamiento, situándose los hidrocarburos biodegradados en mayor medida por debajo de éstos debido al gradiente vertical del movimiento en el subsuelo.



**Figura 4.11. a) Definición de rangos DROs y WOOs en cromatograma del patrón de tiempos de retención. b) Cromatogramas correspondientes a muestras con mínimo y máximo contenido de TPH en los sondeos de la EE.SS "Petronor"**



**Figura 4.12. Contenido de DROs en muestras de subsuelo en función de la profundidad**

Respecto al contenido en WOOs de las muestras de subsuelo, siguen una tendencia muy similar al contenido en DROs.

El máximo de concentración de WOOs se presenta en el primer metro del sondeo J1, en la capa 0-1 metro con un valor cercano a 43 ppm. Tras este primer metro, se presenta una caída pronunciada hasta 3 metros de profundidad, manteniéndose a partir de esta capa, en valores en torno a 15 ppm hasta los 8 metros. Los máximos de WOOs se concentran en los primeros metros de los sondeos realizados J1 y J2. Así el máximo valor de J2 es de 28 ppm en la capa 0-1 m y el de J3 de 32 ppm en la capa 1 a 2 m de profundidad.

Que la más alta concentración de WOOs se encuentre en los primeros metros sondeados hace pensar en la posibilidad de que dichas concentraciones se deban a infiltraciones a través del terreno de aceites pesados y lubricantes liberados por los vehículos que repontan en la EE.SS así como a derrames procedentes de las operaciones de trasvase y llenado de los tanques de almacenamiento subterráneos por los camiones cisterna.

Análogamente al contenido en DROs de las muestras, a 6 metros de profundidad en el sondeo J3 se presenta un incremento en el contenido en WOOs con un valor de 29 ppm.

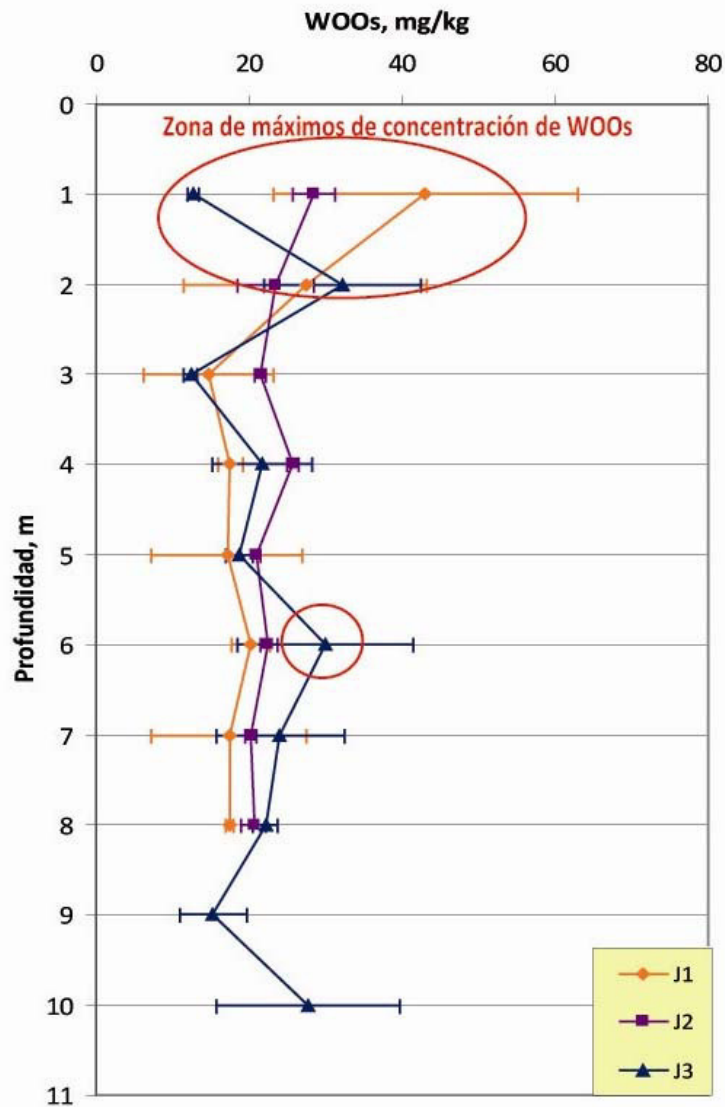


Figura 4.13. Contenido en WOOs de las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”

Las muestras superficiales tomadas en las inmediaciones de terreno natural de la EE.SS, concretamente en un talud, muestran los siguientes contenidos en DROs y WOOs.

Tabla 4.6. Contenido en DROs y WOOs de muestras de suelo de terreno natural

SUPERFICIALES TERRENO NATURAL, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	media DROS ± DS	media WOOs ± DS
C1	0	0
C2	34,37 ± 4,96	138,02 ± 39,65
C3	22,47 ± 12,97	28,04 ± 48,57
C4	23,82 ± 14,13	0
C5	42,54 ± 1,81	51,87 ± 3,71
<b>MEDIA</b>	<b>20,06 ± 17,94</b>	<b>43,59 ± 57,07</b>

La mayor concentración de DROs y WOOs en superficie del talud, especialmente en lo que respecta al contenido en WOOs, es debida a las propias actividades de dispensación de combustible en al EE.SS, movimiento de vehículos con liberación de aceites y lubricantes, así como a la presencia de varios tipos de residuos en la zona: residuos sólidos urbanos y neumáticos, entre otros (véase foto 4.2).



**Foto 4.2. Zona de talud en las que se recogieron muestras superficiales C**

#### 4.2.3.3. Hidrocarburos totales del petróleo

Los hidrocarburos totales del petróleo (TPH) son considerados como el sumatorio de respuestas cromatográficas desde C10 a C40, y por tanto, se obtienen como suma del contenido de DROs y WOOs para cada una de las muestras de subsuelo. El contenido en TPH en el subsuelo de la EE.SS se muestra en la Tabla 4.7.

En la Figura 4.14. se presentan los valores de TPH en el subsuelo de la EE.SS “Petronor” en función de la profundidad.

Tras la interpretación de resultados geofísicos y geoquímicos de cuantificación de hidrocarburos derivados del petróleo, puede concluirse que ha habido fugas de diesel/gasolina en los UST debido a las concentraciones residuales de hidrocarburos detectadas y localizadas, con valor máximo, a 6 metros de profundidad en la zona intermedia entre la posición de los UST.

Tabla 4.7. Concentración de TPH (mg/kg suelo base húmeda) en el subsuelo de la EE.SS "Petronor"

Profundidad, m	TPH, mg/kg suelo		
	J1	J2	J3
1	52,54	63,85	12,73
2	38,42	31,81	58,77
3	25,88	50,85	22,89
4	17,54	56,52	44,09
5	17,15	49,53	36,04
6	44,08	56,04	93,52
7	59,05	20,27	54,23
8	17,59	36,63	57,31
9	-	-	31,51
10	-	-	55,08

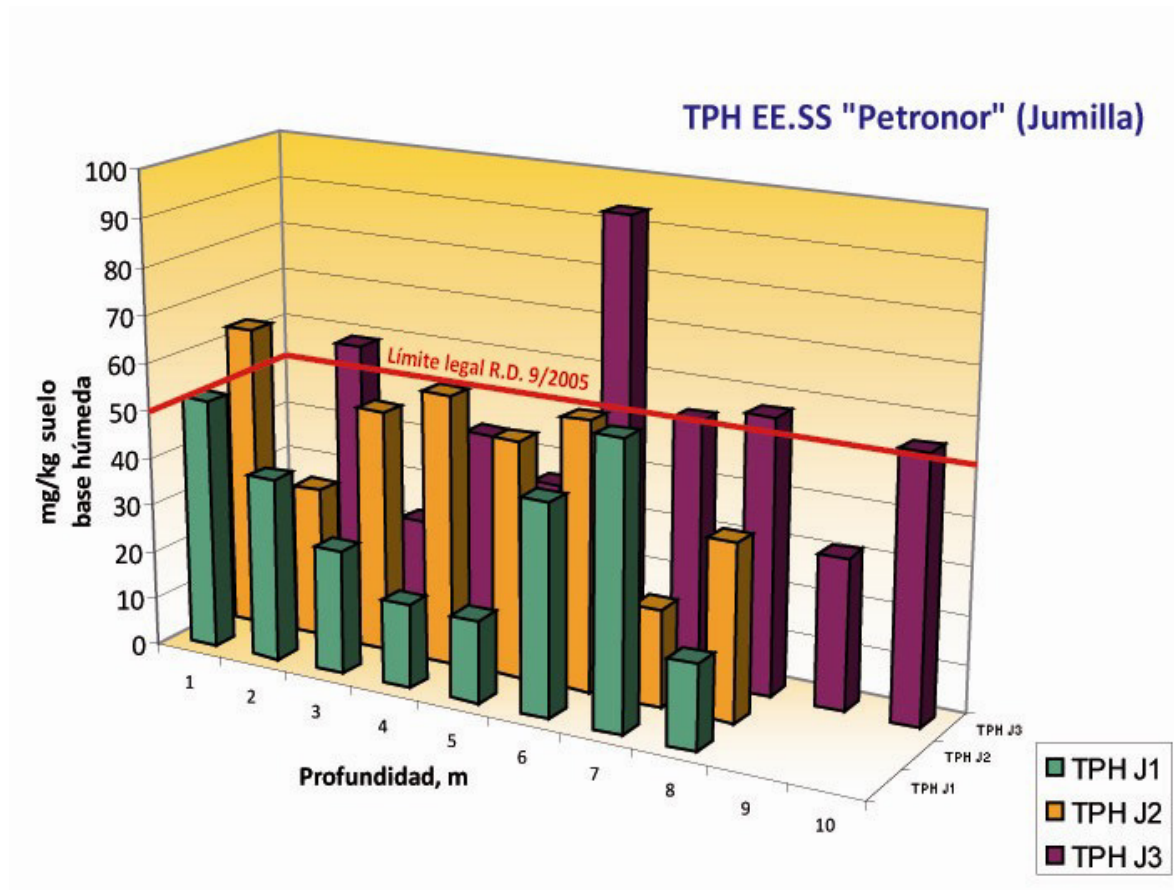


Figura 4.14. Contenido en TPH (mg/kg suelo base húmeda) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"

Se confirma que se ha producido un transporte de contaminantes con fuerte componente vertical (con mayor valor en la componente vertical que en la horizontal). Según Geller *et al.* (2000), pequeños volúmenes de compuestos orgánicos derivados del petróleo pueden migrar a grandes distancias, verticalmente (debido a caminos preferenciales de flujo a través de los canales dentro de los planos de fractura) y lateralmente, donde las fracturas verticales se cruzan con fracturas horizontales o por cambio de litología (Roberts *et al.* 1982; Kueper y McWhorter, 1996).

El máximo valor correspondiente a 93,51 mg TPH/kg se encuentra en la capa de subsuelo 5 a 6 metros de profundidad en el sondeo J3. Es en este sondeo J3 en el que observa de manera más evidente, el decrecimiento del flujo de masa contaminante a través de la sección transversal de la pluma (Kao y Wang, 2000).

Que los máximos de DROs y GROs se localicen a los 6 metros de profundidad implica que el contenido en el subsuelo de éstos es debido a los tanques en los que diesel y gasolina se han almacenado durante el periodo de actividad de la EE.SS. El hecho de que los máximos de WOOs se localicen cercanos a la superficie implica que los hidrocarburos pesados presentes en el subsuelo provienen de derrames de aceites por parte de vehículos y camiones cisterna encargados de reponer diesel y gasolina en los USTs e infiltraciones en las primeras capas de subsuelo.

El contenido en DROs en los sondeos realizados está en concordancia con los numerosos estudios sobre biodegradación natural de hidrocarburos en suelos (Mulligan y Yong, 2004; Kumar y Majid, 2011; Boopathy, 2004; Delille y Pelletier, 2002; Romaniuk *et al.*, 2007), concluyendo que el contenido de hidrocarburos en el subsuelo se ha visto atenuado por varios procesos naturales como degradación biológica, volatilización, dispersión, dilución y la adsorción del contaminante sobre la materia orgánica y los minerales de arcilla en el suelo (US EPA, 1999).

Es por tanto, el contenido de éstos en el subsuelo en el periodo anterior en el que la EE.SS. ha estado operando debía de ser mucho más elevado, llegando tras la biodegradación y demás procesos naturales de atenuación, a los valores de DROs y WOOs encontrados en la actualidad, siendo los WOOs más resistentes a la biodegradación y por tanto más persistentes en el medio.

Llegado un momento, dicha atenuación o biodegradación natural se minimiza bien por el agotamiento de nutrientes y/o microorganismos así como de aceptores de electrones necesarios para el proceso de recuperación (Fiorenza y Ward, 1997; Van Hamme *et al.*, 2003). De éste modo, concentraciones residuales de hidrocarburos permanecen durante periodos de tiempo muy prolongados en el subsuelo sino se produce una recuperación inducida manteniendo la concentración óptima de aceptores de electores y nutrientes y regulando las condiciones medioambientales del medio (Van Hamme *et al.* 2003).

Atendiendo a investigaciones previas, se puede considerar suelo no contaminado si el contenido en TPH está por debajo de los 30 mg/kg suelo (Adeniyi y Afolabi, 2002; Adeniyi y Oyedeki, 2001; Onianwa, 1995). Si bien, otros autores reportan como rango para suelos no contaminados 1-10 mg TPH/kg suelo (Hewari *et al.*, 1995; Adekambi, 1989; Gearing *et al.*, 1976).

En derrames recientes de hidrocarburos, Adeniyi y Afolabi (2002) encontraron concentraciones de 460 mg TPH/kg suelo en las proximidades de refinería de productos petrolíferos en Lagos y de 400 mg TPH/kg suelo en varias estaciones de servicio. Las muestras de suelo tomadas como control reportaron una concentración de 26 mg TPH/kg suelo, comparables con el contenido en DROs en las muestras superficiales tomadas en la EE.SS "Petronor". Si bien, los valores de TPH en estas muestras son muy elevados debido al alto contenido en WOOs, que como se ha comentado anteriormente, podrían deberse a los residuos y derrames adicionales de la zona en la que los muestras fueron tomadas. Onianwa (1995) encontró una concentración muy superior

de TPH en suelos superficiales urbanos, llegando hasta los 1950 mg TPH/kg suelo en estaciones de servicio.

Considerando el valor guía de 50 mg/kg en hidrocarburos totales del petróleo que implica la realización una valoración de riesgos del emplazamiento cuando se supere ésta cantidad según el Anexo IV del R.D. 9/2005, la EE.SS “Petronor” está sujeta a dichos requerimientos. Dicha valoración de riesgos ambientales queda definida en el Anexo VIII del R.D. 9/2005.

Salvo casos puntuales, una concentración superior a 50 mg/kg en el suelo es consecuencia de la actividad humana y puede hacer sospechar que esta concentración anormal en hidrocarburos del petróleo lleva asociado un problema de contaminación del suelo. Esta sospecha sólo podrá ser confirmada o rechazada mediante una valoración de riesgos, que es a lo único que obliga este criterio. Debe tenerse en cuenta que el valor de 50 mg/kg no es un NGR en sentido estricto, es decir, que debe entenderse únicamente como un indicio de que es posible que esta concentración anormal pueda estar asociada a un proceso de contaminación del suelo, que debe ser estudiado y aclarado. Aunque no pueda considerarse un NGR en sentido estricto, se puede adoptar el criterio excepcional de declarar directamente el suelo contaminado si el valor de TPH supera los 5000 mg/kg (*Guía técnica de aplicación del R.D. 9/2005, 2007*).

Es por tanto, el emplazamiento de la EE.SS queda sujeto a la realización de una valoración de riesgos ambientales, es decir, por existir indicios de contaminación, ya que en varias capas del subsuelo se alcanzan valores superiores a los 50 mg/kg marcados por ley. Si bien, no se declararía el suelo de dicho emplazamiento como contaminado.

#### 4.2.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUBSUELO

Los resultados analíticos en formato tablas se muestran de manera completa, en el Anexo III.

##### 4.2.4.1. Contenido en humedad

Las muestras de subsuelo de la EE.SS Petronor presentan un contenido de humedad que varía entre 1,5-18 % presentando sus valores máximos en el sondeo J3.

J1 y J2 poseen un porcentaje de humedad similar. Sin embargo, J3 muestra valores más elevados. Según *Fine et al. (1997)* con el incremento en el contenido de humedad, el transporte de la fase vapor y la retención en el suelo por entrapamiento o sorción decrece, resultando en un incremento en el transporte de hidrocarburos derivados del petróleo. Se puede comprobar que en la zona de máxima concentración de TPH, se produce un descenso de la humedad. En cuanto el contenido de humedad decrece, el transporte de la fase vapor incrementa y la retención de hidrocarburos en el suelo aumenta (*Fine et al., 1997*) y en los mínimos de humedad correspondientes al sondeo J2 en los que se observa un aumento en el contenido de hidrocarburos en dicho sondeo con valores de 56,52 , 49,53 y 56,04 mg TPH/kg suelo. La misma relación se observa en J3.

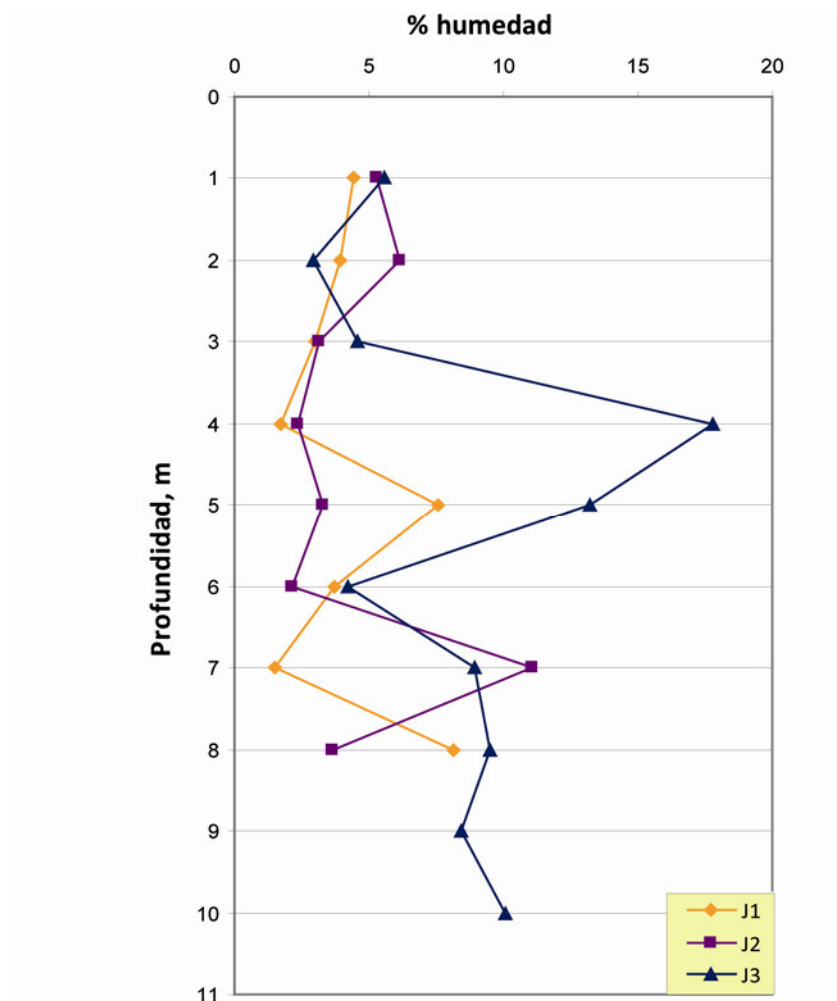


Figura 4.15. Contenido de humedad (%) en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”

#### 4.2.4.2. pH en agua

El pH de la solución del suelo es una de las determinaciones más importantes en los análisis de suelos y probablemente el más simple y útil indicador de las funciones y procesos del mismo (N.S.S.C., 1996). Los valores de pH en agua en el subsuelo de la EE.SS “Petronor” de Jumilla oscilan entre 8,57 y 10,5, éste último atribuible a material de construcción ya que se halla en los primeros 60 cm de profundidad, en zona asfaltada.

El subsuelo puede clasificarse como ligeramente alcalino, en su mayoría, o alcalino (USDA-SCS, 1971) según la profundidad considerada.

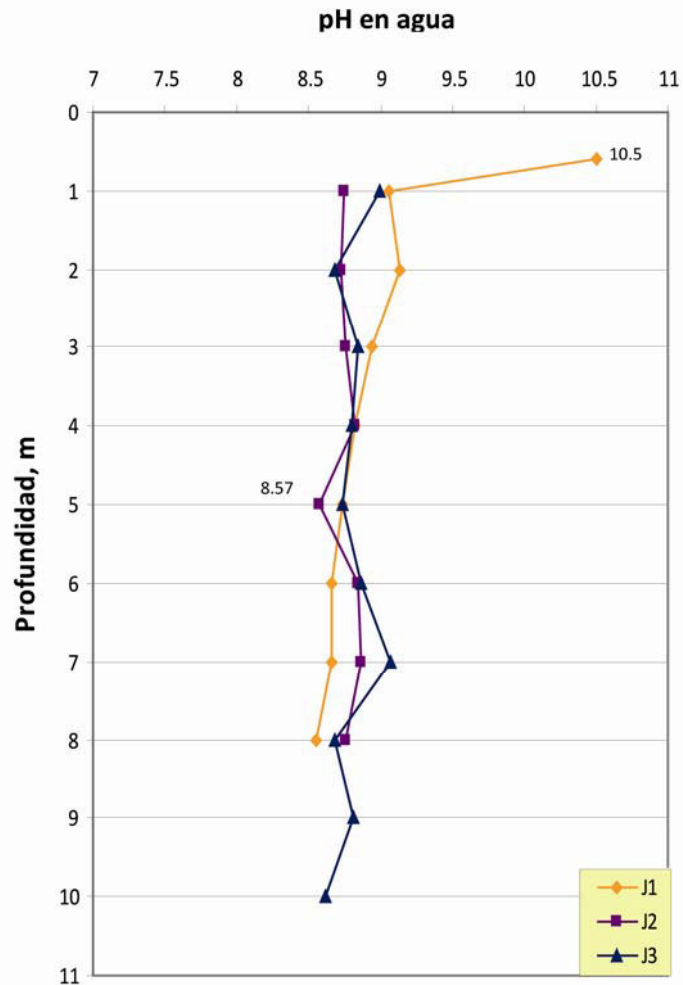


Figura 4.16. pH en agua en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”

#### 4.2.4.3. pH en KCl

El valor de pH de un suelo es el medido en una solución iónica, en el presente caso, KCl 1 M. Con ello se produce un reemplazamiento de los hidrógenos por el ión potasio de la solución, lo que provoca un incremento en la concentración de hidrógenos y en consecuencia una bajada del valor del pH respecto al medido en solución acuosa. Esta bajada suele estar alrededor de una unidad aunque puede variar e incluso desaparecer en algunos casos (Acosta, 2008). El uso de pH en KCl nos provee mejor información concerniente a las propiedades químicas del subsuelo (Moore y Loeppert, 1987).

Los valores de pH en KCl en el subsuelo de la EE.SS “Petronor” de Jumilla oscilan entre 7,91 y 8,92, excluyendo el valor de 10,11 en los primeros 60 cm de subsuelo del sondeo J1 debido a la inclusión de material de construcción en dicha muestra por las características de la losa hormigonada de la EE.SS. El subsuelo puede clasificarse como alcalino o fuertemente alcalino (USDA-SCS, 1971) según el metro de profundidad considerado. Se observa que existe un mínimo de pH en el metro 5 en los sondeos realizados. Dicho mínimo delimita dos zonas en J2 y J3: zona I de 0

a 4 metros de profundidad, con mayores valores de pH y zona II en la que se observa una disminución de los valores de pH.

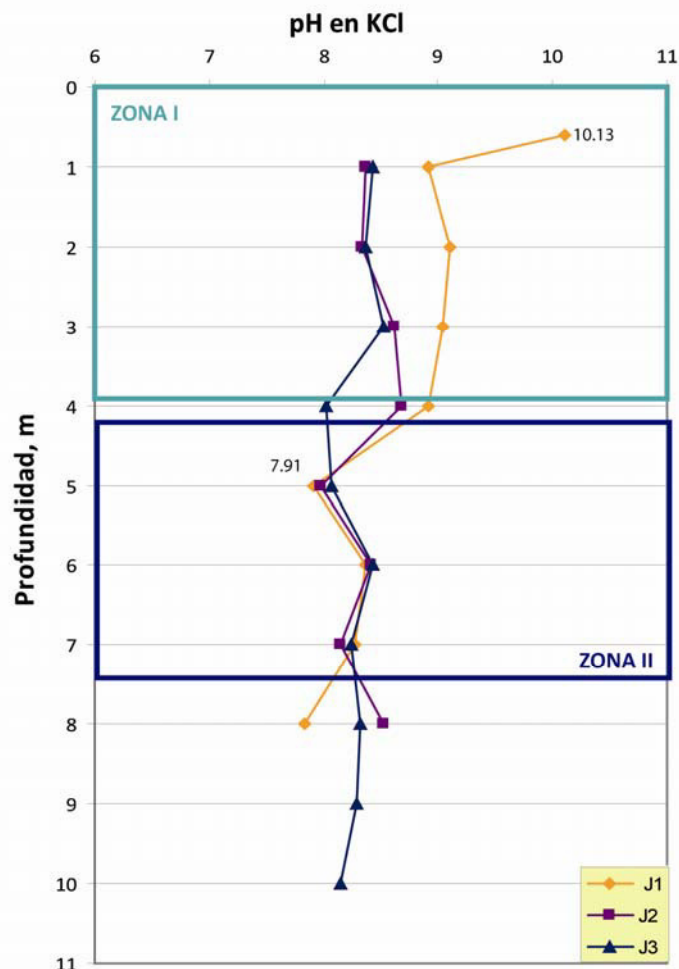


Figura 4.17. pH en KCl en muestras de subsuelo de EE.SS "Petronor"

Según *Tang et al (2012)*, el cambio de composición en los hidrocarburos debido a la biodegradación resulta en un cambio de características químicas del suelo y finalmente altera el pH de éste.

Así en J1 se observa una caída de pH en el gradiente vertical. Esto puede relacionarse con una acidificación del suelo mayormente causada por los metabolitos ácidos de la degradación aeróbica del suelo (*Mikkonen et al., 2012*). J3 posee un menor pH en cada uno de los metros de subsuelo analizados y un contenido de TPH mayor a J1 Y J2, lo que concuerda con los resultados obtenidos por *Akpoveta et al (2011)*, *Osuji y Nwoye (2007)* y *Tang et al. (2012)* en sus ensayos de biodegradación de hidrocarburos en los que concluyen que el pH en suelos impactados por el petróleo es menor que en los suelos de fondo. La contaminación por aceites derivados del petróleo causa una reducción de pH.

En la zona II, en la que el pH alcanza valores mínimos, se presentan las mayores concentraciones de TPH. La adsorción de algunos compuestos orgánicos en las arcillas tiende a ser dependiente del pH con máximos de adsorción que ocurren en el mínimo pH, que fomenta la

protonación (Brady y Weil, 2008). Según Saadoun y Al-Ghzawi (2005), los valores de pH en suelo entre 7,07 y 7,25 son los óptimos para la biodegradación de hidrocarburos.

La disminución del pH en suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo también ha sido reportada por Caravaca y Roldán (2003). Okolo *et al.* (2005) y Osuji y Nwoye (2007) atribuyen este efecto a la limitación de Ca y Mg, mientras que Britton (1984) señala que puede ser producto de la liberación de ácidos grasos y compuestos de cadena larga durante la biodegradación.

#### 4.2.4.4. Conductividad y resistividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica en las muestras de la EE.SS oscilan entre 0,0995 dS/m y 0,519 dS/m, suelo no salino según *National Soil Survey Handbook* (N.S.S.H., 2012).

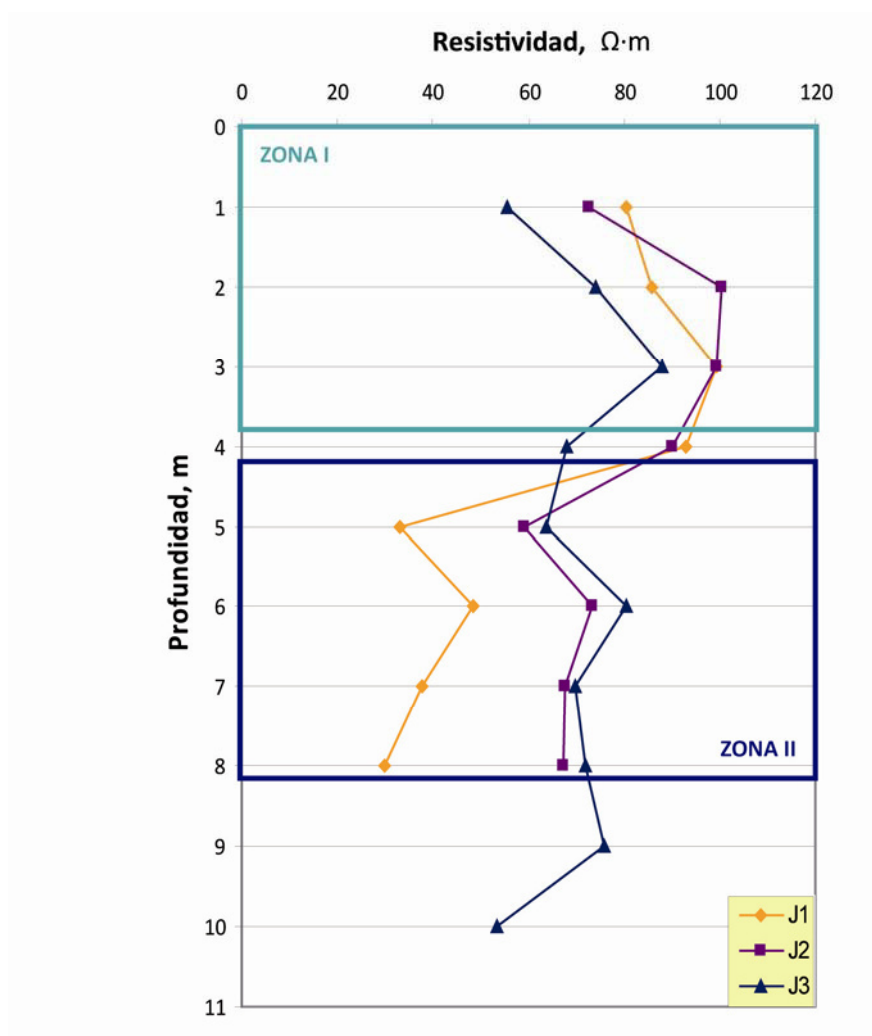


Figura 4.18. Resistividad eléctrica ( $\Omega \cdot m$ ) medida en muestras de subsuelo de EE.SS "Petronor"

Calculada la resistividad eléctrica como la inversa de la conductividad, es representada en función de la profundidad para los tres sondeos realizados y arroja los resultados expuestos en la Figura 4.18. Se distinguen dos zonas diferenciadas con punto de inflexión a 4 metros de

profundidad, coincidente con un cambio en el perfil de ERT para el sondeo J2.: Zona I de máximos de resistividad en la que las resistividades de los tres sondeos son muy próximas entre sí y Zona II de mínimos de resistividad, con caída a partir del metro 4. En el sondeo J3 dicha diferenciación es menor. En J1, los máximos de resistividad se encuentran a profundidad 3 y 4 metros, coincidente con la anomalía resistiva D, detectada por ERT 2D y asociada a la posición de los USTs. Se hace notorio un claro descenso en la resistividad por debajo de la localización de los USTs, punto de emisión, profundidad 4 -5 m a partir de la cual la pluma de contaminación parece drenar por gravedad (Ramírez *et al.* 1996)

#### 4.2.4.5. Contenido en arcilla, limo y arena: clase textural

La clase textural varía dependiendo de la capa de subsuelo analizada siendo mayoritaria la textura franco arenosa para J1, y franco limosa en los sondeos J2 y J3. Los % de arena, limo y arcilla para cada una de las muestras de subsuelo se presentan en el Anexo III.

La cantidad de arcillas, arenas y limos que contenga cada suelo tiene mucha influencia en la adsorción, transporte y en la biodegradación de hidrocarburos. Según Martínez y López (2001) existe una relación estrecha entre el contenido de materia orgánica, arcilla y limo con la presencia del contaminante.

**Tabla 4.8. Clase textural y contenido en limo, arcilla y arena en subsuelo de la EE.SS “Petronor”**

Profundidad, J1 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
0.60	FRANCO LIMOSO	39,81	54,80	5,40
1	FRANCO ARENOSO	56,00	40,29	3,71
2		58,65	35,61	5,74
3		61,39	35,44	3,18
4		54,00	39,53	6,47
5	FRANCO LIMOSO	6,80	69,36	23,84
6	FRANCO	37,62	49,39	12,99
7	FRANCO LIMOSO	26,21	57,75	16,04
8	ARCILLA	22,55	53,27	24,22
Profundidad, J2 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
1	FRANCO	39,60	49,94	10,45
2	FRANCO LIMOSO	39,22	52,48	8,30
3	FRANCO ARENOSO	54,37	37,76	7,87
4	FRANCO	43,00	47,54	9,46
5	FRANCO LIMOSO	13,21	67,02	19,77
6	FRANCO	43,00	47,54	9,46
7	FRANCO LIMOSO	29,00	58,14	12,86
8		35,29	53,62	11,09
Profundidad, J3 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
1	FRANCO LIMOSO	25,49	63,77	10,74
2		39,42	52,11	8,47

3	FRANCO	51,89	40,46	7,65
4	FRANCO LIMOSO	8,74	71,21	20,06
5		10,58	68,74	20,68
6	FRANCO	46,15	46,58	7,27
7	FRANCO LIMOSO	21,00	64,99	14,01
8		37,86	49,99	12,14
9		41,75	51,45	6,80
10		17,48	59,99	22,53

En la Figura 4.19. se representa la clase textural, columnas estratigráficas de los sondeos y contenido de TPH para cada uno de los sondeos en función de la profundidad. Los rectángulos en rojo representan la posición de los USTs. Se puede observar que bajo los tanques y en la zona intermedia entre estos, es donde la concentración de hidrocarburos, medidos en TPH, es mayor.

Los resultados obtenidos de contenido de arena, arcilla y limo en sondeo J1 representados en la Figura 4.20., arrojan resultados valiosos en cuanto su relación con la concentración de TPH.

El contenido de arena disminuye conforme aumenta profundidad, así a partir de los 4 metros puede observarse una disminución importante.

El alto contenido de arena en los primeros 4 metros del sondeo J1, está relacionado con un menor contenido en TPH debido a que un mayor contenido de arena favorece la biodegradación e infiltración de hidrocarburos hacia capas inferiores. La textura arenosa dominante facilita, en estos primeros metros de profundidad, la oxidación de hidrocarburos ([Delgado-Rodríguez et al. \(2006\)](#)). La mayor área superficial en la arena aumenta la disponibilidad del contaminante a las poblaciones microbianas y consecuentemente resulta en una tasa de eliminación de hidrocarburos mayor que en grava. Adicionalmente, la arena posee mayor porosidad, que puede conducir a un mayor suministro de oxígeno ([Horel y Schiewer, 2009](#)) y por tanto, una mayor biodegradación aeróbica.

Estos resultados coinciden con la conclusión realizada por [Toebermann et al. \(1999\)](#) en la tendencia es que cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor es la concentración de hidrocarburos en suelo. Así, la arena presenta mayor tamaño de partícula (0,05-2 mm) que la arcilla (<0,002 mm) y limo (0,005-0,02 mm), y por tanto, menor es la concentración de hidrocarburos en capas con clase textural franco arenosa.

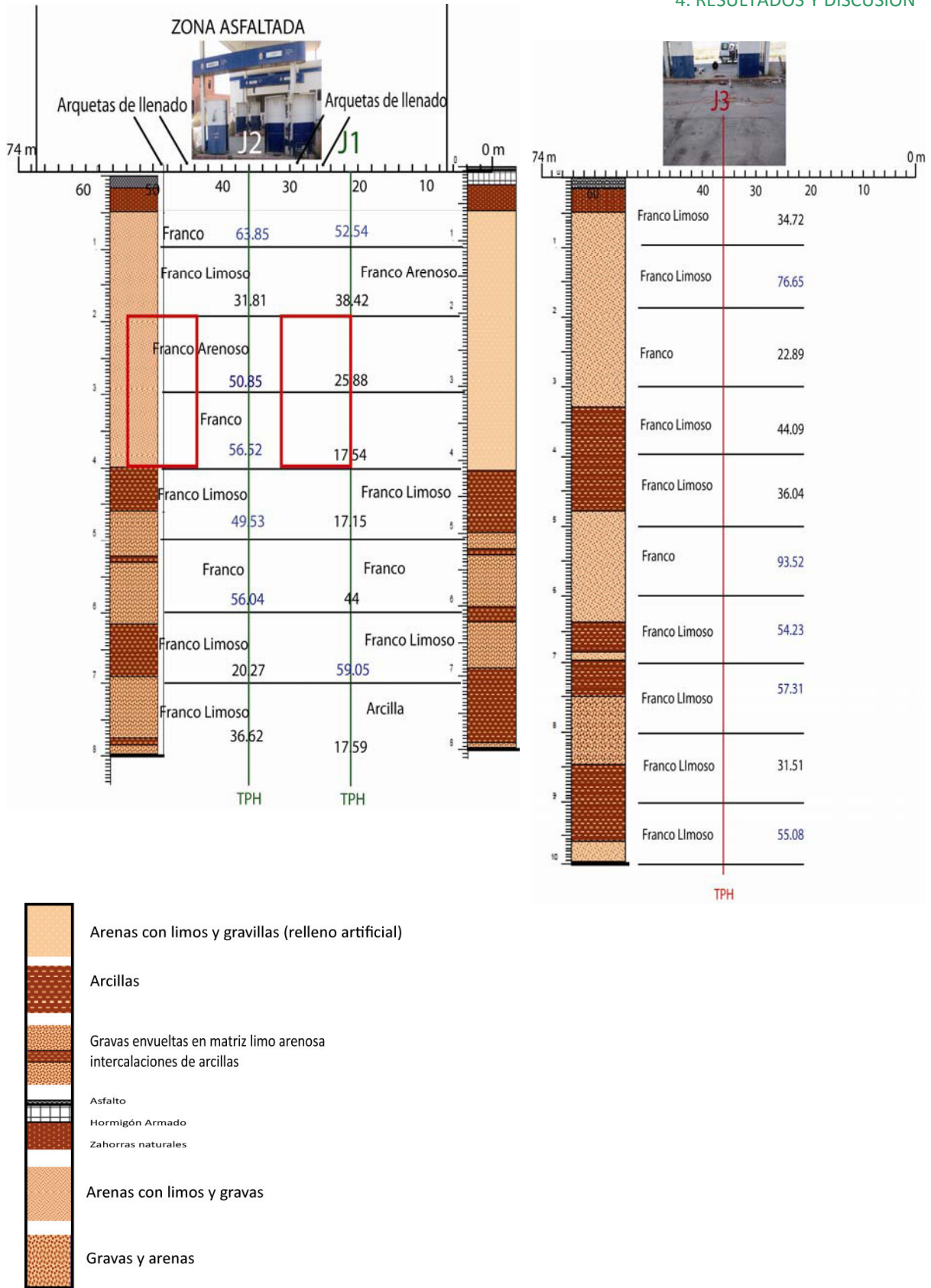


Figura 4.19. Columnas estratigráficas, clase textural y contenido en TPH de los sondeos J1, J2 y J3 en EE.SS "Petronor"

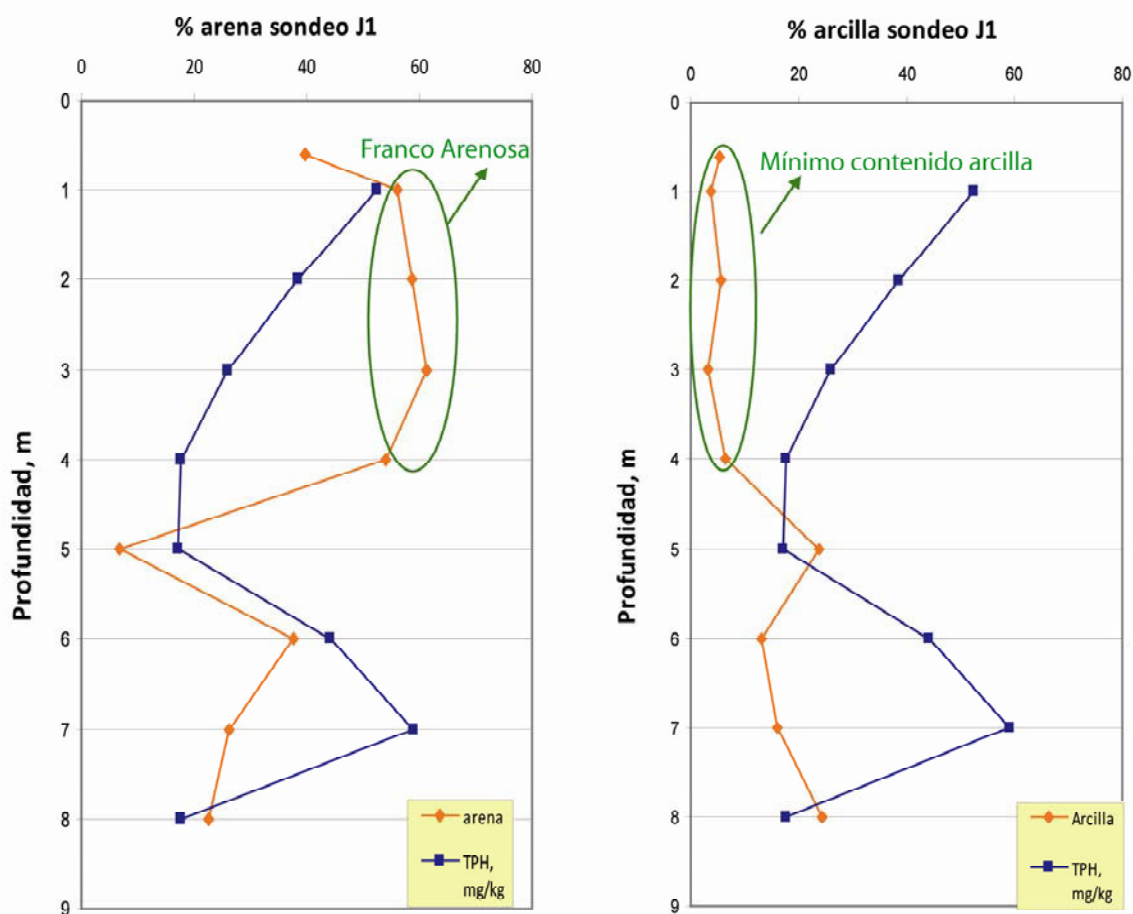


Figura 4.20. Arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeo J1

Al contrario de lo ocurrido con el % de arena, el contenido de arcilla en el sondeo J1 se ve aumentado con la profundidad a partir de los 4 metros de profundidad. Hasta el metro 4, el contenido de arcilla es similar y menor al 10%. En estos primeros metros, el contenido en TPH del subsuelo va disminuyendo progresivamente hasta los 4 metros de profundidad, lo cual concuerda con los resultados hallados por *Delgado-Rodríguez et al. (2006)*: las zonas con contenido mínimo de arcilla corresponde con la presencia de ventanas permeables que facilitan la infiltración de contaminantes a las inmediaciones del punto de derrame, no siendo retenidos por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo (*Labud et al., 2007*). Es por tanto, el mínimo contenido de arcilla facilita la infiltración de los contaminantes.

Los minerales arcillosos son silicatos, que debido a sus características únicas (capa de estructuras fibrosas, capacidad de intercambio catiónico, variabilidad en composición química y carga eléctrica de las partículas, entre otros) presentan comportamientos fisicoquímicos especiales que determinan sus propiedades superficiales y por tanto, sus interacciones con sustancias orgánicas (*Ruiz-Hitzky et al., 2004*).

El aumento en contenido en arcilla (que puede observarse a partir del metro 4 hasta el 7) permite mayor retención de contaminantes debido a la adsorción en la materia orgánica y la propia arcilla (*Delgado-Rodríguez et al. (2006)*; *El-Tarabily, 2002*; *Eibes et al., 2006*). En suelos arcillosos, aumenta la adsorción y fijación de los hidrocarburos que pueden quedar disponibles para

degradación por parte de los microorganismos del suelo (Huang, 1990). Toth y Knapp (2007) concluyeron que las arcillas adsorben una parte de los compuestos volátiles mientras que la arena permite su paso a través de ella.

En el sondeo J2, el mínimo contenido de arena y máximo contenido de arcilla se encuentra a 5 metros de profundidad, coincidiendo con la resistividad mínima del sondeo ( $< 10 \Omega \cdot m$ ) y con el mínimo de pH, lo cual favorece la adsorción de contaminantes en el suelo (Brady y Weil, 2008) y la retención de éstos por el contenido de arcillas. Es en esta zona, entre el metro 4 y 6 de profundidad, donde se encuentran los mayores contenidos de TPH en J2. Hasta el metro 4 el contenido de arcilla es muy similar y con valores mínimos, por lo que la infiltración es mayor, con el correspondiente movimiento de los contaminantes hacia capas inferiores.

Los resultados del sondeo J3 muestran unas primeras capas de suelo, hasta los 3 metros de profundidad, en los que el contenido de arcilla es mínimo, y por tanto con minimización de adsorción de contaminantes en ésta zona. Análogamente ocurre en la capa 5-6 metros, en el que la retención de hidrocarburos en el subsuelo es mínima por el elevado contenido de arena (en torno al 46%) y mínimo de arcilla (6%), lo cual favorece la infiltración de gasolina y/o diesel a través del subsuelo.

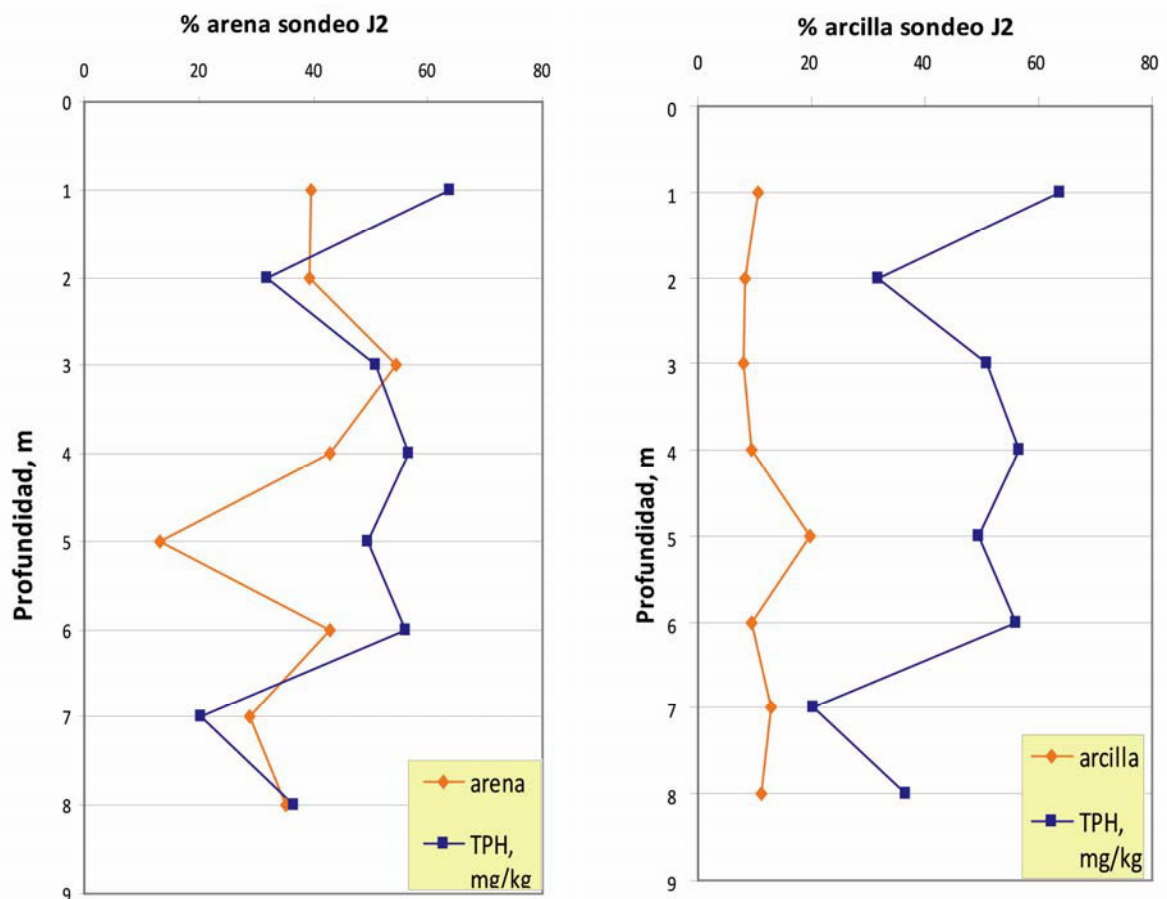


Figura 4.21. Arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeo J2

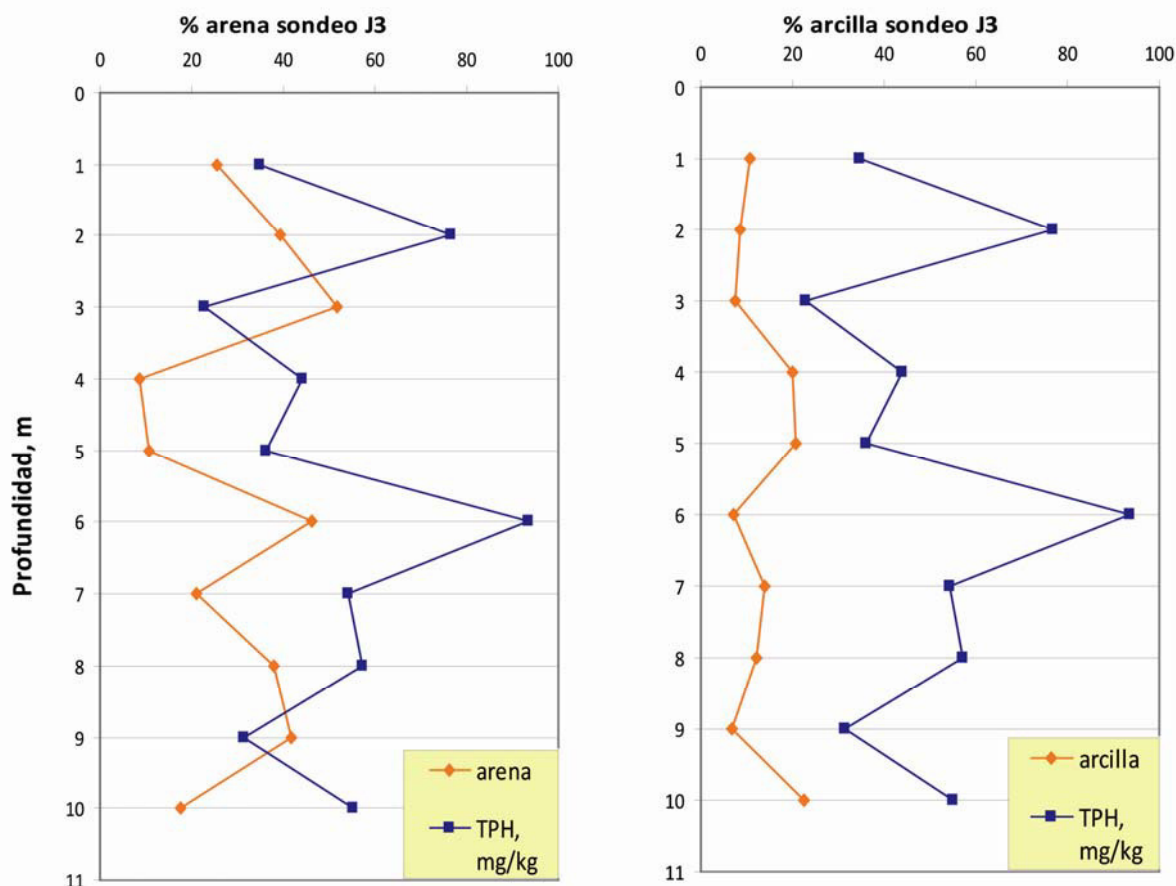


Figura 4.22. Arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeo J3

#### 4.2.4.6. Carbonatos: % $\text{CaCO}_3$

El contenido en carbonatos cuantificados en el subsuelo de la EE.SS varía en un rango del 35,17 % (metro 5 de profundidad en J3) y 81,68 % máximo alcanzado a tres metros de profundidad en el sondeo J1. La mayor parte de valores se encuentra por encima del 20% y con máximos en torno al 80 % mostrando el proceso de formación y acumulación de carbonato cálcico que se produce en regiones áridas y semiáridas (FizPatrick, 1980; Birkeland, 1999). Se considera un suelo calizo con zonas con caliza excesiva, aquellas que superan el 80% (Porta, 1986).

El proceso por el cual se puede acumular carbonato cálcico en el suelo sigue los siguientes pasos: el dióxido de carbono presente en la solución de suelo en presencia de calcio forma bicarbonato cálcico. Dicho bicarbonato en clima mediterráneo presentando estación seca con media anual que no supera los 350 mm, es secado desprendiendo dióxido de carbono, transformándose así en carbonato cálcico precipitado. Esto explicaría la gran cantidad de carbonato cálcico que en general presenta el subsuelo en la comarca de Jumilla.

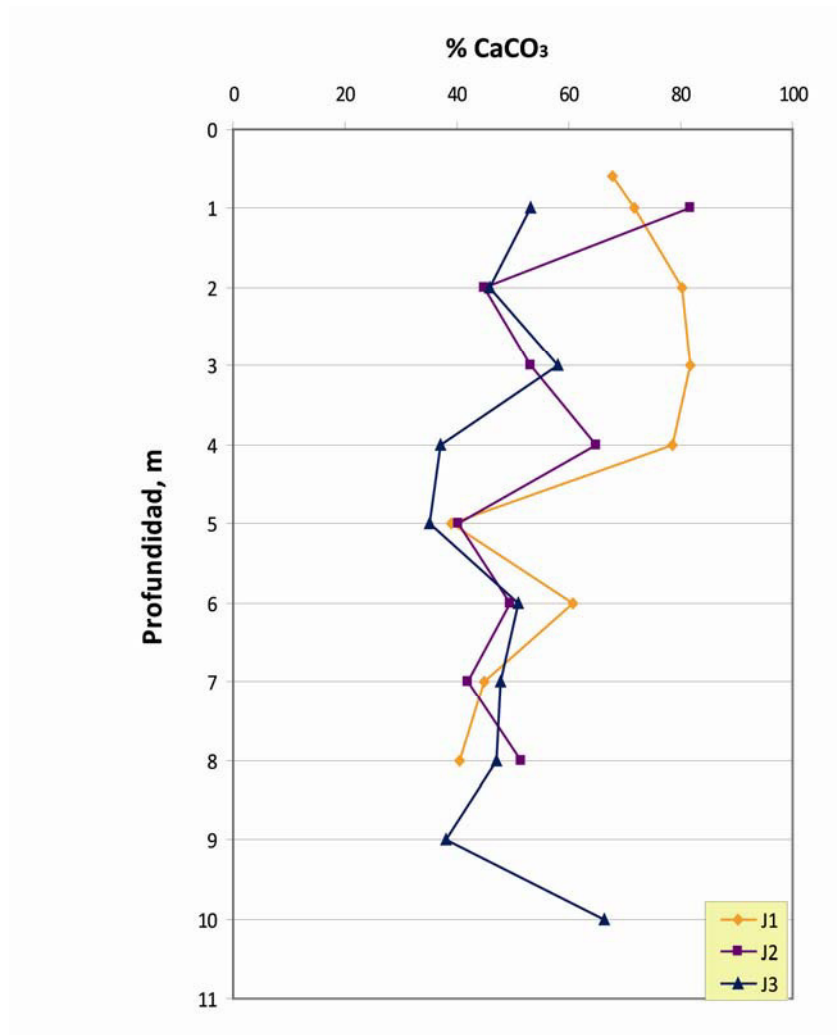
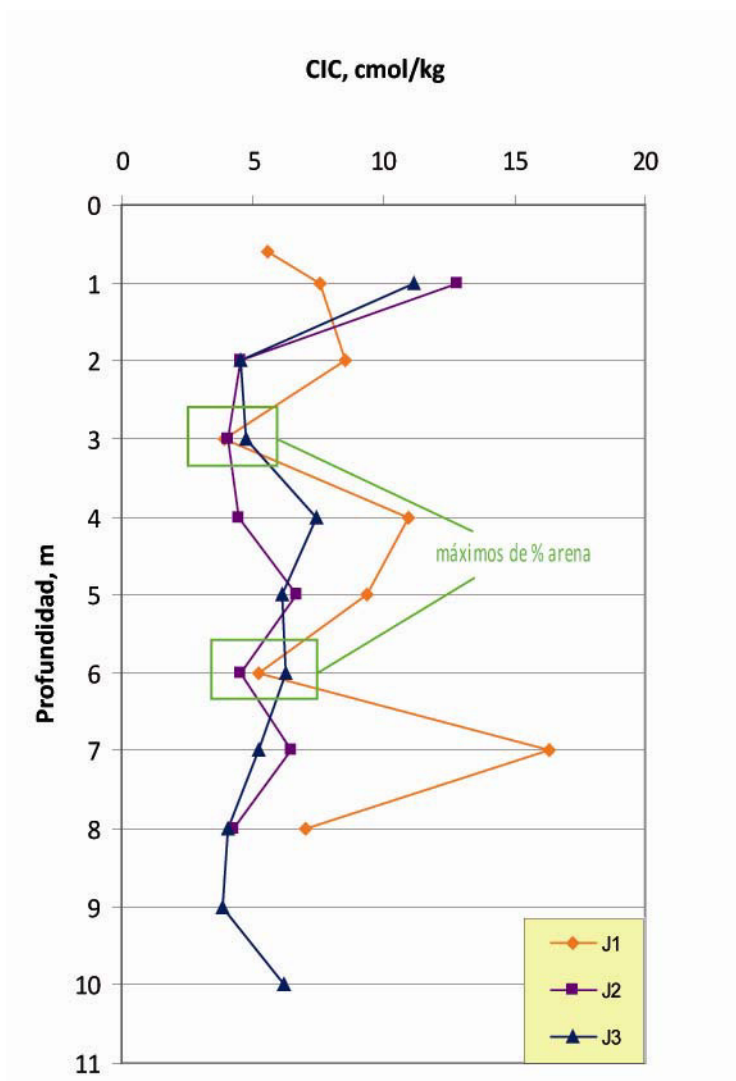


Figura 4.23. % en  $\text{CaCO}_3$  en muestras de sondeos J1, J2 y J3

#### 4.2.4.7. Capacidad de Intercambio Catiónico

La CIC es una propiedad química importante en suelos que es usada para su clasificación en Taxonomía y para evaluación de su fertilidad y su comportamiento medioambiental. Nótese que los suelos arenosos, que son generalmente bajos en todos los materiales coloidales, tienen bajos CIC comparados con aquellos franco limoso y franco arcillosos, con valores menores a 25 cmol/kg que corresponden a suelos franco-limosos y franco-arenosos (Brady y Weil, 2008), tal y como ocurre en este estudio.



**Figura 4.24. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), cmol/kg en muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”**

Los valores de CIC en las muestras de la EE.SS “Petronor” varían desde 3,8 a 16,33 cmol/kg, éste último, encontrado a 7 metros de profundidad en el sondeo J1, correspondiente al máximo valor de TPH (59 mg/kg suelo) asimismo determinado en dicho sondeo. La CIC de un suelo varía de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del contenido y tipo de minerales de arcilla y de componentes orgánicos (Porta *et al.*, 1998). El mayor contenido en arcillas en dicha profundidad explica el aumento en el contenido de TPH que son adsorbidos, y el mayor valor en la CIC. Este valor elevado de CIC, superior a 15 cmol/kg, muestra como muchos cationes pueden ser adsorbidos en forma intercambiable (Toth y Knapp, 2007).

Análogamente a J1, en J2 el máximo valor de TPH se encuentra a 6 m de profundidad, coincidente con el máximo valor de CIC a partir de los 4 m de profundidad. Según Godio y Naldi (2003), un valor de CIC elevado puede relacionarse con la materia orgánica presente en el subsuelo y que se ve reforzada por la actividad biológica en el suelo contaminado, tal y como puede observarse en el sondeo J1 a partir de los 4 m de profundidad.

En la Figura 4.24. se observa para los tres sondeos realizados, como el máximo contenido en arena, situado a 3 y 6 metros de profundidad, corresponden con valor CIC menor al de su entorno.

Los rangos de variación del valor de CIC en los diferentes sondeos son de 4 a 16 cmol/kg para J1, de 4 a 13 cmol/kg para J2 y de 4 a 11 cmol/kg para J3. Dichos valores de CIC corresponden a suelos francos con valores medios de CIC entre 5 y 15 cmol/kg (TFR&EC, 2004).

#### 4.2.4.8. Carbono Orgánico Total (g/kg) y materia orgánica

El contenido en Carbono Orgánico Total (COT) en las muestras de subsuelo en la EE.SS "Petronor" varía desde 0,7 a 7 g/kg suelo. En J1 se observa un claro incremento de COT a partir de los 4 metros de profundidad. Dicho aumento coincide con un aumento del contenido en arcilla en el mismo sondeo (véase Figura 4.20). Según Mortland (1970), un aumento en arcilla provoca una mayor retención de carbono orgánico. Adicionalmente, la zona de aumento de COT en J1, localizada del metro 4 al 8 de profundidad, coincide con la zona en la que se produce un aumento en el contenido de TPH (recordar que el aumento en contenido en arcilla, que puede observarse a partir del metro 4 y hasta el 7, permite mayor retención de contaminantes según Delgado-Rodríguez *et al.* (2006), así como zona con mínimos valores de resistividad y zona de disminución del valor de pH debido a los ácidos generados en la biodegradación natural de los hidrocarburos en el suelo. Es por tanto, se señala un punto de inflexión a 4 metros de profundidad en el sondeo J1.

El contenido en materia orgánica calculado mediante el contenido en COT por el factor de Van Bemmelen, arroja resultados menores al 1% de materia orgánica en las muestras de subsuelo de J1, si bien, a partir del metro 4 de profundidad, los valores se aproximan a éste 1%. Dichos valores se interpretan como contenido muy bajo en materia orgánica siendo suelos muy mineralizados y de mala calidad (Cobertera, 1993; Marín, 2003).

Que el contenido en materia orgánica en las diferentes capas de subsuelo de la EE.SS sea menor al 1%, conlleva a que las interacciones entre hidrocarburos y superficies minerales (arcilla, limo y arena) sean significantes (Schwarzenbach y Westall 1981). Por tanto, la materia orgánica es un factor muy importante en la ruta y comportamiento de contaminantes orgánicos incluyendo los hidrocarburos alifáticos (diesel y gasolina) en el suelo (Stroud *et al.*, 2007).

Aunque los valores mínimos de pH y resistividad se relacionen con la existencia de biodegradación natural en ésta zona, si bien el aumento de materia orgánica en J1 a partir del metro 4 de profundidad, también contribuye en varios procesos relacionados con la degradación de los hidrocarburos, lo cual va unido a un incremento en la sorción en la matriz de suelo y un descenso en la velocidad y extensión de la biodegradación (Scherr *et al.*, 2007).

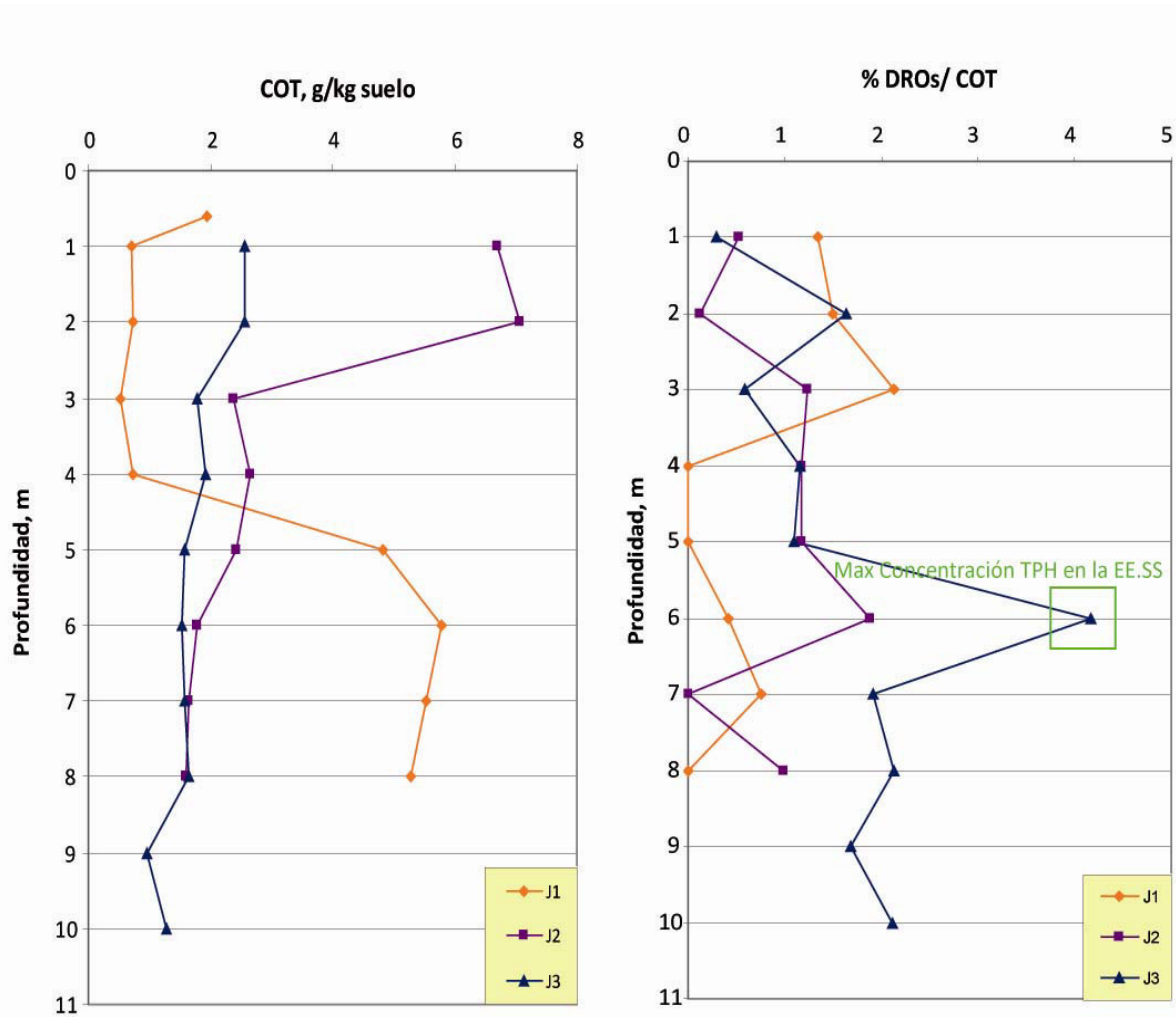


Figura 4.25. Carbono Orgánico Total en el subsuelo de la EE.SS. “Petronor” y relación DROs/COT

La materia orgánica determinada por el método de Walkley-Black consiste en una oxidación con dicromato potásico diluido en medio fuertemente ácido, donde el dicromato se consume para oxidar la materia orgánica y la parte que no reacciona se cuantifica con sulfato ferroso amoniacal valorado (Olson *et al.*, 1982). En este caso, el contenido de carbono orgánico, o bien de materia orgánica, es la suma de carbono procedente de materia biogénica (por la descomposición de vegetales y animales) y petrogénica (por hidrocarburos). Con base en lo anterior, los componentes de los GROs, la mayoría volátiles con estructura del C6 al C10, al entrar a la reacción exotérmica se pierden. Según Martínez y López (2001) en el caso del diesel, cuyos compuestos tienen una estructura de C10 a C28, con mínimo contenido en compuestos volátiles, se oxida en su mayor parte, y por tanto se reflejan en valores elevados en COT. Los WOOs son difíciles de oxidar en las condiciones del citado método por lo que solamente una mínima parte de los compuestos definidos en este rango serían cuantificados.

Es por tanto, la relación DROs/COT es la más adecuada, ya que el aporte de los DROs es muy superior al de los GROs y WOOs en la cuantificación del carbono total. El aporte de C al subsuelo por parte de los hidrocarburos en J3 a partir de los 5 metros de profundidad va en aumento, coincidente con un aumento en el contenido de DROs en J3 a partir de dicha profundidad. El valor máximo de relación entre DROs y COT, se produce a los 6 metros en el sondeo

J3, siendo superior al 4%. A dicha profundidad se encuentra el máximo de concentración de hidrocarburos y por tanto, la zona de mayor contaminación.

En J2 desde el metro 2 al 6, el aporte de carbono petrogénico debido a la presencia de diesel va en aumento, con valores en torno a los 50-60 mg TPH/kg suelo en ésta zona.

En J1 se produce un aumento en la relación DRO/COT en los metros 5, 6 y 7 lo cual es coincidente con un aumento de la concentración de DROs a éstas profundidades, alcanzando su máximo de 59 mg TPH/kg suelo a 7 metros de profundidad. Cabe destacar el valor cercano a 2 en la relación DROs/COT en el 3º metro del sondeo J1. El aporte de C al subsuelo por parte de los hidrocarburos es el más elevado desde la superficie hasta 3 metros de profundidad; sin embargo, la concentración de TPH va en disminución en éstos primeros metros, alcanzando un valor cercano a 30 mg TPH/kg suelo a esta profundidad.

Las muestras superficiales tomadas en un talud anexo a la EE.SS arrojan resultados de materia orgánica con mayor contenido a las muestras de subsuelo tal y como es de esperar debido al contenido en raíces y restos de plantas en la superficie del suelo.

**Tabla 4.9. % COT y materia orgánica en muestras superficiales de la EE.SS “Petronor”**

Muestra	% COT	% materia orgánica	Calidad suelo (Cobertera, 1993)
C1	1,19	2,05	Contenido alto. Suelo orgánico
C2	1,21	2,97	Contenido alto. Suelo orgánico
C3	1,04	1,80	Suelo mineral-orgánico. Contenido normal
C4	0,56	0,96	Muy mala calidad. Muy mineralizado
C5	0,99	1,70	Suelo mineral-orgánico. Contenido normal

#### 4.2.4.9. Nitrógeno Total (mg/kg) y relación C/N

Las concentraciones de Nitrógeno Total (NT) varían en un rango de 0 mg/kg suelo, valor mínimo localizado a 5 metros de profundidad en el sondeo J3, a 142 mg/kg suelo, obviando el punto a 0,6 metros de profundidad en J1 debido al contenido en restos de materiales de construcción de éste que pueden modificar el valor de NT.

Expresados los valores en % el máximo encontrado corresponden a un 0,014 % en J3. El % en NT se halla por debajo de los valores de nitrógeno en suelos cultivados (0,15%) y por debajo de los valores en el horizonte A de suelos terrestres (0,02-0,5 %) (Brady y Weil, 2008) como cabría esperar debido a la profundidad de toma de muestras. El contenido total de nitrógeno en los subsuelos es menor del 0,02% (Andrades, 1996).

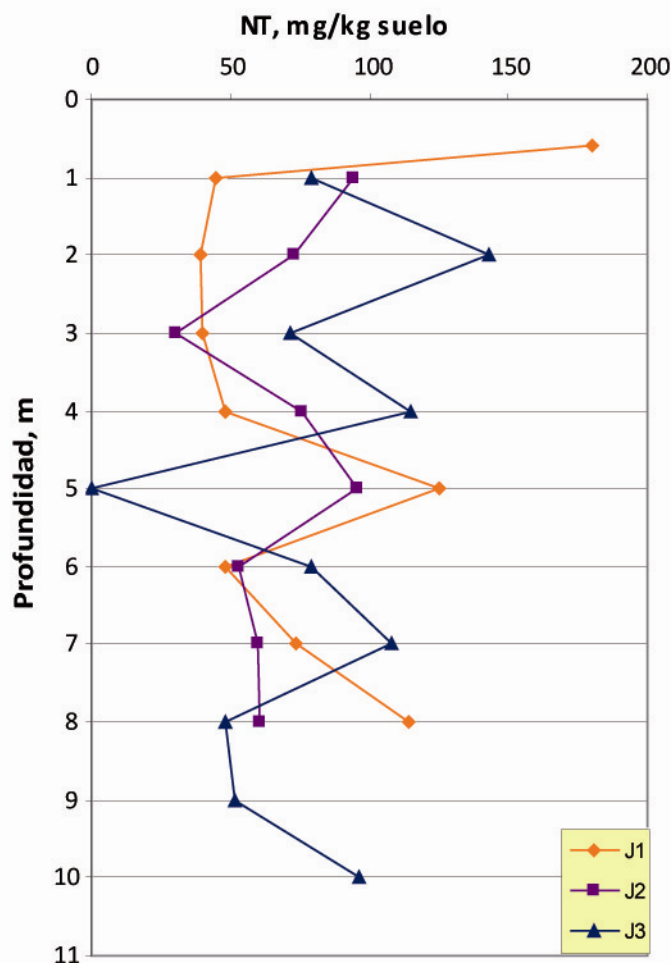


Figura 4.26. Nitrógeno Total (mg/kg suelo) en el subsuelo de la EE.SS. “Petronor”

En cuanto al contenido en NT, los valores no superan el 0,01 % siendo un suelo con contenido muy bajo en nitrógeno (de 0 a 0,05% de NT) según [Cobertera \(1993\)](#). Esto indica una inhibición de los procesos de degradación de los hidrocarburos en suelos debido a su muy bajo contenido en nitrógeno ([Ferguson et al., 2003](#); [Walworth et al., 2003](#)).

La principal interpretación del NT la constituye el parámetro C/N. Dicho parámetro es un índice muy adecuado para evaluar la actividad biológica del suelo. El bajo contenido en NT indica que los resultados de C/N serán elevados. De la relación C/N depende el grado de mineralización y humificación de la materia orgánica. Cuanto menor sea el valor de C/N mayor será el grado de mineralización de la materia orgánica.

Los resultados de la Tabla 4.10 muestran los índices calculados para cada una de las muestras analizadas.

Valores superiores a 12 en la relación C/N en horizontes superficiales tal y como ocurre en la muestras superficiales, indican un predominio de la humificación ([Cobertera, 1993](#)) con calidad edáfica mediana. Una relación C/N muy alta (> 15) ([Andrades, 1996](#)), como en el presente caso, unida a otra serie de factores (pH bajo, fosfatos insuficientes o conductividad eléctrica baja) indica poca habilidad para producir nitratos ([Acosta, 2008](#)).

Tabla 4.10. Relación C/N en muestras de subsuelo EE.SS. "Petronor"

RELACIÓN C/N					
Sondeo	Profundidad, m	COT %	NT %	C/N	Calidad edáfica (Suquilanda, 1996)
J1	0,6	0,19	0,02	10,78	-
	1	0,07	0,0044	15,93	muy mala
	2	0,07	0,0039	18,64	buena
	3	0,05	0,0040	13,21	deficiente
	4	0,07	0,0048	15,14	buena
	5	0,48	0,01	38,58	muy mala
	6	0,58	0,0048	120,64	muy mala
	7	0,55	0,01	74,90	muy mala
	8	0,53	0,01	46,31	muy mala
J2	1	0,67	0,01	71,35	muy mala
	2	0,71	0,01	97,44	muy mala
	3	0,24	0,0031	78,21	muy mala
	4	0,26	0,01	34,95	muy mala
	5	0,24	0,01	25,35	mala
	6	0,18	0,01	33,31	muy mala
	7	0,16	0,01	27,23	deficiente
	8	0,16	0,01	26,64	mala
J3	1	0,26	0,01	32,32	mala
	2	0,26	0,01	17,98	deficiente
	3	0,18	0,01	24,91	mala
	4	0,19	0,01	16,73	deficiente
	5	0,16	0	-	-
	6	0,15	0,01	19,25	deficiente
	7	0,16	0,01	14,65	mediana
	8	0,16	0,0048	34,27	muy mala
	9	0,10	0,01	18,77	deficiente
	10	0,13	0,01	13,41	mediana
Superficiales	C1	1,19	0,07	16,23	deficiente
	C2	1,72	0,10	17,12	deficiente
	C3	1,04	0,08	13,59	mediana
	C4	0,56	0,04	14,91	mediana
	C5	0,99	0,07	14,06	mediana

El aumento de la relación C/N con la profundidad a partir del 4º metro en J1 se justifica por el punto de inflexión fijado en esta profundidad, a partir del cual se producen un gran aumento en la cantidad de COT.

#### 4.2.4.10. Cationes intercambiables

Los cationes intercambiables, o cationes de cambio, proceden de la meteorización del material originario, de la mineralización de la materia orgánica y de aportes externos superficiales y subterráneos (Porta *et al.*, 1998). Éstos cationes intercambiables son aquellos que se hallan adsorbidos de forma reversible en la superficie de los coloides electronegativos del suelo (Porta, 1986), diferenciando con aquellos que permanecen en la solución del suelo (cationes solubles).

Los cationes medidos a partir del extracto recogido en la determinación de la CIC mediante Absorción Atómica, han arrojado los siguientes resultados mostrados en la Figura 4.27.

La cantidad de cationes de cambio en las muestras de subsuelo de los sondeos J1, J2 y J3 sigue el siguiente orden:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , coincidiendo con los resultados indicados por Porta *et al.*, (1998) para suelos calizos de regiones semiáridas.

Respecto al sondeo J1, la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta considerablemente desde el 1<sup>er</sup> metro hasta los 5 metros de profundidad hasta superar los 900 mg/kg suelo con un máximo a esta profundidad. Este aumento es coincidente con la zona de mínimo contenido en arcilla en J1 (véase Figura 4.27). Tras los 5 metros de profundidad, la concentración de calcio disminuye. La concentración tan elevada de  $\text{Ca}^{2+}$  correspondiente a los 60 cm de profundidad, no se tendrá en cuenta como valor correspondiente a un suelo natural debido a la influencia de los materiales para la construcción de la losa de la EE.SS. Análogamente a J1 aunque menos pronunciado, se observa en el sondeo J2 un aumento con la profundidad hasta 5 metros de profundidad (valor máximo), en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  desde un valor de 500 a 800 mg/kg suelo. A partir del metro 5 se produce un descenso en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . En el sondeo J3, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en cada metro muestreado de subsuelo tiene valores menores que en J1 y J2. Se produce un aumento hasta el metro 3, en el cual se alcanza el máximo de concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  de 608 mg/kg suelo. A partir de los 3 metros de profundidad, se produce un descenso llegando al valor mínimo, 173 mg/kg suelo, a los 9 metros de profundidad.

La concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  en el sondeo J1 va aumentando ligeramente, con mayor intensidad de 4 a 8 metros, alcanzando máximos valores a 5 y 8 m de profundidad (530 mg/kg y 651 mg/kg respectivamente). Dicho aumento en  $\text{Mg}^{2+}$  es coincidente con un aumento en el % de arcillas a partir de los 4 m. La cantidad de  $\text{Mg}^{2+}$  en J2 va en disminución hasta los 4 m de profundidad, presentando máximos en las capas 4-5 y 6-7 metros (445 mg/kg y 389 mg/kg). Los resultados de la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  en el sondeo J3 muestran una disminución hasta los 3 m de profundidad (mínimo de 139 mg/kg), a partir del cual se produce un aumento considerable hasta los 5 m. Esta disminución es provocada por un descenso en el contenido de arcillas de 3 a 5 m en dicho sondeo. La comparativa entre los sondeos J1, J2 y J3 muestra una concentración mínima de valores de  $\text{Mg}^{2+}$  en los primeros metros del sondeo J1, en el cual el % de arcillas es mínimo y el de arena máximo respecto a todos los sondeos.

La relación  $\text{Ca}/\text{Mg} < 3$  indica la presencia de suelos magnésicos (Cobertera, 1993). Algunas de las capas muestreadas en el subsuelo de la EE.SS (4-5 m y 6-7 m en J1; 0-1 m, 4-5 m y 7-8 m en J2; 0-2 m, 4-10 m en J3) cumplen esta relación.

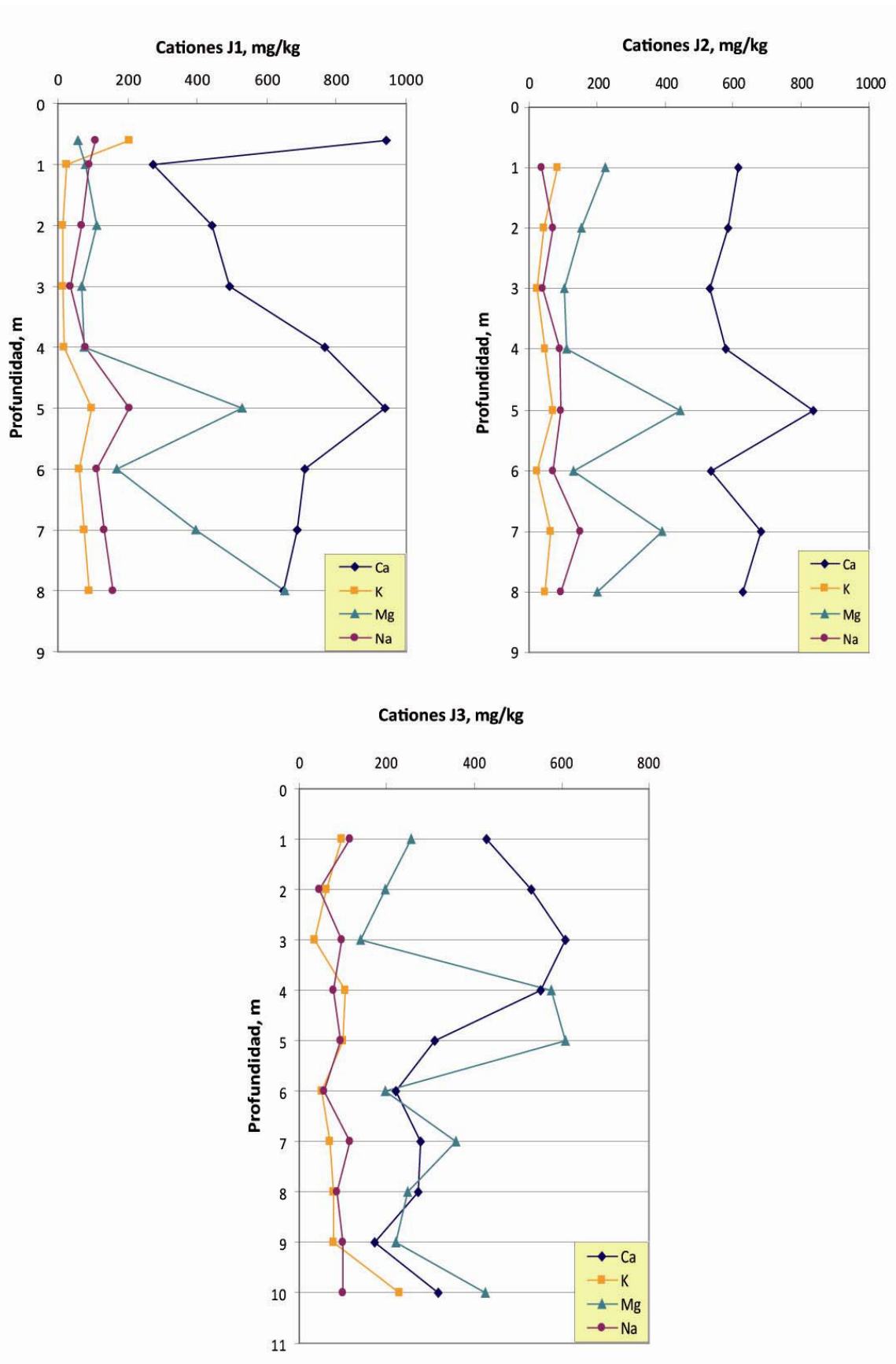


Figura 4.27. Cationes intercambiables (mg/kg) en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”

En J1 se produce una disminución en la concentración de  $\text{Na}^+$  desde la superficie hasta los 3 m; a partir de esta profundidad se produce un aumento de  $\text{Na}^+$  hasta los 8 m, con un máximo a 5 m (204 mg/kg suelo). Dicho máximo se presenta en la capa donde se localiza el máximo contenido de arcilla en J1 debido a que el  $\text{Na}^+$  tiende a ser absorbido por las arcillas y permanecer en éstas por un tiempo prolongado. El contenido en  $\text{Na}^+$  de las muestras del sondeo J1 es mayor que en los sondeos restantes. En el sondeo J2, se produce un aumento ligero en todo el perfil con valor mínimo en el primer metro (37 mg/kg suelo). El máximo se presenta en la capa 6-7 m coincidente con un aumento en el % de arcilla en dicha capa. En el sondeo J3, se produce un máximo de concentración de  $\text{Na}^+$  a los 7 m de profundidad, con una variación de concentración en todo el perfil en torno a los 100 mg/kg suelo.

El catión  $\text{K}^+$  está presente en las muestras de subsuelo en menor concentración que el resto de cationes. En J1 se produce una disminución del contenido de  $\text{K}^+$  hasta los 4 m, presentando un máximo en la capa 4-5 m (98 mg/kg suelo) y coincidente con un incremento en el % de arcillas de 6 al 23 % en dicha capa. En el sondeo J2, se produce disminución hasta los 3 m de profundidad en la concentración de  $\text{K}^+$ , presentando un máximo a los 5 m de profundidad (71 mg/kg suelo). En J3, el contenido de  $\text{K}^+$  varía desde un mínimo alcanzado a los 6 m de profundidad (56 mg/kg) hasta un máximo de 230 mg/kg en la capa 9-10 m, capa con el mayor contenido de arcilla de todo el perfil.

Se puede observar que las variaciones de aumento y disminución de los cationes de cambio en las diferentes capas de suelo y sondeos, están relacionados con un aumento y disminución, respectivamente, del contenido en arcilla. Esto es debido a la adsorción de los cationes (cargados positivamente) en el suelo. Las cargas positivas (cationes) y negativas en la superficie en los coloides atraen y retienen un complejo enjambre de cationes y aniones (Brady y Weil, 2008; Johnston y Tombácz, 2002).

#### 4.2.4.11. Respiración Edáfica Basal

La respiración edáfica se define como la suma de todos los procesos metabólicos que producen  $\text{CO}_2$ , es decir, de todos aquellos microorganismos que desarrollan actividad y desprenden ese  $\text{CO}_2$  durante la misma (Marín *et al.*, 2004). Se calcula dividiendo el C-  $\text{CO}_2$  liberado durante el experimento de respiración entre la duración del experimento (Pascual *et al.*, 2000). La determinación de la actividad respiratoria ha sido empleada como indicador de la contaminación de suelos (Nannipieri *et al.*, 1990) así como de la biomasa microbiana activa (Sergey *et al.*, 2000). La cuantificación de la cantidad de carbono desprendido como  $\text{CO}_2$  nos da una idea del estado de las poblaciones microbianas y de su capacidad para descomponer compuestos orgánicos.

Los valores de REB en el subsuelo de la EE.SS oscilan desde un mínimo localizado a 60 cm bajo la superficie en J1 (0,049 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h) y un máximo en la capa 1 a 2 m en el sondeo J3 (0,72 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h). Dichos valores de respiración basal, concuerdan con aquellos encontrados en muestras de suelos agrícolas en el sureste español: 0,23 a 0,81 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h (Guerrero *et al.*, 2007) y 0,63 a 1,33 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h (Pascual *et al.*, 2001).

Los mayores valores de REB se encuentran en las muestras del sondeo J3, indicado un mayor grado de degradabilidad de la materia orgánica y una mayor actividad microbiana que en el resto de sondeos, y por tanto una mayor biodegradación de compuestos orgánicos (Hernández y García, 2003; USDA 1999). El máximo de REB se sitúa a 2 m de profundidad en el sondeo J3, capa con un contenido de hidrocarburos de 76 mg TPH/kg suelo, uno de los mayores valores de TPH encontrados en el subsuelo de la EE.SS, indicativo de una actividad microbiana significativa y de que una biodegradación intrínseca está ocurriendo en esta zona (Rodríguez *et al.* 2009; Kao y Wang,

2000). A los 6 m de profundidad en el sondeo J3 se ha medido la mayor concentración de TPH de la EE.SS con un valor de REB menor a 0,2 mg C- CO<sub>2</sub>/kg h, aunque es el mayor valor encontrado a esa profundidad en los tres sondeos.

Aunque los valores de respiración son mayores en J3, el contenido en TPH es mayor en dicho sondeo, indicando que aunque se produzca biodegradación de los hidrocarburos por actividad microbiana, su contenido en dicho sondeo ha sido mucho más elevado.

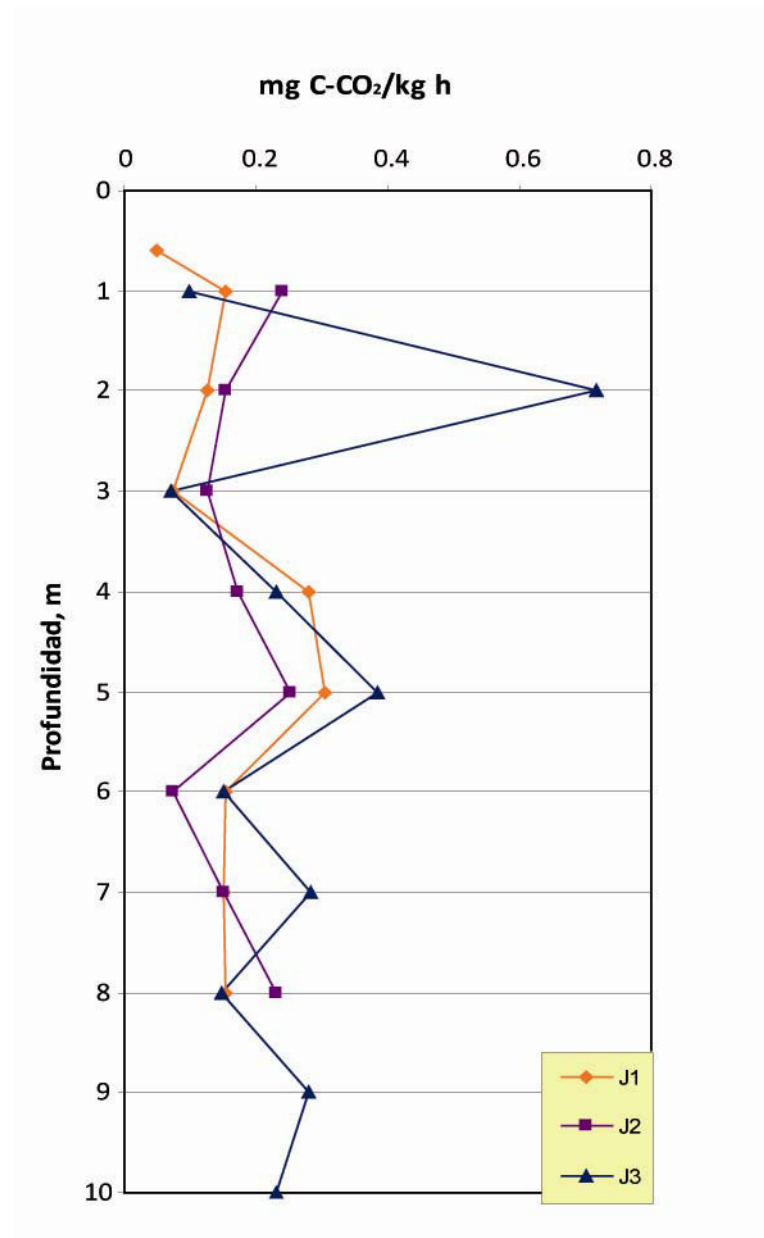


Figura 4.28. Respiración Edáfica Basal (mg C-CO<sub>2</sub>/kg·h) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Petronor"

#### 4.2.4.12. Aniones y mecanismos de biodegradación natural

El contenido en aniones está relacionado con la mayor o menor capacidad de los hidrocarburos de ser biodegradados por mecanismos anaeróbicos. Los aniones con mayor importancia en la biodegradación y atenuación natural de hidrocarburos son  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Los procesos de biodegradación de hidrocarburos se refieren a una variedad de mecanismos que usan los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  como aceptores de electrones (Borden *et al.*, 1997, 1995). La disponibilidad de éstos aceptores de electores determina la velocidad de degradación (Mulligan y Yong, 2004).

El contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  en las muestras oscila entre 30 y 449 mg/kg suelo, valor éste último alcanzado a 8 m de profundidad en el sondeo J1. Hasta los 4 metros de profundidad en los tres sondeos realizados en la EE.SS, los valores son próximos entre sí y menores a 100 mg/kg aunque con mayor contenido en J2 tras J1 y J3. Es a partir de los 4 m de profundidad en J1 el que se observa un cambio en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  de gran importancia, alcanzando los valores máximos en el subsuelo de la EE.SS y distando de manera muy notable respecto al valor de la concentración de sulfatos en el resto de sondeos. Este aumento a partir de esta profundidad coincide con un aumento en la concentración de TPH hasta los 7 m de profundidad en J1, y con un aumento en la concentración de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ). En esta zona el suelo tiene mayor capacidad para biodegradar anaeróticamente a los hidrocarburos debido a la existencia de aceptores de electrones en alta concentración (Khan y Husain, 2003). Si bien, ésta disponibilidad de aceptores de electores se ve ensombrecida por un aumento en el contenido de arcilla (véase apartado 5.2.3.4) y por tanto, la retención de hidrocarburos es mayor y con menor disponibilidad para su degradación anaeróbica. Significantes concentraciones de hidrocarburos alifáticos persisten en el suelo debido a sus interacciones con los componentes del suelo (arcillas y materia orgánica) resultando en limitaciones de biodisponibilidad para ser biodegradados.

En J2 y J3 no existe un incremento importante en el contenido de arcillas y por tanto los hidrocarburos pueden ser más fácilmente degradados. En estos sondeos se produce una importante reducción en el contenido de sulfato comparando con J1, más aún teniendo en cuenta que J1 y J2 son sondeos tomados en un mismo perfil ERT y por tanto, debería contener sulfatos en cantidades similares. Es por tanto, se puede concluir que en J2 se ha producido un proceso de biodegradación intrínseca (o atenuación natural) mediante bacterias sulfato-reductoras (sulfatoreductor) (Kao y Wang, 2000) y por tanto el sulfato se ha consumido en mayor medida siendo uno de los aceptores de electrones.

En la capa 9-10 m en el sondeo J3, se produce un aumento de  $\text{SO}_4^{2-}$  que unido a un aumento en el contenido de arcilla hace pensar que se ha producido una biodegradación en menor medida y por tanto ha habido un menor consumo de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Sobre el contenido en  $\text{Cl}^-$  tal y como ocurre para el contenido de sulfatos, los máximos valores se encuentran en J1 a partir de los 4 m de profundidad, alcanzando un valor de 60 mg/kg a los 8 m. La concentración de  $\text{Cl}^-$  sufre un incremento con la profundidad en los tres sondeos realizados. Los valores descienden suavemente hasta los 5 m, a partir del cual comienzan a ascender. En J3, aumenta de 5 m a 8 m y luego disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de 5,5 mg/kg a los 10 m.

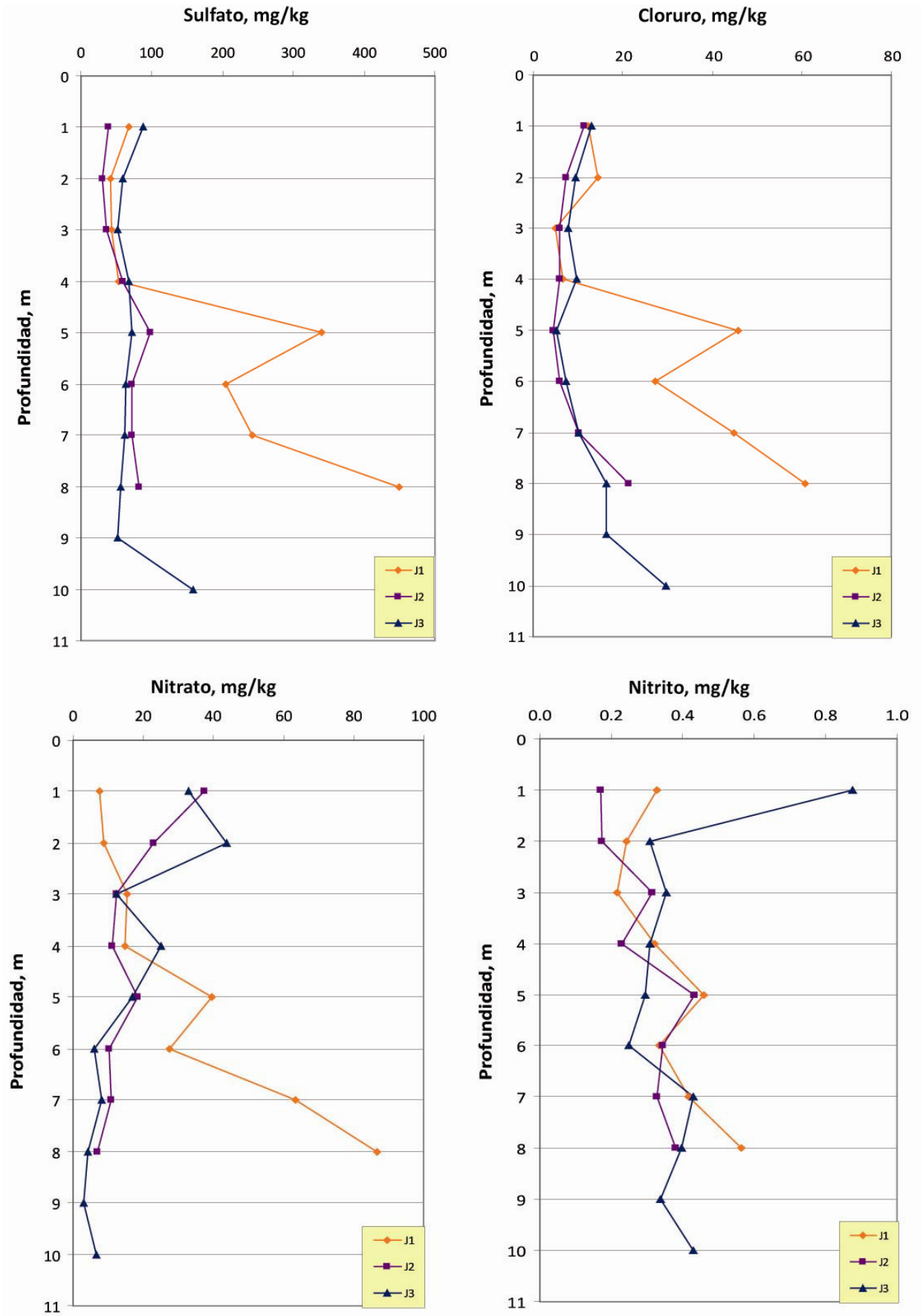


Figura 4.29. Aniones en subsuelo de la EE.SS "Petronor"

Análogamente a lo observado para el contenido en sulfato, el contenido de  $\text{NO}_3^-$  a partir de los 4 m de profundidad en J1 sufre un incremento notable respecto a los primeros metros y respecto a los sondeos J2 y J3. A los 8 m de profundidad en J1 se alcanza el valor máximo de concentración de  $\text{NO}_3^-$ , correspondiente a 86 mg/kg suelo, al igual que ocurre con el contenido en sulfatos. Al aumentar la profundidad en J2, se observa un agotamiento de nitrato, lo cual es evidencia, junto con un agotamiento del sulfato, de una biodegradación anaeróbica intrínseca de los hidrocarburos por un mecanismo de biodegradación mixto (*mixed electron acceptor*): por desnitrificación y proceso sulfatoreductor de acuerdo con los resultados obtenidos por Coates *et al.* (1996) y Boopathy (2004).

Respecto al sondeo J3, indicar que se produce a partir de los 6 m de profundidad una disminución del contenido de  $\text{NO}_3^-$  y aumento de  $\text{NO}_2^-$ , indicando la posibilidad de haberse producido una atenuación natural por bacterias desnitrificantes (Kao y Wang, 2000; Liu *et al.* 2008) y teniendo en cuenta que su porcentaje medio de humedad (8,52) es muy superior al de J1 (4,25) y J2 (4,62), lo cual es favorable para la biodegradación por bacterias.

Aún así el contenido en TPH del sondeo J3 es elevado, con mayor valor en la capa 5 -6 m de profundidad, por lo que existen cantidades de hidrocarburos alifáticos que han persistido en el suelo con limitaciones de biodisponibilidad para su biodegradación. Este hecho puede justificarse con estudios previos (Boopathy, 2004) en los que, sin adición de especies como aceptores de electrones (atenuación natural), la eliminación de TPH fue del 20% debido a que no se suministraron cantidades de nitratos o sulfatos adicionales a las que ya contuviera el suelo, poniendo en evidencia la biodegradación inicial de hidrocarburos y su posterior adsorción en la fase estable sólida del suelo (Mendoza, 1998) limitando su acceso para los microorganismos y disminuyendo en consecuencia la tasa de biodegradación (Ehlers y Luthy, 2003).

Los valores de nitrito son inferiores a 1 mg/kg en todos los sondeos. Se observa un ligero incremento a partir de los 5 m de profundidad en la concentración de  $\text{NO}_2^-$ , coincidente con el agotamiento de  $\text{NO}_3^-$  debido al proceso de desnitrificación, provocando por tanto, una producción de  $\text{NO}_2^-$ .

El contenido en Bromuro ( $\text{Br}^-$ ) de los sondeos J1, J2 y J3 (Figura 4.30), es muy similar entre sí, variando entre 2 y 3 mg/kg suelo. Bowen (1979) encontró concentraciones de 0,3 mg/kg en calizas y 0,44 mg/kg en areniscas. El contenido en Bromuro en los suelos varía considerablemente desde 0,3 a 852 mg/kg suelo (Flury y Papritz, 1993). Las mayores concentraciones se han encontrado en suelos próximos al mar (Wilkins, 1978). Datos del contenido natural de  $\text{Br}^-$  en suelos son escasos. Un típico contenido en  $\text{Br}^-$  en suelos franco limosos es de aproximadamente 1mg/kg suelo (Owens *et al.* 1985).

Como resumen de los posibles mecanismos implicados en la biodegradación intrínseca de hidrocarburos en el subsuelo de la EE.SS, relacionados con el contenido de aniones, concluir que en J1 no se ha producido un agotamiento de nitrato y por tanto, no ha habido una significativa biodegradación por bacterias desnitrificantes, si bien el contenido de hidrocarburos se ha podido ver minimizado mediante degradación aeróbica o bien anaeróbica mediante el ión  $\text{Fe}^{3+}$ .

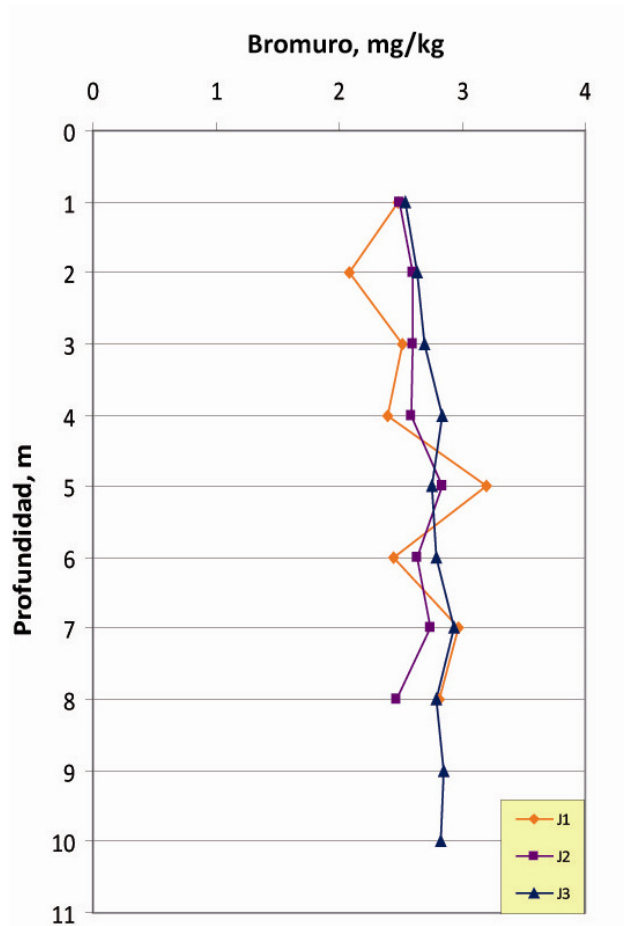


Figura 4.30.  $\text{Br}^-$  en el subsuelo de la EE.SS

Adicionalmente, el contenido en arcillas en J1 es elevado y por tanto, la retención de hidrocarburos por parte de las arcillas es mayor permitiendo una menor degradación de los compuestos orgánicos. En J2 se ha producido una importante reducción en el contenido en sulfatos respecto a J1, y un agotamiento de nitrato, evidencia de que se han producido un procesos de biodegradación mixtos por bacterias desnitrificantes y sulfatorreductoras (Kao y Wang, 2000). En el sondeo J3, el agotamiento de nitratos y aumento de nitrito, adicionalmente al mayor consumo de sulfato y mayor respiración edáfica basal, indica que se ha producido una biodegradación intrínseca mixta por varios aceptores de electrones, principalmente  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  análogamente a J2. El mayor contenido en humedad en J3 respecto J1 y J2 mejora las condiciones de biodegradación por bacterias.

#### 4.2.4.13. Metales Totales

El Cu es un elemento calcófilo y los minerales más representativos que forma son calcopirita, covellina y malaquita. En el medio ambiente y en minerales en estado de oxidación divalente, puede adsorberse una gran variedad de óxidos metálicos hidratados, incluyendo aquellos de hierro, aluminio y manganeso. (Grant *et al.*, 1990). Este elemento se asocia con materia orgánica del suelo, óxidos de hierro y manganeso, arcillas silicatadas y otros minerales.

La concentración de Cu en las muestras de subsuelo de la EE.SS varía en un rango de 8 a 50 mg/kg, superando este último valor en la capa 5-6 m de profundidad en el sondeo J2 y del metro 5 al 9 en el sondeo J3. Dicho rango de variación concuerda con los valores medios de concentración de Cu en la corteza terrestre (24 a 55 mg/kg) y el rango medio de Cu en suelos (20-30 mg/kg) según [Martínez-Martínez \(2009\)](#). La concentración máxima de Cu se ha encontrado a 6 metros de profundidad en el sondeo J2, con un valor de 81 mg/kg, valor elevado comparado con los contenidos medios que presentan los suelos a nivel europeo. Estudios realizados en Alicante y Castellón presentan similitud con éste valor, con rangos de Cu entre 12,6 y 76,8 ([Micó, 2006](#); [Peris, 2006](#)). Los valores de Cu en el subsuelo de la EE.SS no superan los límites legales en España para suelos agrícolas, fijado en 210 mg Cu/kg suelo para pH > 7 (BOE, 1990).

En los suelos el Mn se presenta comúnmente como minerales de óxido: birnesita y vernardita ([Gilkes y Mckenzie, 1988](#)). Todas las rocas de la corteza terrestre contienen Mn en concentraciones que son generalmente mucho más elevadas que el resto de micronutrientes, aparte del hierro. La concentración de Mn en el subsuelo de la EE.SS varía en el rango 50-200 mg/kg. Dichos valores están en el rango de contenido en Mn en areniscas, con contenidos entre 20-500 mg/kg ([Gilkes y Mckenzie, 1988](#)). El Mn alcanza sus valores máximos entre 4 y 6 m de profundidad en el subsuelo de la EE.SS en torno a los 200 mg Mn/kg suelo.

El Zn se trata de un elemento calcófilo que forma gran cantidad de minerales tales como la esfalerita, la smithsonita y la cincita. Es uno de los elementos menos comunes; se estima que forma parte de la corteza terrestre en un 0,0005-0,02 %, ocupando el lugar 25 en orden de abundancia entre los elementos. Según [Martínez-Martínez \(2009\)](#), el contenido total medio de este elemento de la litosfera se estima en aproximadamente 80 mg/kg. El rango normal de Zn en suelo ha sido estimado en una media de 50 mg Zn/kg suelo ([Kiekens, 1995](#)), en concordancia con los valores medidos en las muestras de subsuelo de la EE.SS que arrojan un contenido entre 20-50 mg Zn/kg suelo a excepción del encontrado a 0,6 m de profundidad del sondeo J1, que presenta un contenido en Zn muy elevado (687 mg Zn/kg suelo). Dicho valor se asocia al material de construcción de la losa hormigonada de la EE.SS. ya que concentraciones superiores a los 100 mg/kg se observan en fragmentos de rocas de origen volcánico como la diabasa.

El Fe es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre tras el silicio, oxígeno y aluminio; representa el 5,1 % de su peso total y su contenido en suelo se estima en un 3,8 ([Lindsay, 1979](#)). La mayoría del Fe se presenta en las estructuras cristalinas de minerales tales como silicatos ferromagnéticos como olivino, augita, hornblenda y biotita. El rango de Fe total en suelos agrícolas en Estados Unidos es de 15.000 mg Fe/kg ([Frank et al., 1976](#)) mientras que [Williams et al. \(1980\)](#) encontraron como valor medio de la capa arable 19100 mg Fe/kg. El contenido en Fe en el subsuelo de la EE.SS varía entre 4000 y 22.000 mg Fe/kg, siendo éste el metal más abundante.

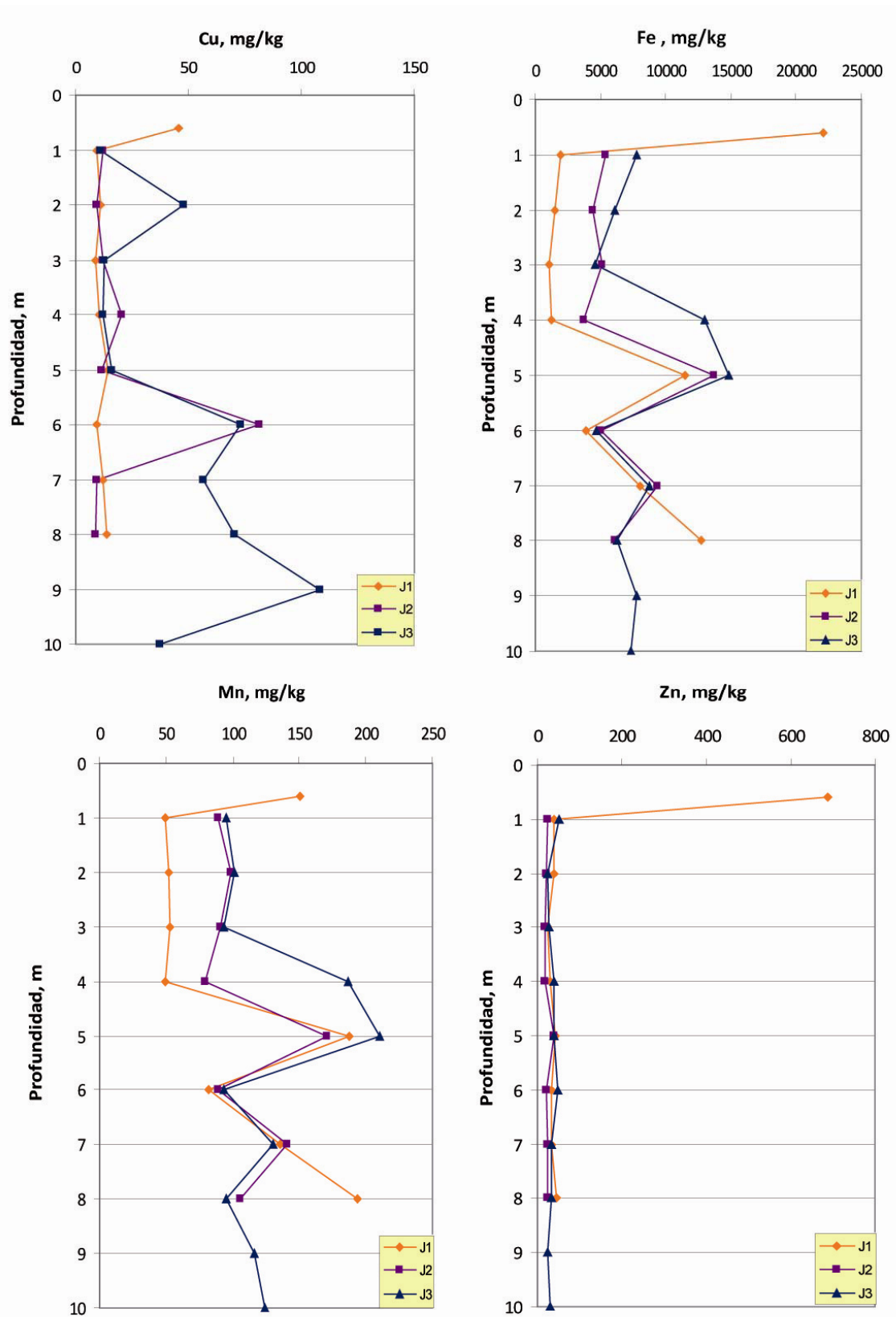


Figura 4.31. Metales pseudo-totales en muestras de subsuelo de la EE.SS “Petronor”

El Pb es un elemento que tiene una fuerte afinidad por el azufre presente en minerales como la galena (PbS) aunque se encuentra también en minerales tales como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>), cerusita (PbCO<sub>3</sub>) y minio (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), entre otros en los que se encuentra a nivel de traza. El contenido natural de Pb en el suelo procede de la roca madre. Según [Martínez-Martínez \(2009\)](#), la abundancia de este elemento en la corteza terrestre indica una tendencia a concentrarse en las series ácidas de las rocas magmáticas y sedimentos arcillosos (concentraciones de Pb 10-40 mg/kg), y en rocas ultramáficas y sedimentos calcáreos (0,1 a 10 mg/kg).

Desde 1920 y hasta el 2002, se utilizaron compuestos a base de Pb (tetraetilo de plomo) y Mn para aumentar, con un bajo coste, el octanaje de las gasolinas. A partir de los años 70, ante los graves problemas de deterioro ambiental e impacto en los seres humanos, los gobiernos de diferentes países iniciaron una serie de acciones para detener y prevenir dicha problemática y se impusieron leyes para la reducción paulatina del uso de aditivos de Pb y Mn en las gasolinas. La Unión Europea fijó como límite moratorio el 2002 para la retirada de combustibles con Pb del mercado.

En el subsuelo de la EE.SS se han encontrado pequeñas concentraciones en algunos estratos sondeados, si bien, en la mayoría de muestras de subsuelo no se ha detectado Pb y no aparecen en la Tabla 4.11. Cabe destacar el alto valor de Pb del orden de 300 mg/kg (muy superior a los 136 mg/kg de Pb que presenta la lamproita de origen volcánico tomada en Jumilla según [Martínez-Martínez, \(2009\)](#)), a 0,60 m de profundidad en el sondeo 1 si bien pudiera deberse, como en el caso de Zn, Fe, Mn y Cu, a influencia antropogénica (la losa hormigonada y material de relleno para la construcción de la EE.SS). El resto de valores están en concordancia con el intervalo definido para concentraciones de Pb en suelos de Murcia definidos por [Acosta \(2008\)](#) (4,62-2334,31 mg/kg) y cuya concentración media se establece en 67,91 mg/kg.

Según legislación aplicable publicada en el [B.O.E. \(1990\)](#), el nivel máximo permitido de plomo en suelos agrícolas con pH>7, es de 300 mg/kg suelo.

**Tabla 4.11. Pb (mg/kg) en el subsuelo de la EE.SS. "Petronor"**

Sondeo	Profundidad, m	Pb, mg/kg suelo
1	0,6	313,77
	6	10,88
3	4	23,95

#### 4.2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los coeficientes de correlación de Pearson entre las características del subsuelo en los sondeos realizados en la EE.SS se presentan en las Tablas 4.12, 4.13 y 4.14, apareciendo en éstas las características que presentan una correlación significativa y el nivel de significación para cada uno de los sondeos.

Las correlaciones a destacar son las siguientes:

- En el sondeo J1, el pH se correlaciona positivamente con el pH en KCl y negativamente con el COT ( $r=-0,818$ ) mostrando que un aumento en el carbono orgánico (materia orgánica) en el subsuelo provoca una disminución de pH, consecuencia de la reacción ácida producida por la descomposición de materia orgánica.
- El pH en KCl se correlaciona negativamente con el contenido en aniones y cationes, con la profundidad y con el contenido en arcilla, de tal modo que a mayor profundidad, el pH KCl es menor y por tanto la cantidad de cationes y aniones adsorbidos aumenta. Esto puede ser potenciado por el aumento en el contenido de arcillas con la profundidad (correlación positiva,  $r=0,816$ ) que favorece la adsorción de cationes y aniones.
- El contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  en los sondeos J1, J2 y J3 se correlaciona positivamente con el contenido en arcilla lo cual tiene su explicación en el desarrollo de cargas positivas por parte de la arcillas, de tal modo que estas cargas positivas aumentan al disminuir el pH (Honorato, 2000). El pH se correlaciona negativamente con el contenido en arcilla en los tres sondeos realizados, por tanto, a mayor contenido de arcilla, menor valor de pH, aumento en las cargas positivas en las arcillas y aumento en el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbido por éstas. La correlación negativa existente entre resistividad y contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  en los sondeos realizados corrobora que la resistividad del suelo depende en contenido de iones en éste (Ávila y Genescá, 1995).
- Análogamente en J1 y J3, el contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  se correlaciona positivamente con el contenido en arcilla debido a la adsorción de cationes intercambiables en las posiciones de cambio en los coloides en arcillas en el subsuelo.
- La resistividad del suelo se correlaciona positivamente con el contenido en arena y negativamente con el contenido en arcilla en todos los sondeos realizados debido a la mayor resistencia de la arena frente a la arcilla (Orellana, 1982).
- La resistividad y conductividad presentan una correlación negativa, tal y como cabría esperar. La resistividad se correlaciona negativamente con el contenido en aniones y cationes, con mayor intensidad con el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Na}^+$  en J1, J2 y J3; y positivamente con el pH KCl ( $r=0,952$ ) en el sondeo J1. A medida que desciende el pH aumenta el contenido en sales y esto disminuye el valor de la resistividad eléctrica (Martínez-Pagan, 2006).
- La profundidad se correlaciona positivamente con el contenido en  $\text{NO}_2^-$  en J1 y J2 y negativamente con el contenido  $\text{NO}_3^-$  en J2 y J3 indicando una producción de nitrito y agotamiento de nitrato debido a la biodegradación de hidrocarburos por acción de bacterias desnitrificantes, evidencia de degradación intrínseca en el subsuelo de la EE.S (Kao y Wang, 2000). Únicamente en el caso de J1, el  $\text{NO}_3^-$  se correlaciona positivamente con la profundidad, aumentando el contenido en nitratos con ésta.
- El contenido en  $\text{Cl}^-$  en J3 y  $\text{SO}_4^{2-}$  en J1 y J2 se correlacionan positivamente con la profundidad. El contenido en Cu se correlaciona (+) con la profundidad en el sondeo J3.
- El COT presenta correlaciones positivas con la profundidad en J1 y con el contenido en  $\text{NO}_3^-$  en todos los sondeos, de tal modo, que mayor contenido en nitrato provoca mayor contenido en COT indicando que el agotamiento de nitrato produciría una disminución en el COT y por extrapolación, en el contenido de hidrocarburos en el suelo (biodegradación por desnitrificación).
- El COT se correlaciona de manera positiva con el contenido en limo y arcilla y negativamente con el contenido en arena, debido a la no retención de compuestos orgánicos por parte de arenas y si por parte de las arcillas.
- La REB se correlación positivamente con el contenido en  $\text{NO}_2^-$  en J2 ( $r= 0,795$ ) y el contenido en  $\text{NO}_2^-$  y la profundidad ( $r=0,769$ ) indicando que hay una producción de nitrito en este sondeo por la acción de bacterias desnitrificantes que aumentan el valor de la respiración edáfica.
- El contenido en TPH se correlaciona de manera negativa en el sondeo J2 de tal modo, que a mayor humedad, menor contenido en TPH debido a que cuando la humedad decrece, el

transporte de la fase vapor incrementa y la retención de hidrocarburos en el suelo aumenta (Fine *et al.*, 1997). No se han encontrado más relaciones significantes entre el contenido en TPH y las características fisicoquímicas del subsuelo, evidencia de que el contenido de hidrocarburos en los sondeos de suelo de la EE.SS tiene un origen puramente antropogénico (Chukwujindi *et al.*, 2008)

- El metal Cu se correlaciona de manera negativa con el contenido en aniones y resistividad en el sondeo J1 y positivamente con el contenido en Fe y Mn (en el medio ambiente, el  $\text{Cu}^{2+}$  puede adsorberse a una gran variedad de óxidos metálicos hidratados, incluyendo aquellos de hierro, aluminio y manganeso, según Grant *et al.* (1990)).
- Los metales Cu, Zn, Mn y Fe se correlacionan positivamente con el contenido en materia orgánica (COT) y contenido en arcilla y limo, pudiéndose deducir que dichos metales se encuentran asociados a algunos de los constituyentes más estables del suelo. De acuerdo con Zhang *et al.* (2002), el área superficial de las partículas del suelo dependiente del tamaño de grano, controla los procesos de adsorción de metales, lo que podría explicar la correlación encontrada entre estos metales y las fracciones más finas del suelo (limo y arcilla); en general, estas partículas junto con la materia orgánica, son las responsables de la mayor parte de los metales adsorbidos en el suelo (De Mora *et al.*, 2004).
- Fe se correlaciona positivamente con la profundidad en el sondeo J1, es decir, a mayor profundidad, mayor contenido de Fe que pudiera estar condicionado por los procesos de *iron-reducing* (reductores de Fe) de biodegradación de hidrocarburos, con el uso de  $\text{Fe}^{2+}$  como aceptor de electrones en dichos procesos.
- No se ha encontrado correlación significativa entre el contenido en metales y el contenido en TPH en el subsuelo de la EE.SS.

Tabla 4.12. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J1

SONDEO J1

Profundidad	Profundidad	pH	COT	TPH	Arena	CE	Limo	Arcilla	CaCO3	Resistividad	Humedad	pH KCL	CIC	NT	NO2-	Cl-	Br-	NO3-	SO4 2-	Na	NH4+	K	Ca	Mg	REB	Cu	Fe	Mn	Zn
		-0.958**																											
	pH		0.879**																										
	COT			-0.818*																									
	TPH				-																								
	Arena					-0.743*	0.716*	-0.858**																					
	CE																												
	Limo																												
	Arcilla																												
	CaCO3																												
	Resistividad																												
	Humedad																												
	pH KCL																												
	CIC																												
	NT																												
	NO2-																												
	Cl-																												
	Br-																												
	NO3-																												
	SO4 2-																												
	Na																												
	NH4+																												
	K																												
	Ca																												
	Mg																												
	REB																												
	Cu																												
	Fe																												
	Mn																												
	Zn																												

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; CE: conductividad eléctrica; CIC: capacidad intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal;

\*\* La correlación bilateral es significativa al nivel 0.01

\* La correlación bilateral es significativa al nivel 0.05

Tabla 4.13. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J2

SONDEO J2

Profundidad	pH	COT	TPH	Arena	CE	Limo	Arcilla	CaCO3	Resistividad	Humedad	pH KCL	CIC	NT	NO2 -	Cl -	Br -	NO3 -	SO4 2-	Na	NH4+	K	Ca	Mg	REB	Cu	Fe	Mn	Zn
pH	-																											
COT	-.837**	-																										
TPH			-																									
Arena				-																								
CE					-.817*																							
Limo						-.988**	.772*																					
Arcilla							-.942**	.838**	.881**																			
CaCO3								-																				
Resistividad									.751*	-.990**	-.712*	-.764*																
Humedad										-.746*																		
pH KCL											.865**		-.857**	-.807*														
CIC																												
NT																												
NO2 -																												
Cl -																												
Br -																												
NO3 -																												
SO4 2-																												
Na																												
NH4+																												
K																												
Ca																												
Mg																												
REB																												
Cu																												
Fe																												
Mn																												
Zn																												

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; CE: conductividad eléctrica; CIC: capacidad intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal; \*\* La correlación bilateral es significativa al nivel 0.01 ; \* La correlación bilateral es significativa al nivel 0.05

Tabla 4.14. Matriz de correlación de Pearson para sondeo J3

SONDEO J3

Profundidad	Profundidad	pH	COT	TPH	Arena	CE	Limo	Arcilla	CaCO <sub>3</sub>	Resistividad	Humedad	pH KCL	CIC	NT	NO <sub>2</sub> -	Cl -	Br -	NO <sub>3</sub> -	SO <sub>4</sub> 2-	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K	Ca	Mg	REB	Cu	Fe	Mn	Zn	
pH	-																													
COT	-0.885	-																												
TPH	-	-	-																											
Arena	-	-	-	-																										
CE	-	-	-	-	-0.706																									
Limo	-	-	-	-	-0.967	0.661																								
Arcilla	-	-	-	-	-0.901	0.673	0.761																							
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-																							
Resistividad	-	-	-	-	0.768	-0.987	-0.739	-0.697																						
Humedad	-	-	-	-	-0.798	-	0.730	0.789																						
pH KCL	-	-	-	-	0.878	-	-0.801	-0.872																						
CIC	-	-	-	-	-	-	-	-																						
NT	-	-	-	-	-	-	-	-																						
NO <sub>2</sub> -	-	-	-	-	-	-	-	-																						
Cl -	0.637	-	-	-	-	-	-	-																						
Br -	0.787	-	-0.789	-	-	-	-	-																						
NO <sub>3</sub> -	-0.832	-	0.909	-	-	-	-	-																						
SO <sub>4</sub> 2-	-	-	-	-	-	0.824	-	0.634																						
Na	-	-	-	-	-0.668	0.839	0.671	-																						
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.730																					
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-																					
Ca	-	-0.723	-	-	-	-	-	-	-																					
Mg	-	-0.666	-	-	-	-	-	0.633	-																					
REB	-	-	-	-	-	-	-	-	-																					
Cu	0.635*	-	-	-	-	-	-	-	-																					
Fe	-	-	-	-	-0.858**	-	0.862**	0.720*	-0.647*																					
Mn	-	-	-	-	-0.808**	-	0.768**	0.75*	-																					
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-																					

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; CE: conductividad eléctrica; CIC: capacidad intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal;

\*\* La correlación bilateral es significativa al nivel 0.01

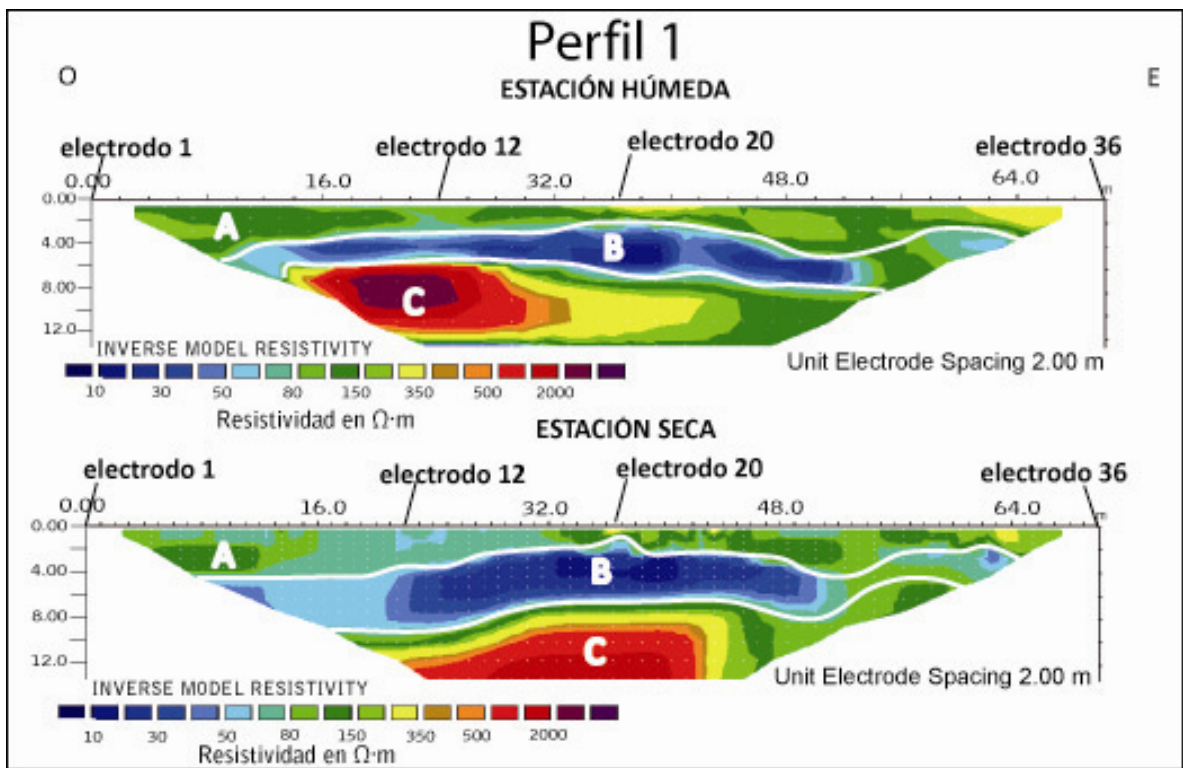
\* La correlación bilateral es significante al nivel 0.05

### 4.3. EE.SS “CAMPSA”

#### 4.3.1. SECCIONES DE LOS PERFILES DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA

Las secciones eléctricas obtenidas tras el procesado de datos de tomografía eléctrica correspondientes a los perfiles P1, P2 y P3 realizados en la EE.SS “Campsas” en estación húmeda y seca, se presentan a continuación.

La sección eléctrica proporcionada por el **Perfil 1** llevado a cabo en la campaña húmeda ha dado un 13,8% de error tras cuatro iteraciones de ajuste mientras que el perfil en la campaña de estación seca se ha procesado con un error absoluto del 7,1 % tras cuatro iteraciones de ajuste. Dicha sección se facilita en la Figura 4.32.



**Figura 4.32. Sección eléctrica de perfil P1 en EE.SS “Campsas” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

La sección eléctrica en periodo húmedo mostrada en la Figura 4.32 presenta 3 capas geoelectricas diferenciadas, indicadas sobre la propia figura con las letras A, B y C. La capa A se presenta como la capa más superficial, una capa moderadamente resistiva, con valores entre 80 y 150  $\Omega \cdot m$  y con un espesor de capa medio de 2 metros a lo largo del perfil y con una profundidad máxima de 5 metros de profundidad a partir de 48 m en el eje x. Tras los sondeos realizados, se justifica la capa A moderadamente resistiva con la presencia de relleno artificial hasta una profundidad de 1,20 m y la presencia de gravas hasta los 2 m en el electrodo 20 (zona en la que se realizó el sondeo mecánico). Tras la primera capa A y bajo ésta, se sitúa la capa B, capa menos resistiva, con espesor entre 2 y 4 metros y mínimos de resistividad mostrando valores entre 10 y 50  $\Omega \cdot m$  en las posiciones  $x=38$  metros y  $x=50$  metros y a una profundidad de

6-7 metros. Dicha **capa B**, podría estar relacionada con la presencia de material edáfico de baja resistividad, **arcillas con limos** (de 2 a 5 m de profundidad) tal y como se ha comprobado posteriormente con la columna estratigráfica del sondeo realizado en dicho punto, o bien, por la presencia de ácidos generados por la biodegradación de los hidrocarburos (lo cual se corrobora solamente en uno de los sondeos realizados a posteriori). Se distingue una tercera capa, denominada C, de menor extensión que las anteriores que presenta valores de resistividad muy elevados en comparación con el medio circundante. Los máximos de resistividad se encuentran entre las posiciones  $x = 16$ -26 metros y a una profundidad de entre 6,5 y 11 metros. Los valores presentados en estos máximos de resistividad están en torno a los  $2000 \Omega \cdot m$ . Según columna litológica realizada en dicha anomalía **C**, el material edáfico presente son **arenas con limos** en su conjunto, con una capa de gravas a 8 m de profundidad. Dichas arenas presentan una resistividad mayor a las arcillas presentes en la capa superior B, y por tanto, los materiales del subsuelo concuerdan con las diferentes capas o valores de resistividad medidas mediante tomografía eléctrica. Destacar que las gravas poseen mayor resistividad que arena, arcilla y limo, y que se presenta a partir de los 5 m, es decir en la anomalía C, lo cual justifica reiteradamente la relación entre resistividad medida y material edáfico presente en el subsuelo. Si bien pudieran ser valores que caracterizan la presencia de hidrocarburos fresco (derrame reciente) en suelo, lo cual se descarta debido a la no actividad de la EE.SS durante años y la posterior confirmación, por los resultados analíticos de hidrocarburos en suelos, confirmando un mínimo de concentración en los últimos metros del sondeo.

La sección eléctrica en periodo seco muestra una distribución en 3 capas geoelectricas análogas a las identificadas en el perfil P1 del periodo húmedo. Destacar una pequeña disminución en general, en los valores de resistividad del subsuelo debida, con probabilidad, al aumento de la temperatura en el subsuelo en el periodo seco, provocando una mayor movilidad de los iones y por tanto, una disminución de la resistividad que en su homólogo en el periodo húmedo. Adicionalmente, debido a la disminución de humedad en el suelo en el periodo seco, la resistividad se ve disminuida en sus valores al disminuir la cantidad de sales disueltas. La expresión analítica conocida como ecuación de Albrecht, pone de manifiesto esta relación de resistividad con temperatura y humedad.

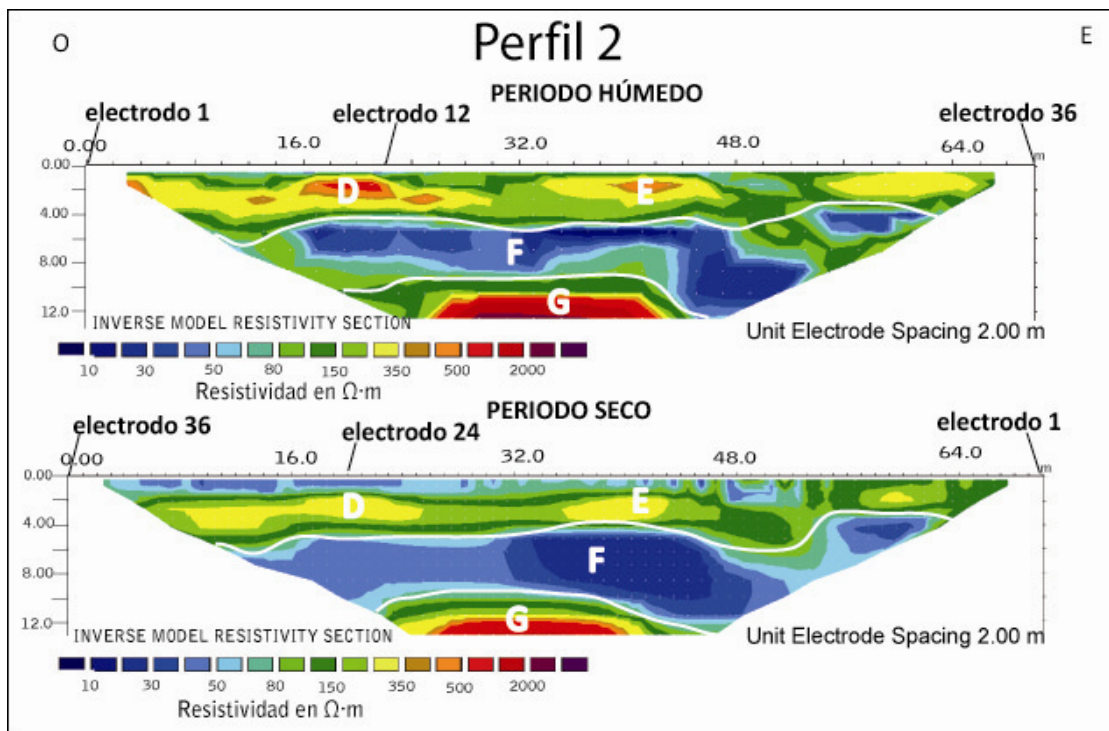
$$\rho = \frac{1,3 \cdot 10^4}{(1 + 0.73H^2) \cdot (1 + 0.003T)}, T > 0^\circ C$$

Se observan tres capas geoelectricas, A, B y C con valores de resistividad próximos a los observados en la estación húmeda. Asimismo, en la capa A, los valores de resistividad medidos van desde  $80 \Omega \cdot m$  y  $150 \Omega \cdot m$ , coincidentes en el rango de valores y espesor de capa a la capa A observada en periodo húmedo. Se mantiene la estructura y profundidad de la capa menos resistiva, capa B, con valores comprendidos entre  $10 \Omega \cdot m$  y  $50 \Omega \cdot m$ . Por último, destacar la capa C, capa más resistiva, con valores de resistividad que oscilan entre  $350 \Omega \cdot m$  en el contorno más externo y  $1000 \Omega \cdot m$  aproximadamente en el centro de dicha capa. La disminución de valor en resistividad mostrada respecto al perfil de la campaña húmeda puede deberse a la diferencia de temperatura y humedad del subsuelo en ambas campañas. Tal y como se puede observar, la situación de la capa C, zona de mayor interés, se ve desplazada hasta la posición  $x=42$  metros mientras que en el perfil realizado en campaña húmeda, la zona más resistiva, queda establecida en  $x = 30$  metros.

El **Perfil P2** (Figura 4.33) llevado a cabo en estación húmeda ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 8,9 % tras tres iteraciones de ajuste. Dicho perfil realizado en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica con un error absoluto de 4,3 % tras cinco iteraciones de ajuste. Ambas secciones eléctricas se facilitan en la Figura 4.33. Cabe

destacar que durante el procesado de los datos geofísicos, se realizó una inversión en la situación de los electrodos inicio y fin para poder comparar las secciones eléctricas obtenidas en estación seca y húmeda, dado que la posición de los electrodos inicio y fin era contraria a aquella establecida para las medidas en estación húmeda.

La sección eléctrica en periodo húmedo presenta 3 capas geoelectricas diferenciadas, indicadas sobre la propia figura con las letras D y E; F y G. Al igual que en las secciones eléctricas del perfil 1, existe una capa, F, con valores muy bajos de resistividad entre  $10 \Omega \cdot m$  y  $50 \Omega \cdot m$  en la parte más externa, comenzando ésta en la coordenada  $x= 16$  metros y extendiéndose a lo largo del perfil. Las zonas anómalas a destacar en la sección eléctrica del perfil 2, son las denominadas D y E, zonas confinadas con valores altos de resistividad, en torno a los  $500 \Omega \cdot m$ . La zona D, se sitúa entre las posiciones  $x= 20$  metros y  $22$  metros y a una profundidad entre  $1$  y  $3$  metros. La zona E está situada entre las posiciones  $x= 40 - 42$  metros y a una profundidad entre  $1$  y  $3$  metros. Estas zonas se sitúan entre los electrodos e10 y e12 para la zona D, y electrodos e20 y e23 para la zona E.

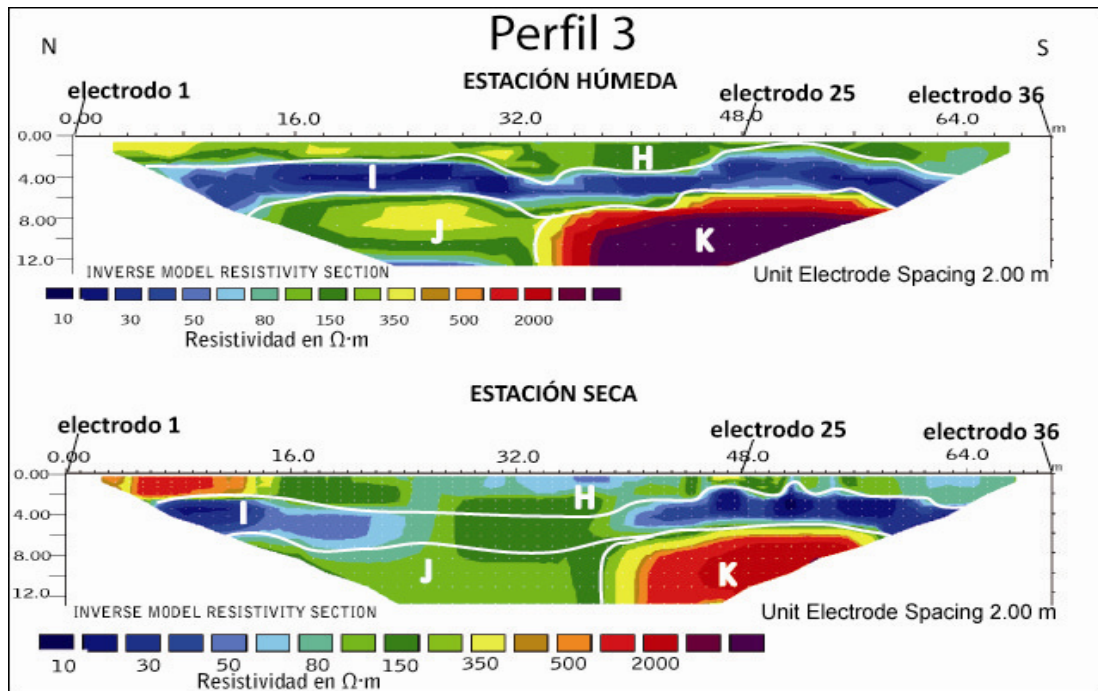


**Figura 4.33. Sección eléctrica de perfil P2 en EE.SS “Campsa” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

En la sección eléctrica obtenida en periodo seco se puede observar la distribución en capas geoelectricas similar al periodo húmedo, con la existencia de la capa más resistiva, capa F con valores entre  $10 \Omega \cdot m$  y  $50 \Omega \cdot m$  a lo largo de toda la longitud del perfil realizado, a una profundidad de  $4$  metros y con un potencial de capa de  $6$  metros, llegando a los  $10$  metros de profundidad. Cabe destacar, que la capa F en el perfil 2 realizado en estación húmeda, tiene un espesor menor a la detectada en la estación seca. La localización de las zonas de mayor resistividad, denominadas D y E, puede verse entre  $x= 18-24$  metros a una profundidad entre  $1$  y  $3$  metros (D) y en la posición  $x= 36-42$  metros a una profundidad análoga, entre  $1$  y  $3$  metros (E).

La posición, profundidad y confinamiento de las anomalías D y E podría indicar la posición de los tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos (UST).

Al realizar sondeo mecánico con extracción de testigo continuo muy próximo a la anomalía E, se comprobó que la capa más externa del perfil, con valores en torno a  $150 \Omega\cdot\text{m}$ , se debe al relleno artificial compuesto de asfalto y zahorras hasta 1 m de profundidad, encontrándose un cableado de importante grosor, unos 15 cm de diámetro, a una profundidad de 1,30 m y que se extendía a lo largo de todo el perfil.



**Figura 4.34. Sección eléctrica de perfil P3 en EE.SS “Campsa” correspondiente a periodo húmedo (abril 2010) y periodo seco (julio 2010)**

La sección eléctrica proporcionada por el **Perfil 3** llevado a cabo en la campaña de estación húmeda ha dado un 10,8% de error tras cinco iteraciones de ajuste. La sección eléctrica del mismo perfil en estación seca ha proporcionado una sección eléctrica tras tres iteraciones de ajuste con un error absoluto del 14,9%. Ambas secciones eléctricas se muestran en la Figura 4.34.

Cabe destacar la existencia de tres capas eléctricas. La capa más superficial, denominada H extendida a lo largo del perfil, moderadamente resistiva, con valores de resistividad variables entre  $80 \Omega\cdot\text{m}$  y  $350 \Omega\cdot\text{m}$  llegando a una profundidad media de 2 metros. Bajo esta capa, se sitúa una capa I, capa con valores de resistividad muy bajos, entre  $10 \Omega\cdot\text{m}$  y  $50 \Omega\cdot\text{m}$  en la zona más externa que, al igual que la capa F en el perfil 2, se extiende a lo largo del perfil de tomografía eléctrica. La potencia de la capa I va desde 2 a 3 metros en la zona de máxima anchura. La zona en la que se detectan mayores anomalías resistivas, correspondientes con los valores máximos de resistividad encontrados y superiores a  $2000 \Omega\cdot\text{m}$ , se denomina con la letra K, con el máximo valor de resistividad encontrado en una posición aproximada  $x=38$  metros y profundidad 8-9 metros.

Respecto al mismo perfil realizado en periodo seco, la zona que muestra valores anómalos resistivos en forma de máximos de resistividad, K, se ve desplazada a lo largo del eje x en varios metros, con posición fijada en  $x = 42$  metros y profundidad de 6 metros.

#### 4.3.2. SELECCIÓN DE ZONAS Y PROFUNDIDAD PARA TOMA DE MUESTRAS

Tras la interpretación de los datos medidos para el perfil P1 en ambas campañas, puede situarse una zona anómala de valores muy elevados de resistividad, en torno a los 1000-2000  $\Omega\cdot m$ , y por tanto, se realizó un sondeo mecánico en electrodo 12 del perfil P1 hasta alcanzar dicha anomalía C a una profundidad de 10 m.

De acuerdo a los resultados obtenidos tras la interpretación de las secciones eléctricas de tomografía 2D, se han señalado por su valor muy resistivo (C) en las que pudiera haber presencia de hidrocarburo fresco debido a un derrame reciente, si bien se ha confirmado la presencia de arenas y gravas en C, y por tanto, comparando con la capa superior B, el aumento de resistividad se debe al cambio de material edáfico, en este sentido: de arcillas (B) a arenas y gravas (C).

La capa B presente en el perfil P1, zona más conductora del subsuelo de la EE.SS, previo a la realización de los sondeos mecánicos y sin otra información previa se planteó que pudiera deberse a la bajada de conductividad como resultado de los productos de biodegradación y/o a la presencia de arcillas, tal y como se ha comprobado posteriormente. Por tanto, se ubicó un sondeo en la capa B y dentro de ésta, en zona de menor resistividad (electrodo 20), presentándose a priori, como zona posiblemente afectada por presencia de hidrocarburos retenidos en las arcillas y por tanto, zona en la que se realizó un sondeo mecánico a fin de confirmar o rechazar la hipótesis de existencia de contaminación.

Dichas zonas se presentan en el croquis de la Figura 4.35 con las siglas T1, T2 y T3 correspondientes a los tres sondeos mecánicos con extracción de testigo continuo realizados a fin de corroborar la hipótesis inicial de contaminación. Cumpliendo con el criterio de rebasar la anomalía detectada, la profundidad a alcanzar mediante los sondeos es de 10 m.

Es necesario destacar que la localización de las bocas de combustible muy próxima a los sondeos T1 y T2 y la ausencia de planos preciosos sobre las instalaciones y servicios enterrados, supone asumir un riesgo a la hora de seleccionar la zona exacta en la que se realizará la perforación.

El número de muestras totales de subsuelo para determinación de BTEX, GROs, DROs y TPH se muestran en la Tabla 4.15. Para la caracterización fisicoquímica de cada uno de los sondeos, se tomó una muestra compuesta en cada metro de profundidad, o bien, cada vez que se observaba un cambio en el material edafológico, siendo almacenadas en bolsas de plástico cerradas y etiquetadas. Para compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles: BTEX, GROs, DROs y TPH, se almacenaron muestras de subsuelo para cada metro perforado (o cambio producido en el material edafológico):

- 3 viales *headspace* por punto seleccionado
- 2 vial de 40 mL de vidrio ámbar por punto seleccionado

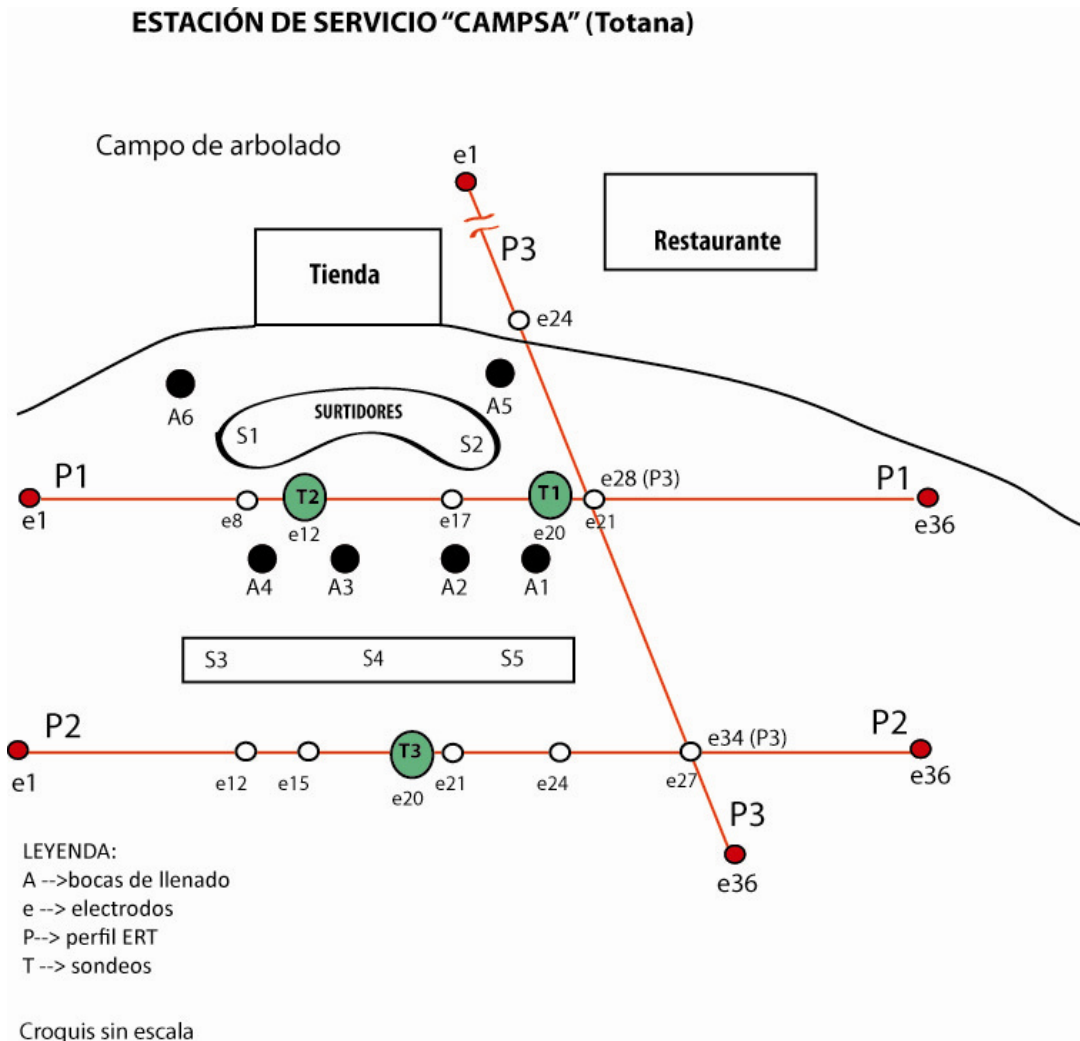


Figura 4.35. Localización de los tres sondeos mecánicos, T1, T2 y T3 para toma de muestras de subsuelo en la EE.SS "Campsa" (Totana)

Tabla 4.15. Número de muestras de suelo para determinación de contaminación en la EE.SS "Campsa"

SONDEO	Profundidad, m	Nº muestras BTEX/GROs	Nº muestras alta concentración DROs/WOOs+ % peso seco	Nº total muestras de suelo
T1	10	10*3= 30	11	41
T2	10	10*3= 30	13	43
T3	1.20	12	4	16
Blancos de campo	-	3*3= 9	-	9
<b>TOTAL</b>		<b>81</b>	<b>28</b>	<b>109</b>

Los sondeos mecánicos en los lugares señalados se realizaron por parte de la empresa Técnicas del Suelo, S.L. Todas las muestras fueron correctamente manejadas y conservadas en campo siguiendo un procedimiento normalizado y riguroso, tal y como se describe en el Capítulo III.



**Foto4.3. Toma de muestras mecánica con extracción de testigo continuo en sondeo T1 (EE.SS “Campsa”)**

Durante la toma de muestras de subsuelo en la EE.SS, concretamente en el sondeo T3, se produjo una incidencia debido a la existencia de cableado enterrado a 1,30 m aprox. de profundidad. Una línea de cableado estaba dispuesta de manera paralela al perfil P2, y por tanto, cualquiera de los puntos seleccionados en este perfil para realizar un sondeo conllevaba la rotura de dicho cableado. No se disponían de los planos de las instalaciones soterradas de la EE.SS. Es por tanto, se tomaron muestras hasta 1,20 m de profundidad en T3, no pudiendo continuar con la perforación. En el sondeo T2, las muestras tomadas desde 1,8 a 4 m presentaron un olor fuerte a diesel.

### 4.3.3. CUANTIFICACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR HC EN EL SUBSUELO

#### 4.3.3.1. BTEX y compuestos orgánicos de las gasolinas (GROs)

La cuantificación de BTEX y GROs mediante dispositivo *headspace*-GC/MS en las muestras procedentes de los sondeos T1, T2 y T3 han arrojado los resultados mostrados en las tablas 4.16, 4.17 y 4.18. Los valores mostrados son únicamente los que sobrepasan el límite de detección de método fijado para cada uno de los compuestos objeto (véase Capítulo III de Metodología).

Tabla 4.16. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T1

Sondeo	Capa	Compuesto	$\mu\text{g}/\text{kg}$ suelo base húmeda (ppb)
T1	0-1	naftaleno	$3,02 \pm 0,26$
	1-2		
	2-3	hexano	$18,44 \pm 11,56$
		octano	$8,88 \pm 7,26$
	3-4	naftaleno	$4,00 \pm 2,01$
		hexano	$3,63 \pm 3,00$
	4-5	naftaleno	$1,81 \pm 1,59$
		hexano	$2,43 \pm 0,55$
	5-6	hexano	$21,42 \pm 10,82$
		octano	$5,00 \pm 2,34$
		decano	$1,73 \pm 2,58$
		naftaleno	$1,86 \pm 2,26$
	6-7	hexano	$4,80 \pm 0,51$
	7-8	hexano	$9,53 \pm 5,40$
		octano	$2,42 \pm 2,85$
	8-9	hexano	$2,35 \pm 0,21$
9-10	hexano	$5,91 \pm 3,23$	
	octano	$1,28 \pm 2,12$	
blanco	hexano	$7,36 \pm 0,08$	

Tabla 4.17. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T2

Sondeo	Capa	Compuesto	$\mu\text{g}/\text{kg}$ suelo base húmeda (ppb)
T2	0-1	decano	$3,92 \pm 0,50$
	1-2	decano	$3,41 \pm 0,52$
	2-3	decano	$3,56 \pm 0,39$
	3-4	hexano	$6,15 \pm 2,34$
	4-5	hexano	$2,11 \pm 0,17$
	5-6	hexano	$2,44 \pm 2,78$
		hexano	$3,69 \pm 1,42$
	6-7	tolueno	$3,41 \pm 3,09$
	7-8	hexano	< L.D.
	8-9	hexano	$2,15 \pm 0,71$
	9-10	hexano	< L.D.
	blanco	hexano	$2,57 \pm 0,20$

L.D. límite de detección

**Tabla 4.18. Cuantificación individual de Compuestos Orgánicos Volátiles (BTEX y GROs) detectados en muestras de subsuelo del sondeo T3**

Sondeo	Capa	Compuesto	$\mu\text{g/ kg suelo base húmeda (ppb)}$
T3	0-0,03	hexano	$5,54 \pm 3,72$
		etilbenceno	$3,49 \pm 2,98$
		o-xileno	$4,71 \pm 3,98$
		1,3,5-trimetilbenceno	$6,52 \pm 5,53$
		1,2,4-trimetilbenceno	$26,27 \pm 22,47$
		naftaleno	$19,68 \pm 17,49$
	0,3-0,6	hexano	$3,49 \pm 0,62$
		1,2,4-trimetilbenceno	$4,12 \pm 6,56$
		naftaleno	$5,89 \pm 9,17$
	blanco	hexano	$2,21 \pm 0,10$

Los resultados indican gran variabilidad entre las tres réplicas de cada una de las muestras. El hecho de que en los blancos (viales conteniendo solución preservante únicamente) se haya detectado la presencia de contaminantes orgánicos volátiles hace pensar en la posibilidad de contaminación de las muestras por la atmósfera, en el presente caso, por la salida de gases de combustión de la maquinaria perforadora para realizar los sondeos. Igualmente, los valores elevados de octano a partir del metro 5 del sondeo T2 pueden no corresponderse con los valores reales ya que durante la determinación, técnicos de laboratorio estuvieron trabajando con un vial de octano muy cercano al equipo GC-MS en el cual se realizó la determinación analítica.

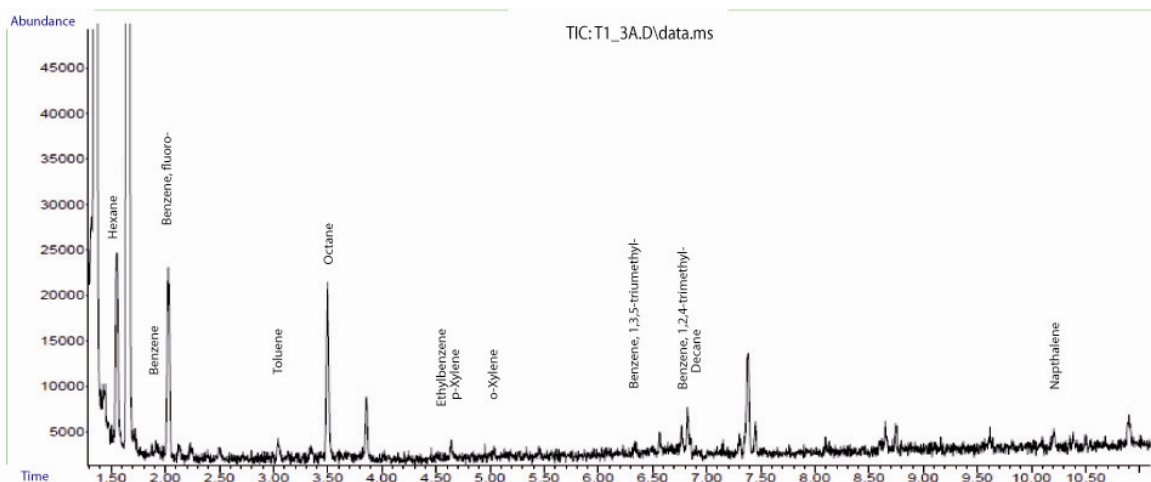
Adicionalmente, puede deberse a una contaminación en el laboratorio: una concentración residual en la atmósfera de éste por el manejo del disolvente hexano por un técnico de laboratorio al realizar otro tipo de determinaciones químicas. El mayor valor registrado de hexano corresponde a  $18 \mu\text{g/kg}$  en el sondeo T1 en la capa 2-3 de profundidad. Dicho valor es muy inferior al máximo encontrado en la EE.SS "Petronor" ( $156 \mu\text{g/kg}$ )

Se han detectado concentraciones individuales BTEX. Se ha cuantificado tolueno en una concentración de  $3,41 \mu\text{g/kg}$  en el sondeo T2 en la capa 6-7 m de profundidad; etilbenceno y o-xileno en los 30 primeros cm de T3 con concentraciones  $3,49$  y  $4,71 \mu\text{g/kg}$ , respectivamente. Dichos compuestos están regulados en el [R.D. 9/2005](#) sobre suelos contaminados, definiendo Niveles Genéricos de Referencia para protección de la salud humana y los ecosistemas, que son superiores a las concentraciones medidas en suelos (véase Tabla 4.19.).

Para el caso del naftaleno detectado una mayor concentración ( $19,68 \mu\text{g/kg}$ ) en el sondeo T2 en la capa mas superficial, de 0 a 0,03 m, sondeo T3 a 0,6 m de profundidad ( $5,88 \mu\text{g/kg}$ ) y en el sondeo T1 en el primer metro de profundidad con una concentración media de  $3,02 \mu\text{g/kg}$ . Ninguno de estos valores se aproxima a los Niveles Genéricos de Referencia definidos en la Tabla 4.19.

**Tabla 4.19. Niveles Genéricos de Referencia para compuestos orgánicos (Anexos V y VI de R.D. 9/2005)**

Protección para la salud humana (mg/kg suelo peso seco)			
Sustancia	Uso industrial	Uso Urbano	Otros usos
Benceno	10	1	0.1
Etilbenceno	100	20	2
Naftaleno	10	8	1
Tolueno	100	30	3
Xileno	100	100	35
Protección de los ecosistemas (mg/kg suelo peso seco)			
Sustancia	Organismos del suelo	Organismos acuáticos	Vertebrados terrestres
Benceno	1	0,2	0,11
Etilbenceno	-	0,08	4,6
Naftaleno	0,1	0,05	0,06
Tolueno	0,3	0,24	13,5
Xileno	-	0,07	-



**Figura 4.36. Cromatograma obtenido del sondeo T1 capa 2-3 m mediante GC-MS**

Si se determina el sumatorio de las concentraciones individuales de compuestos orgánicos volátiles que son superiores al límite de cuantificación calculado para cada uno de los compuestos, se obtiene un valor de GROs para cada uno de los metros muestreados en el subsuelo de la EE.SS. La cuantificación de GROs se indica en la tabla 4.4.

Tabla 4.20. GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en muestras de subsuelo de los sondeos T1, T2 y T3 (n= 3)

Profundidad, m	GROs (media), $\mu\text{g}/\text{kg}$ suelo base húmeda (ppb)		
	T1	T2	T3
1	14,00 $\pm$ 1,39	20,92 $\pm$ 2,03	3185,74 $\pm$ 5414,42
2	6,02 $\pm$ 0,60	17,41 $\pm$ 2,17	17,63 $\pm$ 21,23
3	37,71 $\pm$ 24,31	18,09 $\pm$ 0,87	6,53 $\pm$ 1,76
4	8,99 $\pm$ 7,90	10,11 $\pm$ 1,51	6,49 $\pm$ 2,56
5	5,79 $\pm$ 0,96	5,09 $\pm$ 0,34	
6	37,04 $\pm$ 26,05	4,22 $\pm$ 2,82	
7	6,33 $\pm$ 1,17	8,25 $\pm$ 4,28	
8	13,40 $\pm$ 8,25	2,83 $\pm$ 0,62	
9	3,40 $\pm$ 0,13	3,24 $\pm$ 0,82	
10	8,11 $\pm$ 5,64	2,18 $\pm$ 0,47	

Puede observarse una tendencia descendente en la concentración de GROs conforme aumenta la profundidad, lo cual es obvio pues los compuestos GROs son más volátiles que los hidrocarburos DROs y aceites, y por tanto, migran hacia superficie y sufren pérdidas importantes debido a su volatilización. Las mayores concentraciones en los tres sondeos realizados se presentan en los tres primeros metros de profundidad.

Se presentan dos máximos de concentración en el sondeo T1 a 3 y 6 m de profundidad, con valores en torno a 37  $\mu\text{g}/\text{kg}$  suelo, coincidiendo con el límite superior de la anomalía C muy resistiva ( $> 500 \Omega\cdot\text{m}$ ) e inferior de la anomalía menos resistiva ( $10 \Omega\cdot\text{m}$ ) en el subsuelo de la EE.SS. Si bien el máximo valor de GROs encontrado se sitúa en los primeros 30 cm del sondeo T3, con un valor de 3185  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , éste pudiera deberse a la infiltración de derrames ocasionados por el llenado y fugas de gasolina del tanque próximo (menos de 2 metros desde T3) o derrames de vehículos al repostar.

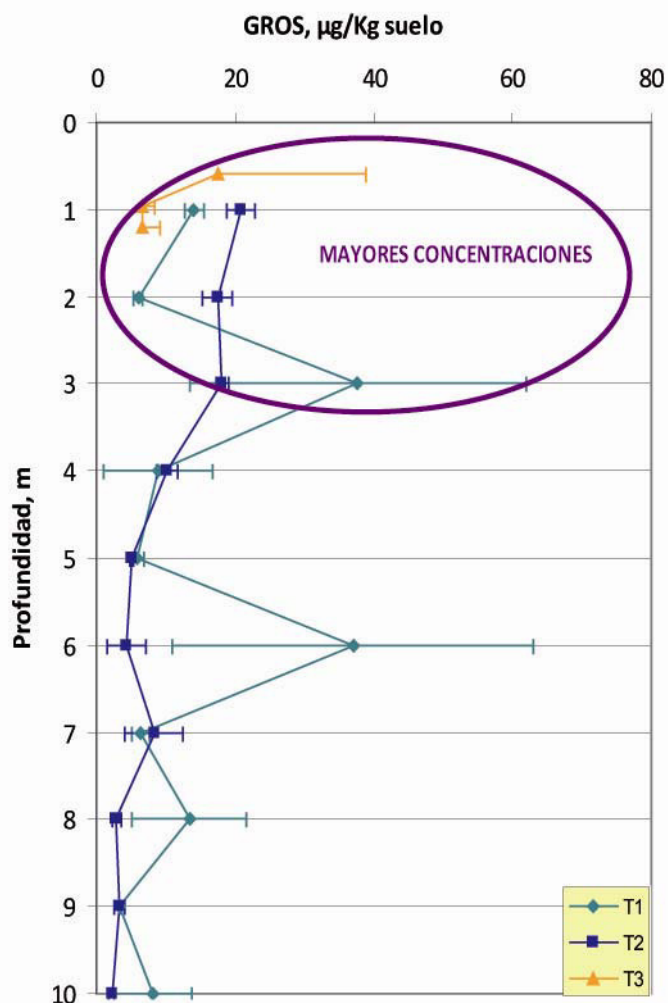


Figura 4.36. Representación de GROs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) vs profundidad en la EE.SS “Campsa” (Totana)

#### 4.3.3.2. Compuestos orgánicos del diesel (DROs) y compuestos orgánicos de aceites pesados (WOOs)

La determinación química de DROs y WOOs mediante extracción acelerada ASE y GC/FID en las muestras procedentes de los sondeos T1, T2 y T3 ha arrojado los resultados mostrados en la Tabla 4.21.

Los resultados de DROs en la EE.SS de Totana muestran concentraciones que varían entre 0  $\text{mg}/\text{kg}$  suelo (N.D.) y 4948  $\text{mg}/\text{kg}$  suelo (véase Figura 4.37).

Tabla 4.21. Resultados DROs y WOOs en muestras del subsuelo de los sondeos T1, T2 y T3 expresados en mg/kg suelo en base húmeda (ppm).

T1, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	DROS, mg/kg suelo	WOOS, mg/kg suelo
0,4	120,71 ± 23,30	325,43 ± 10,55
1	113,66 ± 6,54	67,68 ± 7,94
2	111,91 ± 7,54	62,37 ± 7,18
3	15,16 ± 5,49	27,85 ± 7,14
4	83,82 ± 11,69	33,99 ± 13,79
5	63,25 ± 27,89	37,73 ± 22,13
6	30,51 ± 6,62	35,08 ± 8,72
7	N.D.	14,80 ± 8,54
8	83,44 ± 1,32	60,96 ± 4,59
9	43,71 ± 8,89	48,29 ± 12,65
10	52,59 ± 14,03	46,69 ± 12,50

T2, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	DROS, mg/kg suelo	WOOS, mg/kg suelo
0,7	80,15 ± 11,72	63,78 ± 18,22
1,2	52,91 ± 5,89	82,33 ± 25,22
1,8	128,42 ± 1,19	106,16 ± 13,76
2,4	4948,44 ± 239,82	150,37 ± 11,49
3	4397,53 ± 71,17	243,24 ± 218,51
4	671,11 ± 22,46	37,44 ± 4,60
4,8	117 ± 10,26	7,95 ± 4,80
6	632,33 ± 105,84	36,61 ± 15,97
7,4	27,30 ± 19,95	17,95 ± 13,57
8	18,16 ± 7,41	16,40 ± 12,65
8,4	56,78 ± 36,48	38,26 ± 26,59
9	16,02 ± 11,78	11,30 ± 6,52
10	N.D.	N.D.

T3, mg/kg suelo base húmeda		
Profundidad, m	DROS, mg/kg suelo	WOOS, mg/kg suelo
0,3	55,31 ± 5,70	N.D.
0,6	17,89 ± 11,73	26,4 ± 16,23
0,95	32,88 ± 7,54	27,61 ± 13,87
1,2	552,07 ± 9,31	N.D.

N.D.: no detectado

Las capas de subsuelo en las que no se han encontrado DROs se sitúan a 6-7m de profundidad en el sondeo T1 y a 9-10 m en el sondeo T2. En estos casos, no se ha detectado ninguna anomalía resistiva que pudiera relacionarse con la ausencia de contaminación por DROs en estas capas.

Los máximos de concentración de DROs en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”, se localizan de 2 a 6 m de profundidad en el sondeo T2 (valores entre 600 y 5000 mg DROs/kg suelo), coincidente con la capa conductora B señalada en los perfiles de tomografía eléctrica (30-50  $\Omega\cdot m$ ). Es en esta capa, a 6 m de profundidad en T2, en la que se detectó y midió una concentración de tolueno de 3,41  $\mu g$  tolueno/kg suelo.

Los máximos de concentración de DROs en los sondeos T1 y T3 se localizan en los primeros metros, con valores bastante más inferiores a los encontrados de 2 a 6 m en T2, y del orden de los 110 mg DROs/ kg suelo en T1 y de 550 mg DROs/kg suelo en T3.

El valor de 550 mg DROs/kg suelo a 1,20 m de profundidad en T3 puede ser debido a la proximidad de una conducción soterrada, recubierta de pvc y lubricante en su parte interna, la cual se descubrió mediante la realización de éste sondeo. Hasta una profundidad de 1,30 m en el sondeo T3, el suelo está compuesto por relleno artificial y zahorras, con una resistividad moderada de 150-350  $\Omega\cdot m$  según los resultados de tomografía.

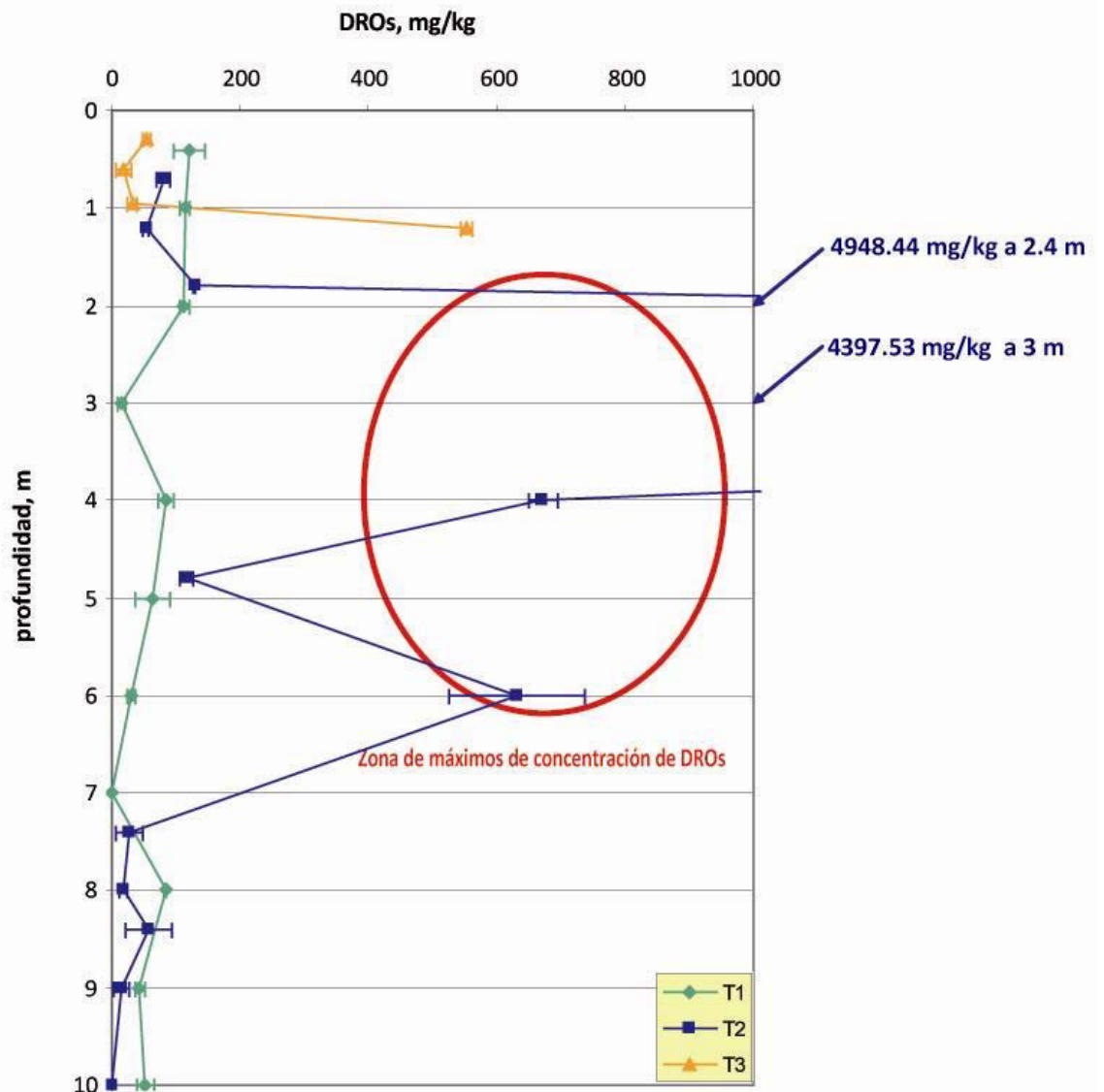
La situación del sondeo T2, entre dos bocas de combustible y en el centro del área de surtidores de la EE.SS, y la discontinuidad en los valores de DROs con su paralelo T1, hacen confirmar que entre 2 y 6 metros de profundidad, existe una contaminación por compuestos derivados del diesel en el subsuelo de la EE.SS. (valores superiores a 600 mg DROs/kg), y relacionarlo con la existencia de capas poco resistivas a moderadamente resistivas fundamentalmente, medidas mediante tomografía eléctrica.

La anomalía C (muy resistiva con valores entre 500-2000  $\Omega\cdot m$ ) que aparece en el Perfil 1, sondeo T2 a una profundidad de 6 a 10 m, no es debida a la existencia de DROs en el subsuelo, ya que los valores arrojados por GC-MS en estas capas indican valores de DROs inferiores a los encontrados en capas superiores y del orden de 25 mg DROs/kg suelo.

Respecto al contenido en WOOs de las muestras de subsuelo (véase Figura 4.38), siguen una tendencia muy similar al contenido en WOOs de la EE.SS “Petronor”, localizándose el máximo de concentración en el primer metro del sondeo T1, capa 0-0,40 m, con un valor de 325,43 mg/kg.

Tras los primeros 40 cm, se produce un descenso acusado del valor de los WOOs en el sondeo T1, manteniéndose un valor medio de unos 50 mg/kg suelo aproximadamente hasta el metro 10 de profundidad. Se observa un mínimo de concentración WOOs (14,80 mg/kg suelo) a los 7 m, que corresponde con un contenido nulo en DROs.

En el sondeo T2, se encuentran los mayores valores de WOOs en los tres primeros metros de profundidad siguiendo una tendencia ascendente. Es en el metro 3 en el cual se alcanza el máximo valor de WOOs correspondiente a 243,24 mg/kg suelo, coincidente con la zona de máximos contenidos de DROs (de 2 a 6 m de profundidad).



**Figura 4.37. Contenido de DROs (mg/kg) en subsuelo de la EE.SS. “Campsá” en función de la profundidad**

Los análisis realizados al subsuelo correspondiente al sondeo T3 indican la no presencia de WOOs (N.D.) en el primer metro de profundidad sondeado. De igual modo, en la capa 9-10 m de profundidad del sondeo T2, no se han detectado WOOs.

Se comprueba que las más altas concentraciones de WOOs se encuentran en los primeros metros perforados; por tanto cabe la posibilidad de que dichas concentraciones se deban a infiltraciones a través del suelo de aceites pesados y lubricantes liberados por los vehículos que repostan en la EE.SS así como aquellos derrames procedentes de las operaciones de trasvase y llenado de los tanques de almacenamiento subterráneos por los camiones cisterna, conclusión análoga para la EE.SS “Petronor”.

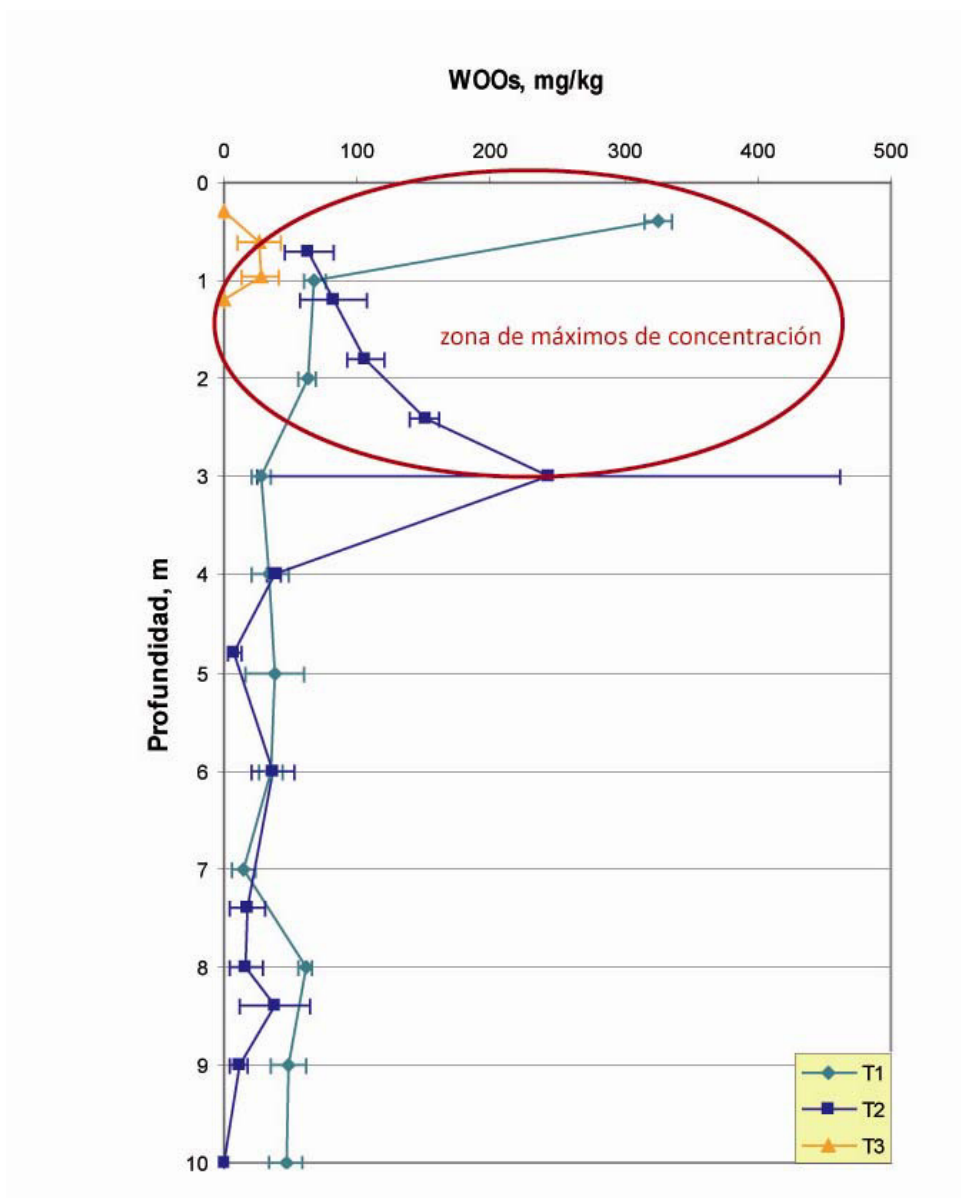
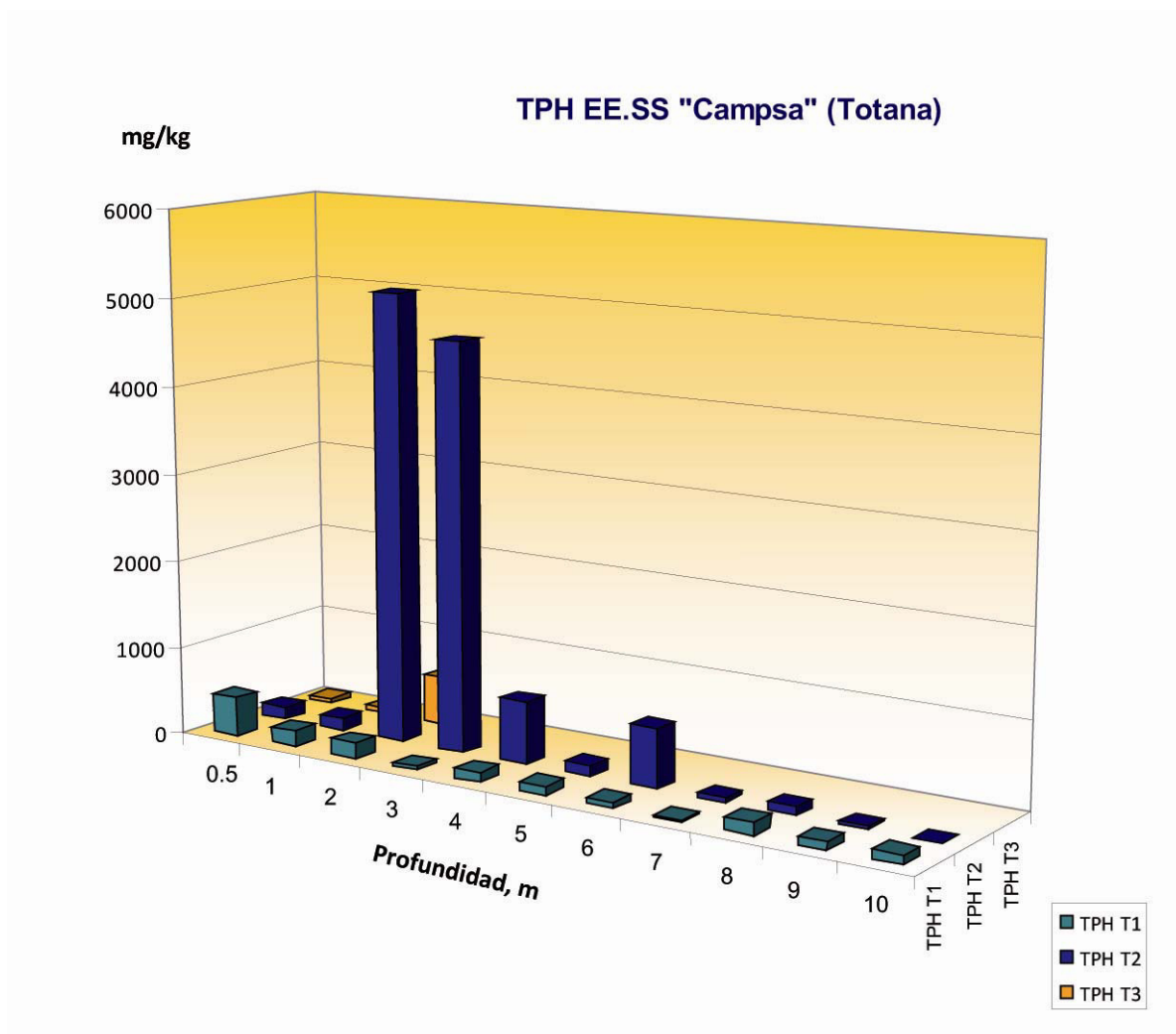


Figura 4.38. Contenido de WOOs (mg/kg) en subsuelo de la EE.SS. "Campsa" en función de la profundidad

#### 4.3.3.3. Hidrocarburos totales del petróleo

Los valores de TPH en el subsuelo de la EE.SS "Campsa" en función de la profundidad se muestran en la Figura 4.39.

Las zonas o capas de subsuelo en las que se encuentran las máximas concentraciones de TPH son coincidentes con aquellos máximos de DROs y WOOs, debido a la propia definición de TPH como sumatorio de las respuestas cromatográficas en rango C10-C40 que englobarían DROs y WOOs.



**Figura 4.39. Contenido en TPH (mg/kg suelo base húmeda) en las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsa"**

Tras la interpretación de los resultados geofísicos de cuantificación de hidrocarburos en las muestras de subsuelo, puede concluirse que, análogamente a lo encontrado en la EE.SS "Petronor", existen concentraciones residuales de hidrocarburos detectadas y localizadas, con valor máximo cercano a los 5000 mg TPH/kg suelo, encontrados de 2 a 6 metros de profundidad en la zona intermedia del área de surtidores en la EE.SS. En las muestras de subsuelo que presentan estos valores máximos de TPH, tomadas en esta capa 2 a 6 metros en el área intermedia en la zona de surtidores, se detectó olor fuerte a diesel durante la toma de muestras, lo cual ha quedado confirmado con los resultados analíticos.

De tendencia general en los tres sondeos realizados en la presente EE.SS, las concentraciones de TPH de mayor valor, se encuentran desde los 0 a los 6 m de profundidad.

Tanto la localización de la pluma de contaminación por hidrocarburos de 0 a 6 m en la zona intermedia de la EE.SS (T2) con valores muy elevados de TPH y cercanos a los 5000 mg/kg, como su posición entre dos bocas de combustible, hacen concluir que la presencia de TPH en estas capas es debida a las fugas/derrames en los UST de diesel/gasolina.

La componente vertical del movimiento de la pluma se presenta con mayor relevancia que la componente horizontal, y por tanto, se detectan contenidos elevados de hidrocarburos en el perfil vertical, si bien no en el perfil horizontal, lo cual concuerda con las conclusiones obtenidas

por Geller *et al.* (2000). Los valores máximos de TPH encontrados en T2 deberían de haberse encontrado en T1, de manera similar, si la pluma se hubiera desplazado horizontalmente significando una extensión de la zona de forma relevante.

**Tabla 4.22. Concentración de TPH (mg/kg suelo base húmeda) en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”**

Hidrocarburos Totales de Petróleo, mg/kg					
Profundidad, m	T1	Profundidad, m	T2	Profundidad, m	T3
0,4	446,14	0,7	143,93	0,3	55,31
1	181,33	1,2	135,24	0,6	44,29
2	174,28	1,8	234,57	0,95	60,49
3	43,01	2,4	5098,80	1,2	552,07
4	117,81	3	4640,77		
5	100,98	4	708,56		
6	65,59	4,8	124,96		
7	14,80	6	668,93		
8	144,40	7,4	45,25		
9	92,00	8	34,55		
10	99,27	8,4	95,03		
		9	27,31		
		10	0,00		

Es en el sondeo T2 el que observa de manera más evidente, el decrecimiento del flujo de masa contaminante a través de la sección transversal de la pluma (Kao y Wang, 2000).

Que los máximos de GROs y WOOs se localicen cercanos a la superficie (en los 2 primeros metros) implica que los hidrocarburos pesados (WOOs) presentes en el subsuelo provienen de una fuente antropogénica de contaminación: derrames de aceites procedentes de los vehículos a repostar y camiones cisterna encargados de la reposición de combustibles en los USTs, que se infiltran hacia las primeras capas del subsuelo de la EE.SS.

El contenido de DROs en los sondeos realizados revela una cantidad importante de hidrocarburo residual en el subsuelo de la EE.SS tras los procesos naturales de biodegradación, es por lo tanto que dicho contenido debía de ser más elevado en el periodo de funcionamiento de la EE.SS. Dicha concentración residual de hidrocarburos permanece durante periodos de tiempo muy prolongados en el subsuelo si no se produce una recuperación inducida manteniendo la concentración óptima de aceptores de electrones y nutrientes y regulando las condiciones medioambientales del medio (Van Hamme *et al.* 2003).

Los valores de hidrocarburos totales del petróleo encontrados por Onianwa (1995) en suelos superficiales en estaciones de servicio alcanzan los 1950 mg TPH/kg suelo, valor inferior a los máximos encontrados en la EE.SS “Campsa”. Asimismo, Adeniyi y Afolabi (2002) midieron concentraciones de 460 mg TPH/kg suelo en las proximidades de refinería de productos petrolíferos en Lagos y de 400 mg TPH/kg suelo en varias estaciones de servicio.

Considerando el valor guía de 50 mg/kg en hidrocarburos totales del petróleo que implica la realización de una valoración de riesgos del emplazamiento cuando se supere ésta cantidad según el Anexo IV del R.D. 9/2005, la EE.SS “Campsá” está sujeta a dichos requerimientos. Dicha valoración de riesgos ambientales queda definida en el Anexo VIII del R.D. 9/2005.

Debe tenerse en cuenta que el valor de 50 mg/kg no es un NGR en sentido estricto, es decir, que debe entenderse únicamente como un indicio de que es posible que esta concentración anormal pueda estar asociada a un proceso de contaminación del suelo, que debe ser estudiado y aclarado. Aunque no pueda considerarse un NGR en sentido estricto, se puede adoptar el criterio excepcional de declarar directamente el suelo contaminado si el valor de TPH supera los 5000 mg/kg (Guía técnica de aplicación del R.D. 9/2005, 2007), criterio que supondría considerar al subsuelo de la EE.SS “Campsá” en el límite de suelo contaminado, debido a los altos valores cercanos a los 5000 mg/kg encontrados en la capa 2-3 m del sondeo T2.

El emplazamiento EE.SS “Campsá” quedaría sujeto a la realización de una valoración de riesgos ambientales y en el límite de declaración de suelo contaminado siguiendo la directriz marcada en la Guía de aplicación del R.D. 9/2005.

#### 4.3.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUBSUELO

Los resultados analíticos en formato tablas se muestran en el Anexo III.

##### 4.3.4.1. Contenido en humedad

Las muestras de subsuelo de la EE.SS “Campsá” presentan un contenido de humedad que varía entre 1,8-16 % presentando sus valores máximos en el sondeo T1 a 4 m de profundidad.

T1 posee un porcentaje de humedad mayor a los sondeos T2 y T3, siendo superado por T2 en la capa 2 a 3 m de profundidad con un valor de 14 %, superior a su homólogo en T1.

En T2, se produce un descenso en el contenido de humedad de 2 a 6 m de profundidad, coincidente con la zona de máximo contenido en hidrocarburos de la EE.SS, lo cual está en concordancia con lo concluido por *Fine et al., 1997*, según los cuales, cuando el contenido de humedad decrece, el transporte de la fase vapor incrementa y la retención de hidrocarburos en el suelo aumenta. Adicionalmente, las capas de arcillas retienen una mayor humedad que la capas de arenas y/o gravas no saturadas.

En la tendencia de la disminución en la humedad correspondientes al sondeo T2, se observa un aumento en el contenido de hidrocarburos en dicho sondeo con valores de 234, 5098, 4640, 708 y 668 mg TPH/kg suelo. Se puede comprobar, por tanto, que en la zona de máxima concentración de TPH, se produce un descenso de la humedad.

En T1 se observa el efecto contrario, y es una tendencia al aumento en el % de humedad hasta el metro 4, coincidente con una disminución del contenido en TPH. El incremento en el contenido de humedad, el transporte de la fase vapor y la retención en el suelo por entrampamiento o sorción decrece, resultando en un incremento en el transporte de hidrocarburos derivados del petróleo (*Fine et al., 1997*).

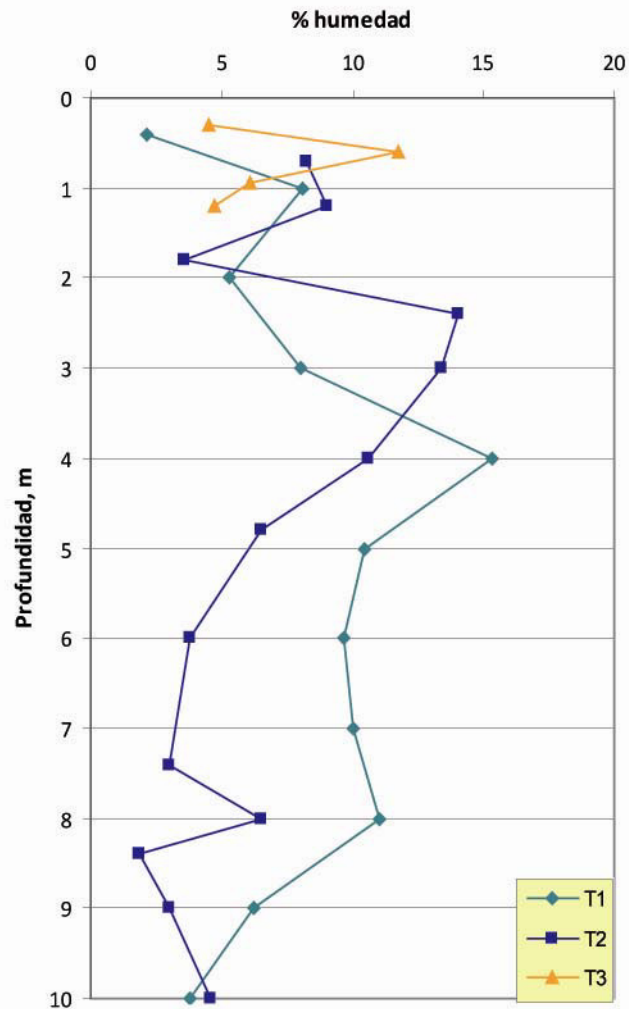


Figura 4.40. Contenido de humedad (%) de las muestras de subsuelo de la EE.SS "Campsá"

#### 4.3.4.2. pH en agua

Los valores de pH en agua en el subsuelo de la EE.SS "Campsá" de Totana oscilan entre 8,38 (en zona más superficial sondeo T3, atribuible a material de construcción) y 9,44, éste último en el sondeo T2 a 7,4 m de profundidad.

El subsuelo puede clasificarse como ligeramente alcalino, en su mayoría, o alcalino (USDA-SCS, 1971) dependiendo en todo caso, del metro de profundidad considerado.

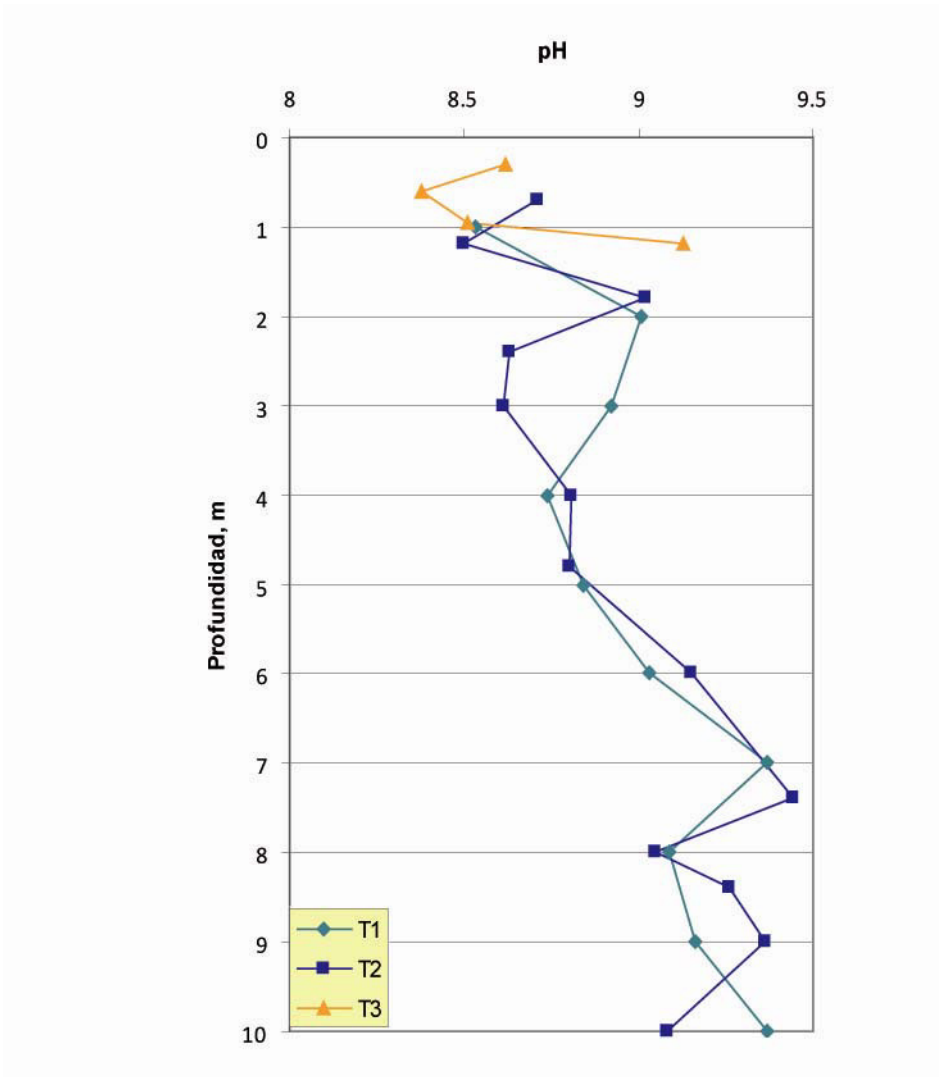


Figura 4.41. pH de las muestras de subsuelo de la EE.SS “Campsa”

#### 4.3.4.3. pH en KCl

Los valores de pH en KCl en el subsuelo de la EE.SS “Campsa” de Totana oscilan entre 8,48 (debido a material de construcción en T3) y 9,95 (a 7.4 m de profundidad en T2). El subsuelo puede clasificarse como alcalino o fuertemente alcalino (USDA-SCS, 1971) según la profundidad considerada, lo cual concuerda con lo definido por Tan (1982): los suelos alcalinos se encuentran comúnmente, en regiones áridas y semiáridas, como es el caso de la Región de Murcia.

El valor de pH de un suelo es el medido en una solución iónica, en el presente caso, KCl 1 M. Con ello se produce un reemplazamiento de los hidrógenos por el ión potasio de la solución, lo que provoca un incremento en la concentración de hidrógenos y en consecuencia una bajada del valor del pH respecto al medido en solución acuosa. Esto no es observado en las muestras de suelo de la EE.SS “Campsa”. Los valores de pH en KCl son ligeramente mayores a los valores de pH en agua de las muestras analizadas, lo cual indica que la capacidad de intercambio catiónico es mayor que la capacidad de intercambio aniónico (Pansu y Gautheyrou, 2006).

Según [Soil Taxonomy \(1960\)](#), indica que en general el pH en KCl es más bajo que el pH en agua (tal y como ocurre con los datos analíticos de la EE.SS “Petronor” en Jumilla); no obstante, excepcionalmente, como ocurre en los Oxisoles, propios de zonas tropicales y muy meteorizados como consecuencia, el pH en KCl es mayor que el pH en agua.

Según [Cobertera \(1993\)](#), en relación con el pH al agua y al KCl, en suelos salino-alcálicos y en suelos calcálicos en menor medida, como es el caso estudiado, la concentración de la solución edáfica (en agua) es más elevada que la solución de KCl, por tanto, no se produce desplazamiento iónico y los valores de pH en agua y pH en KCl son muy similares.

Se observa un valor mínimo de pH en el subsuelo correspondiente al sondeo T2 a 3 m de profundidad. La localización de este mínimo de pH no es casual, y coincide con el área de mayor contaminación por hidrocarburos del subsuelo de la presente EE.SS (valor cercano a los 5000 mg TPH/kg). Tal y como se ha indicado en los resultados interpretados de la EE.SS Petronor (apartado 4.1.4.3.), el cambio de composición en los hidrocarburos debido a la biodegradación resulta en un cambio de características químicas del suelo y finalmente altera el pH de éste ([Tang et al., 2012](#)).

El mínimo de pH medido en el sondeo T1 corresponde a los metros 1, 4 y 8, con valor de 8,8, profundidades a las que se encuentran los máximos de TPH respecto a su entorno.

Dichos resultados concuerdan con los obtenidos por [Akpoveta et al. \(2011\)](#), [Osuji y Nwoye \(2007\)](#) y [Tang et al. \(2012\)](#) en sus ensayos de biodegradación de hidrocarburos en los que concluyen que el pH en suelos impactados por el petróleo es menor que en los suelos de fondo. La contaminación por aceites derivados del petróleo causa una reducción de pH. La adsorción de algunos compuestos orgánicos en las arcillas tiende a ser dependiente del pH con máximos de adsorción que ocurren en el mínimo pH, que fomenta la protonación ([Brady y Weil, 2008](#)).

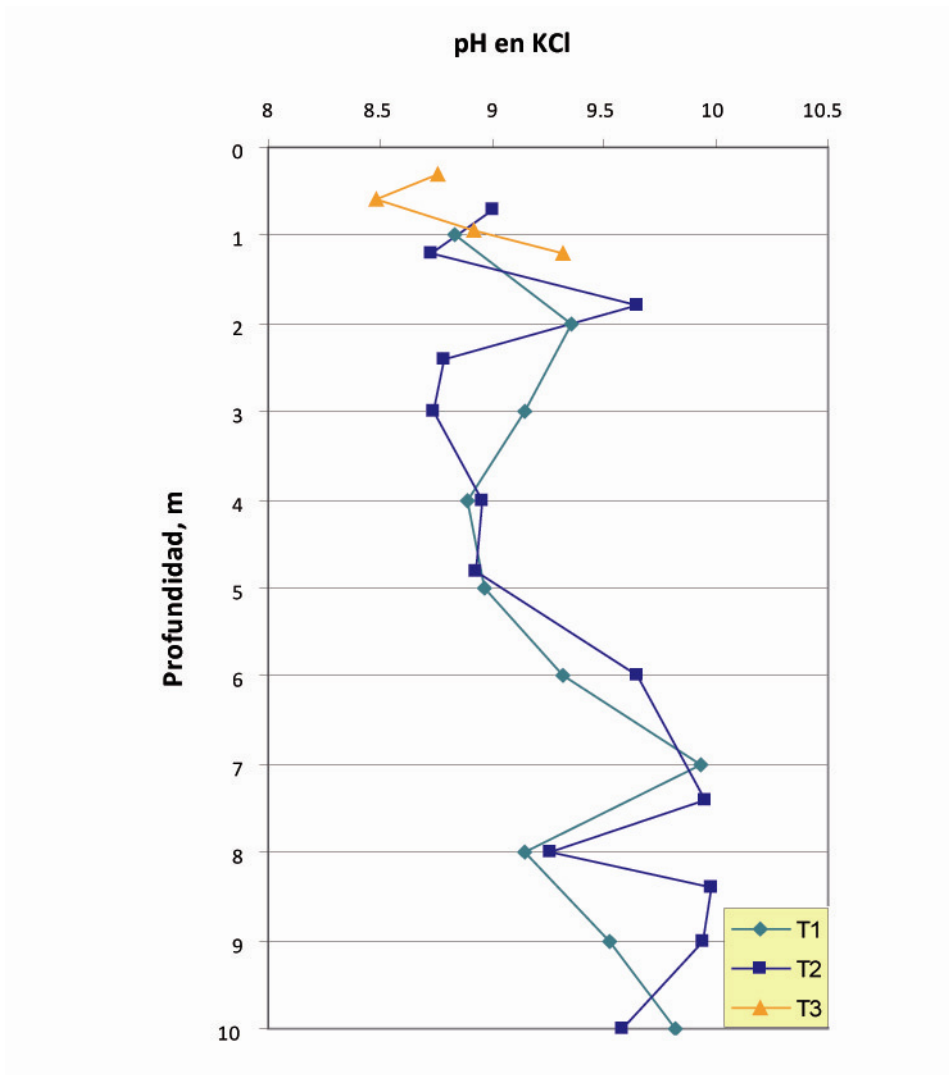


Figura 4.42. pH en KCl de las muestras de subsuelo de la EE.SS “Campsa”

#### 4.3.4.4. Resistividad y conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica en las muestras de la EE.SS oscilan entre 0,095 dS/m y 2,23 dS/m, clasificándose como suelo no salino según *National Soil Survey Handbook* (N.S.S.H., 2012).

No se distinguen claramente dos zonas de resistividad como en el caso de la EE.SS “Petronor”. Si bien, se produce un ligero aumento de resistividad del metro 3 al 7 en el sondeo T1, con similar tendencia en T2. Los máximos de resistividad se localizan a 2 y 7 m de profundidad y a 8,4 m en el sondeo T2. La resistividad en T3 resulta ser mucho más baja que en el resto de sondeos, debido a su superficialidad y materiales de construcción y relleno utilizados en estos primeros metros (según columnas de sondeo, esta zona está compuesta por relleno artificial: asfalto y zahorras).

La resistividad disminuye desde 2 a 5 m en T2, zona que presenta las mayores concentraciones de hidrocarburos. Esta zona refiere a la capa B presentada en el perfil eléctrico 1

de la EE.SS. Es por tanto, la presencia de hidrocarburos en el presente caso, contribuye a disminuir el valor de resistividad del subsuelo respecto a su entorno debido a que la resistividad eléctrica está relacionada con la biodegradación. *Yang et al., (2013)* mostraron que resistividades eléctricas bajas eran el resultado de biodegradación de los hidrocarburos y que las propiedades eléctricas del suelo cambiaban en el tiempo desde inicialmente resistivas a conductoras debido a la biodegradación microbiana de los hidrocarburos.

Desde el metro 5 de T2 hasta los 8 m se produce un considerable aumento de la resistividad medida, lo cual concuerda con la anomalía muy resistiva C, no asociada a la presencia de hidrocarburos.

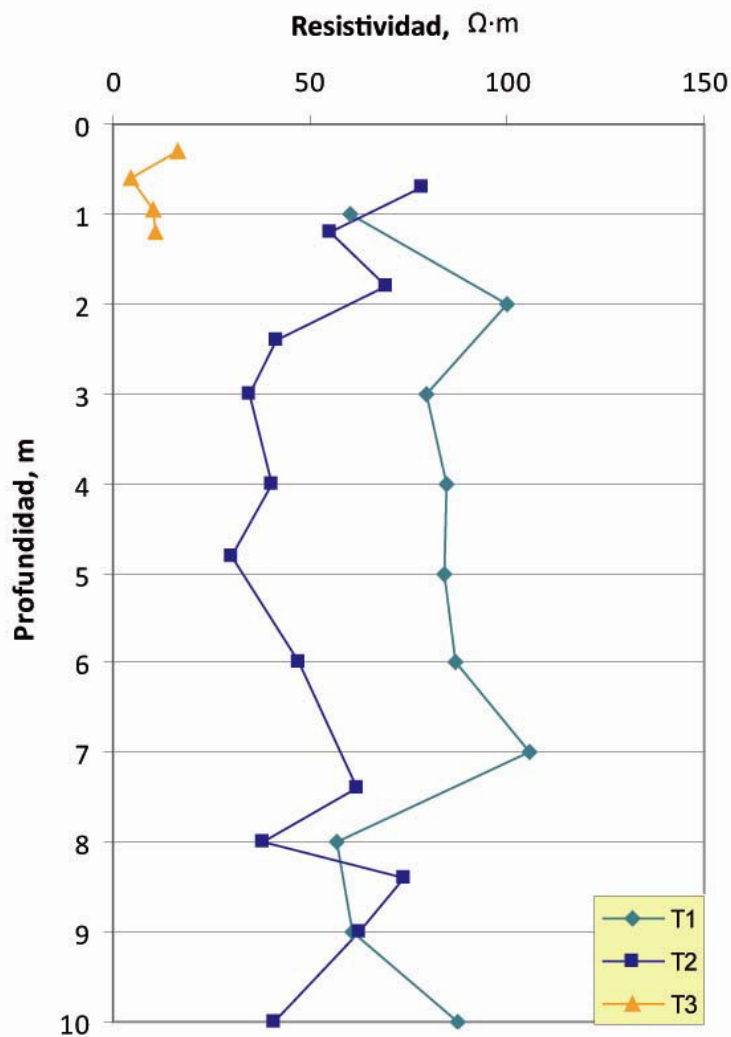


Figura 4.43. Resistividad eléctrica ( $\Omega \cdot m$ ) medida en muestras de subsuelo de EE.SS "Campsa"

#### 4.3.4.5. Contenido en arcilla, limo y arena: clase textural

La clase textural varía dependiendo de la capa de subsuelo analizada siendo mayoritaria la textura franco arenosa en los tres sondeos realizados. Los % de arena, limo y arcilla para cada una de las muestras de subsuelo se presentan en el Anexo III.

Tabla 4.23. Clase textural y contenido en limo, arcilla y arena en subsuelo de la EE.SS “Campsa”

Profundidad, T1 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
1	franco arcillo arenoso	56,78	18,85	24,38
2	franco arenoso	76,68	7,91	15,42
3		66,24	16,26	17,50
4	franco arcillo arenoso	53,05	25,95	21,00
5	franco arenoso	65,38	15,10	19,53
6		69,02	16,67	14,31
7		78,87	7,83	13,31
8		55,56	25,34	19,10
9		62,19	20,28	17,53
10	arenoso franco	82,18	8,29	9,52
Profundidad, T2 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
0,7	franco arenoso	70,10	14,33	15,57
1,2	franco arcillo arenoso	63,71	15,44	20,85
1,8	franco arenoso	76,49	7,97	15,54
2,4	franco arcillo arenoso	56,13	18,32	25,55
3		58,12	18,32	23,55
4		58,13	21,05	20,82
4,8		54,24	22,99	22,76
6	franco arenoso	77,19	7,56	15,25
7,4		79,09	7,95	12,96
8		63,51	16,82	19,66
8,4	Roca			
9	franco arenoso	76,74	10,06	13,20
10		67,48	13,43	19,09
Profundidad, T3 m	Clasificación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
0,3	franco arenoso	72,26	14,25	13,49
0,6		65,38	27,67	6,96
0,95		72,18	9,58	18,24
1,2		68,96	13,75	17,29

En la Figura 4.44 se representa la clase textural, columnas estratigráficas de los sondeos y contenido de TPH (mg/kg suelo) para cada uno de los sondeos realizados en función de la profundidad.

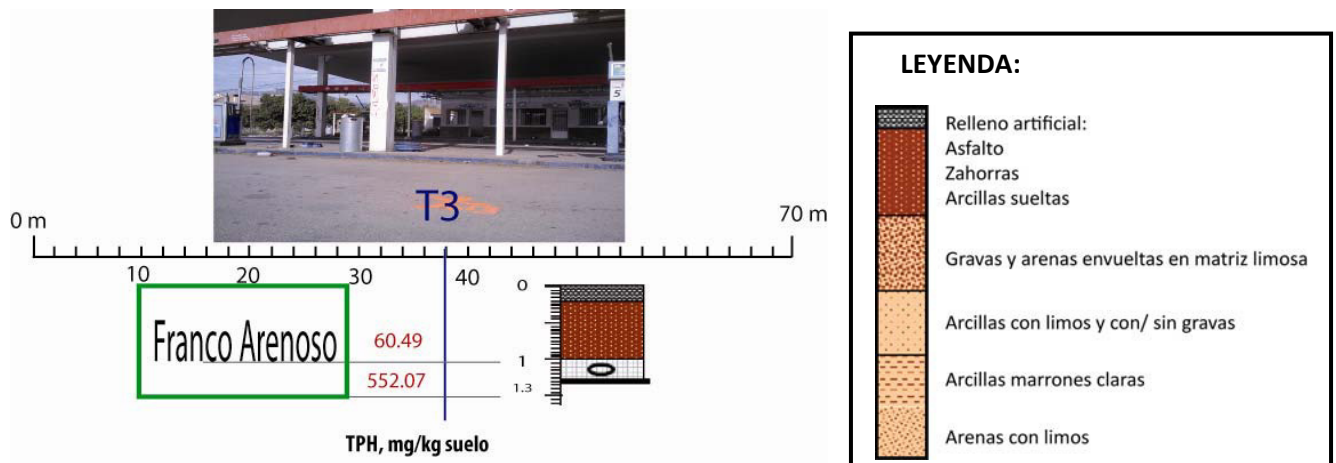
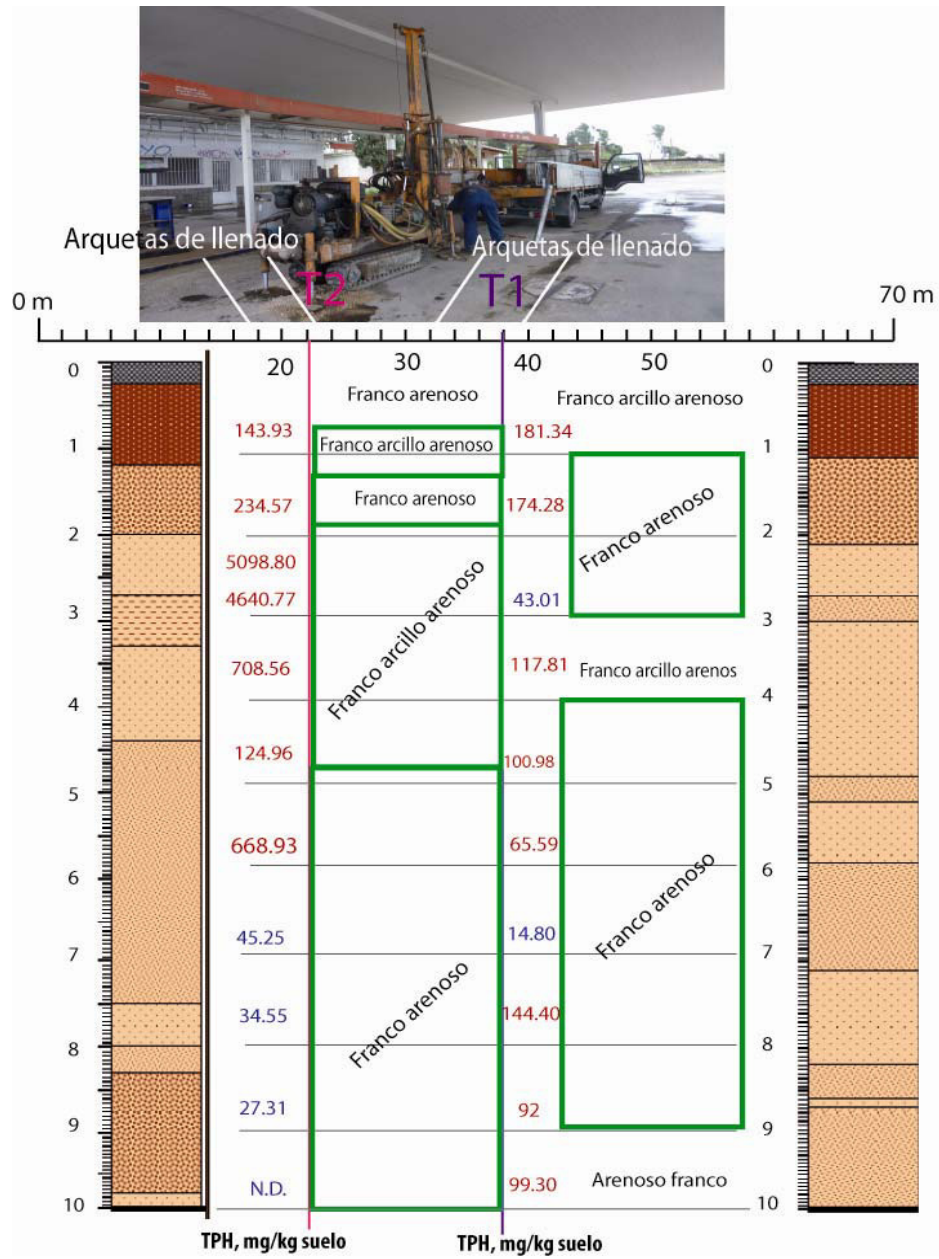


Figura 4.44. Columnas estratigráficas, clase textural y contenido en TPH en EE.SS “Campsá”

El contenido de arena varía con la profundidad, si bien se muestra mayoritario respecto al limo y arcilla, con valores en torno al 60-70 % en el subsuelo de la EE.SS.

En el sondeo T1, los máximos en contenido de arena, superiores al 70%, se localizan a 2 y 7 m de profundidad, coincidente con la localización de los mínimos de TPH medidos en dicho sondeo. De 2 a 4 m de profundidad existe una zona de ligero incremento en el contenido de arena, y análogamente a lo citado anteriormente, coincidente con una zona de disminución del valor de TPH pasando de 200 mg/kg suelo a 14 mg/kg suelo (véase Figura 4.45).

En el sondeo T1 se localiza el máximo de arcilla (24,37%) en el primer metro de profundidad, coincidente con el máximo contenido en TPH (446 mg/kg suelo) encontrado en este sondeo.

Dichos resultados de correlación entre contenido de arcilla, arena y TPH se ven análogamente reflejados en el sondeo T2, en el cual se relaciona la zona de máximo contenido en arcilla (metro 2 a 4) y por tanto, mínimo contenido en arena, con la zona de máximos de TPH encontrados en el subsuelo de la EE.SS, con valores superando los 5000 mg/ kg suelo; esto es debido a que en suelos arcillosos, aumenta la adsorción y fijación de hidrocarburos (Huang, 1990; Toth y Knapp, 2007). Adicionalmente, en esta zona se localizan los mínimos de pH (véase Figura 4.42), lo cual favorece la adsorción de hidrocarburos en el suelo (Brady y Weil, 2008). El contenido de arcilla es similar en esta zona, y en torno al 25 %.

Se produce un descenso desde los 6 a los 8 m de profundidad en el sondeo T2 en el contenido de arcilla y un aumento de contenido de arena, coincidente con un descenso en el valor de TPH en esta zona. En la capa de los 8 a los 8,4 m, se produce un incremento de arcilla del 12 al 20% con un aumento en la concentración de TPH de 34 a 95 mg/kg suelo en esta área.

En los últimos metros del sondeo T2, desde los 8,4 m, se produce una disminución en los TPH de 95 mg/kg suelo hasta no detectado (por debajo del límite de detección del equipo), y un aumento de arcilla desde 0 (debido a la roca encontrada en esta profundidad del subsuelo) hasta un 19%.

Desde la superficie hasta los 1,2 m de profundidad en el sondeo T3, el contenido de arcilla es similar, si bien existe un mínimo de 6,96 % a los 0,6 m de profundidad. En cuanto al valor de TPH, son muy similares hasta los 0,95 m de profundidad con valores en torno a los 50 mg/kg suelo; si bien existe un gran aumento de TPH de 0,95 m a 1,20 m, alcanzando un valor de 552 mg/kg suelo que no se relaciona con un aumento en el contenido de arcilla y si puede ser relacionado con la presencia del servicio auxiliar enterrado (tubería) a 1,20 m de profundidad; dicha tubería contenía en su interior y estaba revestida por una capa de grasa conteniendo hidrocarburos que justifica dicha subida repentina del valor de TPH.

Esta estrecha relación de presencia de contaminantes orgánicos con el contenido de arcilla y arena, es decir, con el tamaño de partícula, que se puede observar en el subsuelo de la EE.SS "Campsa" es coincidente con las conclusiones de Delgado-Rodríguez *et al.* (2006), Martínez y López (2001) y Toebermann *et al.* (1999): la tendencia es que cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor es la concentración de hidrocarburos en suelo. Van Olphen (1977) concluyó en un estudio que los cationes orgánicos son principalmente adsorbidos en la superficie negativa de las arcillas.

En la Figura 4.45, se muestran los resultados de % en arena y arcilla para cada uno de los sondeos. En T1 se ha comparado el % de arena con el contenido en TPH pero debido a problemas de visualización con la escala, se muestra únicamente en este sondeo.

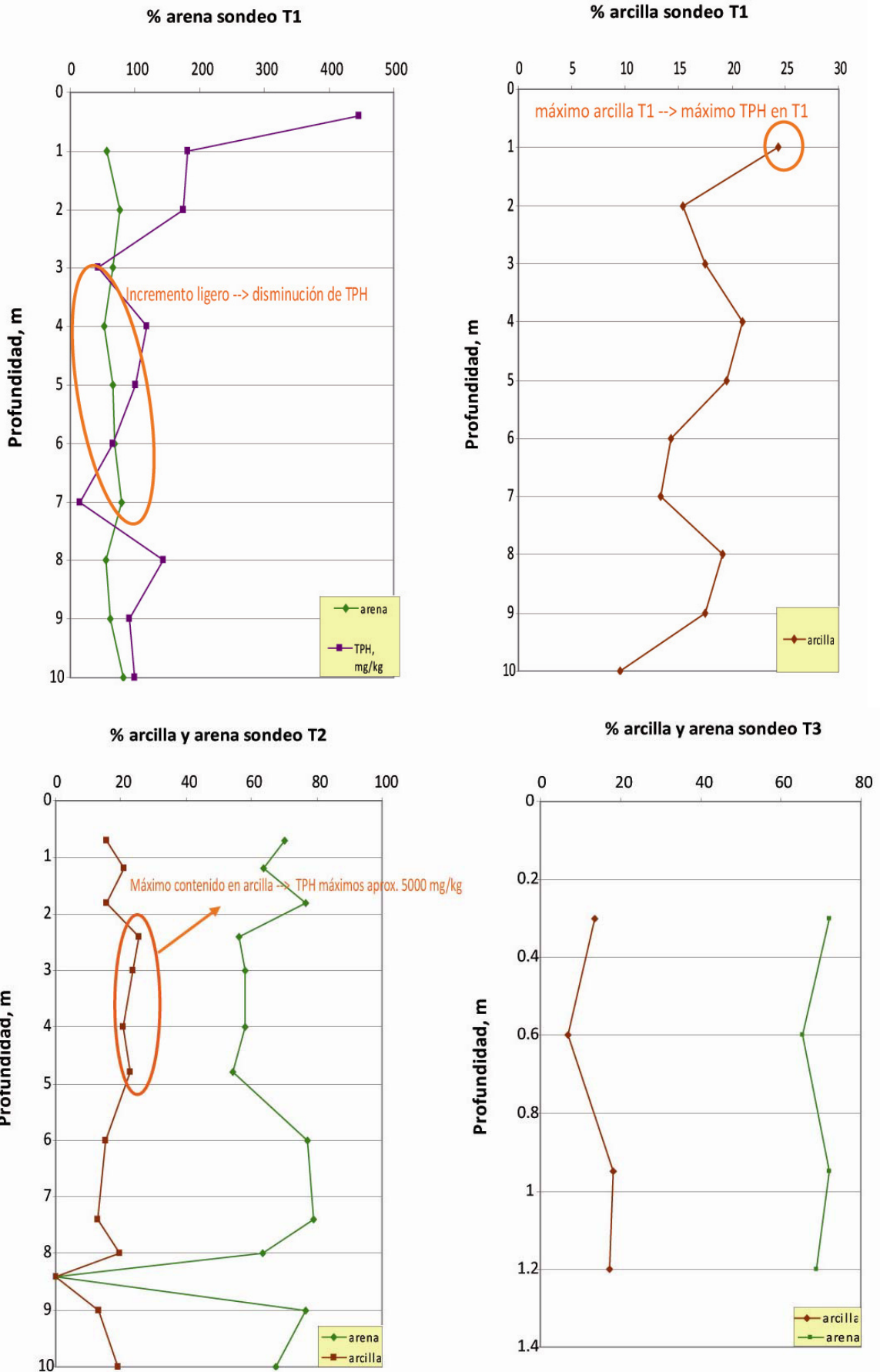


Figura 4.45. Arena (%), arcilla (%) y TPH (mg/kg suelo) en sondeos T1, T2 y T3

#### 4.3.4. 6. Carbonatos: % $\text{CaCO}_3$

El contenido de  $\text{CaCO}_3$  en la EE.SS “Campsa” varía entre 19,5 %, mínimo encontrado en el sondeo T3 a 0,6 m de profundidad, y 60,8 %, máximo localizado a 0,3 m de profundidad en T3. Ambos valores se obtienen en los primeros centímetros de profundidad en el subsuelo de la EE.SS, zona de relleno artificial con asfalto, gravas y arenas. El contenido en carbonato medio en el subsuelo de la EE.SS se sitúa entre el 35 y 40 %, con un exceso de Ca según [Cobertera \(1993\)](#) cuando el suelo sobrepasa el valor del 25% de contenido en carbonatos.

Debe observarse que los resultados de pH y carbonatos están relacionados ([Porta, 1986](#)); así en T2 se produce una caída en el contenido de carbonatos desde 2,4 a 7,4 m de profundidad, coincidente con un aumento del pH en esta misma área, desde 8,6 a 9,4.

El subsuelo procedente el sondeo T1 muestra unos valores similares en todo el perfil vertical, en torno al 35 %.

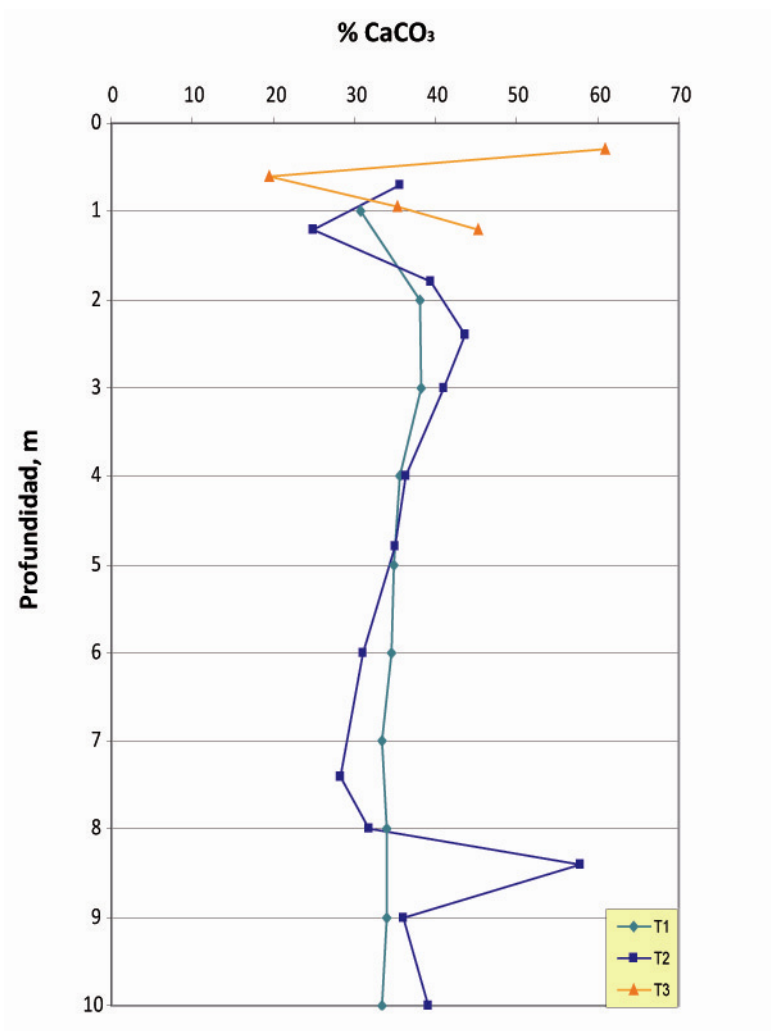


Figura 4.46. % en  $\text{CaCO}_3$  en muestras de sondeos T1, T2 y T3

#### 4.3.4.7. Capacidad de Intercambio Catiónico, CIC

Los resultados de CIC, expresados en cmol/kg, varían entre el 0 y un máximo de 8 en el subsuelo de la EE.SS “Campsá”, valores muy inferiores a los presentados por suelos cultivados, arcillas, humus, suelos naturales, entre otros. Esto es debido a que el subsuelo posee un contenido en arena muy elevado, un 60-70 %, y según Mengel (2012), los suelos arenosos tienen una CIC en el rango de 1 a 5 cmol/kg. Adicionalmente, la naturaleza de los cationes de cambio puede modificar el valor de la capacidad de cambio; los cationes de gran tamaño, como son los radicales orgánicos, pueden disminuir la CIC al bloquear, por su tamaño, las posiciones de cambio. Es por ello, en el metro 2 del sondeo T2, en la que la concentración de TPH es máxima, el valor de CIC es cercano a 0. La CIC está relacionada con el contenido en arcilla y con el contenido en materia orgánica en mayor medida; dependerá del contenido y tipo de minerales de arcilla y de componentes orgánicos (Porta *et al.*, 1998). Los datos de materia orgánica en el apartado 4.2.4.7. indican un contenido muy pequeño, siempre menor al 1% y en la mayoría de capas de subsuelo, con un contenido menor al 0,5 %. Asimismo, la zona de mayor CIC en T2 es coincidente con la zona de máxima concentración de arcillas definida entre los 2 y 5 m de profundidad aproximadamente.

La carga negativa derivada de la disociación de grupos funcionales ácidos en las aristas y superficies externas de arcillas y en compuestos orgánicos, varía en magnitud de acuerdo al pH, no es por lo tanto una carga permanente sino variable. A pH bajos los  $H^+$  están fuertemente retenidos en las superficies de las partículas pero a pH altos, los  $H^+$  de los grupos carboxílicos primero y fenólicos después, se disocian y pueden ser intercambiados por cationes. Esto es la consecuencia de que la capacidad de cambio de cationes aumente con el pH como puede observarse en el sondeo T1, de 5 a 7 m de profundidad, si bien esta tendencia no se observa en todos los sondeos realizados en la EE.SS, y puede deberse a que las variaciones de pH son pequeñas.

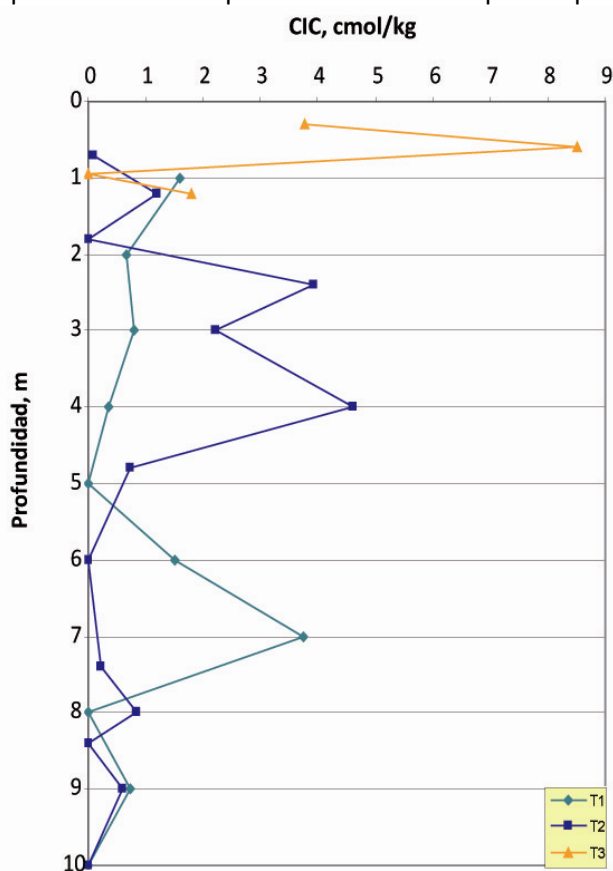


Figura 4.47. Capacidad de Intercambio Catiónico

#### 4.3.4. 8. Carbono Orgánico Total (g/kg) y materia orgánica

El contenido en Carbono Orgánico Total (COT) en las muestras de subsuelo en la EE.SS “Camps” varía desde 0,5 a 12 g/kg suelo, excluyendo el máximo valor de 20 g/kg suelo correspondiente a los 30 primeros cm del sondeo T3, que corresponden con el área hormigada y relleno de zahorras.

En el sondeo T1 se observa una disminución pronunciada a partir de 1 m de profundidad, manteniéndose valores muy similares desde los 2 a los 7 m de profundidad en torno a 0,7 g/kg suelo; a partir de los 7 m, se observa una ligera tendencia ascendente en el contenido de COT a los 8, 9 y 10 m de profundidad desde 0,7 g/kg suelo a 1,2 g/kg suelo. En estas últimas capas, desde 7 a 10 m, los valores de COT de los sondeos T1 y T2 son muy similares.

La mayor variación detectada se produce comparando los sondeos paralelos T1 y T2, en la zona de los 2 a 7 m de profundidad, coincidente con un aumento en el pH en T2 mayoritariamente. La zona de máxima variación de los valores de COT se encuentra de 2,4 m a 4,8 m debido de la existencia de la máxima concentración de hidrocarburos presentes en el subsuelo de la EE.SS (en torno a 5000 mg TPH/kg suelo). Es por tanto esta diferencia entre valores COT entre sondeos paralelos T1 y T2 en esta zona central, es debida a la existencia de contaminación antropogénica por hidrocarburos debido a la similitud de valores de pH entre ambos sondeos y de contenido en arcilla. Esto puede observarse claramente en la Figura 4.78 en la que la relación DROs/COT expresada en % indica que un alto porcentaje del carbono orgánico medido procede de los hidrocarburos presentes en el subsuelo.

En el sondeo T2 se produce una bajada pronunciada en el valor de COT (de 5,5 a 0,9 g/kg suelo) de los metros 4,8 a 7, debido a la disminución en el contenido de TPH y en mayor medida, a una disminución del contenido en arcilla desde el 22,7% al 12,9%, que provocaría una mayor retención de carbono orgánico (Mortland, 1970; Delgado-Rodríguez *et al.*, 2006).

El contenido en materia orgánica calculado mediante el contenido en COT por el factor de Van Bemmelen, arroja resultados menores al 1% de materia orgánica en la mayoría de las muestras de subsuelo consideradas. Dichos valores se interpretan como contenido muy bajo en materia orgánica siendo suelos muy mineralizados y de mala calidad (Cobertera, 1993; Marín, 2003). Si bien, en el primer metro de profundidad de T1 el valor se aproxima al 2%, siendo este material de relleno y no pudiéndose considerar como valor del subsuelo natural; de 2 a 3 m de profundidad en T2 el valor de materia orgánica supera el 1% debido a la existencia de hidrocarburos en alta concentración (zona de máximo valor de TPH en el subsuelo de la EE.SS). Que el contenido en materia orgánica sea menor que el 1% en esta zona según Schwarzenbach y Westall (1981) y Stroud *et al.* (2007) conlleva a que las interacciones hidrocarburos-arcilla-arena-limo sean significantes.

Se puede observar otra zona de alto contenido en COT en los primeros 30 cm del sondeo T3, donde el valor de materia orgánica supera el 3%. Si bien, tal y como se ha indicado antes, este valor pertenece a materiales propios de la construcción de la EE.SS.

En T1 se produce un descenso en la relación DROs/COT en los metros 4 a 7 lo cual es coincidente con un descenso de la concentración de TPH a estas profundidades, desde valores de 117 mg TPH/kg a 15 mg TPH/kg

El valor máximo de relación entre DROs y COT, se produce a los 2,4 m en el sondeo T2, siendo superior al 72%, lo cual puede relacionarse con el hecho de que a dicha profundidad se encuentra el máximo de concentración de hidrocarburos y por tanto, la zona de mayor contaminación en el subsuelo de la EE.SS. El aporte de C al subsuelo por parte de los hidrocarburos es el más elevado.

En T2 desde el metro 1 a 2,4, el aporte de carbono petrogénico debido a la presencia de diesel va en aumento, con valores en torno a los 5000 mg TPH/kg suelo en esta área. Desde 2,4 m hasta los 5 m de profundidad en T2, va disminuyendo el aporte de carbono petrogénico, al igual que va disminuye la concentración de TPH en el subsuelo. Del metro 5 al 6 aumenta la relación DROs/COT, a aumentar la cantidad de hidrocarburo presente en estas capas desde 125 mg TPH/kg a 669 mg TPH/kg, aun habiendo una disminución del COT entre 5 y 6 metros.

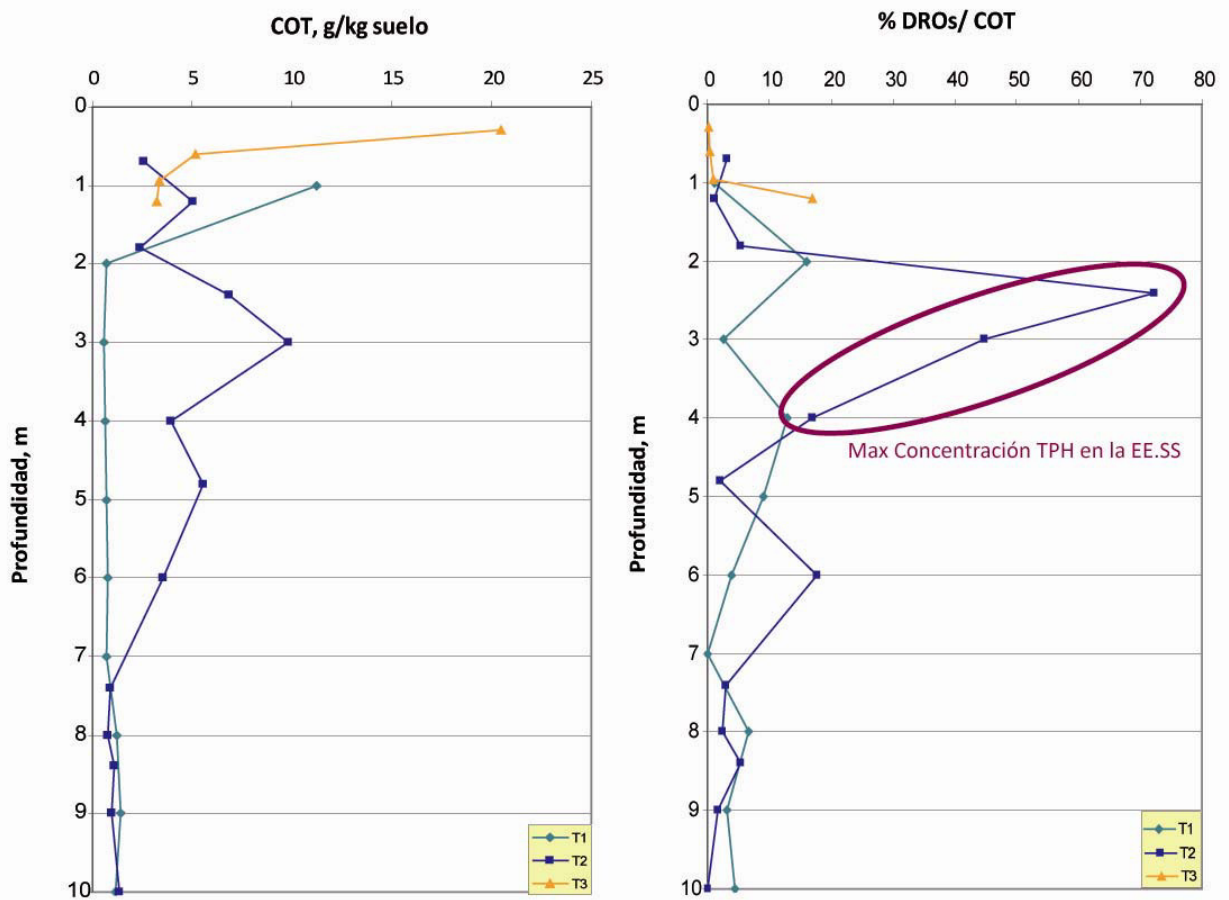


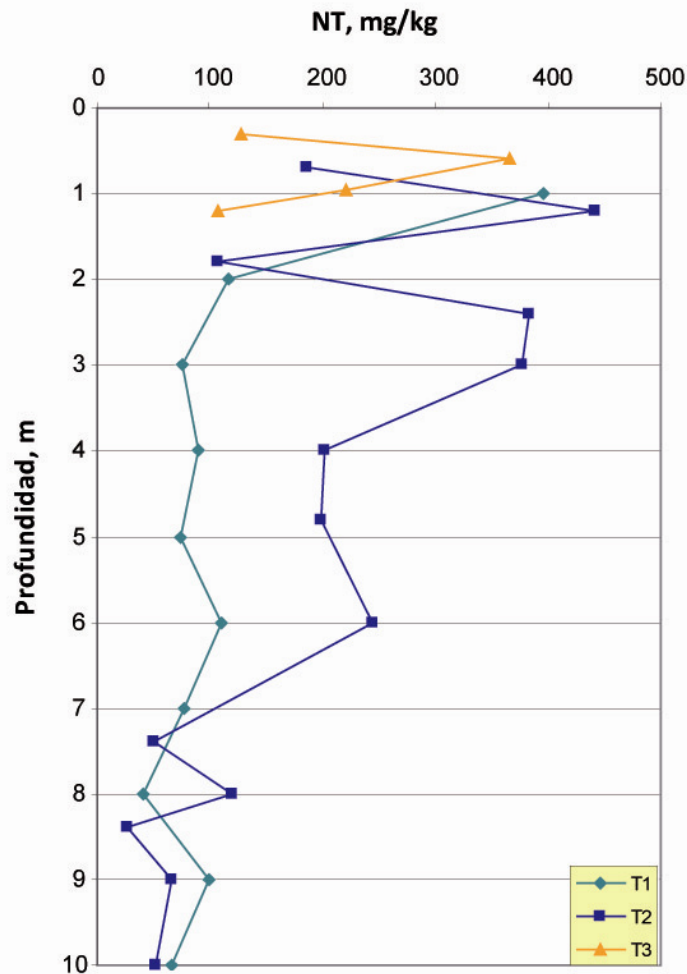
Figura 4.48. Carbono Orgánico Total en el subsuelo de la EE.SS. “Campsa” y relación DROs/COT

**4.3.4.9. Nitrógeno Total (mg/kg) y relación C/N**

Las concentraciones de Nitrógeno Total (NT) varían en un rango de 26,36 mg/kg, que se encuentra a 8 m de profundidad en T1 y T2 (perfil 1) y máximo localizado en el primer metro de profundidad, con valores en torno a los 400 mg/kg en T1 y T2. Expresados los valores en %, el

máximo encontrado corresponde a un 0,0369 %, valor superior al máximo encontrado en la EE.SS “Petronor” de Jumilla (0.014%); el mínimo valor de contenido en NT expresado en tanto por ciento, corresponde a 0,0026 %.

El % en NT se haya por debajo de los valores de nitrógeno en suelos cultivados (0,15%) y por debajo de los valores en el horizonte A de suelos terrestres (0,02-0,5 %) (Brady y Weil, 2008), exceptuando el valor de 0,04% en el primer metro sondeado en T1 y T2. El contenido total de nitrógeno en los subsuelos es menor del 0,02% (Andrades, 1996). Según Cobertera (1993) se trata de un suelo con contenido en nitrógeno muy bajo.



**Figura 4.49. Nitrógeno Total (mg/kg suelo) en el subsuelo de la EE.SS. “Campsa”**

Se produce una disminución de NT a lo largo del perfil vertical sondeado T1 del metro 1 al 5 de profundidad. Si bien, se produce un aumento en el contenido de NT en la zona de alta concentración de hidrocarburos localizada de 2 a 4 m en T2, La anomalía resistiva C, localizada en sondeo T2 de 6 a 10 m, está relacionada con una disminución del valor del NT con la profundidad. En el sondeo T1, se produce igualmente esta disminución en el valor de NT, si bien no es tan pronunciada.

Expresando el contenido en NT en %, los valores no superan los 0,04 %, siendo un suelo con contenido muy bajo en nitrógeno según Cobertera (1993), lo cual indica una inhibición de los

proceso de degradación de los hidrocarburos en suelos (Ferguson *et al.*, 2003; Walworth *et al.*, 2003).

Para evaluar la actividad biológica del suelo se determina el índice C/N dividiendo el contenido de COT entre el contenido de NT para una muestra. El bajo contenido en NT del subsuelo de la EE.SS “Campsa” indica que los resultados C/N son elevados. Los resultados se muestran en la Tabla 4.24. La relación C/N muy alta, por encima de 15, que aparece en mucha de las capas de subsuelo consideradas unida a factores como bajo pH o conductividad eléctrica baja indica poca habilidad para producir nitratos (Acosta, 2008).

**Tabla 4.24. Relación C/N en muestras de subsuelo EE.SS. “Campsa”**

RELACIÓN C/N					
Sondeo	Profundidad, m	COT %	NT %	C/N	Calidad edáfica (Suquilanda, M., 1996).
T1	1	1,12	0,04	28,41	Mala
	2	0,07	0,01	5,95	Muy buena
	3	0,06	0,01	7,81	
	4	0,07	0,01	7,25	
	5	0,07	0,01	9,44	Buena
	6	0,08	0,11	7,14	Muy buena
	7	0,07	0,01	9,14	Buena
	8	0,13	0,004	29,94	Muy mala
	9	0,14	0,01	14,09	Mediana
	10	0,12	0,01	18,13	Deficiente
T2	0,7	0,26	0,02	13,78	Mediana
	1,2	0,50	0,04	11,35	Buena
	1,8	0,24	0,01	22,45	Mala
	2,4	0,69	0,04	17,88	Deficiente
	3	0,98	0,04	26,07	Mala
	4	0,40	0,02	19,56	Deficiente
	4,8	0,56	0,02	27,93	Mala
	6	0,36	0,02	14,65	Mediana
	7,4	0,09	0,005	18,33	Deficiente
	8	0,08	0,01	6,48	muy buena
	8,4	0,11	0,002	40,70	Muy mala
	9	0,10	0,07	1,450	Muy buena
10	0,13	0,01	25,88	Mala	
T3	0,3	2,04	0,01	160,36	Muy mala
	0,6	0,52	0,04	14,12	Mediana
	0,95	0,37	0,02	15,22	Deficiente
	1,2	0,32	0,01	30,09	Muy mala

4.3.4.10. Cationes intercambiables

Las concentraciones de cationes medidos a partir del extracto de la determinación de la CIC mediante Absorción Atómica, se muestran en la Figura 4. 50.

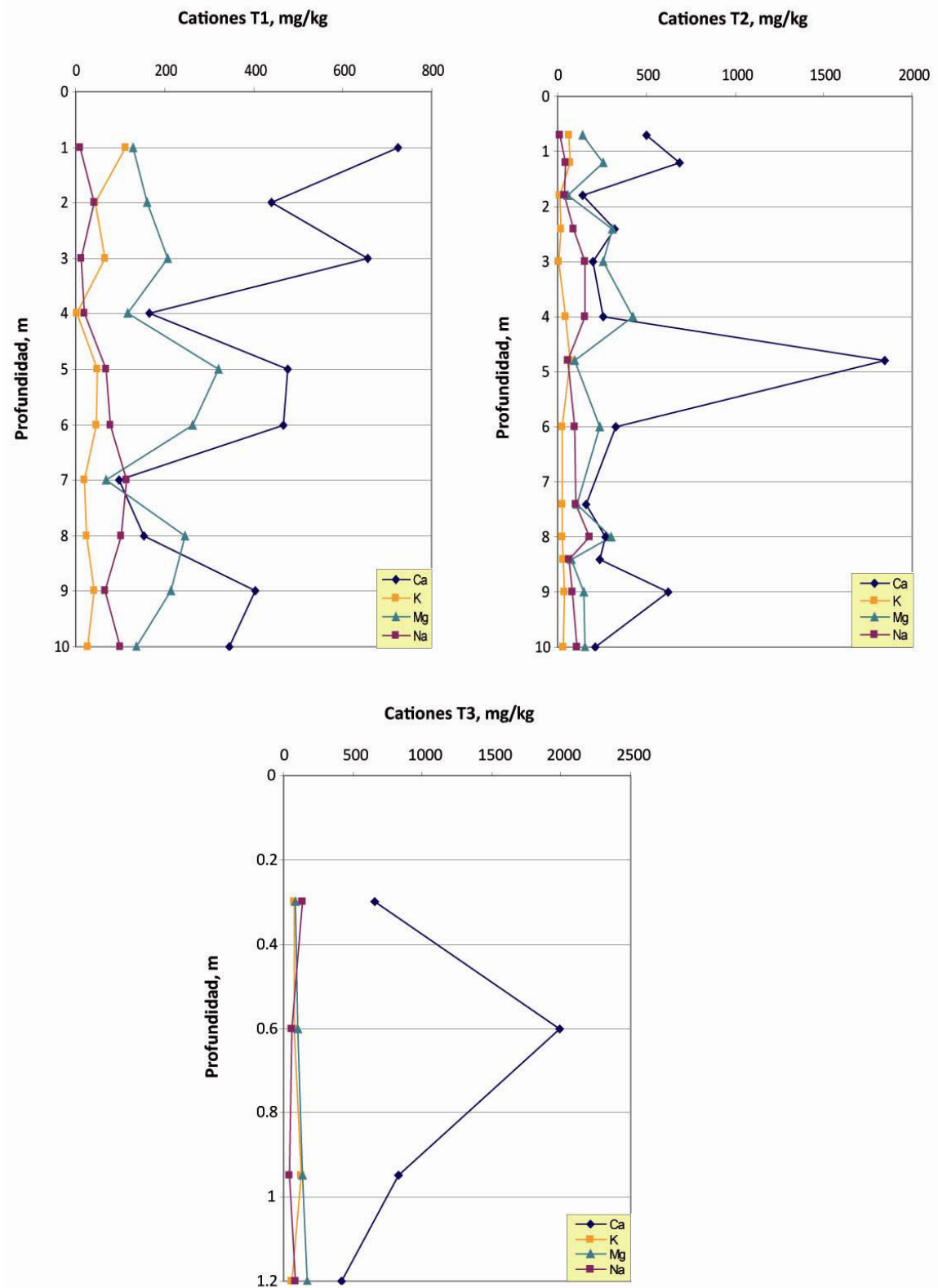


Figura 4. 50. Cationes intercambiables (mg/kg) en las muestras de subsuelo de la EE.SS “Campsa”

La concentración de cationes de cambio en las muestras de subsuelo de la EE.SS sigue el orden esperado para suelos calizos en regiones semiáridas (Porta *et al.*, 1998):  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

En el sondeo T1, la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  desciende con la profundidad desde 723 mg/kg, valor medido en el primer metro de profundidad, hasta los 345 mg/kg, a los 10 m de profundidad. No obstante, existe aumento de la concentración en algunas capas de subsuelo: de 2 a 3 m, de 4 a 5 m y de 8 a 9 m. Este aumento no se puede relacionar con un aumento en el % de  $\text{CaCO}_3$  presente en el subsuelo ya que la cantidad de carbonatos disminuye ligeramente a lo largo del perfil; ni con un aumento en la materia orgánica que favoreciera la adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en los coloides electronegativos del suelo. Estos aumentos de contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  se producen en capas de subsuelo en las que se produce una bajada del contenido en TPH respecto a capas adyacentes.

Los máximos de concentración en T1 se localizan a 1 y 3 m de profundidad, con valores de 723 mg/kg y 345 mg/kg, respectivamente. El mínimo de concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  se localiza a 7 m de profundidad, con valor de 96 mg/kg, capa en la que se encuentra el contenido mínimo de TPH del sondeo T1.

La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el sondeo T2 aumenta y disminuye en cada capa de subsuelo, sin una tendencia clara a la disminución o aumento, con valores que oscilan entre el máximo encontrado a 4.8 m de profundidad (1847 mg/kg) y mínimo a 1,8 m de profundidad (139 mg/kg). Se produce un gran aumento en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la capa de subsuelo de 4 a 4,8 m respecto a los valores de las capas adyacentes: desde valores cercanos a los 300 mg/kg hasta el máximo de 1847 mg/kg, coincidente con un aumento en el contenido de arcilla en esta capa de subsuelo y con una considerable disminución en el contenido en TPH (671 mg/kg a 117 mg/kg).

Respecto al sondeo T3 y hasta los 0,95 m de profundidad, los valores encontrados de  $\text{Ca}^{2+}$  son elevados y alcanzan los 1991 mg/kg a 0,6 m, si bien esta zona ha tenido aporte de material de relleno para la construcción de la EE.SS.

De manera generalizada, la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  es menor a la concentración en  $\text{Ca}^{2+}$  aunque a 2,4 m en el sondeo T2 se igualan las concentraciones en torno a 300 mg/kg. La tendencia del contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  en el sondeo T1 es muy similar a la descrita para el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  para este mismo sondeo, localizándose el mínimo a los 7 m de profundidad, con un valor de concentración en  $\text{Mg}^{2+}$  de 68 mg/kg, capa en la que se encuentra el contenido mínimo de TPH del sondeo T1. El máximo contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  en T1 se localiza a 5 m de profundidad, con un valor de 321 mg/kg.

Respecto al sondeo T2, el contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  oscila entre el mínimo, a 1,8 m de profundidad y con un valor aproximado de 57 mg/kg y el máximo localizado a 4 m con un valor aproximado de 426 mg/kg. El mínimo se localiza en capa de subsuelo con más bajo contenido en arcilla respecto a capas adyacentes. Las mayores concentraciones y el máximo contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  se encuentran en la zona de mayor contenido de arcillas del sondeo y definida entre 2 y 5 m de profundidad.

En el sondeo T3, los resultados analíticos de contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  oscilan entre 83 mg/kg, valor mínimo, medido en los primeros 30 cm y 166 mg/kg, valor máximo localizado a los 1,20 m de profundidad. Estos valores son similares a la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  medida en el primer metro para los sondeos T2 y T3.

La relación Ca/Mg es menor a 3 para la mayoría de capas de subsuelo muestreadas, lo cual indica la presencia de suelos magnésicos (Cobertera, 1993). No obstante, las capas de 0 a 1 m y de 2 a 3 m en T1 no cumplen esta relación, siendo ésta cercana a 3. En T2, a 0,7 m, 4,8 m y 9 m de

profundidad no se cumple la relación, al igual que desde superficie a los 0,95 m de profundidad en T3, con valores Ca/Mg muy superiores a 3, llegando a alcanzar los 18,7 a 4,8 m en T2 y a 0,6 m en T3 coincidente con una disminución de TPH en esta zona respecto a sus capas adyacentes.

El contenido en  $\text{Na}^+$  del sondeo T1 oscila entre el máximo encontrado a 7 m de profundidad, con un valor de 114 mg/kg y el mínimo con valor de 9,4 mg/kg, localizado en el primer metro de profundidad. Se puede observar en la Figura 4.50, como se produce un ascenso en el contenido en  $\text{Na}^+$  de los 3 a 7 m de profundidad, desde un valor de 11 mg/kg a 114 mg/kg, y un descenso de 7 a 9 m, con una concentración, a esta profundidad, de 64 mg/kg. Los resultados arrojados por el sondeo T2 señalan zonas con fuerte aumento de contenido en  $\text{Na}^+$  desde superficie hasta los 4 m de profundidad, alcanzado un valor de 155 mg/kg, lo que coincide con la zona de más alta concentración de arcillas de este sondeo (en torno al 20%). El máximo se localiza a 8 m de profundidad, con valor de 180 mg/kg, con contenido de arcilla cercano al 20%. De 8,4 a 10 m de profundidad el contenido en  $\text{Na}^+$  vuelve a aumentar coincidente con un aumento en % de arcillas. Esta relación de mayor concentración de arcillas y mayor contenido en  $\text{Na}^+$  que se ha observado en este sondeo es debida a la adsorción de los cationes en los coloides negativos del suelo que se ve favorecida por un aumento en el contenido de arcilla, lo que a su vez provoca una mayor retención de carbono orgánico (Mortland, 1970). El contenido en  $\text{Na}^+$  en el sondeo T3 disminuye desde superficie con un valor de 132 mg/kg hasta los 45 mg/kg a 0,95 m de profundidad.

El  $\text{K}^+$  es el catión menos abundante en el subsuelo de la EE.SS, exceptuando en el sondeo T3 lo cual es debido al material de relleno presente en este sondeo. En el sondeo T1, la concentración de  $\text{K}^+$  desciende ligeramente a lo largo del perfil, presentado un máximo a nivel más superficial con valor de 112 mg/kg, y un mínimo a 4 m de profundidad con valor de 3,45 mg/kg. En el sondeo T2 la concentración de  $\text{K}^+$  es menor que en T1 de manera generalizada, presentado un máximo (68 mg/kg) a 4,8 m de profundidad. Se produce un ligero aumento en el contenido de  $\text{K}^+$  desde superficie hasta los 4,8 m (zona de alta concentración de arcillas en el sondeo), y un descenso desde los 4,8 a los 10 m de profundidad, alcanzando un valor de 29 mg/kg, coincidente con zona de disminución en el contenido de arcillas. En el sondeo T3 se encuentran los mayores valores de concentración de  $\text{K}^+$  alcanzando los 130 mg/kg a 0,95 m de profundidad; si bien estos valores no se consideran valores de suelo natural ya que el subsuelo está alterado por relleno artificial para la construcción de la EE.SS.

#### 4.3.4.11. Respiración Edáfica Basal

Los valores de REB en el subsuelo de la EE.SS oscilan desde un mínimo cuantificable localizado a 1 m bajo la superficie en T1 (0,07 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h) y un máximo a 2,4 m de profundidad en el sondeo T2 (0,53 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h). Dichos valores de respiración basal, concuerdan con aquellos encontrados en muestras de suelos agrícolas en el sureste español: 0,23 a 0,81 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h (Guerrero *et al.*, 2007) y 0,625 a 1,333 mg C-  $\text{CO}_2$ / kg·h (Pascual *et al.*, 2001).

Los mayores valores de REB se encuentran en las muestras del sondeo T2, indicado un mayor grado de degradabilidad de la materia orgánica y una mayor actividad microbiana que en el resto de sondeos, y por tanto una mayor biodegradación de compuestos orgánicos (Hernández y García, 2003; USDA 1999). El máximo de REB se sitúa a 2,4 m de profundidad en el sondeo T2, capa con el contenido máximo de hidrocarburos en el subsuelo de la EE.SS, 5098 mg TPH/kg suelo, indicativo de una actividad microbiana significativa y de que una biorecuperación intrínseca está ocurriendo en esta zona (Rodríguez *et al.* 2009; Kao y Wang, 2000). La cuantificación de la cantidad de carbono desprendido como  $\text{CO}_2$  nos da una idea del estado de las poblaciones microbianas y de su capacidad para descomponer compuestos orgánicos.

En el sondeo T1, en la mayoría de los estratos muestreados, no se ha detectado respiración, con valores cercanos a 0 y por debajo del límite de detección del método empleado.

Aunque los valores de respiración son mayores en T2, el contenido en TPH es mayor en dicho sondeo, indicando que aunque se produzca biodegradación de los hidrocarburos por actividad microbiana, su contenido en dicho sondeo ha sido mucho más elevado.

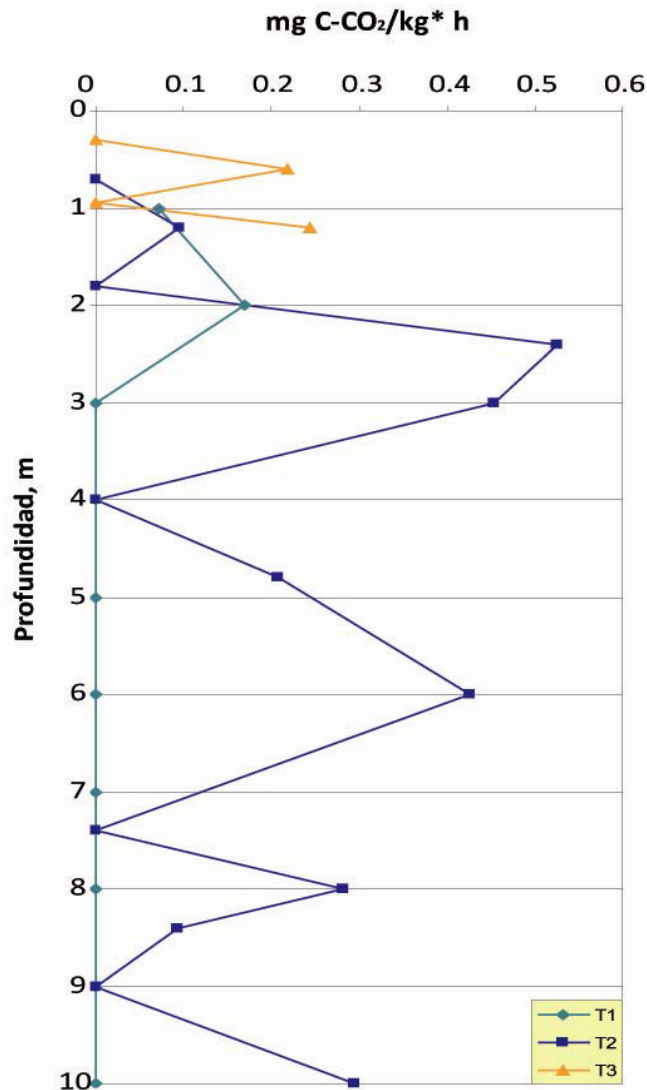


Figura 4.51. Respiración Edáfica Basal en muestras de la EE.SS "Campsa"

#### 4.3.4.12. Aniones y mecanismos de biodegradación natural

El contenido de sulfatos oscila entre el 65 mg/kg, mínimo encontrado a 7 m de profundidad y 925 mg/kg medido en los primeros cm de subsuelo del sondeo T3.

El sondeo T2 contiene mayor cantidad de sulfatos que el sondeo T1 a lo largo de todo el perfil vertical. Hay una tendencia al aumento importante desde la superficie hasta los 5 m de profundidad en T2, lugar donde se encuentra el máximo del sondeo, con valor de 600 mg/kg. Es por tanto que el sulfato no ha sido consumido al ser aceptor de electrones para biodegradación natural de los hidrocarburos presentes a esta profundidad. Esta zona coincide con la zona de máximo contenido en hidrocarburos; esto puede deberse a que aunque el suelo en esta zona tendría una mayor capacidad para biodegradar anaeróbicamente los hidrocarburos debido a la presencia de sulfato en altas concentraciones (Khan y Husain, 2003) que actuaría como aceptor de electrones (Borden *et al.*, 1997, 1995), esta disponibilidad de aceptores de electrones se ve contrarestanda por un aumento leve en el contenido de arcilla, con valores cercanos al 20%, por lo que la retención de éstos es mayor y su disponibilidad para su degradación anaeróbica disminuye. Dicha correlación de zona de alto contenido en sulfato y zona con presencia de valores altos de hidrocarburos en el subsuelo ha sido observada también en la EE.SS “Petronor”.

A partir de 5 m en T2 hasta 7,5 m disminuye el contenido en sulfatos, que coincide con aumento en el contenido de TPH desde 124 mg TPH/kg a 668 mg TPH/kg a 6 m. En la capa 7 a 8 m de profundidad, aumenta el contenido en sulfatos, coincidiendo con disminución leve de TPH.

En el sondeo T1 los valores de contenido en sulfatos son menores que los medidos en su paralelo, T2, con ligero aumento de 2 a 5 m de profundidad y ligero descenso de 5 a 7 m. El valor de TPH en esta zona del sondeo T1 es mucho menor a la encontrada en T2; si bien el contenido en arcilla es similar, superando el 20% en esta zona de 2 a 5 m. Puede haber habido una biodegradación intrínseca mediante bacterias sulfatoreductoras; eso explicaría el consumo de sulfato en T1 en esta zona y la presencia de menor concentración de TPH respecto a T2.

Sobre el **contenido en cloruros**, el máximo se encuentra en el sondeo T3, con un valor de 112 mg/kg a 1,20 m de profundidad, si bien este valor es debido al material de relleno de los primeros metros de subsuelo de la EE.SS.

En los sondeos paralelos T1 y T2, se encuentra el máximo valor de contenido en cloruro en T2 a los 5 m de profundidad, con valor de 85 mg/kg. El valor mínimo se localiza a la misma profundidad, 5 m, en el sondeo T1.

En el sondeo T2 se observa un claro aumento desde superficie hasta el valor máximo a los 5 m, coincidente con un incremento en esta zona del contenido de TPH y máximos de arcilla para dicho sondeo, y con un incremento de la concentración de sulfatos. A partir de los 5 m hasta los 9 m se produce disminución en el contenido en cloruros de 84 a 22 mg/kg, análogamente al contenido en sulfatos, con un aumento en el contenido de arena en esta zona respecto a los primeros 5 m.

Por el contrario, en T1 se han obtenido valores muy similares a lo largo de la columna perforada, en torno a 6,5 mg cloruro/kg, sin grandes cambios. Si bien una ligera disminución de 1 a 5 y un incremento ligero de los 5 a los 9 m de profundidad, de manera opuesta a lo que ocurre en el sondeo T2.

Respecto al **contenido en nitratos**, los mayores valores de nitratos se localizan en el sondeo T3, siendo éste el más superficial. Estos valores no corresponden con suelo natural, sino con el relleno artificial para la construcción de la EE.SS. A efectos de discutir los resultados de modo más idóneo, los máximos a considerar se localizan en el sondeo T2, a 2 m y 8 m de profundidad, con valor máximo de 57 mg/kg.

En el sondeo T2 desde superficie hasta los 3 m de profundidad aumenta considerablemente el contenido de nitratos, de 6 a 44 mg/kg. A partir de los 3 m, se produce un agotamiento del contenido en nitratos hasta los 6 m de profundidad, en el que se existe un mínimo y punto de inflexión y a partir del cual se produce un cambio de tendencia aumentando en contenido en nitratos hasta los 8 metros de profundidad. Es a esta profundidad a la cual se alcanza el máximo valor de nitratos en el subsuelo de la EE.SS, correspondiente a 57,9 mg/kg. Este punto de inflexión a 6 m coincide con una disminución brusca en el contenido de TPH en el sondeo T2, pasando de 668,9 mg TPH/kg a 45,25 mg TPH/kg en la capa 6 a 7 m de profundidad. Este agotamiento observado hasta los 6 m, podría indicar la posibilidad de haberse producido una biodegradación por bacterias desnitrificantes, si bien no existe un aumento en el contenido de nitrito para la confirmación de dicho hecho. De 7 a 8 m de profundidad se produce aumento en el contenido de nitrato al igual que ocurre con el contenido en sulfatos y coincidente con un aumento en los TPH que contiene el subsuelo en esta zona. De 8 a 10 m disminuye el contenido de nitratos al igual que lo hace el contenido de TPH, pasando de un valor de 34 mg TPH/kg a N.D.

En T1, esta relación de contenido de TPH y contenido en nitratos no se observa de manera tan evidente. El mínimo valor de contenido en nitratos se sitúa a nivel más superficial. De 0 a 3 m de profundidad, aumenta el contenido de nitratos de 3 a 37 mg/kg aproximadamente, coincidiendo con una disminución importante en el contenido de TPH del subsuelo, de 446 a 43 mg/kg. De 3 a 5 m se observa una disminución en el contenido de nitratos y aumento del contenido en nitritos (evidencia de biodegradación por bacterias desnitrificantes según [Kao y Wang \(2000\)](#) y [Liu et al. \(2008\)](#)), así como un aumento de TPH, relacionados con la anomalía muy poco resistiva, B. De 5 a 6 m de profundidad y de 7 a 8 m, se produce aumento de nitratos. De 8 a 10 m disminuye el contenido en nitratos al igual que ocurre en sondeo T1, con textura franco arenosa en ambos casos.

Los valores de **nitrito** medidos en el subsuelo de la EE.SS "Campsa" son superiores a los encontrados en la EE.SS "Petronor" y oscilan en torno a 1-4 mg/kg en los sondeos T1 y T2. Los máximos valores en contenido en nitrito, tal y como ocurre en la mayoría de los sondeos, se presentan en el sondeo T3 a 1,20 m de profundidad (12,60 mg/kg). Existe un gran incremento en el contenido en nitrito de los 0,95 a los 1,20 m de profundidad, coincidente con un aumento en el contenido en TPH en esta capa (de 60 mg TPH/kg a 552 mg TPH/kg). Si bien, estos primeros metros no son suelo natural y están formados por material de relleno.

El contenido en nitrito de los sondeos T1 y T2 es muy similar aunque existe una zona hasta los 5 m de profundidad en T2 en el que la separación de valores entre ambos es mayor, zona con mayor concentración de TPH en el subsuelo de la EE.SS, por lo que ha podido haber una producción de nitrito (y agotamiento de nitrito) en esa zona central de T2 como consecuencia de una biodegradación por bacterias desnitrificantes. Los mínimos de concentración de nitrito se encuentran en la capa 6 a 7,4 m de profundidad en el sondeo T2, con un valor de 0,26 y 0,24 mg/kg, coincidente con una disminución acusada del contenido en TPH del subsuelo (de 668 mg TPH/kg a 45 mg TPH/kg). De 7,4 m a 8 aumenta la concentración de nitrito y nitrato, aumenta también la concentración de TPH y la cantidad de arcilla, reduciendo las posibilidades de biodegradación por parte de los hidrocarburos debido a la mayor retención de éstos en la matriz arcillosa.

Referente al sondeo T1, los valores de nitrito van en leve aumento hasta los 5 m de profundidad y agotamiento de nitrato de los 3 a los 5 m de profundidad, es por lo que en esa zona se ha producido un consumo de nitrato y producción de nitrito debido a biodegradación de hidrocarburos por bacterias desnitrificantes. En esta capa de subsuelo, de 3 a 5 m, se produce una disminución del contenido en TPH respecto a los valores de su entorno.

El **contenido en bromuro** de los sondeos T1 y T2 es muy similar entre sí, con valores medio en torno a 3 mg/kg. En T2 a 4 m de profundidad, existe un máximo de 4,68 mg/kg. Los mayores valores de contenido en bromuro se localizan en T3 y oscilan entre 5 y 11 mg/kg, valores muy elevados respecto a los medidos en las diferentes capas de subsuelo. Esto puede ser debido a material de relleno utilizado para la construcción de la EE.SS, aún así está en el rango definido por Flury y Papritz (1993) para suelos (0.3 a 852 mg/kg).

Como resumen de los mecanismos implicados en la biodegradación intrínseca (o natural) de los hidrocarburos en el subsuelo de la EE.SS en relación con el contenido en aniones, puede concluirse que en T1 existen evidencias analíticas para preveer una biodegradación anaeróbica intrínseca de los hidrocarburos por un mecanismo de biodegradación mixto (*mixed electron acceptor*): por desnitrificación y proceso sulfatorreductor en la zona 2 a 7 m de profundidad.

En la zona de máxima concentración de hidrocarburos en el subsuelo de la EE.SS (en torno a 5000 mg TPH/kg suelo), localizada en el sondeo T2 de los 2 a los 5 m de profundidad, la concentración de aniones revela que ha habido una biodegradación por bacterias desnitrificantes en esta área, debido a un agotamiento de nitrato y producción de nitrito en la zona de máxima concentración. Si bien, esta biodegradación ha sido muy tenue, quedando alta concentración residual de hidrocarburos en el subsuelo (Boopathy, 2004), estando limitada su biodegradación debido a que esta zona se presenta como:

- zona de máximo contenido en arcilla y mínimo en arena, lo cual favorece la adsorción de los hidrocarburos y por tanto mayor retención de hidrocarburos en el subsuelo, limitando su biodisponibilidad para ser biodegradados.
- zona de mínimo pH que favorece la adsorción de hidrocarburos, limitando su disponibilidad para ser biodegradados.
- zona de resistividad mínima; bajada de resistividad en zona de 2 a 5 m.
- gran contenido en sulfatos, por tanto no ha habido importante biodegradación por bacterias sulfatorreductoras.

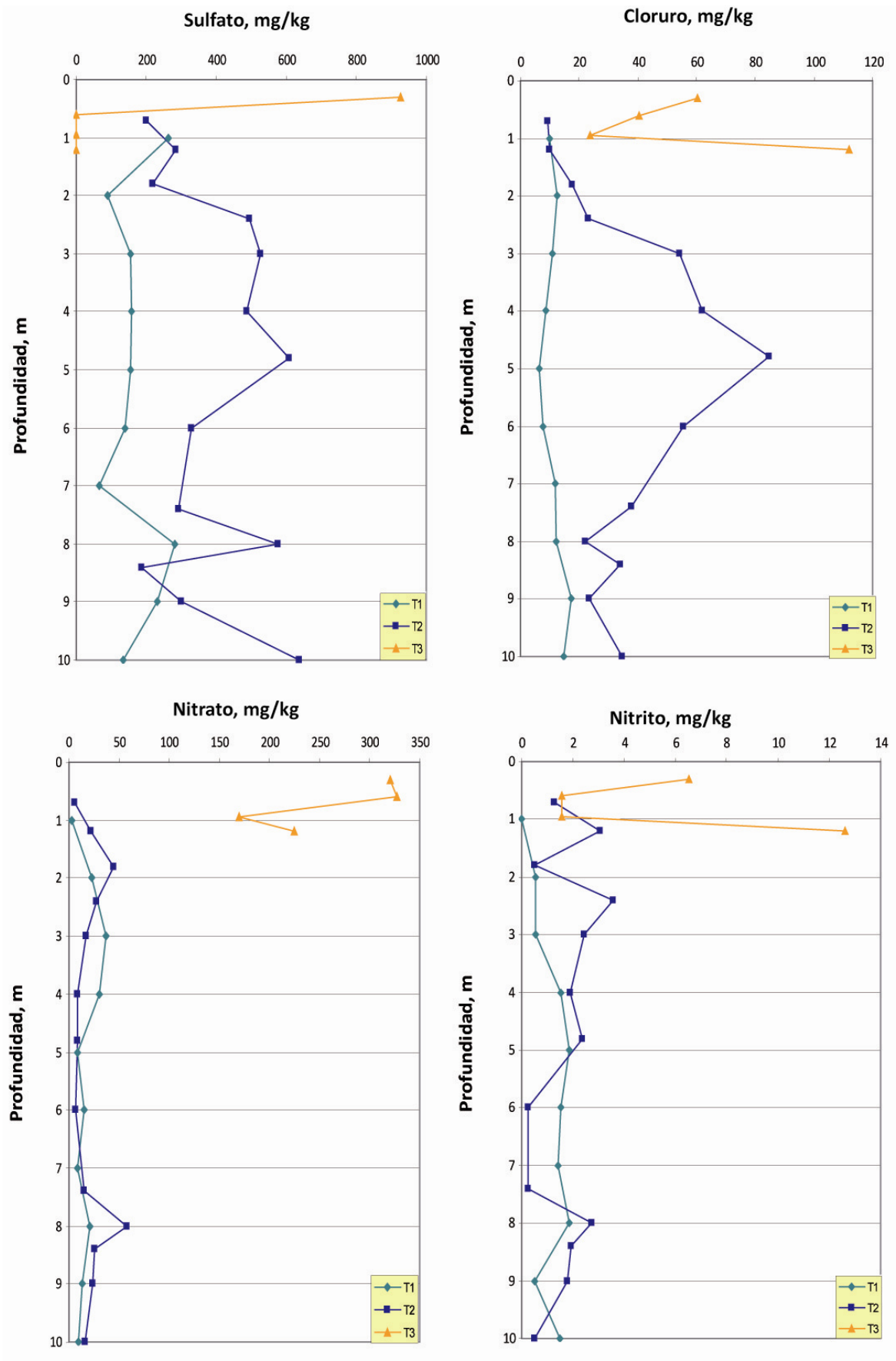


Figura 4.52. Aniones en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”

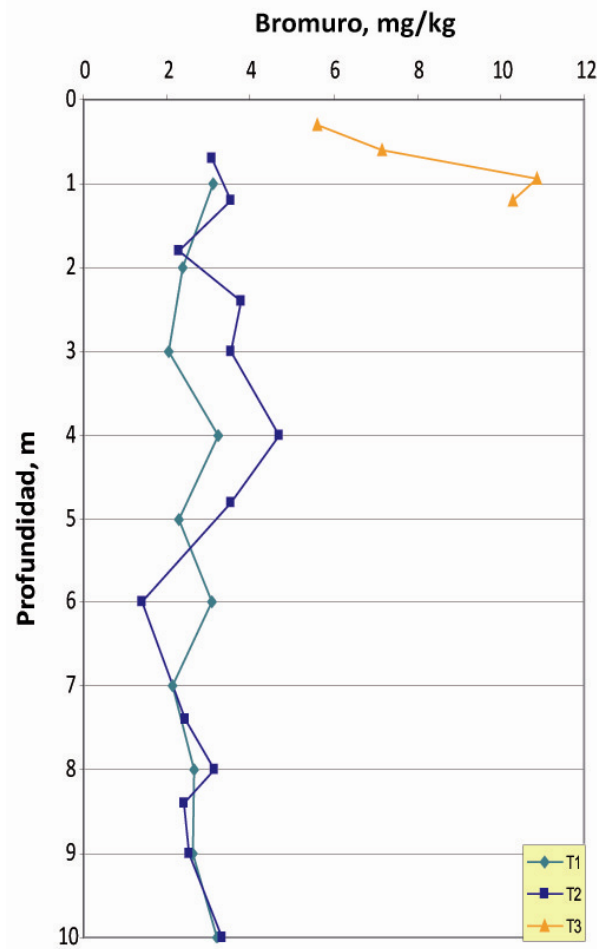


Figura 4.53. Br<sup>-</sup> en subsuelo de la EE.SS "Campsa"

#### 4.3.4.13. Metales pseudo-totales

La concentración de Cu en las muestras de subsuelo de la EE.SS varía en un rango de 8,4 mg/kg, mínimo localizado a 9 m de profundidad en T2, y 237 mg/kg, valor máximo localizado a 3 m en el sondeo T1. Este valor es muy elevado, y supera el límite legal en España para suelos agrícolas fijado en 210 mg/Cu (B.O.E, 1990). No obstante se encuentra a una profundidad elevada, y por tanto este contenido tan alto en Cu no afectaría a cultivos. La mayoría de valores de contenido en Cu en el subsuelo oscila en el rango definido por Micó (2006) y Peris (2006) en estudios realizados en las provincias de Alicante y Castellón y fijado entre 12,6 y 76,8 mg/kg, encontrándose mínimos de concentración que llegan a los 8 mg/kg tal y como se ha definido inicialmente.

El contenido en Mn en el subsuelo de la EE.SS oscila en torno a los 300 mg/kg. Los valores de concentración están en el rango de contenido de Mn en areniscas (20-500 mg/kg) según Gilkes y Mckenzie (1988). El máximo contenido en Mn se localiza a 1,2 m de profundidad en el sondeo T2, con una concentración de 483 mg/kg.

El Zn se encuentra en el subsuelo en concentraciones que oscilan en torno a 50 mg/kg, coincidente con el valor medio de Zn en suelos estimado por Kiekens (1995). De 8,4 m a 10 m en el sondeo T2 se produce un aumento en el contenido en Zn, pasando de un valor de 29 mg/kg y

alcanzando el máximo valor medido en el subsuelo de la EE.SS, en la capa 9 a 10 m de profundidad en T2, con un valor de 92 mg/kg.

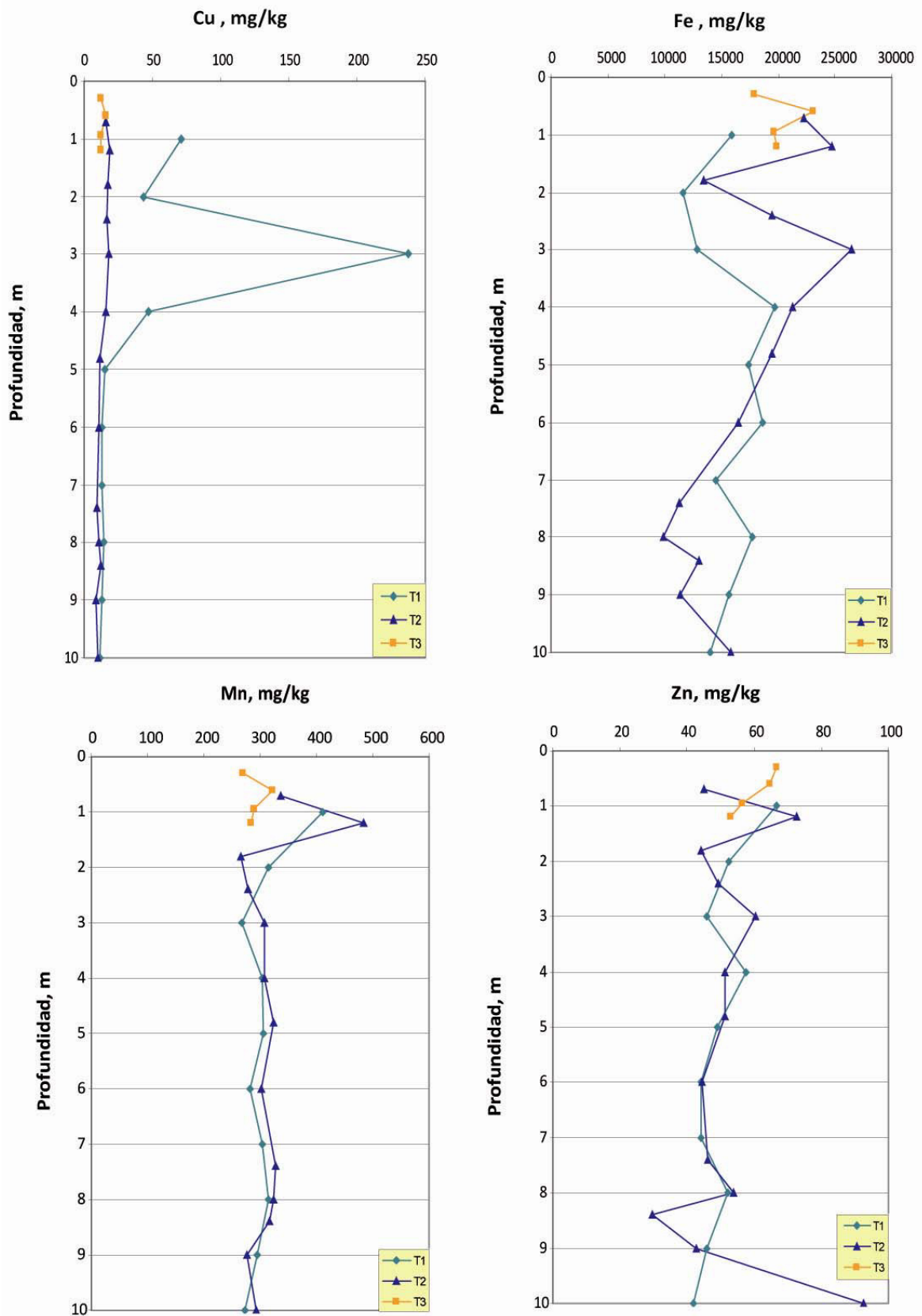


Figura 4.54. Metales pseudo-totales en muestras de subsuelo de la EE.SS “Campsa”

El contenido en Fe en los sondeos realizados arroja concentraciones que varían entre un máximo a 3 m de profundidad en T2 con valor de 26.458 mg/kg y un valor mínimo de 9911 mg/kg a 8 m de profundidad en el mismo sondeo T2, siendo el Fe el metal más abundante en el subsuelo de la EE.SS. Se observa como los valores en el sondeo T2 son superiores a los del sondeo T1 y además que la zona de máxima concentración de Fe (1,8 m a 3 m) es coincidente con la zona de máxima concentración de TPH en el subsuelo de la EE.SS. Esto podría explicarse teniendo en cuenta que el petróleo contiene cantidades de Fe, Ni, y Cr entre otros metales.

Referente al Pb, en el subsuelo de la EE.SS se han medido en algunas de las muestras analizadas, si bien en la mayoría no se ha detectado Pb. Los resultados aparecen en la Tabla 4.25. El máximo valor se encuentra en el sondeo T3 a 0,3 m de profundidad (72,84 mg/kg). El resto de concentraciones de Pb se detectaron en el sondeo T1 a 5 m y 6 m de profundidad, y a 1,8 m en el sondeo T2 y cuyos valores oscilan entre 5 mg/kg y 25 mg/kg. Estos valores están en concordancia con el intervalo definido para concentraciones de Pb en suelos de Murcia definidos por Acosta (2008) que oscila de 4,62 mg/kg a 2334,31 mg/kg. Ninguno de los datos medidos en el subsuelo de la EE.SS. alcanza el nivel de referencia (valor máximo permitido) para suelos no industriales con pH neutro o básico en España, fijado en 200 mg/kg (CMAJA, 1999).

**Tabla 4.25. Pb (mg/kg) en el subsuelo de la EE.SS “Campsa”**

Sondeo	Profundidad, m	Pb, mg/kg suelo
T1	5	15,04
	6	5,98
T2	1,8	25,24
T3	0,3	72,84
	0,6	11,10

#### 4.3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los coeficientes de correlación de Pearson calculados se presentan en las Tablas 4.26, 4.27 y 4.28 para los tres sondeos realizados en la EE.SS, apareciendo en dichas tablas realizadas en formato matriz, las características que presentan una correlación significativa y el nivel de significación para cada una de estas relaciones.

Las correlaciones a destacar son las siguientes:

- Análogamente a la EE.SS “Petronor”, en los sondeos T1 y T2, el pH se correlaciona negativamente con el contenido en arcilla; a su vez, la arcilla se correlaciona de manera positiva con el contenido en sulfatos. La explicación radica en que a mayor contenido de arcilla, menor valor de pH y aumento de las cargas positivas en la arcilla, por tanto, mayor adsorción de sulfatos. Las cargas positivas de las arcillas aumentan al disminuir el pH (Honorato, 2000).
- La correlación negativa entre resistividad y sulfatos, corrobora que la resistividad del suelo depende del contenido de iones que hay presentes en este (Avila y Genescá, 1995).
- El pH se correlaciona negativamente con el contenido de NT en los sondeos T2 y T1 y positivamente con la profundidad; El pH se correlaciona en T2 de manera

negativa con el contenido en TPH, es decir, a mayor concentración de hidrocarburos, el valor de pH es menor. Esta disminución de pH puede ser debida a las reacciones de biodegradación. Por el contrario, el pH en T3 se correlaciona positivamente con el contenido en TPH, si bien los resultados de este último sondeo está muy influenciado por la presencia de tuberías auxiliares y material de relleno, lo cual no es subsuelo natural propiamente dicho debido a las altas modificaciones antropogénicas.

- La resistividad se correlaciona negativamente en alto grado con el contenido en sulfatos en T1 y T2, por tanto, la resistividad disminuye a mayor concentración de sulfatos, como cabría esperar.
- La resistividad se correlaciona positivamente con el contenido de arena en T1 y negativamente con el contenido de arcilla en T2. A menor contenido de arcilla en el subsuelo, menor % humedad y por tanto menor cantidad de iones disueltos en el subsuelo, lo que conlleva a una disminución en el valor de la resistividad.
- Para el caso del sondeo T3, la resistividad se correlaciona de manera negativa con el contenido en metales Fe y Mn.
- La profundidad y pH se correlacionan negativamente con el contenido en Zn en T1.
- La profundidad y pH se correlacionan negativamente con el contenido en Cu y Fe en el sondeo T2.
- El contenido de COT se correlaciona de manera negativa con la profundidad en T2, tal y como cabría esperar debido a que a mayor profundidad, el contenido de materia orgánica es menor.
- El COT presenta correlaciones positivas con la arcilla y limo en T2, así como con el contenido en TPH. Esto es debido a la mayor retención de carbono orgánico por parte de las arcillas y mayor retención de hidrocarburos en las arcillas, siendo la materia orgánica uno de los parámetros con variaciones más importantes, la cual aumenta en forma proporcional a la concentración de hidrocarburos gasolina y diesel (Martínez y López, 2001). Según Ellis y Adams (1960), el carbono orgánico podría ser incrementado directamente debido a la adsorción de gases propano y butano por las partículas del suelo. Asimismo se correlaciona el COT positivamente con la humedad en T2.
- El COT en T2 presenta correlación positiva con el contenido en NT de modo que un aumento en el COT en el sondeo provoca un aumento en el contenido de NT, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Pllice (1948) y Ellis y Adams (1960), según los cuales, los suelos contaminados con gas natural o crudo mostraron incrementos en materia orgánica, carbono total y nitrógeno comparado con suelos normales.
- La concentración de nitrito en T2 varía positivamente con el contenido en NT, que a su vez se correlaciona negativamente con la profundidad en este sondeo, es decir a mayor profundidad menor contenido en NT y menor contenido en nitritos.
- La concentración de nitrito en T1, varía negativamente con el contenido en NT.
- El contenido en humedad se correlaciona positivamente con el contenido de arcilla del sondeo T2 y negativamente con el contenido de arena en T1; es decir, la retención de humedad en las arcillas es mayor que en las arenas.
- El pH se correlaciona de manera negativa en T2 con el contenido de COT y el contenido de TPH, de modo que un aumento en el carbono orgánico del suelo, sea de origen natural o antropogénico, provoca una disminución en el valor de pH debido a los ácidos generados en la biodegradación natural de los hidrocarburos en el suelo.
- En el sondeo T1 existe una correlación negativa entre la CIC y el contenido de TPH, siendo ésta positiva en el sondeo T2. Según los resultados de Aguilar *et al.* (1987),

los cambios más importantes en la CIC corresponden a suelo contaminado con gasolina, conservándose aún así una alta CIC. Las variaciones están relacionadas con el efecto de la adsorción de los hidrocarburos en la superficie de las partículas minerales del suelo interfiriendo en los sitios de intercambio de cationes (Karimi Lotfad *et al.*, 1996) y por las interacciones electroestáticas (Yong *et al.*, 1994; Pignatello y Xing, 1996).

- Los metales Cu y Fe se correlacionan positivamente con el contenido en COT en T2 y Zn y Mn en T1 y positivamente con limo y arcilla en ambos sondeos, pudiendo deducir que dichos metales se encuentran asociados a algunos de los constituyentes más estables del suelo por un proceso de adsorción de metales; de acuerdo con De Mora *et al.* (2004), las partículas de limo y arcilla junto con la materia orgánica son las responsables de la mayor parte de los metales adsorbidos en el suelo.
- No se han encontrado relaciones significativas entre contenido de TPH y características fisicoquímicas del subsuelo de la EE.SS (considerando los tres sondeos), evidencia de que el contenido de hidrocarburos en los sondeos de suelo de la EE.SS tiene un origen puramente antropogénico (Chukwujindi *et al.*, 2008).

Tabla 4.26. Matriz de correlación de Pearson sondeo T1 en EE.SS "Campsá"

SONDEO T1

Profundidad	Profundidad	Humedad	pH	pH KCl	C.E.	Resistividad	Arcilla	Limo	Arena	CaCO <sub>3</sub>	CIC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca	Mg	K	Na	NT	Cu	Fe	Mn	Zn	Ln (COT)	Ln (TPH)	Ln (REB)	
Profundidad	-																												
Humedad	0.801**	-																											
pH	0.665*	-	-																										
pH KCl	0.945**	0.887**	-																										
C.E.	-	-	-	-	-																								
Resistividad	-	-	-	-	-0.986**	-																							
Arcilla	-	-	0.887**	0.881**	-	-																							
Limo	-	0.650*	-	-0.670*	0.699*	-0.738*	0.701*	-																					
Arena	-	-0.644*	0.711*	0.812**	-0.705*	0.739*	-	0.882**	0.955**	-																			
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																			
CIC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																		
Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	-	0.984**	-0.988**	0.645*	0.759*	-	-	-	0.771**	-																
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-															
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.821*	-	-	-														
Br <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-													
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.674*	-											
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.907**	-									
Na	0.817**	-	0.830**	0.722*	-	-	-0.656*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NT	-	-	0.652*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.660*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.660*	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	0.777**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	0.695*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.888**	-	-	-	-	-
Zn	-0.688*	-	0.840**	-0.750*	-	-	0.849**	-	-0.659*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.765**	-	0.878*	-	-
Ln (COT)	-	-	-	-	0.638*	-	-	-	-	-0.753*	-	-	0.640*	-	-	-	-	-	-	0.714*	-	0.636*	-	-	0.891**	-	0.860*	0.670*	-
Ln (TPH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.729**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln (REB)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; C.E.: conductividad eléctrica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal

\*\* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.01

\* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.05

Tabla 4.27. Matriz de Pearson sondeo T2 en EE.SS "Campsa"

SONDEO T2

Profundidad	Humedad	pH	pH KCl	C.E.	Resistividad	Arcilla	Limo	Arena	CaCO <sub>3</sub>	CIC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca	Mg	K	Na	NT	Cu	Fe	Mn	Zn	Ln(COT)	Ln(TPH)	Ln(REB)	
Profundidad	-0.597*																											
Humedad		0.793**																										
pH			-0.828**																									
pH KCl				0.962**																								
C.E.					-0.97**																							
Resistividad						-0.74**																						
Arcilla							-0.74**																					
Limo								0.896**																				
Arena									-0.789**																			
CaCO <sub>3</sub>										0.568*	0.623*																	
CIC																												
Cl <sup>-</sup>																												
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>																												
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>																												
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>																												
Br <sup>-</sup>																												
Ca																												
Mg																												
K																												
Na																												
NT																												
Cu																												
Fe																												
Mn																												
Zn																												
Ln(COT)																												
Ln(TPH)																												
Ln(REB)																												

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; C.E.: conductividad eléctrica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal

\*\* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.01

\* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.05

Tabla 4.28. Matriz de Pearson sondeo T3 en EE.SS "Campsa"

SONDEO T3

Profundidad	Humedad	pH	pH KCl	C.E.	Resistividad	Arcilla	Limo	Arena	CaCO <sub>3</sub>	CIC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca	Mg	K	Na	NT	Cu	Fe	Mn	Zn	Ln (COT)	Ln (TPH)	Ln (REB)	
Profundidad	-																											
Humedad		-																										
pH			-																									
pH KCl				-																								
C.E.					-																							
Resistividad						-																						
Arcilla							-																					
Limo								-																				
Arena									-																			
CaCO <sub>3</sub>										-																		
CIC											-																	
Cl <sup>-</sup>												-																
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>													-															
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>														-														
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>															-													
Br <sup>-</sup>																-												
Ca																	-											
Mg																		-										
K																			-									
Na																				-								
NT																					-							
Cu																						-						
Fe																							-					
Mn																								-				
Zn																									-			
Ln (COT)																										-		
Ln (TPH)																											-	
Ln (REB)																												-

COT: carbono orgánico total; TPH: hidrocarburos totales del petróleo; C.E.: conductividad eléctrica; CIC: capacidad de intercambio catiónico; NT: nitrógeno total; REB: respiración edáfica basal  
 \*\* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.01  
 \* la correlación bilateral es significativa al nivel 0.05



## 5. CONCLUSIONES



### **A) Detección de contaminación por hidrocarburos mediante tomografía eléctrica (TE 2D)**

La interpretación de resultados de tomografía eléctrica en el subsuelo de las EE.SS. determina las zonas de posible contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo, delimitando áreas de posible contaminación potencial. No obstante, se hace necesaria la implementación de sondeos mecánicos para la toma de muestras en profundidad y verificación de la existencia de contaminación en el subsuelo de las EE.SS y unidades de suministro.

Considerando que las EE.SS. están fuera de servicio y que no se trata de fugas o derrames de hidrocarburo fresco, la máxima concentración de hidrocarburos biodegradados cuantificada (TPH, mg/kg) en el subsuelo de las EE.SS. corresponde a anomalías poco resistivas en el intervalo 50-150  $\Omega\cdot m$ . Anomalías muy resistivas, con valores en el intervalo 500-2500  $\Omega\cdot m$ , se relacionan con la presencia de un contenido mínimo en hidrocarburos biodegradados del subsuelo de las EE.SS. que han sido objeto de estudio. Zona de altas concentraciones de hidrocarburos biodegradados corresponden a zonas de menor resistividad que su entorno. Las capas arcillosas o limosas con elevado contenido en hidrocarburos biodegradados poseen menor resistividad que las arenas.

De modo generalizado, la resistividad de la zona contaminada por hidrocarburos biodegradados (derrame o fugas no recientes) es menor respecto a la zona no contaminada anexa a ésta.

Ha de tenerse en cuenta, que la resistividad del suelo depende, adicionalmente al contenido de hidrocarburo, del contenido de arena, limo y arcilla, con un incremento de la resistividad en capas formadas mayoritariamente por arenas y gravas. Una disminución del contenido en arcilla provoca un aumento en los valores de resistividad del subsuelo. Es por tanto que no siempre una anomalía poco resistiva debe de estar asociada a la presencia de hidrocarburo biodegradado, pudiendo estar relacionada con un aumento en el contenido de arcilla. Sin embargo, la diferente naturaleza geológica de los materiales presentes en el subsuelo influye en que las plumas de contaminación se extiendan en mayor o menor grado o que queden acumuladas y localizadas.

### **B) Localización aproximada de los USTs mediante tomografía eléctrica**

La existencia de anomalías confinadas de alta resistividad en las secciones eléctricas, con valores superiores a los 350  $\Omega\cdot m$ , a una profundidad comprendida entre 1 y 4 m, se debe a la presencia de los USTs e indica su localización en el subsuelo de las EE.SS. Por tanto, la tomografía eléctrica se presenta como una buena técnica geofísica para la localización de los tanques de almacenamiento cuando no se disponga de información previa para conocer su ubicación.

### **C) Estacionalidad en resultados de tomografía eléctrica (TE 2D)**

Tras el análisis de perfiles procesados en diferentes estaciones: húmeda y seca en un ciclo anual, cabe destacar que en el ámbito del diagnóstico ambiental en el que se ha utilizado esta técnica, no sería necesaria la implementación de la tomografía eléctrica en varias estaciones del año. La explicación viene dada debido a que los resultados interpretados de tomografía, señalan las mismas zonas de resistividad en ambas estaciones, no siendo de mayor relevancia para el objeto de este estudio que los valores de resistividad en el subsuelo varíen, siempre que lo hagan en el mismo orden de magnitud. Las resistividades medidas mediante la técnica de tomografía eléctrica sirven como base para la localización de zonas en las que realizar sondeos y comprobar la hipótesis de partida de contaminación por hidrocarburos en zonas poco resistivas, no para el uso del valor de resistividad del subsuelo en un punto o zona como tal.

#### **D) Metodología de cuantificación de compuestos orgánicos volátiles BTEX/GROs**

Existe una alta variabilidad en los resultados de las pseudoréplicas de subsuelo tomadas para análisis de compuestos orgánicos volátiles. Esto es debido a varias cuestiones:

1. La alta heterogeneidad de una misma muestra en el mismo estrato: muestras compuestas de cada metro de profundidad con alta variabilidad en el contenido en roca, gravas, arcillas, entre otros.
2. Alta sensibilidad del equipo y límites de detección de la metodología de cuantificación de volátiles muy bajos. Las medidas de concentración de BTEX y GROs se realizan a nivel de ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  suelo). Es por tanto que la variación de condiciones ambientales en campo durante la toma de muestras, la cercanía del lugar de toma de muestra y el equipo de perforación o la variación en las condiciones ambientales del laboratorio durante la determinación de volátiles mediante GC-MS, queda reflejada en la alta desviación estándar entre pseudoréplicas de una misma muestra.

La contaminación en el laboratorio de las muestras debido a la existencia de volátiles en el ambiente, concretamente hexano y octano, fue importante en la cuantificación de GROs en algunos de los estratos perforados, debido a su coincidencia en tiempo con otras determinaciones analíticas en el laboratorio y cuyo objeto de estudio fueron los compuestos mencionados anteriormente.

Por tanto, se concluye que la toma de muestras y posterior análisis cuantitativo de compuestos orgánicos volátiles BTEX y GROs debe de hacerse del modo más hermético posible y, debido a la alta volatilidad de estos compuestos, lo más rápidamente posible tras el conocimiento de fugas o derrames en el subsuelo de las EE.SS. Si bien, se aconseja utilizar algún método de detección cualitativo "in situ" para una medición más fiable y eficaz de los BTEX y GROs, pudiendo muestrear y realizar un análisis cuantitativo mediante GC-MS en aquellos estratos en los que se detecte cualitativamente una concentración elevada de dichos compuestos.

#### **E) Contenido en arcilla y arena y relación con la presencia de hidrocarburos y resistividad**

En las capas de subsuelo con máxima concentración de arcilla se han detectado las mayores concentraciones de hidrocarburos; esto es debido a la adsorción de éstos en las arcillas, provocando una retención de contaminantes en el subsuelo y, por tanto, limitando su disponibilidad para minimizar su concentración por los mecanismos de biodegradación natural.

Los máximos valores de hidrocarburos en el subsuelo de las EE.SS. se corresponden con zonas de máximo contenido en arcilla.

Las anomalías geoelectricas están fuertemente influenciadas por la geología; donde se presentan los materiales más arcillosos (anomalías más conductoras), al ser barreras impermeables en cierta medida para los fluidos, se favorece la acumulación de hidrocarburos no permitiendo su progresión a la capa más profunda de gravas (zona más resistiva).

#### **F) pH y relación con la presencia de hidrocarburos en el subsuelo**

Los máximos de concentración de hidrocarburos derivados del petróleo en el subsuelo de las EE.SS., se corresponden con zonas de mínimo pH respecto a su entorno. La adsorción de hidrocarburos en el subsuelo es máxima a pH mínimos, concluyendo que en los suelos impactados por hidrocarburos, el pH es menor que en suelos sin contaminación antropogénica por productos derivados del petróleo.

#### **G) Humedad y relación con la presencia de hidrocarburos en el subsuelo**

Se ha observado que las capas o zonas de subsuelo de las EE.SS. en las que se produce un descenso en el valor de la humedad, o bien, en zonas de mínimo contenido de humedad, existe una mayor concentración de hidrocarburos, provocado por una mayor retención y disminución en el transporte de los hidrocarburos en el subsuelo.

Los máximos de hidrocarburos detectados y cuantificados en el subsuelo de las EE.SS. corresponden a zonas de mínimo pH y máximo contenido en arcilla, lo cual favorece la adsorción de hidrocarburos en la matriz de subsuelo.

#### **H) COT y relación con la presencia de hidrocarburos en el subsuelo**

Un aumento del valor del COT es provocado por un aumento en el contenido de arcilla, que deriva en una mayor retención del carbono orgánico. Asimismo, en el subsuelo de las EE.SS. se ha observado que zonas de aumento de COT son coincidentes con zonas de aumento en la concentración hidrocarburos y zonas con un alto contenido en arcilla.

#### **I) Presencia de hidrocarburos en función de la profundidad**

Se encuentran valores elevados de contenido en hidrocarburos derivados del petróleo en el primer metro de profundidad en las EE.SS., con mayor aporte por parte de los WOOs sobre la concentración total de hidrocarburos. Esto puede deberse a una infiltración desde superficie por derrames o fugas de aceites pesados/lubricantes por parte de los vehículos al repostar combustible y por llenado de los USTs.

La presencia de hidrocarburos derivados del petróleo a elevadas profundidades en el subsuelo de la EE.SS. y su no correlación con algunos parámetros fisicoquímicos de suelo, indica que la existencia de dichos hidrocarburos tiene un origen antropogénico.

#### **J) Evidencias de biodegradación o atenuación natural**

Los resultados del análisis de aniones y respiración edáfica basal indican la existencia de múltiples mecanismos de biodegradación natural de los hidrocarburos derivados del petróleo en todos los sondeos realizados en las EE.SS. Los mecanismos de biodegradación mayoritarios son la biodegradación anaeróbica por desnitrificación y bacterias sulfatorreductoras (siendo el nitrato y sulfato los aceptores de electrones) y combinación entre ambas, lo que se denomina una biodegradación por un sistema mixto de aceptores de electrones (*mixed electron acceptor system*).

**K) Consideraciones finales sobre metodología general de detección y cuantificación de hidrocarburos derivados del petróleo en el subsuelo de EE.SS. y unidades de suministro, mediante combinación de técnicas geofísicas y geoquímicas.**

La metodología de detección y cuantificación de la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo en el subsuelo de las EE.SS., desarrollada como una combinación de técnicas, al amparo de la presente Tesis Doctoral, ha presentado muy buenos resultados en cuanto a:

- a. La localización de USTs en el subsuelo de las EE.SS. en las que no se tiene información previa de localización de servicios auxiliares y tanques.
- b. Detección y cuantificación de zonas susceptibles de presentar focos de infiltración de hidrocarburos en el subsuelo.
- c. Detección y cuantificación de zonas con concentraciones de hidrocarburo residual, durante y tras su biodegradación natural.
- d. Ubicación de sondeos mecánicos con extracción de testigo continuo en zonas potencialmente contaminadas con hidrocarburos, minimizando coste y tiempo frente a otro tipo de técnicas de muestreo, debido a la implantación de menor número de sondeos y con mayor eficacia en la ubicación de los mismos.

Una de las ventajas del empleo de la técnica de tomografía eléctrica es la rapidez en la adquisición y procesado de datos, y que éstos, pueden realizarse en campo mediante un portátil y el software adecuado en tiempo reducido. Esta técnica, por tanto, ofrece gran versatilidad para resolver diferentes problemas que pudieran surgir durante la toma de datos en las EE.SS. y decidir la ejecución de nuevos perfiles, o bien el cambio en alguno de los parámetros de configuración del dispositivo para la mejora en la resolución de los datos obtenidos, pudiendo controlar la profundidad máxima de estudio. Se presenta como una técnica no destructiva, con un coste de operación mínimo y facilidad en el transporte.

Las limitaciones de la metodología presentada en la presente Tesis Doctoral vienen dadas por que el subsuelo es un sistema cambiante, muy dinámico y por tanto, la presencia de nuevas sustancias creadas por degradación de hidrocarburos, puede cambiar la naturaleza del subsuelo desde poco conductor a muy conductor. Es por tanto, para la interpretación de resultados de tomografía eléctrica así como de resultados de cuantificación de la contaminación, es importante el conocimiento y la experiencia del analista.

## 6. BIBLIOGRAFÍA



- Acosta, J.A. 2008. Caracterización y contenido en metales pesados de los suelos de la ciudad de Murcia y alrededores. Universidad Politécnica de Cartagena. Tesis Doctoral. 558 pp.
- Adekambi, E.O. 1989. Petroleum hydrocarbon pollution in Nigerian waters and sediments around Lagos and Niger Delta areas of Nigeria. Universidad de Ibadan, Nigeria. Tesis Doctoral.
- Adeniyi, A. y Afolabi, J. 2002. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. *Environment International*, 28: 79-82.
- Adeniyi, A. y Oyedeji, O. 2001. Determination of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Organic carbon and heavy metals in soils adjoining the national arts Theatre water front and Abegede Creek, Ijora, Lagos. *Fresenius Environmental Bulletin*, 10:873-876.
- AEMET. 2013. Agencia Estatal de Meteorología. Observación. Disponible online: <http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion>
- AFCEE. 1993. Handbook for the Installation Restoration Program (IRP) Remedial Investigations and Feasibility Studies (RI/FS).
- Aguilar, S.A.; Etchevers, J.D.; Castellanos, J.Z. 1987. Análisis químico para evaluar la fertilidad del suelo. Publicación especial 1. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. En: Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. 2001. Martínez, V. y López. F. *Terra Latinoamericana*, 1: 9-17.
- Akpoveta, O.V.; Egharevba, F.; Medjor, O.W. 2011. A pilot study on the biodegradation of hydrocarbon and its kinetics on kerosene simulated soil. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(1):54-67.
- Alcaraz, F.J. 2013. Territorios florísticos y tipología fitogeográfica. Geobotánica Universidad de Murcia. Disponible online: <http://www.um.es/docencia/geobotanica/ficheros/tema05.pdf>
- Alvarado, J. y Candace, R. 2004. Static headspace analysis of volatile organic compounds in soil and vegetation samples for site characterization. *Talanta*, 62: 17-23.
- Anderson, J.P.E. 1982. Soil respiration. En: A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney, (Eds.). *Methods of soil analysis, part 2*, 2nd edition. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA., 837-871.
- Andrades Rodríguez, M. 1996. Prácticas de edafología y climatología Universidad de La Rioja Eds. ISBN: 84-88713-27-4.
- AOP. 2012. Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos. Memoria 2011. Datos estadísticos. Acceso online 2013. [http://www.aop.es/memoria/2011/aop05\\_datos\\_estadisticos.pdf](http://www.aop.es/memoria/2011/aop05_datos_estadisticos.pdf)
- API. 2003. American Petroleum Institute Answers to Frequently Asked Questions About Managing Risk at LNAPL Sites. *Soil and Groundwater Research Bulletin*, 18.
- ATSDR. 2011. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ToxFAQs™. [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_toxfaqs.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_toxfaqs.html). Access date: September, 2011.
- Atekwana E.; Sauck W.; Werkema D. 2000. Investigation of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, 44:167-180.
- Atekwana, E.; Atekwana, E.A.; Rowe, R.S., Werkema, Jr. Legall, F.D. 2004. The relationship of total dissolved solids measurements to the bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon, *Journal of Applied Geophysics*, 56: 281-294.
- Atlas Global de la Región de Murcia. Acceso en 2013. Disponible online. <http://www.atlasdemurcia.com/>
- Ávila, J. y Genescá, J. 1995. Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión. 3ª reimpresión. Fondo de Cultura Económica Eds. (México). ISBN: 968-169-3153-6
- B.O.E. 1990. Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la Utilización de los Lodos de Depuración en el Sector Agrario. BOEnº 262 de 1 de noviembre de 1990, Madrid: 32339-32340.
- Baedecker, M., Cozzarelli, I., Hopple, J. 1987. The composition and fate of hydrocarbons in a shallow glacial-outwash aquifer. United States Geological Survey Open-File Report 87-109.

- Baedecker, M., Cozzarelli, I., Siegel, D., Bennett, P., Eganhouse, R. 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer- III. Biogeochemical reactions and mass balance modelling in anoxic ground water. *Applied Geochemistry*, 8(6):569-586. doi: 10.1016/0883-2927(93)90012-6.
- Barettino, D. 2013. La Investigación de Suelos Contaminados en el IGME. Instituto Geológico y Minero de España. Acceso online 2013: <http://www.igme.es/internet/recursosminerales/temas-generales/geoambiente01.htm>
- Barker, R. y Moore, J. 1998. The application of time-lapse electrical tomography in groundwater studies. *The Leading Edge*, 17: 1454-1458.
- Bartha, 1986. R. Bartha, Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microbial Ecology*. 12: 155-172
- Batayneh, A. T. 2005. 2D Electrical Imaging of an LNAPL Contamination, Al Amiriyya Fuel Station, Jordan. *Journal of Applied Sciences*, 5(1): 52-59.
- Bedient P., 1994. Ground Water Contamination. Transport and remedation. Prenteci Hall, Inc. New Jersey, USA.
- Benedito, C. 2000. Contaminación de agua y suelos. En: *II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental*. Oficina Regional de Ciencia de la UNESCO para America Latina y el Caribe, Eds.: 209-225.
- Bennett, P., Siegel, D., Baedecker, M., Hult, M. 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer I: Hydrogeology and inorganic geochemistry. *Applied Geochemistry*, 8: 529-549.
- Benson, A. y Mutsoe, N. 1996: DC resistivity, ground penetrating radar, and soil and water quality data combined to assess hydrocarbon contamination: a case study. *Environmental Geosciences*, 3: 165-175
- Berkowitz, B., Sillman, E. S., Dunn, A. D. 2004. Impact of the capillary fringe on local flow, chemical migration, and microbiology. *Vadose Zone Journal*, 3: 534-548.
- Bernard, J. 2003. Short note on the depth of investigation of electrical methods. IRIS Instruments, Orléans. Francia. 8 pp.
- Birkeland P.W. 1999. *Soils and Geomorphology*. Oxford Univ. Press, New York
- Björklund, E., Spöring, S., Wiberg, K. Haglund, P. Von Holst, C. 2006. New strategies for extraction and clean-up of persistent organic pollutants from food and feed samples using selective pressurized liquid extraction *TrAC Trends in Analytical Chemistry*: 318-325. doi:10.1016/j.trac.2005.10.003
- Boehm, P. D., Page, D. S., Brown, J. S., Neff, J. M., Bragg, J. R., Atlas, R. W. 2008. Distribution and weathering of crude oil residues on shorelines 18 years after the Exxon Valdez spill. *Environmental Science and Technology*, 42: 9210-9216.
- Boopathy, R. 2004. Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. *Bioresource Technology*, 94: 143-151.
- Borden R. C.; Gomez C. A; Becker M. T. 1995. Geochemical indicators of natural bioremediation. *Ground Water*, 33: 180-189.
- Borden, R.C.; Daniels, R.A.; LeBrun, L.E., Davis, C.W. 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resources Research*, 33: 1105-1115.
- BORM 05/01/2004. Orden de 12 de diciembre de 2003 de la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente, por la que se establece el Programa de Actuación de la Zona Vulnerable correspondiente a los Acuíferos Cuaternario y Plioceno en el área definida por Zona Regable Oriental del Trasvase Tajo-Segura y el Sector Litoral del Mar Menor.
- BORM 10/03/2009. Orden de 3 de marzo de 2009, de la Consejería de Agricultura y Agua, por la que se establece el Programa de Actuación sobre la Zona Vulnerable correspondiente a los acuíferos de las Vegas Alta y Media de la Cuenca del río Segura.
- BORM 31/12/2001. Orden de 20 de diciembre de 2001, por la que se designa las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.
- Bowen, H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, London.
- Boyd, J.; Hucklick, J.; Scholz, D.; Walker, A.; Pond, R.; Bostrom, A. 2001. Effects of oil and chemically dispersed oil in the environment. API Health Environmental Sciences Department. Publication Number 4693.

- Bradford, J.H., 2003. GPR offset dependent reflectivity analysis for characterization of a high-conductivity LNAPL plume, in Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems SAGGEP'03: 238-252, San Antonio.
- Brady, N. y Weil, R. 2008. The nature and properties of soils. Fourteenth edition revised. ISBN: 978-0-13-513387-3. Anthony, V. y Kottcamp, S. Eds. Pearson Prentice Hall.
- Bragg, J.R.; Prince, R.C.; Harner, E.J.; Atlas, R.M. 1994. Effectiveness of bioremediation for the Exxon-Valdez oil spill. *Nature*, 368:413-418.
- Britton, L. 1984. Microbial degradation of aliphatic hydrocarbons. En: D. Gibson Ed. *Microbial Degradation of Organic Compounds*. Microbiology Series, vol. 13.
- Brown, L.R. 1987. Oil-degrading microorganism. *Chemical Engineering Progress*: 35-40.
- Burkhardt, M.R., ReVello, R.C., Smith, S.G., Zaugg, S.D. 2005, Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for industrial and anthropogenic waste-indicator compounds in sediment: *Analytica Chimica Acta*, 534: 89-100.
- Buselli, G. y Lu, K. 2001. Groundwater contamination monitoring with multichannel electrical and electromagnetic methods. *Journal of Applied Geophysics*, 48: 11-23
- Caravaca, F. y Roldán, A. 2003. Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean conditions. *Geoderma* 117: 53-61
- Casas, A., Himi, M., Tapias, J.C. 2005. Sensibility analysis of electrical imaging method for mapping aquifer vulnerability to pollutants. *Near Surface Geoph. Conference, Palermo (Italy)*, 4 pp.
- Cassidy, D.; Werkema, D.; Sauck, W.; Atekwana, E.; Rossbach, S.; Duris, J. 2001. The effects of LNAPL biodegradation products on electrical conductivity measurements. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 6(1): 47-52.
- Chae, Y-M. 1998. A compilation of Water Quality Guidelines. V1. Inorganic and physical parameters Groundwater Protection Branch, Alberta Environmental Protection, Edmonton, Alberta, p.37-1.
- Chesnaux, R. 2011. Analytical closed-form solution for assessing pumping cycles, times, and costs required for NAPL remediation. *Environmental Geology*, 55: 1381–1388
- Chukwujindi, M.A.; Williams, E.S.; Nwajei, G.E. 2008. Characteristics levels of Total Petroleum Hydrocarbons in soil profiles of automobile mechanic dumps. *International Journal of Soil Science*, 3(1): 48-51.
- CMAJA. 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía, Junta de Andalucía. 257 pp.
- Coates, J.D.; Anderson, R.T.; Woodward, J.C.; Philips, E.J.; Lovley, D.E. 1996. Anaerobic degradation in petroleum-contaminated harbour sediments under sulphate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. *Environmental Science Technology*, 30: 2784-2784.
- Cobertera, E. 1993. Edafología aplicada: suelos producción agraria, planificación territorial e impactos ambientales. ISBN.: 84-376-1108-3. Ediciones Cátedra. Madrid. 326 pp
- Collins, C. 2007. Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons, *Methods in Biotechnology*, 23: 99-108.
- CORES. 2012. Informe estadístico anual 2012. Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos.
- CORES. 2013. Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos. Ministerio de Energía, Industria y Turismo. Acceso online 2013: <http://www.cores.es/esp/portada.html>.
- Corona-Ramírez, L e R Iturbe-Argüelles. 2005. Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos. *Ingeniería, Investigación y Tecnología VI (2)*: 119-126.
- Cozzarelli, I. y Baehr, A. 2005. Volatile Fuel Hydrocarbons and MTBE in the Environment. En: *Environmental Geochemistry* edited by Barbara Sherwood: 433-468.
- Cozzarelli, I.; Baedecker, M., Eganhouse, R. 1990. Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic groundwater environment. *Environmental Geology and Water Science* 16(2):135-141.

- Cunningham, J.A. ; Rehme, H.; Hopkins, G.D.; Lebron, C.; Reinhard, M. (2001). Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulphate. *Environmental Science & Tech*, 35: 1663-1670.
- Dahlin, T. y Zhou, B. 2001. A numerical comparison of 2D resistivity imaging with eight electrode arrays. *EEGS'01*, Engineering and Environmental Geophysics Society (U.K.)
- Daily, W.; Ramirez, A.; LaBrecque, D.; Nitao, J. 1992. Electrical resistance tomography of vadose water movement. *Water Resources Research*, 28(5): 1429-1442.
- Daniels, F. y Alberty, R.A. 1966. *Physical Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.
- Davis, G., Johnston, Thierrin, C., Power, T. and Patterson, B. 1993. Characterising the distribution of dissolved and residual NAPL petroleum hydrocarbons in unconfined aquifers to effect remediation, *AGSO Journal of Geological Geophysics*, 14 (2): 89-94.
- De la Vega M.; Osella A.; Lascano E. 2003. Joint inversion of Wenner and dipole-dipole data to study a gasoline-contaminated soil. *Journal of Applied Geophysics*, 54: 97- 109
- De Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Wyse, E.; Azemard, S.; Cassi, R. 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 1-77.
- De Ryck, S.; Redman, J.; Annan, A. 1993. Geophysical monitoring of a controlled kerosene spill. *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems SAGEEP 93*: 5-20. Englewood, Colorado: Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Del Ramo, A. 2006. En: Región de Murcia Digital. [http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,108&r=ReP-16274-DETALLE\\_REPORTAJESPADRE](http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,108&r=ReP-16274-DETALLE_REPORTAJESPADRE)
- Del Socorro, M.E. 2005. Estudio de la contaminación por hidrocarburos volátiles (BTEX) en un sitio de derrame de gasolina, colonia unidad de propósito, Managua, Nicaragua. *Water Science Master*. 290 pp.
- Delaney, A., Peapples, P. Arcone, S. 2001. Electrical resistivity of frozen and petroleum-contaminated fine-grained soil. *Cold Regions Science and Technology*, 32: 107-119.
- Delgado-Rodríguez, O.; Shevnin, V.; Ochoa-Valdés, J.; Ryjov, A. 2006. Geoelectrical characterization of a site with hydrocarbon contamination caused by pipeline leakage. *Geofísica Internacional*, 45(1): 63-72.
- Delille, D. y Pelletier, D. 2002. Natural attenuation of diesel-oil contamination in a subantarctic soil (Crozet Island). *Polar Biology*, 25: 682-687.
- Delin, G., Essaid, H., Cozzarelli, I., Lahyis, M., Bekins, B. 1998. Groundwater contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota. U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-084-98, 4 pp.
- DNR, 1995. Wisconsin Department of Natural Resources. <http://dnr.wi.gov/>
- Duchauffour Ph. 1970. *Precis de Pedologie*. Masson. Paris. 481pp.
- EEA. Agencia Medioambiental Europea. 2007. Gestión de Sitios Contaminados. EIONET priority data flows on contaminated sites. Acceso online 2013: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/overview-of-economic-activities-causing-soil-contamination-in-some-wce-and-see-countries-pct-of-investigated-sites>
- Eganhouse, R., Baedecker, M., Cozzarelli, I., Aiken, G., Thorn, A., Dorsey, T. 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer II: Organic geochemistry: *Applied Geochemistry*, 8:551-567.
- Ehlers, L.J. y Luthy, R.G. 2003. Contaminant bioavailability in soil and sediment: improving risk assessment and remediation rests on better understanding bioavailability. *Environmental Science Technology*, 37: 295A-302A.
- Eibes, G., Cajthaml, T., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. 2006. Enzymatic degradation of anthracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone. *Chemosphere* 64: 408-414.
- Ellis, R. y Adams, R.S. 1960. Contamination of soils by petroleum hydrocarbons. Department of Agronomy, Kansas State University, Manhattan. *Soil Science Society American Proc.*, 26: 197-216.
- El-Tarabily, K.A. 2002. Total microbial activity composition of a mangrove sediment are reduced by oil pollution at a site in the Arabian Gulf. *Canadian Journal of Microbiology*, 48: 176-182.

- Emerson. 2010. Fundamentals of Gas Chromatography. Application Note 43-221210-AN-032 R0610, presented at the 2010 International School of Hydrocarbon Measurement by Shane Hale, Natural Gas Business Development Management, Emerson Process Management.
- Endres A. y Greenhouse J.P. 1996. Detection and monitoring of chlorinated solvent contamination by thermal neutron logging. *Groundwater*, 34: 283 – 292.
- Fan, W., Yang, Y. S., Du, X. Q., Lu, Y., Yang, M. X. 2011. Finger-printing biodegradation of petroleum contamination in shallow groundwater and soil system using hydro-biogeochemical markers and modeling support. *Water, Air, and Soil Pollution*, 220: 253–263.
- FAO. 2006. World referente base for soil resources. 2006 edition. World Soil Resources Reports No. 103. Food an Agriculture Organization of the United Nations. Rome. 145 pp.
- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C. 2008. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review. *Bioresource Technology*, 99: 5296–5308
- Ferguson, S.H., Franzman, P.D., Revill, A.T., Snape, I., Rayner, J.L. 2003. The effects of nitrogen and water on mineralisation of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial Antarctic Soils. *Cold Regions Science and Technology* 37: 197–212.
- Fine, P.; Graber, E.R.; Yaron, B. 1997. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. *Soil Technology*, 10: 133-153.
- Fiorenza, S. y Ward, C. 1997. Microbial adaptation to hydrogen peroxide and biodegradation of aromatic hydrocarbons. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 18: 140-151.
- FizPatrick, E.A. 1980. Soils: Their formation, Classification and distribution. Longman Inc. Eds., New York, 353 pp.
- Flury, M. y Papritz, A. 1993. Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. *Journal of Environmental Quality*, 22(4): 747-758.
- Fountain, D. 1972. Geophysical case histories of disseminated sulfide deposits in british columbia. *Geophysics*, 37. doi:10.1190/1.1440243
- Frank, R.; Ishida, K.; Suda, P. 1976. Metals in agricultural soils of Ontario. *Canadian Journal of Soil Science*, 56: 181-196
- Gajdos, V. y Kral, V. 1995. Influence of hydrocarbon pollution to soil conductivity. Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems SAGEEP'95. Orlando, Florida : 785–789.
- Gearing, P.; Gearing, J.N.; Lytle, T.F.; Lytle, J.S. 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico Shelf sediments: A preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 1005-1017.
- Geller, J.; Holman, H.-Y.; Su, G.; Conrad, M.E.; Pruess, K.; Hunter-Cevera, J.C. 2000. Flow dynamics and potencial for biodegradation of organic contaminants in fractured rock vadose zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43: 63-90.
- Ghani, N.M.; Saim, N.; Osman, R.; Abdullah, Z. 2007. Accelerated Solvent Extraction method with one-step cleanup for hydrocarbons in soil. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11 (1):193-197.
- Gilkes, R.J. y McKenzie, R.M.1988. Manganese in soil and plants. Eds. Grahem, R.D., Hannam. London. 157 pp.
- Godio, A. y Naldi, M. 2003. Two-dimensional electrical Imaging for detection of hydrocarbon contaminants. *Near Surface Geophysics*, 1:131-137.
- Google Earth. <http://www.google.es/intl/es/earth/>
- Grant, L.D.; Elías, R.; Nicholson, W.; Goyer, R.; Olem, H. 1990. Indirect health effects associated with acidic deposition, En: State of science and technology. National Acid Precipitation assessment program (NAPAP), (Report N° 23): 23-33.
- Guerrero, C., Moral, R., Gómez, I., Zornoza, R., Arcenegui, V. 2007. Microbial biomass and activity of an agricultural soil attended with the solid phase of pig slurries. *Bioresource Technology*, 98: 3259-3264.
- Guía Técnica de aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. 2007. Ministerio de Medio Ambiente y Ministerio de Ciencia y Educación. Versión web.

- Guillén, F y del Ramo, A. 2013. Atlas de la Región de Murcia. Capítulo “Geología de la Región de Murcia”. Acceso online 2013: <http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,108>
- Guillén, F.; Del Ramo, A.; Arana, R.; Faz, A.; Alías, A.; Marín, P. 1997. El Patrimonio Geológico de la Región de Murcia. Un recurso científico y cultura en peligro. Actas del II Congreso de la Naturaleza de la Reg. Murcia organizado por ANSE (Cartagena).
- Gustafson J. 1997. Using TPH in risk-based corrective action. Shell Development Corporation. Published on Internet by U.S. Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks. <http://www.epa.gov/swerust1/rbdm/tphrbca.htm>
- Hanesch M. y Scholger R. 2002. Mapping of heavy metals loadings by means of magnetic susceptibility measurements. *Environmental Geology*, 42: 847-870.
- Hernández, T. y García, C. 2003. Estimación de la respiración microbiana del suelo. En: Técnicas de Análisis de Parámetros bioquímicos en suelos. 2003. García, C.; Gil, F.; y Hernández, T. Eds. Ediciones Mundi-Prensa.
- Hewari, J.; Beaulie, C.; Oullete, D.; Pontbriand, Y.; Halsaz, A.; Vanata, H. 1995. Determination of petroleum hydrocarbons in soil: SFE versus Soxhlet and water effect on recovery. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 60: 123– 137.
- Honorato, R. 2000. Manual de Edafología. 3ª Edición. Alfaomega Grupo Editor (México). ISBN: 970-15-0531-X
- Horel, A. y Schiewer, S. 2009. Investigation of the physical and chemical parameters affecting biodegradation of diesel and synthetic diesel fuel contaminating Alaskan soils. *Cold Regions Science and Technology*, 58: 113–119
- Horvitz, L. 1939. On geochemical prospecting. *Geophysics*, 4: 210-228. doi: 10.1190/1.1440497
- Huang, P. M. 1990. Role of soil minerals in transformations of natural organics and xenobiotics in the environment. pp. 29-115. In: Hernández-Acosta, E.; Gutiérrez-Castorena, MC.; Rubiños-Panta, J.E.; Alvarado-López, J. 2006. Caracterización de suelo y plantas de un sitio contaminado con hidrocarburos. *TERRA Latinoamericana*, 24(4): 463-470.
- IGME. 2005. Protección del suelo y el desarrollo sostenible. Seminario Europeo (Soria) 15-17 Mayo 2002. Callaba, A; Ibarren, I.; Fernández-Canteli, P., Eds. Serie: Medio Ambiente, nº 6. Madrid. Instituto Geológico y Minero de España. 260 pp.
- IHOBE.1998. Guía metodológica de toma de muestras. Gobierno Vasco (España). 179 pp.
- IRIS Instruments. 2001. Syscal switch v.11.4. User’s manual, Orléans. Francia. 66 pp.
- ITGME. 1993. Instituto Tecnológico Geominero de España. Mapa geológico de la Región de Murcia.
- Johnston, C.T. y Tombacz, E. 2002. Surface chemistry of soil minerals, pp. 37-68. In: Dixon J.B. and Schulze, D.G. (Eds). *Soil Mineralogy with environmental applications*. SSSA Book Ser. 7. SSSA, Madison.
- Jordan, R. y Payne, J. 1980. Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Kalinski, R.J., Kelly, W.E. 1994. Electrical-resistivity measurements for evaluating compacted-soil liners. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*, 120(2): 451–457.
- Kao, C.M. y Wang, C.C. 2000. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. *Water Resources*, 34(13): 3413-3423
- Karimi-Lotfad, S.; Pickard, M.A. y Gray, M.R. 1996. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science Technology*, 30: 1145-1151.
- Kaufmann, O. y Deceuster, J. 2004. 3D Electrical Imaging of Contaminated Soil near a Gas Station at Brugelette, Belgium. *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems SAGEEP 17*: 330-341. <http://dx.doi.org/10.4133/1.2923347>
- Keller, G.V y Frischknecht, F.C. 1966. *Electrical methods in geophysical prospecting*. Pergamon Press Inc., Oxford.
- Kennedy, L. 1992. Site characterisation at pipeline spill at Park City, Kansas: estimating hydraulic and geochemical constraints on bioremediation. In: *Bioremediation of Hazardous Wastes*. US-EPA document EPA/600/R-92/126.
- Khan, F.I. y Husain, T. 2003. Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using “RBMNA” methodology. *Environmental Modelling & Software*, 18:179-194.

- Kiekens, L. 1995. Zinc. En: Heavy metals in soils. 2<sup>nd</sup> edition. Ed. B.J.Alloway, Glasgow, 284-305 pp.
- Kiguchi, J., Kobayashi, T., Wada, Y., Saitoh, K., Ogawa, N. 2007. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in paddy soils and river sediments in Akita, Japan. *Chemosphere* 67: 557-573.
- Kim, C., Ko, K. Kim, J., Son, J. 2006. 3D Resistivity Mapping of Aged Hydrocarbon-Contaminated Site. 12<sup>th</sup> European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics. Near Surface Geophysics.
- Kueper, B. y McWhorter, D. 1996. Physics governing the migration of dense non-aqueous phase liquids DNAPLs in fractured media. In: Pankow, J.; Cherry J. Eds., Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: history, behaviour and remediation. Waterloo Press, Portland, OR: 337-353.
- Kujawinski, E. B., Soule, M., Valentine, D. L., Boysen, A. K., Longnecker, K., Redmond, M. C. 2011. Fate of dispersants associated with the Deepwater Horizon oil spill. *Environmental Science and Technology*, 45: 1298–1306.
- Kumar, B. y Majid, S. 2011. An overview of Biodegradation of LNAPLs in Coastal (Semi)-arid Environment. *Water, Air and Soil Pollution*. DOI: 10.1007/s11270-011-0749-1
- Labud, V.; García, C.; Hernández, T. 2007. Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a Sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66 (109): 1863-1871.
- Lanz E., Jemmi, Müller L.R., Green A., Pugin A., Huggenberger. P. 1994. Integrated studies of swiss waste disposal sites: results from georadar and other geophysical surveys. *Proceedings of the fifth International Conference on Ground Penetrating Radar. GPR'94*, 161- 1274.
- Leahy, J.G. y Colwell, R.R. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews*, 54:305-315.
- Lesage, S. y Jackson, R.E. 1992. *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites: Marcel Dekker Inc.*, 552 pp.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Lines y Newrick . 2004. *Fundamentals of Geophysical Interpretation*. Society of Exploration Geophysicists, 247 pp.
- Liu, P-W.G.; Whang, L-M.; Yang, M-C.; Cheng, S-S. 2008. Biodegradation of diesel-contaminated soil: a soil column study. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39: 419-428.
- López, A., Locke, M.; Fanton, G., Cara, E. 2004. Técnicas prácticas para investigación de resistividad en dos y tres dimensiones (tomografía eléctrica 2D y 3D). <http://www.geoelectrical.com/Articulo.pdf>
- Lovely, D. R. 2003. Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation. *Nature Review: Microbiology*, 1: 35–44.
- Marescot, L. 2003. Imagerie électrique pour géologues. Acquisition, traitement, intepretation. Notes du cours d'imagerie électrique. Institut de Geophysique de Lausanne, Suisse, 62 pp.
- Margesin, R y F Shinner. 2001. Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area. *Applied Environmental Microbiology*, 67: 3127-3133.
- Marín García, M.L. 2003. *Análisis químico de suelos y aguas. Transparencias y problemas*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. 229 pp. ISBN: 84-9705-448-2
- Marín García, M.L.; Catalá, M.; Torres, S.; López, J.L.; Gómez, C.; Miguel, A. 2004. *Cuestiones Básicas de Química*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. 245 pp. ISBN: 84-9705-895-X
- Maroto, A y Rogel J. 2002. Aplicación de sistemas de biorremediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos. GEOCISA. División de protección ambiental de suelos. En: <http://aguas.igme.es/igme/publica/pdflib15/028.pdf>
- Marrot, A., Barrios-Martínez, P., Moulin, N. Roche. 2006. Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30: 174-183.
- Martel, R. y Ayotte, P. 1989. *Etat de la situation sur la contamination de la nappe souterraine dans la region de Ville Mercier: Ministère de l'Environnement du Quebec*.
- Martin, J.F. 1998. La contaminación de suelos en los EE.UU. El Programa Superfund. *Terceras Jornadas sobre Suelos Contaminados*. Ministerio de Medio Ambiente. Serie Monografías: 31-40.

- Martinelli, H.P.; Robledo, F.E.; Osella, A.M.; de la Vega, H. 2012. Assessment of the distortions caused by a pipe and an excavation in the electric and electromagnetic responses of a hydrocarbon-contaminated soil. *Journal of Applied Geophysics*, 77:21-29.
- Martínez Pagán, P. 2006. Aplicación de diferentes técnicas no destructivas de prospección geofísica a problemas relacionados con contaminación ambiental producida por diferentes actividades antrópicas en la Región de Murcia, Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Cartagena, 476 pp.
- Martínez, V. y López, F. 2001. Efecto de los hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de un suelo arcilloso. *TERRA Latinoamericana*, 19(1): 9-17.
- Martínez-Martínez, S. 2009. Niveles de fondo y de referencia de metales pesados en suelos desarrollados de material parental volcánico, metamórfico y sedimentario en la Región de Murcia. 724 pp.
- Mathe V. y Leveque F. 2003. High resolution magnetic survey for soil monitoring: detection of drainage and oil tillage effects. *Earth and Planetary Science Letters*, 212: 241- 251.
- Meju, M. 2000. Geoelectrical investigation of old abandoned, covered landfill sites in urban areas: model development with a genetic diagnosis approach. *Journal of Applied Geophysics*, 44: 115-150.
- Mendoza, RE. 1998. Hydrocarbon leaching, Microbial population, and plant growth in soil amendment with petroleum. *Bioremediation Journal*, 1(3): 223-231.
- Mengel, D. 2012. Fundamentals of Soil Cation Exchange Capacity (CEC). Department of Agronomy, Purdue University. Acceso online (2012): <http://www.extension.purdue.edu/extmedia/AY/AY-238.html>
- Micó, C.; Recatalá, L.; Peris, M.; Sánchez, J. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean área by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65:863-872.
- Mikkonen, A.; Hakala, K.P.; Lappi, K.; Kondo, E.; Vaalama, A.; Svominen, L. 2012. Changes in hydrocarbon groups, soil ecotoxicity and microbiology along horizontal and vertical contamination gradients in an old landfarming field for oil refinery waste. *Environmental pollution*, 162: 374-380.
- Ministerio de Energía y Minas República del Perú. 2000. Guía para el muestreo y análisis de suelo. 21 pp.
- Ministry for the Environment New Zealand. 2004. Site Investigation and Analysis of Soils Contaminated Land Management Guidelines No. 5.
- Moore, J.T. y Loeppert, R.H. 1987. Significance of potassium chloride pH of calcareous soils. En: *Principles of Soil Chemistry*. Kim H. Tan Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. 521 pp.
- Mortland, M. M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. In: Brady, N.C. Ed., 1970. *Advances in Agronomy*, 22, Academic Press, Inc., Londres.
- Mulligan, C. y Yong, R. 2004. Natural attenuation of contaminated soil- review article. *Environmental International* 30: 587-601.
- NASA Earth Observatory. 2010. Oil leak from damageWell in Gulf of Mexico. Acquired April 25, 2010.
- N.S.S.C. 1996. Soil Survey Laboratory. Methods Manual, United States Department of Agriculture, National Soil Survey Center, 42.
- N.S.S.H. 2012. National Soil Survey Handbook, title 430-VI.U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. Disponible online en <http://soils.usda.gov/technical/handbook/>. Acceso [octubre/2012].
- Nannipieri, P.; Greco, S.; Ceccanti, B. 1990. Ecological significance of the biological activity in soil. En: Bollag, J.M.; Stotzky, G. Eds. *Soil Biochemistry*, 6, Marcel Dekker, New York: 293-355.
- Newell, C. J., Steven D. A., Ross, R. R., Huling, S. G. 1995. Light Non Aqueous Phase Liquids, Groundwater Issue. EPA/540/S-95/500
- UNE-ISO 10381-5 Norma española sobre Calidad del Suelo. Muestreo. Parte 5: líneas directrices para el estudio de suelos contaminados en emplazamientos industriales y urbanos, en su versión Mayo 2010.
- Norris, R., Dey, J., Shine, D. 1993. The advantages of concerted bioremediation of lightly contaminated sites compared to intrinsic bioremediation. Presented at the American Chemical Society I&E Special Symposium, Atlanta, GA.
- NRC. 1994. National Research Council. Alternatives for Ground Water Cleanup: Washington, D.C., National Academy Press, 315 pp.

- Okolo, J.C.; Amadi, E.L.; Odu, C.T. 2005. Effects of soil treatments containing poultry manure on crude oil degradation in a sandy loam soil. *Applied Ecology and Environmental Research*, 3(1): 47-53.
- Olhoeft, G. R., 1986. Direct detection of hydrocarbon and organic chemicals with ground penetrating radar and complex resistivity: Proc. of the NWWA/API Conf. on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection, and Restoration. Ohio. Water Well ASSOC.: 284-305.
- Olson, R.; Ellis, R.; Kunze, G.W.; Dixon, J. 1982. Chemical and microbiological properties. pp. 149-157, 167-178, 534-577, 815-820 En: *Methods of Soil Analysis (Part 2)*. American Society of Agronomy. ISBN: 0-89118-072-9. Page, A.L. Eds. Soil Science Society of America. Madison (Wisconsin, USA). 1159 pp.
- Onianwa, P.C. 1995. Petroleum hydrocarbon pollution of urban topsoil in Ibadan City, Nigeria. *Environment International*, 21(3): 341-343.
- Orden 27 de junio de 2011. Programa de Actuación sobre la zona vulnerable a la contaminación por nitratos del Valle del Guadalentín, en el término municipal de Lorca. Región de Murcia.
- Orden de 26 de junio de 2009, zona vulnerable a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias del "Valle de Guadalentín".
- Orellana, E. 1982. Prospección geoelectrica en corriente continua. Paraninfo Ed. Madrid.
- Orlando, L. y Marchesi, E. 2001. Ground Probing Radar (GPR) as a tool to identify and characterise solid waste dump deposits. *Journal of Applied Geophysics.*, 48: 163- 174.
- Ortínez, O.; Ize, I.; Gavilán, A. 2003. La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta Ecológica*, 1. Acceso online: [http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id\\_pub=422](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=422)
- Osman, A., Makris, D.P. and Kefalas, P. 2008. Investigation on biocatalytic properties of a peroxidase-active homogenate from onion solid wastes: an insight into quercetin oxidation mechanism. *Process Biochemistry*, 43: 861-867.
- Osuji, L. y Nwoye, I. 2007. An appraisal of the impact of petroleum hydrocarbons on soil fertility: the Owaza experience. *African Journal of Agricultural Research*, 2 (7): 318-324.
- Osujji, L.C.; Egbuson, E.J.; Ojinnaka, C.M. 2005. Chemical reclamation of crude-oil-inundated soils from Niger Delta, Nigeria. *Chemistry and Ecology*, 21(1): 1-10.
- Owens, L.B.; Van Keuren, R.W.; Edwards, W.M. 1985. Groundwater quality changes resulting from a surface bromide application to a pasture. *Journal of Environmental Quality*, 14: 543-548.
- Palmer, C. y Johnson, L. 1989. Physical processes controlling the transport of non-aqueous phase liquids in the subsurface: Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface. Center for Environmental Research Information, Cincinnati. Seminar Publication EPA/625/4-89/019.
- Pansu, M. y Gautheyrou, J. 2006. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 993 p.
- Pansu, M. y Gautheyrou, J. 2006. pH Measurement. En: *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Pansu, M. y Gautheyrou Eds., Springer. Nueva York: 551-579.
- Park, C., Miller, R., Xia, J., Ivanov, J. 2001. Characterization of geotechnical sites by Multichannel Analysis of Surface Waves (MASW) method. 10th International Conference on Soil Dynamics and Earthquake Engineering (SDEE). Philadelphia.
- Pascual, J.A.; García, C.; Hernández, M.T.; Moreno, J.L., Ros, M. 2000. Soil microbial activity as a biomarkers of degradation and remediation processes. *Soil biology and Biochemistry*, 28: 1877-1883.
- Pascual, J.A.; Ross, M.; Hernández, T.; García, C. 2001. Effect of long-term monoculture on microbiological and biochemical properties in semiarid soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 537-552.
- Pazdirek, O. y Blaha, V. 1996. Examples of resistivity imaging using ME-100 resistivity field acquisition system. EAGE 58th Conference and Technical Exhibition Extended Abstracts. Amsterdam.
- Peris, M. 2006. Estudios de metales pesados en suelos agrícolas bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. 418 pp.
- Pignatello, J. y Xing. B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic Chemicals to natural particles. *Environmental Science Technology*, 30:1-11.

- Plice, M.J. 1948. Some effects of crude petroleum on soil fertility. *Soil Science Society American Proc.*, 14: 413-416.
- Porta, J. 1986. Técnicas y experimentos en edafología. Colegio Oficial de Ingenieros Agrónomos de Cataluña. 283 pp.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Roquero, C. 1998. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 2ª edición. Ediciones Mundi-Prensa.
- Prokop, G. y Schamann, M. 2000. Management of contaminated sites in Western Europe. European Environment Agency. Topic Report 123/1999
- R.D. 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Publicado en el B.O.E. nº 15 de 18 de enero de 2005, 1833-1843.
- Ramírez, A.; Daily, W.; Binley, A.; LaBrecque, D.; Roelant, D. 1996. Detection of leaks in Underground Storage Tanks using Electrical Resistance Methods. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 1 (3): 189-203.
- Rand, G.M. y S.R. Petrocelli. 1985. *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications*. Hemisphere Publishing, Washington, DC. 666 pp.
- RESTEK, 2000. A technical Guide for Static Headspace Analysis using GC.
- Rhoades, J. 1982. Cation Exchange Capacity. In: A.L. Page (ed.). *Methods of Soil Analysis*. Parte 2. Agronomy Monograf Nº 9. ASA & SSSA. Madison, WL., 178-190.
- Risser, J.A. y Baker, D.E. 1990. Testing soils for toxic metals. In R.L. Westerman (ed) *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Sci. Soc. Amer. Spec. Publ. 3. 3ª ed., Madison, Wi., 275-298.
- Ritcher, B. 2000. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography*, 874: 217-224.
- Rivas-Martínez, S.; Díaz, T.E.; Fernández-González, F.; Izco, J.; Loidi, J.; Lousã, M. y Penas, A. 2001. Vascular plant communities of Spain and Portugal. Addenda to the syntaxonomical checklist of 2001. *Itinera Geobotanica* 15(1): 5-432.
- Rivett, M. O., Wealthall, G. P., Dearden, R. A., McAlary, T. A. 2011. Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123: 130–156.
- Roberts, J.R.; Cherry, J.A; Schwartz, F.W. 1982. A case study of a chemical spill: polychlorinated biphenyls PCBs: history, distribution and surface translocation. *Water Resources Research*, 18(3): 525-534.
- Rodríguez Estrella, T. 2006. Geología de la Región de Murcia. En: *El medio físico de la Región de Murcia*. Carmelo Conesa García Eds. Universidad de Murcia. ISBN: 978-84-8371-614-4.
- Rodríguez, N.; Coronado, H.; Torres, D.; Zamora, F. 2009. Cambios en la biomasa microbiana, respiración basal y germinación de cebolla luego de la aplicación de los herbicidas Oxifluorfen, Fluaxifop y Pendimetalin en un entisol del estado Falcón. *Revista UDO Agrícola* 9(3): 579-589.
- Roig, A., Romero, M., Lax, A., Fernández, F.G. 1980. Estudio comparativo de métodos de determinación de capacidad de cambio catiónica en suelos calizos. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 39: 2021-2032.
- Romaniuk, R.; Brandt, J.F.; Ruth P.; Giuffré, L. 2007. Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos. *CI Suelo (Argentina)*, 2582: 139-149.
- Rosales, R.M.; Martínez-Pagan, P.; Faz, A.; Moreno-Cornejo, J. 2012. Environmental monitoring using Electrical Resistivity Tomography (ERT) in the subsoil of three former petrol stations in SE of Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, 223: 3757-3773.
- Rouiller, J. y Jeanroy, E. 1971. *Resumé de vuelques techniques de Pédologie Generale*. Centre de Pédologie Biologique. C.N.R.S, Nancy.
- Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Serratos, J.M. 2004. Clay-Organic interactions: organoclay complexes and Polymer-clay Nanocomposites. *Handbook of layered materials*. Dutta, Averbach y Larrad Eds. CRC Press 2004.
- Saadoun, I. y Al-Ghzawi, Z. 2005. Bioremediation of Petroleum Contamination, 173-212. En: *Bioremediation of Aquatic and Terrestrial Ecosystems*. 2005. Science Publishers, U.S.A., 415 pp.

- Sainato, C., Losinno, B., Malleville, H., 2009. Electrical resistivity tomography applied to detect contamination on a dairy farm in the Pampean region, Argentina. *Near Surface Geophysics*, 8 (2): 163-172.
- Sánchez, Y., Himi, M., Tapias, J.C., Puigcerver, D.; Carmona, J.M., Font, X., Viladevall, M., Casas, A. 2006. Análisis de la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación difusa mediante tomografía eléctrica. 5ª Asamblea Hispano-Portuguesa de Godesia y Geofísica, Sevilla
- Sauck, W. 2000: A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, 44: 151–165.
- Sauck, W.; Atekwana, E.; Nash, M. 1998. Elevated conductivities associated with LNAPL plumes as imaged by geophysical methods. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 2(3), 203–212.
- Saval, B.S. 1995. Acciones para la remediación de suelos en México. Segundo Simposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería UNAM.
- Sax, N.L. 1976. *Dangerous properties of industrial materials*, 4<sup>th</sup> ed. Van Nostrand Reinhold, Co., New York.
- Scherr, K.; Aichberger, H.; Braun, R.; Loibner, A.P. 2007. Influence of soil fractions on microbial degradation behavior of mineral hydrocarbons. *European Journal of Soil Biology*, 43: 341-350.
- Schumacher, D. 2000. Surface geochemical exploration for oil and gas: new life for an old technology. *The Leading Edge*, 19: 258-261. doi: 10.1190/1.1438582.
- Schwarzenbach, R.P. y Westall, J. 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science & Technology*, 15: 1360–1367.
- Scott, D. y Thomas, J.H. 1977. Comparative efficiencies of various methods for extracting trace heavy metals from soils. *Soil Science*, 124: 319-322.
- Scow, K. M., y Hicks, K. A. 2005. Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater. *Current Opinion in Biotechnology*, 16: 246–253.
- SEMARNAP. 1996. *Los suelos de Tabasco. Restauración, Conservación y Uso*. Gobierno Constitucional del Estado de Tabasco. México. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. 231 pp.
- Sergey, A.; Heinemeyer, O.; Richter, J. 2000. Estimating the active and total soil microbial biomass by kinetic respiration analysis. *Biology and Fertility of Soils*, 32: 73-81
- Serrano, A. y Gallego, M. 2006. Sorption study of 25 volatile organics compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1118: 261-270.
- Sharma, P.V. 1997. *Environmental and Engineering Geophysics*. Cambridge University Press. 500 pp.
- Shevnin, V.; Delgado-Rodríguez, O.; Mousatov, A.; Nakamura-Labastida, E. y Mejía-Aguilar, A. 2003. Oil pollution detection using resistivity sounding. *Geofísica Internacional*, 42 (4): 613–622.
- SIA. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) 2013. Mapa de Recursos Subterráneos. Sistema de Información del Agua. Secretaría de Estado de Medio Rural y Agua. Dirección General del Agua. Subdirección General de Planificación y Uso Sostenible del Agua. <http://servicios2.magrama.es/sia/consultas/servlet/consultas.GlobalFilter?tipo=masiva&sid=generate>
- Sistema de Información de Recursos Subterráneos. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) 2013. <http://sig.magrama.es/recursosub/>
- Soil Taxonomy. 1960. Soil Survey Staff. *Soil Classification: A comprehensive system*, 7th Approximation. U.S. Gov. Print. Office. Washington, DC.
- Stegen, L. 1961. On the principles of geochemical oil prospecting. *Geophysics*, 4: 447-451. doi: 10.1190/1.1438893.
- Stroud, J.L.; Paton, G.I.; Semple, K.T. 2007. Microbe-aliphatic hydrocarbon interactions in soil: implications for biodegradation and bioremediation. *Journal of Applied Microbiology*, 102: 1239-1253.

- Suquilanda, M. 1996. *Agricultura Orgánica (Alternativa tecnológica para el futuro)*. Ediciones UPS. Ecuador. Editorial Abya-yala. 654 pp.
- Sutherland, JB. 1992. Detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungi. *Journal of Industrial Microbiology*, 9: 53-62.
- Tabbagh, A., Panissod, C., Benech, C., Dabas, M., Jolivet, A., Guérin, R. 2002. Un outil de reconnaissance géophysique en milie urbain: la prospection électrostatique. *Revue Française de Géotechnique*, 101: 3-10.
- Tan, K.M. 1982. *Principles of Soil Chemistry*. Third Edition. Marcel Dekker, Inc. New York. 521 pp.
- Tang, J.; Lu, X.; Sun, Q.; Zhu, W. 2012. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 149: 109-117.
- Tempest, DW. 1978. The biochemical significance of microbial grows yields: an assessment. *Trends in Biochemical Sciences*, 3: 180-184.
- TFR&EC. Tree Fruit Research & Extension Center. 2004. Cation-Exchange Capacity (CEC). Soil properties and nutrition info. Washington State University. Disponible online en: <http://soils.tfrec.wsu.edu/webnutritiongood/soilprops/04CEC.htm>
- Toebermann, J.; Werther, J.; Rosenkranz, J.; Gruhn, G. 1999. Flowsheet simulation of soil-washing processes. *Chemical Engineering & Technology*, 22(7): 558-567.
- Toth, J y Knapp, E. 2007. Sorption properties of light hydrocarbon-contaminated clay under defined conditions. *Central European Geology*, 50(1): 79-94.
- Turquía, S.; Costanza, O.; Vecchioli, G. 2007. La problemática analítica en el monitoreo de la biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos. <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/argentina14/turquia.pdf>
- Ulrych, T., Lima, O.; Sampaio, E. 1994. Search of plumes: a GPR odyssey in Brazil. En: 64th Annual International Meeting, Society of Exploration Geophysics, SEG, Los Angeles, USA. 569–572 Expanded Abstracts
- UNE-EN ISO 5667-1:2007. Calidad del agua. Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo y técnicas de muestreo. (ISO 5667-1:2006).
- UNE-EN ISO 5667-3:2003. Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de las muestras de agua. (ISO 5667-3:2002).
- US EPA 3545a. 2007. Pressurized Fluid Extraction (PFE)
- US EPA 3630c. 1996. Silica Gel Cleanup.
- US EPA 5021a. 2003. Volatile Organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis.
- US EPA 8000c. 2003. Determinative chromatographic separations.
- US EPA 8015b. 1996. Nonhalogenated organics using GC/FID.
- US EPA 8015d. 2003. Nonhalogenated organics using GC/FID.
- US EPA 8260c. 2006. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)
- US EPA. 1991. OUST corrective action 45-day study team report: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks, Washington, D.C. access date: December, 2010.
- US EPA. 1994b. Soil sampling. Standard Operating Procedure 2012.
- US EPA. 1999. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites. OSWER Directive Number 9200:4-17. Washington (DC): Office of Solid Waste and Emergency Response.
- US EPA. 2006. Environmental Protection Agency. In situ and ex situ biodegradation technologies for remediation of contaminated sites.
- US EPA. 2010. Environmental Protection Agency) Waste and cleanup risk assessment glossary, fecha de acceso: diciembre, 2010.
- US EPA. 2011. Environmental Protection Agency (US EPA). 2011. Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants and Indicators, access date: September, 2011. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation>
- USDA. 1999. Soil Quality Test Kit Guide. United States Department of Agriculture (Ed.) Washington. 82 pp.

- USDA. 2010. Keys to Soil Taxonomy. Eleventh Edition. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. 346 pp.
- USDA-SCS. 1971. Handbook of soil survey investigations field procedures. Department of Agriculture, Soil Conservation Service. GPO, Washington, DC. Disponible online: <http://soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part618.html#47>
- Van Hamme, J.; Singh, A.; Ward, O. 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Review*, 67: 503-549.
- Van Olphen, H. 1977. Clay Colloid Chemistry. En: Principles of Soil Chemistry. 1998. Chapter : Adsorption in soils. Kim H. Tan Ed. New York: 260-294.
- Vecchioli, G.; Costanza, O.; Giorgieri, S.; Remmler M. 1997. Extent of cleaning achievable by bioremediation of soil contaminated with petrochemical sludges. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70 : 331-336.
- Vecchioli, G. y Costanza, O.R. 1999. Importancia de la selección del método de análisis de hidrocarburos totales en la evaluación de procesos de biorremediación. *Ingeniería sanitaria y ambiental*, 43: 56-59.
- Walkley, A. y Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.
- Walworth, J., Woolard, C.R., Harris, K.C., 2003. Nutrient amendments for contaminated peri-glacial soils: use of cod bone meal as a controlled release nutrient source. *Cold Regions Science and Technology*, 37: 81–88.
- Wang, M.Q., Saricks C.L., Wu M. 1997. Fuel-Cycle Fossil Energy Use and Greenhouse Gas Emissions of Fuel Ethanol Produced from U.S. Midwest Corn, prepared for Illinois Department of Commerce and Community Affairs, Center for Transportation Research, Argonne. National Laboratory, Argonne
- Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L. 2001. Characterization and identification of a “mystery” oil spill from Quebec (1999). *Journal of Chromatography A*, 909: 155-169
- Ward, S. H. 1990. Resistivity and induced polarization methods: in *Geotechnical and Environmental Geophysics*, Vol. 1, Ward, S. H., ed: Society of Exploration Geophysicists.
- Weber, J.B. y Miller C.T. 1989. Organic Chemical Movement over and through Soil, en *Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils*, Sawheney y Brown Eds. Soil Science Society of America, Madison, 305 pp.
- Weinzettel, P., Varni, M., Dietrich, S., Usunoff, E., 2009. Evaluación de tres dispositivos de tomografía eléctrica para la identificación de horizontes petrocálcicos en el suelo. *C.I. Suelo (Argentina)*, 27(1):135-146.
- Weisman y Wade, Eds., 1998, *Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media*: Amherst, Mass., Amherst Scientific Publishers, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1: 98.
- Werkema, D., Atekwana, E., Endres, A., Sauck, W. Cassidy, D. 2003. Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation. *Geophysical Research Letters*. DOI: 10.1029/2003GL017346.
- Wilkins, C. 1978. The distribution of Br in the soils and herbage of North-West Pembrokeshire. *Journal of Agricultural Science*, 90: 109-114.
- Williams, D.E.; Vlamis, J.; Pukite, A.H.; Corey, J.E. 1980. Trace elements accumulation movement and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. *Soil Science*, 129(2): 119-132.
- Wisconsin DNR. 1995. Guidance on Air Sampling and Emission Monitoring at Petroleum Contaminated Soil and Groundwater Remediation Projects. <http://dnr.wi.gov/>
- Yang, M.; Yang, Y.S.; Du, X.; Cao, Y.; Lei, Y. 2013. Fate and Transport of Petroleum Hydrocarbons in Vadose Zone: Compound-specific Natural Attenuation. *Water, Air and Soil Pollution*, 224 (1439). DOI: 10.1007/s11270-013-1439-y
- Yong, R.N.; Mohamed, L.F.; Mohamed, A. 1994. Retention and transport of oil residue in sandy loam soil. En: *Analysis of soils contaminated with petroleum constituents*. ASTM Publication code number 04-012210-38: 98-100.

- Zhang, C.; Wang, L.; Li, G.; Don, S.; Yang, J.; Wang, X. 2002. Grain size effect on multi element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. *Applied Geochemistry*, 17: 59-68.
- Zhu, T., Feng, R., Hao, J., Zhou, J., Wang, H., Wang, S. 2009. The application of electrical resistivity tomography to detecting a buried fault: a case study. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, 14:145-151. doi: 10.2113/JEEG14.3145.
- Zogala, B.; Dubiel, R.; Zuberek, W.M.; Rusin-Zogala, M.; Steininger, M. 2009. Geoelectrical investigation of oil contaminated soils in former underground fuel base: Borne Sulinowo, NW Poland. *Environmental Geology*, 58: 1-9.
- Zogala, B.; Robak, M.; Rymowicz, W.; Wzientek, K.; Rusin, M.; Maruszczak, J. 2005a Geoelectrical observation of *Yarrowia lipolytica* bioremediation of petrol contaminated soil. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(5):665–669.

**ANEXOS**



## **A1. Resultados geoquímicos**



SONDEO	Muestra	% Humedad	pH H <sub>2</sub> O	Clasificación (USDA, 1971)	pH KCl	Clasificación (USDA, 1971)	C.E. dS/m	Clasificación (NSSH, 2012)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clasificación (USDA, 1998)	% CaCO <sub>3</sub>	Clasificación (Porta, 1986)
<b>SONDEO 1</b>														
<b>J1</b>	J1 0-1.1		10,5	fuertemente alcalino	10,11	fuertemente alcalino	0,519	no salino	39,806	54,798	5,396	FRANCO LIMOSO	67,730	calizo
	J1 0-1.2	4,461	9,06	alcalino	8,92	Ligeramente alcalino	0,125	no salino	56,000	40,292	3,708	FRANCO ARENOSO	71,700	calizo
	J1 1-2	3,945	9,14	alcalino	9,1	alcalino	0,116	no salino	58,654	35,609	5,737		84,900	caliza excesiva
	J1 2-3	3,029	8,94	Ligeramente alcalino	9,04	Ligeramente alcalino	0,101	no salino	61,386	35,438	3,176		81,680	caliza excesiva
	J1 3-4	1,687	8,82	Ligeramente alcalino	8,91	Ligeramente alcalino	0,108	no salino	54,000	39,533	6,467		78,530	calizo
	J1 4-5	7,572	8,74	Ligeramente alcalino	7,91	Básico	0,302	no salino	6,796	69,361	23,843	FRANCO LIMOSO	38,960	calizo
	J1 5-6	3,693	8,66	Ligeramente alcalino	8,37	Básico	0,206	no salino	37,624	49,389	12,987	FRANCO	60,820	calizo
	J1 6-7	1,507	8,66	Ligeramente alcalino	8,27	Básico	0,264	no salino	26,214	57,750	16,036	FRANCO LIMOSO	44,940	calizo
J1 7-8	8,150	8,55	Ligeramente alcalino	7,84	Medianamente básico	0,334	no salino	22,549	53,227	24,224	ARCILLA	40,390	calizo	
<b>SONDEO 2</b>														
<b>J2</b>	J2 0-1	5,316	8,75	Ligeramente alcalino	8,37	Básico	0,138	no salino	39,604	49,943	10,453	FRANCO	81,700	caliza excesiva
	J2 1-2	6,114	8,73	Ligeramente alcalino	8,33	Básico	0,100	no salino	39,216	52,483	8,301	FRANCO LIMOSO	44,890	calizo
	J2 2-3	3,109	8,76	Ligeramente alcalino	8,61	Ligeramente alcalino	0,101	no salino	54,369	37,759	7,872	FRANCO ARENOSO	53,160	calizo
	J2 3-4	2,372	8,82	Ligeramente alcalino	8,68	Ligeramente alcalino	0,111	no salino	43,000	47,542	9,458	FRANCO	64,930	calizo
	J2 4-5	3,264	8,57	Ligeramente alcalino	7,98	Básico	0,169	no salino	13,208	67,021	19,772	FRANCO LIMOSO	40,210	calizo
	J2 5-6	2,124	8,84	Ligeramente alcalino	8,42	Básico	0,137	no salino	43,000	47,542	9,458	FRANCO	49,570	calizo
	J2 6-7	11,060	8,87	Ligeramente alcalino	8,15	Básico	0,148	no salino	29,000	58,142	12,858	FRANCO LIMOSO	42,040	calizo
	J2 7-8	3,647	8,76	Ligeramente alcalino	8,52	Ligeramente alcalino	0,149	no salino	35,294	53,620	11,086		51,420	calizo
<b>SONDEO 3</b>														
<b>J3</b>	J3 0-1	5,564	8,99	Ligeramente alcalino	8,43	Básico	0,180	no salino	25,490	63,767	10,743	FRANCO LIMOSO	53,075	calizo
	J3 1-2	2,961	8,68	Ligeramente alcalino	8,37	Básico	0,135	no salino	39,423	52,108	8,469	FRANCO	45,754	calizo
	J3 2-3	4,561	8,84	Ligeramente alcalino	8,52	Ligeramente alcalino	0,114	no salino	51,887	40,464	7,649		57,983	calizo
	J3 3-4	17,774	8,8	Ligeramente alcalino	8,02	Básico	0,147	no salino	8,738	71,206	20,056	FRANCO LIMOSO	37,054	calizo
	J3 4-5	13,198	8,74	Ligeramente alcalino	8,07	Básico	0,157	no salino	10,577	68,742	20,681		35,168	calizo
	J3 5-6	4,228	8,87	Ligeramente alcalino	8,43	Básico	0,124	no salino	46,154	46,579	7,267	FRANCO	50,858	calizo
	J3 6-7	8,927	9,07	alcalino	8,24	Básico	0,144	no salino	21,000	64,992	14,008	FRANCO LIMOSO	47,807	calizo
	J3 7-8	9,534	8,68	Ligeramente alcalino	8,32	Básico	0,139	no salino	37,864	49,992	12,144		47,075	calizo
	J3 8-9	8,427	8,81	Ligeramente alcalino	8,29	Básico	0,132	no salino	41,748	51,449	6,804		37,993	calizo
J3 9-10	10,091	8,62	Ligeramente alcalino	8,14	Básico	0,187	no salino	17,476	59,992	22,532		66,364	calizo	
<b>SUPERFICIAL ALREDEDORES DE EE.SS</b>														
	C1	1,989	8,32	Básico	7,78	Medianamente básico	0,150	no salino	48,515	42,904	8,581	FRANCO	39,333	calizo
	C2	2,194	8,43	Básico	7,89	Básico	0,157	no salino	54,455	37,805	7,740	FRANCO ARENOSO	43,064	calizo
	C3	4,787	8,42	Básico	7,79	Medianamente básico	0,152	no salino	30,392	56,160	13,448	FRANCO LIMOSO	36,455	calizo
	C4	2,284	8,42	Básico	7,89	Básico	0,119	no salino	46,078	47,590	6,331	FRANCO ARENOSO	40,874	calizo
	C5	2,866	8,46	Ligeramente alcalino	7,88	Básico	0,134	no salino	43,137	50,286	6,576	FRANCO LIMOSO	41,766	calizo

C.E. conductividad eléctrica

SONDEO	Muestra	CIC, cmol/kg	ANIONES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA				CATIONES DEL EXTRACTO DE CIC POR AA				
			Cloruro, mg/kg	Sulfato, mg/kg	Nitrito, mg/kg	Nitrato, mg/kg	Bromuro, mg/kg	Ca, mg/kg	K, mg/kg	Mg, mg/kg	Na, mg/kg
<b>SONDEO 1</b>											
<b>J1</b>	J1 0-1.1	5,582	31,486	1012,441	0,374	33,080	2,888	942,467	205,782	58,269	106,502
	J1 0-1.2	7,605	12,401	67,764	0,328	7,461	2,476	274,579	24,062	77,385	88,817
	J1 1-2	8,528	14,542	41,801	0,244	8,663	2,088	442,710	16,178	109,719	69,063
	J1 2-3	3,900	4,958	43,140	0,215	15,457	2,513	492,951	12,698	67,401	34,725
	J1 3-4	10,941	6,756	52,925	0,320	14,684	2,396	766,716	18,883	75,945	79,971
	J1 4-5	9,372	45,804	339,477	0,460	39,623	3,192	939,612	98,173	530,459	204,741
	J1 5-6	5,259	27,411	204,471	0,334	27,598	2,440	709,873	59,357	168,606	113,095
	J1 6-7	16,337	44,771	242,137	0,417	63,370	2,965	688,063	74,328	395,945	131,894
J1 7-8	7,038	60,720	449,313	0,563	86,804	2,819	646,431	88,678	651,679	160,026	
<b>SONDEO 2</b>											
<b>J2</b>	J2 0-1	12,852	11,420	38,925	0,169	37,531	2,486	615,284	84,286	225,625	37,936
	J2 1-2	4,527	7,304	30,809	0,175	23,060	2,600	586,382	42,865	155,516	69,836
	J2 2-3	4,073	5,947	36,247	0,315	12,499	2,602	532,319	23,765	104,206	41,203
	J2 3-4	4,460	6,032	59,276	0,230	11,294	2,585	579,956	46,933	109,678	88,885
	J2 4-5	6,709	4,519	98,387	0,432	18,363	2,834	834,587	71,727	445,342	94,663
	J2 5-6	4,529	6,033	72,114	0,344	10,304	2,636	536,439	22,574	131,397	69,895
	J2 6-7	6,462	10,258	72,381	0,328	10,781	2,739	681,696	64,591	389,881	148,854
	J2 7-8	4,306	21,357	81,477	0,379	7,000	2,472	629,921	48,053	199,413	93,699
<b>SONDEO 3</b>											
<b>J3</b>	J3 0-1	11,153	12,975	87,745	0,877	32,825	2,543	427,094	96,180	255,496	115,558
	J3 1-2	4,569	9,508	58,782	0,309	43,906	2,633	530,775	61,198	196,101	45,935
	J3 2-3	4,792	7,890	51,935	0,355	12,455	2,689	608,575	35,263	139,642	95,954
	J3 3-4	7,424	9,658	67,457	0,308	25,161	2,835	553,470	104,633	576,403	78,553
	J3 4-5	6,110	5,338	71,796	0,295	16,990	2,751	308,938	99,554	609,203	92,968
	J3 5-6	6,246	7,316	63,771	0,251	6,146	2,793	220,108	51,257	197,223	56,278
	J3 6-7	5,226	10,243	62,078	0,429	8,133	2,928	278,010	71,335	359,475	114,636
	J3 7-8	4,036	16,275	56,654	0,398	4,197	2,786	271,875	77,530	247,556	86,554
	J3 8-9	3,860	16,455	52,252	0,336	2,883	2,854	173,084	77,330	222,180	98,719
	J3 9-10	6,205	29,695	158,921	0,428	6,576	2,825	317,253	230,018	426,082	99,680
<b>SUPERFICIAL ALREDEDORES DE EE.SS</b>											
	C1	5,302	6,992	25,195	4,449	49,215	3,553	376,502	121,336	132,654	71,531
	C2	14,846	3,468	14,405	4,235	44,446	3,638	1028,770	204,101	148,483	1152,456
	C3	8,934	3,825	11,159	2,827	30,635	3,141	802,049	187,324	115,958	40,800
	C4	8,892	3,101	18,163	1,721	23,770	3,707	463,879	98,638	101,459	36,387
	C5	9,081	5,556	21,269	3,495	34,116	3,891	512,378	106,059	117,530	98,175

SONDEO	Muestra	NT, g/kg	COT, g/kg	C/N	% materia orgánica	REB, mg C-CO <sub>2</sub> / kg suelo* h	Metales totales				
							Cu, mg/kg	Zn, mg/kg	Fe, mg/kg	Mn, mg/kg	Pb, mg/kg
<b>SONDEO 1</b>											
<b>J1</b>	J1 0-1.1	0,180	1,939	10,776	0,334	0,049	360,442	687,171	22054,063	150,413	313,767
	J1 0-1.2	0,044	0,706	15,931	0,122	0,154	199,146	40,517	1921,820	49,594	ND
	J1 1-2	0,039	0,730	18,643	0,126	0,127	141,586	40,310	1524,139	52,084	ND
	J1 2-3	0,040	0,527	13,210	0,091	0,074	98,555	23,685	1024,114	52,414	ND
	J1 3-4	0,048	0,726	15,135	0,125	0,280	86,689	31,288	1232,524	49,428	ND
	J1 4-5	0,125	4,824	38,578	0,832	0,306	75,383	41,508	11480,364	187,219	ND
	J1 5-6	0,048	5,782	120,642	0,997	0,153	93,351	33,268	3921,634	81,848	10,875
	J1 6-7	0,074	5,521	74,902	0,952	0,151	96,111	32,216	8010,412	135,679	ND
J1 7-8	0,114	5,285	46,308	0,911	0,153	156,174	46,247	12742,182	193,347	ND	
<b>SONDEO 2</b>											
<b>J2</b>	J2 0-1	0,094	6,694	71,353	1,154	0,241	72,183	23,978	5358,823	89,053	ND
	J2 1-2	0,073	7,069	97,444	1,219	0,153	9,592	19,830	4440,978	98,362	ND
	J2 2-3	0,031	2,388	78,215	0,412	0,128	11,679	19,457	5114,578	91,015	ND
	J2 3-4	0,076	2,643	34,950	0,456	0,172	128,387	18,393	3727,065	79,046	ND
	J2 4-5	0,096	2,424	25,351	0,418	0,253	59,423	38,520	13733,049	170,716	ND
	J2 5-6	0,053	1,773	33,312	0,306	0,073	81,227	22,059	4992,131	89,169	23,949
	J2 6-7	0,060	1,637	27,227	0,282	0,152	10,032	25,442	9387,679	140,820	ND
	J2 7-8	0,060	1,605	26,642	0,277	0,229	61,702	25,437	6112,660	105,542	ND
<b>SONDEO 3</b>											
<b>J3</b>	J3 0-1	0,079	2,565	32,323	0,442	0,098	69,521	50,722	7751,536	95,025	ND
	J3 1-2	0,143	2,568	17,981	0,443	0,717	45,107	25,005	6053,135	101,370	ND
	J3 2-3	0,071	1,776	24,908	0,306	0,072	13,477	26,867	4585,074	92,875	ND
	J3 3-4	0,115	1,924	16,728	0,332	0,231	98,885	39,564	13017,560	186,372	ND
	J3 4-5	0,000	1,585	-	0,273	0,385	68,364	39,334	14818,994	210,703	ND
	J3 5-6	0,079	1,526	19,249	0,263	0,151	154,121	47,290	4717,456	92,970	ND
	J3 6-7	0,108	1,578	14,653	0,272	0,283	105,312	34,344	8760,675	130,273	ND
	J3 7-8	0,048	1,646	34,272	0,284	0,146	82,598	32,853	6300,015	95,510	ND
	J3 8-9	0,051	0,966	18,766	0,167	0,281	90,615	24,416	7756,203	116,438	ND
J3 9-10	0,096	1,291	13,414	0,223	0,232	52,707	31,483	7304,468	123,712	ND	
<b>SUPERFICIAL ALREDEDORES DE EE.SS</b>											
	C1	0,732	11,884	16,225	2,049	1,295	71,079	50,306	8934,711	132,656	ND
	C2	1,005	17,209	17,119	2,967	0,599	128,184	74,908	8171,654	116,262	ND
	C3	0,767	10,421	13,586	1,797	1,612	62,448	36,397	8772,289	141,617	ND
	C4	0,375	5,594	14,907	0,964	0,957	115,217	39,354	7587,434	112,868	ND
	C5	0,703	9,878	14,058	1,703	0,459	93,355	35,830	6699,036	108,288	ND

## BTEX y Compuestos Orgánicos Volátiles- cuantificación individual

SONDEO	CAPA	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>J1</b>	0-1	J1-1A	1,2,4 trimetilbenceno	2,02	4,03
		J1-1B	1,2,4 trimetilbenceno	1,96	7,17
		J1-1C	1,2,4 trimetilbenceno	2,09	6,42
	1,3,5 trimetilbenceno		1,98	6,09	
		<b>J1-1</b>	<b>1,2,4 trimetilbenceno</b>		<b>5,87</b>
	1-2	J1-2A	1,2,4 trimetilbenceno	2,12	8,32
			1,3,5 trimetilbenceno	2,03	7,97
		J1-2B	1,2,4 trimetilbenceno	< L.D.	< L.D.
		J1-2C	1,3,5 trimetilbenceno	< L.D.	< L.D.
	2-3	J1_3A	hexano	3,29	10,23
			1,2,4 trimetilbenceno	2,02	6,28
			1,3,5 trimetilbenceno	1,92	5,97
		J1_3B	hexano	8,69	36,98
	J1_3C	hexano	< L.D.	< L.D.	
		<b>J1-3C</b>	<b>hexano</b>		<b>23,61</b>
	3-4	J1_4A	1,2,4 trimetilbenceno	1,99	5,73
		J1_4B	1,2,4 trimetilbenceno	< L.D.	< L.D.
		J1_4C	1,2,4 trimetilbenceno	1,98	4,47
		<b>J1-4</b>	<b>1,2,4 trimetilbenceno</b>		<b>5,10</b>
	4-5	J1_5A	hexano	< L.D.	< L.D.
			1,2,4 trimetilbenceno	2	3,82
		J1_5B	hexano	5,99	28,94
		J1_5C	hexano	3,97	13,79
		<b>J1-5</b>	<b>hexano</b>		<b>21,36</b>
	5-6	J1_6A	-	-	-
		J1_6B	-	-	-
		J1_6C	-	-	-
	6-7	J1_7A	1,2,4 trimetilbenceno	1,93	5,01
		J1_7B	1,2,4 trimetilbenceno	< L.D.	< L.D.
		J1_7C	1,2,4 trimetilbenceno	1,92	8,21
		<b>J1-7</b>	<b>1,2,4 trimetilbenceno</b>		<b>6,61</b>
	7-8	J1_8A	-		
		J1_8B	-		
		J1_8C	-		
	BLANCO	B1	hexano	7,76	
			1,2,4 trimetilbenceno	2,03	
			1,3,5 trimetilbenceno	1,94	
		B2	hexano	8,66	
	B3	-	-		

L.D. límite de detección

SONDEO	CAPA	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>J2</b>	0-1	J2 1A	hexano	48,6	153,17
			1,2,4 trimetilbenceno	2,03	6,40
		J2 1B	hexano	22,58	99,12
		J2 1C	hexano	57,2	158,13
		<b>J2-1</b>	<b>hexano</b>		<b>136,81</b>
	1-2	J2 2A	hexano	51,4	257,00
		J2 2B	hexano	16,47	56,38
		J2 2C	hexano	< L.D.	< L.D.
		<b>J2-2</b>	<b>hexano</b>		<b>156,69</b>
	2-3	J2 3A	hexano	25,94	99,48
			1,2,4 trimetilbenceno	1,99	7,63
		J2 3B	hexano	44,56	138,25
		J2 3C	hexano	36,96	135,97
		<b>J2-3</b>	<b>hexano</b>		<b>124,57</b>
	3-4	J2 4A	hexano	40,2	149,89
		J2 4B	hexano	18,86	59,05
		J2 4C	hexano	38,6	164,97
		<b>J2-4</b>	<b>hexano</b>		<b>124,63</b>
	4-5	J2 5A	hexano	58,95	148,37
		J2 5B	hexano	17,12	75,60
		J2 5C	hexano	37,05	171,82
		<b>J2-5</b>	<b>hexano</b>		<b>131,93</b>
	5-6	J2 6A	hexano	< L.D.	< L.D.
		J2 6B	hexano	17,69	56,72
		J2 6C	hexano	< L.D.	< L.D.
		<b>J2-6</b>	<b>hexano</b>		<b>56,72</b>
	6-7	J2 7A	hexano	< L.D.	< L.D.
		J2 7B	hexano	11,53	51,15
		J2 7C	hexano	40,97	140,93
		<b>J2-7</b>	<b>hexano</b>		<b>96,04</b>
	7-8	J2 8A	hexano	1,99	8,32
		J2 8B	hexano	< L.D.	< L.D.
		J2 8C	hexano	13,4	54,23
		<b>J2-8</b>	<b>hexano</b>		<b>31,28</b>
	BLANCO	B1			8,44
		B2			44,87
		B3			17,75

L.D. límite de detección

SONDEO	CAPA	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>J3</b>	0-1	J3 1A	hexano	16,42	51,59
			1,2,4 trimetilbenceno	1,89	5,94
		J3 1B	1,2,4 trimetilbenceno	1,9	5,78
		J3 1C	1,2,4 trimetilbenceno	1,9	5,78
		<b>J3-1</b>	<b>1,2,4 trimetilbenceno</b>		<b>5,84</b>
	1-2	J3 2A	hexano	7,61	27,34
			1,2,4 trimetilbenceno	1,98	7,11
		J3 2B	hexano	2,63	10,16
		J3 2C	hexano	5,25	16,67
			1,3,5 trimetilbenceno	1,92	6,10
			1,2,4 trimetilbenceno	2,02	6,42
		<b>J3-2</b>	<b>hexano</b>		<b>18,06</b>
	2-3	J3 3A	hexano	9,31	39,51
		J3 3B	hexano	< L.D.	
		J3 3C	hexano	< L.D.	
	3-4	J3 4A	hexano	2,62	4,26
			1,2,4 trimetilbenceno	2,02	3,28
		J3 4B	hexano	< L.D.	< L.D.
		J3 4C	hexano	< L.D.	< L.D.
	4-5	J3 5A	hexano	3,82	8,15
		J3 5B	hexano	1,57	2,89
		J3 5C	1,2,4 trimetilbenceno	1,97	4,38
		<b>J3-5</b>	<b>hexano</b>		<b>5,52</b>
	5-6	J3 6A	hexano	< L.D.	
			1,2,4 trimetilbenceno	1,95	9,38
			1,3,5 trimetilbenceno	1,85	8,90
		J3 6B	hexano	< L.D.	
		J3 6C	hexano	< L.D.	
		<b>J3-6</b>	<b>hexano</b>		<b>&lt; L.D.</b>
	6-7	J3 7A	hexano	< L.D.	
			1,2,4 trimetilbenceno	2,01	9,57
		J3 7B	hexano	< L.D.	
		J3 7C	hexano	< L.D.	
			1,2,4 trimetilbenceno	1,91	7,29
		<b>J3-7</b>	<b>1,2,4 trimetilbenceno</b>		<b>8,43</b>
	7-8	J3 8A	hexano	< L.D.	< L.D.
			o-xileno	2,36	7,58
		J3 8B	hexano	12,28	57,86
			o-xileno	2,23	10,51
	J3 8C	hexano	< L.D.	< L.D.	
		<b>J3-8</b>	<b>o-xileno</b>		<b>9,04</b>
	8-9	J3 9A	hexano	11,41	58,83
		J3 9B	hexano	9,95	22,21
			o-xileno	2,28	5,09
		J3 9C	hexano	9,28	29,78
		<b>J3-9</b>	<b>hexano</b>		<b>36,94</b>
	9-10	J3 10A	hexano	7,43	14,70
			o-xileno	2,34	4,63
			decano	2,02	3,50
		J3 10B	hexano	9,05	25,45
o-xileno			2,3	6,47	
J3 10C		hexano	10,52	36,79	
		o-xileno	2,25	7,69	
	<b>J3-10</b>	<b>hexano</b>		<b>25,64</b>	
		<b>o-xileno</b>		<b>6,26</b>	
BLANCO	B1	hexano	<LD	<LD	
	B2	hexano	9,15	5,82	
		hexano	12,9	7,78	
	B3	o-xileno	2,37	1,43	

L.D. límite de detección

## COMPUESTOS ORGÁNICOS DE LA GASOLINA (GROs)

SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg suelo	DS	SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg suelo	DS	SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg suelo	DS
<b>J1</b>	J1-1A	16,514		<b>J2</b>	J2-1A	185,291		<b>J3</b>	J3-1A	76,163	
	J1-1B	20,255			J2-1B	123,653			J3-1B	13,610	
	J1-1C	28,957			J2-1C	178,583			J3-1C	21,667	
	<b>J1 0-1</b>	<b>21,909</b>	<b>6,384</b>		<b>J2 0-1</b>	<b>162,509</b>	<b>33,817</b>		<b>J3 0-1</b>	<b>37,147</b>	<b>34,029</b>
	J1-2A	38,970			J2-2A	283,750			J3-2A	55,866	
	J1-2B	19,969			J2-2B	60,176			J3-2B	13,874	
	J1-2C	4,474			J2-2C	14,661			J3-2C	47,672	
	<b>J1 1-2</b>	<b>21,138</b>	<b>17,278</b>		<b>J2 1-2</b>	<b>119,529</b>	<b>144,029</b>		<b>J3 1-2</b>	<b>39,138</b>	<b>22,259</b>
	J1-3A	41,497			J2-3A	141,324			J3-3A	49,657	
	J1-3B	66,902			J2-3B	149,357			J3-3B	10,770	
	J1-3C	14,291			J2-3C	158,637			J3-3C	17,550	
	<b>J1 2-3</b>	<b>40,897</b>	<b>26,311</b>		<b>J2 2-3</b>	<b>149,772</b>	<b>8,664</b>		<b>J3 2-3</b>	<b>25,992</b>	<b>20,772</b>
	J1-4A	31,935			J2-4A	166,068			J3-4A	19,907	
	J1-4B	18,521			J2-4B	74,170			J3-4B	9,550	
	J1-4C	27,791			J2-4C	175,441			J3-4C	6,065	
	<b>J1 3-4</b>	<b>26,082</b>	<b>6,868</b>		<b>J2 3-4</b>	<b>138,560</b>	<b>55,960</b>		<b>J3 3-4</b>	<b>11,841</b>	<b>7,200</b>
	J1-5A	15,164			J2-5A	160,452			J3-5A	17,709	
	J1-5B	49,134			J2-5B	89,557			J3-5B	5,902	
	J1-5C	18,126			J2-5C	187,304			J3-5C	16,901	
	<b>J1 4-5</b>	<b>27,475</b>	<b>18,816</b>		<b>J2 4-5</b>	<b>145,771</b>	<b>50,500</b>		<b>J3 4-5</b>	<b>13,504</b>	<b>6,596</b>
	J1 6A	19,582			J2 6A	23,642			J3 6A	41,898	
	J1 6B	25,895			J2 6B	61,052			J3 6B	12,805	
	J1 6B	11,268			J2 6B	3,401			J3 6B	10,785	
	<b>J1 5-6</b>	<b>18,915</b>	<b>7,336</b>		<b>J2 5-6</b>	<b>29,365</b>	<b>29,248</b>		<b>J3 5-6</b>	<b>21,830</b>	<b>17,409</b>
	J1 7A	19,522			J2 7A	0,602			J3 7A	34,706	
	J1 7B	12,783			J2 7B	81,445			J3 7B	11,990	
	J1 7C	23,863			J2 7C	154,445			J3 7C	24,992	
	<b>J1 6-7</b>	<b>18,723</b>	<b>5,583</b>		<b>J2 6-7</b>	<b>78,831</b>	<b>76,955</b>		<b>J3 6-7</b>	<b>23,896</b>	<b>11,397</b>
J1 8A	6,099		J2 8A	46,260		J3 8A	33,957				
J1 8B	7,902		J2 8B	45,525		J3 8B	74,351				
J1 8C	15,723		J2 8C	86,735		J3 8C	14,409				
<b>J1 7-8</b>	<b>9,908</b>	<b>5,116</b>	<b>J2 7-8</b>	<b>59,506</b>	<b>23,583</b>	<b>J3 7-8</b>	<b>40,906</b>	<b>30,569</b>			
						J3 9A	58,832				
						J3 9B	37,974				
						J3 9C	72,369				
						<b>J3 8-9</b>	<b>56,392</b>	<b>17,327</b>			
						J3 10A	24,413				
						J3 10B	48,867				
						J3 10C	65,781				
						<b>J3 9-10</b>	<b>46,354</b>	<b>20,799</b>			

DS: desviación estándar

**COMPUESTOS ORGÁNICOS DEL DIESEL (DROs)  
y DE ACEITES PESADOS (WOOs)**

SONDEO	CAPA	media DROs, mg/kg suelo	DS	media WOOs, mg/kg suelo	DS
<b>J1</b>	0-1	9,475	4,893	43,061	19,846
	1-2	10,971	6,334	27,448	15,848
	2-3	11,188	6,479	14,696	8,493
	3-4	0,000	0,000	17,536	1,646
	4-5	0,000	0,000	17,150	9,902
	5-6	23,863	3,060	20,215	2,556
	6-7	41,609	4,941	17,440	10,069
	7-8	0,055	0,032	17,534	0,436
<b>J2</b>	0-1	35,458	4,438	28,394	2,764
	1-2	8,322	0,011	23,490	5,008
	2-3	29,327	2,865	21,524	0,841
	3-4	30,837	1,583	25,683	0,718
	4-5	28,476	3,122	21,056	0,503
	5-6	33,455	0,253	22,582	1,129
	6-7	0,000	-	20,266	0,750
	7-8	15,930	0,832	20,695	1,581
<b>J3</b>	0-1	0,000	0,000	12,726	0,680
	1-2	26,509	23,089	32,256	10,315
	2-3	10,453	9,442	12,438	0,849
	3-4	22,291	6,175	21,796	6,515
	4-5	17,288	1,056	18,748	1,863
	5-6	63,590	12,791	29,925	11,536
	6-7	30,143	9,056	24,084	8,361
	7-8	35,097	3,427	22,209	1,604
	8-9	16,186	4,053	15,326	4,387
	9-10	27,322	6,714	27,753	11,936

DS: desviación estándar

## HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO (TPH)

SONDEO	CAPA	TPH, mg/kg suelo
<b>J1</b>	0-1	52,537
	1-2	38,418
	2-3	25,884
	3-4	17,536
	4-5	17,150
	5-6	44,078
	6-7	59,050
	7-8	17,589
<b>J2</b>	0-1	63,852
	1-2	31,813
	2-3	50,851
	3-4	56,520
	4-5	49,532
	5-6	56,037
	6-7	20,266
	7-8	36,625
<b>J3</b>	0-1	12,726
	1-2	58,765
	2-3	22,891
	3-4	44,087
	4-5	36,036
	5-6	93,515
	6-7	54,227
	7-8	57,305
	8-9	31,512
	9-10	55,076

SONDEO	Muestra	Profundidad, m	% Humedad	pH H <sub>2</sub> O	Clasificación (USDA, 1971)	pH KCl	Clasificación (USDA, 1971)	C.E. dS/m	Clasificación (NSSH, 2012)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clasificación (USDA, 1998)	% CaCO <sub>3</sub>	Clasificación (Porta, 1986)
<b>SONDEO 1</b>															
<b>T1</b>	T1 0-1	1	8,11	8,53	Ligeramente alcalino	8,83	Ligeramente alcalino	0,166	no salino; Suelo normal	56,775	18,848	24,376	FRANCO ARCILLO ARENOSO	30,75	calizo
	T1 1-2	2	5,29	9,01	alcalino	9,35	alcalino	0,099		76,680	7,905	15,415	FRANCO ARENOSO	38,11	calizo
	T1 2-3	3	8,02	8,92	Ligeramente alcalino	9,15	alcalino	0,126		66,243	16,262	17,495		38,16	calizo
	T1 3-4	4	15,31	8,74	Ligeramente alcalino	8,89	Ligeramente alcalino	0,118		53,054	25,948	20,998	FRANCO ARCILLO ARENOSO	35,60	calizo
	T1 4-5	5	10,45	8,84	Ligeramente alcalino	8,97	Ligeramente alcalino	0,119		65,375	15,099	19,526	FRANCO ARENOSO	34,80	calizo
	T1 5-6	6	9,71	9,03	alcalino	9,32	alcalino	0,115		69,020	16,667	14,314		34,53	calizo
	T1 6-7	7	10,00	9,37	alcalino	9,93	alcalino	0,094		78,865	7,828	13,307		33,44	calizo
	T1 7-8	8	11,01	9,09	alcalino	9,15	alcalino	0,176		55,556	25,341	19,103		34,00	calizo
	T1 8-9	9	6,24	9,16	alcalino	9,52	alcalino	0,164		62,191	20,279	17,530	33,98	calizo	
T1 9-10	10	3,79	9,37	alcalino	9,82	alcalino	0,114	82,183	8,294	9,524	ARENOSO FRANCO	33,35	calizo		
<b>SONDEO 2</b>															
<b>T2</b>	T2 0-1	0,70	8,22	8,71	Ligeramente alcalino	9	alcalino	0,128	no salino; Suelo normal	70,100	14,331	15,569	FRANCO ARENOSO	35,62	calizo
	T2 1-2	1,2	7,96	8,5	Ligeramente alcalino	8,73	Ligeramente alcalino	0,181		63,707	15,444	20,849	FRANCO ARCILLO ARENOSO	24,91	calizo
	T2 2-3	1,8	3,59	9,02	alcalino	9,65	alcalino	0,144		76,494	7,968	15,538	FRANCO ARENOSO	39,37	calizo
	T2 3-4	2,4	14,06	8,63	Ligeramente alcalino	8,79	Ligeramente alcalino	0,242		56,128	18,323	25,549	FRANCO ARCILLO ARENOSO	43,61	calizo
	T2 4-5	3	13,43	8,61	Ligeramente alcalino	8,74	Ligeramente alcalino	0,288		58,124	18,323	23,553		40,94	calizo
	T2 5-6	4	10,59	8,81	Ligeramente alcalino	8,96	Ligeramente alcalino	0,247		58,132	21,051	20,817		36,27	calizo
	T2 6-7	4,8	6,54	8,8	Ligeramente alcalino	8,93	Ligeramente alcalino	0,332		54,241	22,996	22,763	34,97	calizo	
	T2 7-8	6	3,82	9,15	alcalino	9,65	alcalino	0,211		77,188	7,564	15,248	FRANCO ARENOSO	31,00	calizo
	T2 8-9	7,4	3,02	9,44	alcalino	9,95	alcalino	0,161		79,085	7,952	12,962		28,28	calizo
	T2 9-10	8	6,55	9,05	alcalino	9,26	alcalino	0,264		63,514	16,822	19,664		31,77	calizo
	T2 10-11	8,4	1,85	9,26	alcalino	9,98	alcalino	0,136		ROCA				57,88	calizo
	T2 11-12	9	3,00	9,36	alcalino	9,94	alcalino	0,160		76,738	10,058	13,204	36,01	calizo	
T2 12-13	10	4,61	9,08	alcalino	9,58	alcalino	0,244	67,480	13,425	19,094	39,13	calizo			
<b>SONDEO 3</b>															
<b>T3</b>	T3 0-1	0,3	4,53	8,62	Ligeramente alcalino	8,76	Ligeramente alcalino	0,607	no salino	72,262	14,246	13,492	FRANCO ARENOSO	60,88	calizo
	T3 1-2	0,6	11,76	8,38	Ligeramente alcalino	8,48	Ligeramente alcalino	2,23	salinidad ligera	65,375	27,668	6,957		19,50	calizo
	T3 2-3	0,95	6,06	8,51	Ligeramente alcalino	8,92	Ligeramente alcalino	0,98	no salino	72,184	9,579	18,238		35,22	calizo
	T3 3-4	1,2	4,75	9,13	alcalino	9,32	alcalino	0,933		68,959	13,752	17,289		45,30	calizo

C.E. conductividad eléctrica

SONDEO	Muestra	CIC, cmol/kg	ANIONES POR CROMATOGRFÍA IÓNICA				CATIONES DEL EXTRACTO DE CIC POR AA				
			Cloruro, mg/kg	Sulfato, mg/kg	Nitrito, mg/kg	Nitrato, mg/kg	Bromuro, mg/kg	Ca, mg/kg	K, mg/kg	Mg, mg/kg	Na, mg/kg
<b>SONDEO 1</b>											
<b>T1</b>	T1 0-1	1,603	9,939	262,320	0,000	3,304	3,109	723,930	112,020	129,020	9,420
	T1 1-2	0,663	12,541	90,327	0,546	22,650	2,364	440,110	43,890	160,920	40,830
	T1 2-3	0,790	10,768	156,349	0,553	37,345	2,027	657,100	66,590	207,040	11,240
	T1 3-4	0,346	8,730	158,657	1,541	30,007	3,237	165,340	3,450	116,100	19,830
	T1 4-5	0,000	6,507	154,732	1,848	8,620	2,281	477,710	48,890	321,560	67,560
	T1 5-6	1,509	7,656	138,267	1,541	14,876	3,063	467,620	45,590	261,560	77,730
	T1 6-7	3,753	12,020	65,133	1,419	8,961	2,138	96,810	18,560	68,350	114,580
	T1 7-8	0,000	12,253	282,529	1,855	20,629	2,658	154,080	24,050	245,620	101,720
	T1 8-9	0,741	17,422	230,309	0,501	13,639	2,605	404,080	40,210	213,370	64,860
	T1 9-10	0,000	14,789	133,656	1,479	9,033	3,199	345,060	27,290	135,910	100,570
<b>SONDEO 2</b>											
<b>T2</b>	T2 0-1	0,091	9,316	198,985	1,272	6,029	3,075	503,410	64,340	141,910	13,320
	T2 1-2	1,189	9,905	284,321	3,062	21,827	3,525	687,660	73,420	258,780	43,230
	T2 2-3	0,000	17,528	217,278	0,508	44,416	2,289	139,730	11,900	57,650	36,200
	T2 3-4	3,917	23,227	495,797	3,584	27,101	3,786	324,590	21,090	309,320	88,400
	T2 4-5	2,214	54,359	526,259	2,449	16,937	3,524	196,230	5,730	255,840	154,560
	T2 5-6	4,620	61,794	486,108	1,893	8,950	4,680	258,950	46,760	426,530	155,270
	T2 6-7	0,721	84,854	607,123	2,372	8,846	3,534	1847,880	68,180	98,870	55,190
	T2 7-8	0,000	55,353	327,649	0,266	6,967	1,415	328,750	27,190	240,160	97,330
	T2 8-9	0,222	37,703	291,384	0,243	15,353	2,429	159,510	25,630	110,320	102,250
	T2 9-10	0,848	22,232	575,962	2,746	57,904	3,125	267,520	23,990	304,710	180,170
	T2 10-11	0,000	33,954	187,436	1,931	25,331	2,415	238,340	30,330	79,110	65,000
	T2 11-12	0,589	23,333	300,035	1,786	23,291	2,528	622,690	39,220	150,590	82,760
T2 12-13	0,000	34,576	637,418	0,527	16,558	3,331	214,160	29,620	155,130	111,340	
<b>SONDEO 3</b>											
<b>T3</b>	T3 0-1	3,774	60,421	925,933	6,518	320,841	5,611	657,790	80,620	83,570	132,740
	T3 1-2	8,507	40,272	0,000	1,579	327,307	7,166	1991,780	73,060	105,570	58,370
	T3 2-3	0,000	23,885	0,000	1,566	170,186	10,868	826,340	130,770	137,480	45,020
	T3 3-4	1,795	111,909	0,000	12,597	225,079	10,281	421,620	63,620	166,470	88,710

CIC: capacidad de intercambio catiónico

SONDEO	Muestra	NT, g/kg	COT, g/kg	C/N	% materia orgánica	REB, mg C-CO <sub>2</sub> / kg suelo* h	Metales totales				
							Cu, mg/kg	Zn, mg/kg	Fe, mg/kg	Mn, mg/kg	Pb, mg/kg
<b>SONDEO 1</b>											
<b>T1</b>	T1 0-1	0,396	11,243	28,410	1,938	0,073	71,081	66,772	15865,387	411,386	< L.D.
	T1 1-2	0,117	0,698	5,951	0,120	0,171	43,815	52,485	11604,353	313,984	< L.D.
	T1 2-3	0,075	0,588	7,811	0,101	0,000	237,755	45,922	12819,376	266,566	< L.D.
	T1 3-4	0,090	0,650	7,248	0,112	0,000	47,425	57,671	19701,511	303,889	< L.D.
	T1 4-5	0,074	0,694	9,442	0,120	0,000	15,009	48,965	17398,578	305,375	15,042
	T1 5-6	0,110	0,786	7,137	0,136	0,000	12,738	44,289	18629,966	281,612	5,985
	T1 6-7	0,077	0,704	9,142	0,121	0,000	13,317	44,158	14511,799	303,749	< L.D.
	T1 7-8	0,042	1,251	29,942	0,216	0,000	14,522	52,092	17691,099	315,154	< L.D.
	T1 8-9	0,100	1,404	14,093	0,242	0,000	13,065	45,791	15631,381	294,603	< L.D.
T1 9-10	0,066	1,190	18,134	0,205	0,000	11,425	41,994	13992,317	273,359	< L.D.	
<b>SONDEO 2</b>											
<b>T2</b>	T2 0-1	0,186	2,566	13,780	0,442	0,000	16,222	44,892	22216,699	336,440	<L.D.
	T2 1-2	0,442	5,014	11,346	0,864	0,096	18,846	72,716	24689,326	483,724	<L.D.
	T2 2-3	0,107	2,397	22,451	0,413	0,000	17,734	44,272	13474,971	266,085	25,236
	T2 3-4	0,384	6,856	17,875	1,182	0,527	16,752	49,414	19420,367	278,645	<L.D.
	T2 4-5	0,376	9,814	26,069	1,692	0,453	18,046	60,390	26458,478	306,790	<L.D.
	T2 5-6	0,203	3,962	19,562	0,683	0,000	15,770	51,230	21229,430	307,520	<L.D.
	T2 6-7	0,199	5,552	27,925	0,957	0,208	11,779	51,163	19414,344	323,109	<L.D.
	T2 7-8	0,244	3,575	14,649	0,616	0,426	10,663	44,442	16478,528	302,494	<L.D.
	T2 8-9	0,051	0,935	18,330	0,161	0,000	9,231	46,068	11272,419	326,868	<L.D.
	T2 9-10	0,120	0,778	6,475	0,134	0,282	10,656	53,969	9911,946	324,157	<L.D.
	T2 10-11	0,026	1,073	40,702	0,185	0,094	12,172	29,730	13005,634	315,816	<L.D.
	T2 11-12	0,067	0,968	14,495	0,167	0,000	8,374	42,839	11361,893	276,421	<L.D.
T2 12-13	0,052	1,348	25,880	0,232	0,294	10,280	92,597	15831,645	292,292	<L.D.	
<b>SONDEO 3</b>											
<b>T3</b>	T3 0-1	0,128	20,449	160,361	3,525	0,000	12,180	66,729	17854,043	269,015	72,843
	T3 1-2	0,366	5,163	14,118	0,890	0,218	15,657	64,554	23051,672	320,960	11,100
	T3 2-3	0,221	3,371	15,221	0,581	0,000	12,673	56,334	19629,970	288,351	< L.D.
	T3 3-4	0,108	3,239	30,087	0,558	0,243	12,396	52,932	19853,446	284,135	< L.D.

NT: nitrógeno total; COT: carbono orgánico total; REB: respiración edáfica basal

# BTEX y Compuestos Orgánicos Volátiles- cuantificación individual

SONDEO	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>T1</b>	T1_1A	naphthaleno	2,36	2,94
	T1_1B	naphthaleno	2,14	3,31
	T1_1C	naphthaleno	2,14	2,81
	<b>T1_1</b>	<b>naphthaleno</b>		<b>3,02</b>
	T1_2	-	-	-
	T1_3A	hexano	13,81	20,46
		octano	7,99	11,84
		naphthaleno	20,02	2,99
	T1_3B	hexano	19,48	28,86
		octano	8,6	14,19
		naphthaleno	3,83	6,32
	T1_3C	hexano	3,64	6,01
		octano	0,43	0,61
		naphthaleno	1,89	2,69
	<b>T1_3</b>	<b>hexano</b>		<b>18,44</b>
		<b>octano</b>		<b>8,88</b>
		<b>naphthaleno</b>		<b>4,00</b>
	T1_4A	hexano	1,56	2,17
		naphthaleno	0,77	1,09
	T1_4B	hexano	4,99	7,08
		naphthaleno	2,18	3,62
	T1_4C	hexano	1,23	1,63
		naphthaleno	0,53	0,70
	<b>T1_4</b>	<b>hexano</b>		<b>3,63</b>
		<b>naphthaleno</b>		<b>1,81</b>
	T1_5A	hexano	1,63	1,81
	T1_5B	hexano	2,48	2,84
	T1_5C	hexano	1,87	2,64
	<b>T1_5</b>	<b>hexano</b>		<b>2,43</b>
	T1-6A	hexano	4,92	9,10
		octano	1,41	2,61
		decano	0,10	0,19
		naphthaleno	0,24	0,44
	T1-6B	hexano	13,97	25,79
		octano	2,78	5,13
		decano	0,16	0,30
		naphthaleno	0,36	0,66
	T1-6C	hexano	13,97	29,37
		octano	3,46	7,27
		decano	2,24	4,71
		naphthaleno	2,12	4,46
	<b>T1_6</b>	<b>hexano</b>		<b>21,42</b>
<b>octano</b>			<b>5,00</b>	
<b>decano</b>			<b>1,73</b>	
<b>naphthaleno</b>			<b>1,89</b>	

<b>T1</b>	T1_7A	hexano	4,09	4,42
	T1_7B	hexano	3,62	4,61
	T1_7C	hexano	6,09	5,38
	<b>T1_7</b>	<b>hexano</b>		<b>4,80</b>
	T1_8A	hexano	6,52	8,87
		octano	1,11	1,51
	T1_8B	hexano	2,63	4,48
		octano	< L.D.	< L.D.
	T1_8C	hexano	9,07	15,23
		octano	3,34	5,61
	<b>T1_8</b>	<b>hexano</b>		<b>9,53</b>
		<b>octano</b>		<b>2,41</b>
	T1_9A	hexano	1,7	2,19
	T1_9B	hexano	2,29	2,58
	T1_9C	hexano	2,16	2,27
	<b>T1_9</b>	<b>hexano</b>		<b>2,35</b>
	T1_10A	hexano	3,63	2,98
		octano	< L.D.	< L.D.
	T1_10B	hexano	10,02	9,38
		octano	3,98	3,72
	T1_10C	hexano	4,36	5,38
		octano	< L.D.	< L.D.
	<b>T1_10</b>	<b>hexano</b>		<b>5,91</b>
	B1	hexano	7,45	
		octano	< L.D.	
	B2	hexano	7,29	
	B3	hexano	7,33	

L.D. límite de detección

SONDEO	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>T2</b>	T2 1A	decano	2,27	3,41
	T2 1B	decano	2,32	4,41
	T2 1C	decano	2,37	3,94
	<b>T2-1</b>	<b>decano</b>		<b>3,92</b>
	T2 2A	decano	2,25	2,82
	T2 2B	decano	2,34	3,66
	T2 2C	decano	2,43	3,76
	<b>T2-2</b>	<b>decano</b>		<b>3,41</b>
	T2 3A	decano	2,27	3,96
	T2 3B	decano	2,33	3,54
	T2 3C	decano	2,33	3,18
	<b>T2-3</b>	<b>decano</b>		<b>3,56</b>
	T2 4A	hexano	3,24	8,42
	T2 4B	hexano	3,03	6,29
	T2 4C	hexano	3,16	3,75
	<b>T2-4</b>	<b>hexano</b>		<b>6,15</b>
	T2 5A	hexano	1,51	2,13
	T2 5B	hexano	1,67	2,28
	T2 5C	hexano	1,64	1,93
	<b>T2-5</b>	<b>hexano</b>		<b>2,11</b>
	T2 6A	hexano	3,44	5,64
	T2 6B	hexano	0,67	1,06
	T2 6C	hexano	0,54	0,63
	<b>T2-6</b>	<b>hexano</b>		<b>2,45</b>
	T2 7A	hexano	2,51	4,64
		tolueno	1,29	2,39
	T2 7B	hexano	2,8	4,37
		tolueno	4,41	6,88
	T2 7C	hexano	1,96	2,05
		tolueno	< L.D.	< L.D.
	<b>T2-7</b>	<b>hexano</b>		<b>3,69</b>
		<b>tolueno</b>		<b>3,41</b>
	T2 8A	hexano	1,27	1,64
	T2 8B	hexano	1,59	2,16
	T2 8C	hexano	1,16	1,35
	<b>T2-8</b>	<b>hexano</b>		<b>1,72</b>
	T2 9A	hexano	1,73	2,58
	T2 9B	hexano	1,2	1,33
	T2 9C	hexano	1,75	2,54
	<b>T2-9</b>	<b>hexano</b>		<b>2,15</b>
	T2 10A	hexano	<L.D.	<L.D.
	T2 10B	hexano	1,07	1,28
T2 10C	hexano	1,56	1,65	
<b>T2-10</b>	<b>hexano</b>		<b>1,30</b>	
B1	hexano	2,79		
B2	hexano	2,4		
B3	hexano	2,53		

L.D. límite de detección

SONDEO	MUESTRA	COMPUESTO	Lectura eq, ppb	µg/ kg suelo base húmeda
<b>T3</b>	T3 1A	hexano	3,27	8,46
		etilbenceno	2,13	5,51
		o-xileno	2,81	7,27
		1,3,5-trimetilbenceno	3,52	9,11
		1,2,4-trimetilbenceno	12,98	36,19
		naphtaleno	8,23	21,30
	T3 1B	hexano	0,76	1,35
		etilbenceno	<L.D.	< L.D.
		o-xileno	<L.D.	< L.D.
		1,3,5-trimetilbenceno	<L.D.	< L.D.
		1,2,4-trimetilbenceno	<L.D.	< L.D.
		naphtaleno	<L.D.	< L.D.
	T3 1C	hexano	2,81	6,81
		etilbenceno	2,01	4,87
		o-xileno	2,78	6,74
		1,3,5-trimetilbenceno	4,24	10,28
		1,2,4-trimetilbenceno	17,35	42,08
		naphtaleno	14,97	36,31
	T3- 1	hexano		5,54
		etilbenceno		3,49
		o-xileno		4,71
		1,3,5-trimetilbenceno		6,52
		1,2,4-trimetilbenceno		26,27
		naphtaleno		19,68
	T3 2A	hexano	2,1	3,58
		1,2,4-trimetilbenceno	6,86	11,70
		naphtaleno	9,66	16,48
	T3 2A	hexano	2,2	3,58
		1,2,4-trimetilbenceno	<L.D.	< L.D.
		naphtaleno	<L.D.	< L.D.
	T3 2A	hexano	1,6	2,02
		1,2,4-trimetilbenceno	<L.D.	< L.D.
		naphtaleno	<L.D.	< L.D.
T3- 2	hexano		3,49	
	1,2,4-trimetilbenceno		4,12	
	naphtaleno		5,89	
T3- 3	-		-	
T3- 4	-		-	
B1	hexano	2,11		
B2	hexano	2,3		
B3	hexano	2,22		

L.D. límite de detección

## COMPUESTOS ORGÁNICOS DE LA GASOLINA (GROs)

SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg	DS	SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg	DS	SONDEO	MUESTRA	GROs, µg/kg	DS		
<b>T1</b>	T1-1A	14,813		<b>T2</b>	T2-1A	19,035		<b>T3</b>	T3-1A	9437,446			
	T1-1B	14,799			T2-1B	23,070			T3-1B	4,375			
	T1-1C	12,392			T2-1C	20,659			T3-1C	115,392			
	<b>T1 0-1</b>	14,001	1,394		<b>T2 0-1</b>	20,921	2,030		<b>T3 1</b>	3185,738	5414,423		
	T1-2A	6,280			T2-2A	15,056			T3-2A	42,126			
	T1-2B	6,444			T2-2B	19,338			T3-2B	6,230			
	T1-2C	5,341			T2-2C	17,811			T3-2C	4,530			
	<b>T1 1-2</b>	6,022	0,595		<b>T2 1-2</b>	17,402	2,170		<b>T3 2</b>	17,629	21,232		
	T1-3A	40,533			T2-3A	18,475			T3-3A	5,942			
	T1-3B	60,479			T2-3B	18,705			T3-3B	8,506			
	T1-3C	12,105			T2-3C	17,102			T3-3C	5,131			
	<b>T1 2-3</b>	37,706	24,310		<b>T2 2-3</b>	18,094	0,867		<b>T3 3</b>	6,526	1,762		
	T1-4A	5,364			T2-4A	11,672			T3-4A	4,124			
	T1-4B	8,050			T2-4B	8,657			T3-4B	9,209			
	T1-4C	3,560			T2-4C	9,992			T3-4C	6,132			
	<b>T1 3-4</b>	8,991	7,897		<b>T2 3-4</b>	10,107	1,511		<b>T3 4</b>	6,489	2,561		
	T1-5A	5,196			T2-5A	4,785			B1	2,790			
	T1-5B	6,891			T2-5B	5,030			B2	2,910			
	T1-5C	5,278			T2-5C	5,456			B3	2,710			
	<b>T1 4-5</b>	5,788	0,956		<b>T2 4-5</b>	5,090	0,339		<b>blanco, ppb</b>	2,803	0,101		
	T1 6A	12,361			T2 6A	7,201							
	T1 6B	32,991			T2 6B	3,875							
	T1 6B	64,877			T2 6B	1,594							
	<b>T1 5-6</b>	37,043	26,046		<b>T2 5-6</b>	4,223	2,820						
	T1 7A	5,942			T2 7A	8,749							
	T1 7B	5,409			T2 7B	12,269							
	T1 7C	7,646			T2 7C	3,746							
	<b>T1 6-7</b>	6,332	1,168		<b>T2 6-7</b>	8,254	4,283						
	T1 8A	12,319			T2 8A	2,908							
	T1 8B	5,744			T2 8B	3,412							
T1 8C	22,143	T2 8C		2,173									
<b>T1 7-8</b>	13,402	8,253	<b>T2 7-8</b>	2,831	0,623								
T1 9A	3,300		T2 9A	3,668									
T1 9B	3,350		T2 9B	2,291									
T1 9C	3,548		T2 9C	3,752									
<b>T1 8-9</b>	3,399	0,131	<b>T2 8-9</b>	3,237	0,821								
T1 10A	3,740		T2 10A	1,638									
T1 10B	14,476		T2 10B	2,522									
T1 10C	6,106		T2 10C	2,377									
<b>T1 9-10</b>	8,107	5,641	<b>T2 9-10</b>	2,179	0,474								
B1	8,070		B1	3,470									
B2	7,460		B2	3,120									
B3	7,590		B3	3,180									
<b>blanco,ppb</b>	7,707	0,321	<b>blanco, ppb</b>	3,257	0,187								

## COMPUESTOS ORGÁNICOS DEL DIESEL (DROs) y DE ACEITES PESADOS (WOOs)

SONDEO	CAPA	media DROs, mg/kg suelo	DS	media WOOs, mg/kg suelo	DS
<b>T1</b>	0-0,4	120,708	23,300	325,432	10,550
	0,4-1	113,659	6,540	67,676	7,940
	1-2	111,914	7,540	62,368	7,180
	2-3	15,158	5,490	27,847	7,140
	3-4	83,816	11,690	33,990	13,790
	4-5	63,254	27,890	37,728	22,130
	5-6	30,514	6,620	35,076	8,720
	6-7	0,000	0,000	14,799	8,540
	7-8	83,443	1,320	60,957	4,590
	8-9	43,709	8,890	48,288	12,650
	9-10	52,585	14,030	46,685	12,500
<b>T2</b>	0,3-0,7	80,151	11,720	63,780	18,220
	0,7-1,2	52,906	5,890	82,330	25,220
	1,2-1,8	128,416	1,190	106,158	13,760
	1,8-2,4	4948,439	239,820	150,365	11,490
	2,4-3	4397,529	71,170	243,244	218,510
	3-4	671,113	22,460	37,443	4,600
	4-4,8	117,006	10,260	7,954	4,800
	4,8-6	632,326	105,840	36,605	15,970
	6 - 7,4	27,299	19,950	17,950	13,570
	7,4 - 8	18,155	7,410	16,397	12,650
	8 - 8,4	56,777	36,480	38,255	26,590
	8,4 - 9	16,016	11,780	11,298	6,520
9 - 10	0,000	0,000	0,000	0,000	
<b>T3</b>	0-0,3	55,310	5,700	0,000	0,000
	0,3-0,6	17,890	11,730	26,400	16,230
	0,6-0,95	32,880	7,540	27,610	13,870
	0,95-1,20	552,070	9,310	0,000	0,000

DS: desviación estándar

## HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO (TPH)

SONDEO	CAPA	TPH, mg/kg suelo
<b>T1</b>	0-0,4	446,140
	0,4-1	181,335
	1-2	174,282
	2-3	43,005
	3-4	117,806
	4-5	100,982
	5-6	65,590
	6-7	14,799
	7-8	144,400
	8-9	91,997
	9-10	99,270
<b>T2</b>	0,3-0,7	143,931
	0,7-1,2	135,236
	1,2-1,8	234,574
	1,8-2,4	5098,803
	2,4-3	4640,773
	3-4	708,555
	4-4,8	124,960
	4,8-6	668,931
	6 - 7,4	45,249
	7,4 - 8	34,552
	8 - 8,4	95,032
	8,4 - 9	27,314
	9 - 10	0,000
<b>T3</b>	0-0,3	55,310
	0,3-0,6	44,290
	0,6-0,95	60,490
	0,95-1,20	552,070



## **A2. Límites de detección y cuantificación individual para COVs**



### LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN SEGÚN EXPERIENCIA EN GC-MS (AUDITORÍA)

COMPUESTO	Menor concentración para calibración validada, µg/L	DS %	R	LD, µg/L	LQ, µg/kg
hexano	6	35,93	0,981	6	30
benceno	2	18,77	0,997	2	10
heptano	2	34,01	0,993	2	10
metilciclohexano	6	44,43	0,993	6	30
tolueno	2	30,18	0,997	2	10
octano	2	23,57	0,992	2	10
etilbenceno	2	15,79	0,994	2	10
m+p-xileno	2	12,03	0,996	2	10
o-xileno	2	12,17	0,998	2	10
nonano	2	13,38	0,997	2	10
1,3,5-trimetilbenceno	2	13,49	0,997	2	10
1,2,4-trimetilbenceno	2	12,77	0,995	2	10
decano	2	13,31	0,999	2	10
naphthaleno	2	25,3	0,998	2	10

### LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN CALCULADOS SEGÚN SEÑAL/RUIDO DEL GC-MS

COMPUESTO	menor nivel de calibración	RMS S/N	RMS S/N MEDIO	LD, µg/L	LQ, µg/L
hexano	STD2A	310,9	289,5	0,062	0,207
	STD2B	261,9			
	STD2C	295,7			
benceno	STD1A	127,7	109,4	0,055	0,183
	STD1B	105,2			
	STD1C	95,3			
heptano	STD1A	39,9	34,1	0,176	0,587
	STD1B	34,6			
	STD1C	27,8			
metilciclohexano	STD2A	38	28,06666667	0,641	2,138
	STD2B	27,2			
	STD2C	19			
tolueno	STD1A	217,7	184,6	0,033	0,108
	STD1B	169,9			
	STD1C	166,2			
octano	STD1A	63,2	48,4	0,124	0,413
	STD1B	30,8			
	STD1C	51,2			
etilbenceno	STD1A	343,1	218,2333333	0,027	0,092
	STD1B	163,3			
	STD1C	148,3			
m+p-xileno	STD1A	309,5	225,5	0,027	0,089
	STD1B	218,7			
	STD1C	148,3			
o-xileno	STD1A	103,1	109,7666667	0,055	0,182
	STD1B	148,2			
	STD1C	78			

COMPUESTO	menor nivel de calibración	RMS S/N	RMS S/N MEDIO	LD, µg/L	LQ, µg/L
nonano	STD1A	109,7	102,1666667	0,059	0,196
	STD1B	93,5			
	STD1C	103,3			
1,3,5-trimetilbenceno	STD1A	151,8	152,9	0,039	0,131
	STD1B	120,1			
	STD1C	186,8			
1,2,4-trimetilbenceno	STD1A	159,7	143,1333333	0,042	0,140
	STD1B	140,9			
	STD1C	128,8			
decano	STD1A	77,5	73,06666667	0,082	0,274
	STD1B	82,4			
	STD1C	59,3			
naftaleno	STD1A	86,4	75,76666667	0,079	0,264
	STD1B	83,9			
	STD1C	57			

DS: desviación estándar

LD: límite de detección

LQ: límite de cuantificación

RMS: media cuadrática

S/N : señal/ruido

## **A3. Archivo fotográfico**



## 1. ÁREAS DE ESTUDIO



EE.SS "El Trampolín" (Alcantarilla – Región de Murcia)

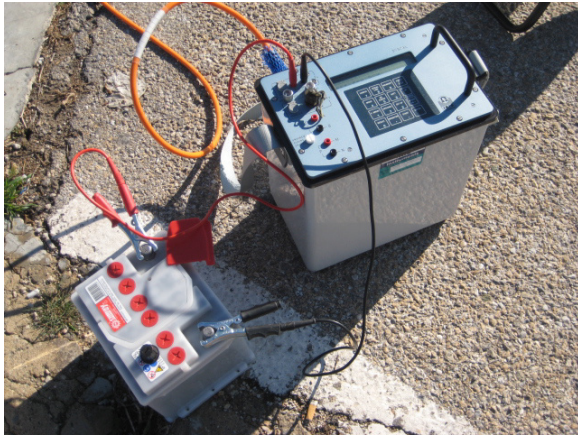


EE.SS "Petronor" (Jumilla – Región de Murcia)



EE.SS "Campsa" (Totana – Región de Murcia)

## 2. PERFILES DE TOMOGRAFÍA ELÉCTRICA 2D EN PERIODO HÚMEDO Y SECO



Resistivímetro utilizado para la toma de datos



Detalle de electrodo 36 del perfil P1



Perfil tomográfico 1 en EE.SS "El Trampolín"



Perfil tomográfico 2 en EE.SS "El Trampolín"



Perfil tomográfico 3 en EE.SS "El Trampolín"



Perfil tomográfico 1 en EE.SS “Petronor”



Perfil tomográfico 2 en EE.SS “Petronor”



Perfil tomográfico 3 en EE.SS “Petronor” –a) vista hasta electrodo 36; b) vista desde electrodo 1



**Perfil tomográfico 1 en EE.SS "Campsa"**



**Perfil tomográfico 2 en EE.SS "Campsa"**



**Perfil tomográfico 3 en EE.SS "Campsa". a) vista hasta electrodo 36;  
b) vista desde electrodo 18**

### 3. TOMA DE MUESTRAS



Sondeo T2 en EE.SS "Campsá"



Sondeo T1 en EE.SS "Campsá"



Material de 0 a 2.40 m de profundidad extraído en la EE.SS Campsa



**Sondeo T3 en EE.SS “Campsa”**



**Toma de muestras y almacenamiento para análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles mediante HS-GC-MS**



**Localización de maquinaria en el lugar señalado para realizar la toma de muestras en EE.SS “Petronor”**



**Sondeo J1 en EE.SS “Petronor”**



**Sondeo J2 en EE.SS “Petronor”**



**Sondeo J3 en EE.SS "Petronor"**



**Toma de muestras superficiales de suelo en alrededores EE.SS "Petronor"**



**Cajas de sondeos en laboratorio de la ETSIA**

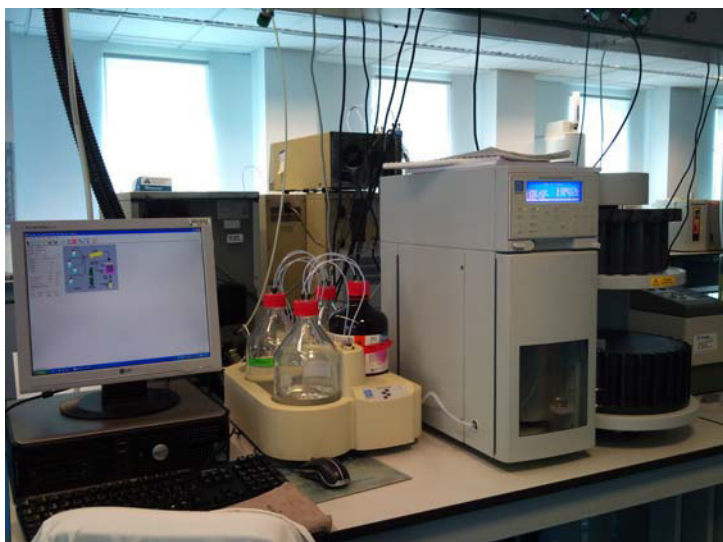
#### 4. GEOQUÍMICA



**Bandeja sistema headspace (HS) y brazo Gerstel automático**



**Equipo de cromatografía iónica con detector de masas GC-MS de Agilent**



**Equipo Accelerated Solvent Extraction ASE de Dionex**



**Equipo TurboVap LV utilizado**



**Extractos obtenidos de muestras del sondeo J3**



Equipo de cromatografía de gases con detector de fotoionización de llama GC-FID de Agilent



Preparación de niveles de calibración para cuantificación de DROs



Preparación de niveles de calibración para cuantificación de GROs



**Preparación de muestras para determinación de GROs y BTEX**



**Muestras de suelo conservadas para introducción en HS-GC-MS para determinación de BTEX y GROs**

## **A4. Producción científica**



La producción científica derivada de la presente Tesis Doctoral se expone a continuación:

---

### Artículos en revistas

Autores: **Rosales, R.**; Martínez-Pagan, P.; Faz, A.

Título: Contaminated soil diagnosis by electrical resistivity tomography in underground storage tanks of different petrol stations in SE Spain

Revista: Mineralogical Magazine      Volumen: 75(3)      Páginas: 1750-1750

ISSN 0026-461X

Fecha: 12/08/2011

Editorial: R. Mitchell y P. Williams, Eds.

Lugar de publicación: Online- <http://intl-minmag.geoscienceworld.org/>

Autores: **Rosales, R.M.**, Martínez-Pagan, P.; Faz, A.; Moreno-Cornejo, J.

Título: Environmental Monitoring Using Electrical Resistivity Tomography (ERT) in the Subsoil of Three Former Petrol Stations in SE of Spain.

Revista: Listada por el ISI: Water, Air, & Soil Pollution      Volumen: 223 (7)

Páginas: 3757-3773

ISSN: 0049-6979 (Print) 1573-2932 (Online)

Fecha: 13/03/2012

Lugar de publicación: <http://www.springerlink.com/content/lj54q7016416168n/>

Autores: **Rosales, R.M.**, Martínez-Pagán, P., Faz, A.

Título: Methodology for the detection of contamination by hydrocarbons and further soil sampling for volatile and semi-volatile organic enrichment in former petrol stations, SE Spain

Revista: Eurasian Journal of Soil Science Volumen: 1      Páginas: 10-15

ISSN: 2147-4249

Fecha: 07/05/2012

Lugar de publicación: [http://www.fesss.org/eurasian\\_journal\\_of\\_soil\\_science.asp](http://www.fesss.org/eurasian_journal_of_soil_science.asp)

---

### Capítulos en libros

Autores: **Rosales, R.**; López, E.; Martínez-Pagan, P.; Faz, A.

Título: El suelo: sustento de vida y nuestro mejor aliado contra el cambio climático. Memoria de Resúmenes.

ISBN 978-607-00-3558-6

Volumen: 1      Páginas: 32-32

Fecha: 25/10/2010

Editorial: Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C.

Lugar de publicación: Mexicali (México)

---

Autores: **Rosales, R.**; López, E.; Martínez-Pagán, P.; Faz, A.  
Título: El suelo: sustento de vida y nuestro mejor aliado contra el cambio climático. Artículos en extenso.  
ISBN: 978-607-00-3557-9 Volumen: 1 Páginas: 151-155 Fecha: 25/10/2010  
Editorial: Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C.  
Lugar de publicación: Mexicali (México)

Autores: **Rosales, R.**; Martínez-Pagán, P.; López, E.; Faz, A.  
Título: El suelo: soporte de biodiversidad y la producción agrícola en los ecosistemas tropicales  
ISBN: 978-958-8598-03-1  
Volumen: 1 Páginas: 1-5  
Fecha: 27/10/2010  
Editorial: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo  
Lugar de publicación: Caldas (Colombia)

Autores: **Rosales, R.**; Martínez-Pagán, P.; Gallardo, R.; Faz, A.  
Título: Control de la Degradación y Uso Sostenible del suelo  
ISBN: 978-84-615-1679-7  
Volumen:1 Páginas:139-143  
Fecha: 27/03/2011  
Editorial: R. Ortiz y A. Sánchez, Eds.  
Lugar de publicación: Murcia (España)

Autores: **Rosales, R.M.**, Martínez-Pagán, P.; Faz, A.  
Título: Proceedings book 8th International Soil Science Congress  
ISBN: 978-975-96629-7-4  
Volumen: 2 Páginas. 240-245  
Fecha: 17/05/2012  
Lugar de publicación: Izmir (Turquia)

Autores: **Rosales, R.M.**, Martínez-Pagán, P.; Faz, A.  
Título: Proceeding abstracts Near Surface Geoscience 2012- 18th European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics  
Volumen: P77 Páginas: 1-5  
Fecha: 03/09/2012  
Lugar de publicación: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=61815>

Autores: **Rosales, R.M.**, Martínez-Pagán, P.; Faz, A, Bech, J.  
Título: Geophysical Research Abstracts ETU 2013-7042  
ISBN: 1607-7962  
Volumen: 15 Páginas: 1-1  
Fecha:13/04/2013  
Lugar de publicación: <http://www.geophysical-research-abstracts.net/index.html>  
Trabajo seleccionado para Special Issue of the Journal of Geochemical Exploration: *Soil Pollution and Reclamation: Advances in Data, Experiments and Application.*

---

---

## Congresos nacionales e internacionales

Autores: **Rosales Aranda, Rosa M**; López Galiana, Elena; Martínez Pagán, Pedro; Faz Cano, Ángel

Título: Tomografía eléctrica como herramienta de diagnóstico ambiental en estaciones de servicio y vertedero de residuos sólidos urbanos

Tipo de participación: oral

Congreso: XXXV Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo y XIII Congreso Internacional de Ciencias Agrícolas

Lugar celebración: Mexicali (México) Fecha: 25-29 octubre 2010

Autores: **Rosales Aranda, Rosa M**; Martínez Pagán, Pedro ; López Galiana, Elena; Faz Cano, Angel

Título: Monitorización ambiental de fugas en depósitos de almacenamiento de combustible y vertederos de R.S.U. en la Región de Murcia, SE España

Tipo de participación: póster

Congreso: XV Congreso Colombiano de la Ciencia del Suelo.

Lugar celebración: Pereira (Colombia) Fecha: 27-29 octubre 2010

**1<sup>er</sup> premio al mejor trabajo presentado al XV Congreso Colombiano de la Ciencia del Suelo**

Autores: **Rosales Aranda, Rosa M**; Martínez Pagán, Pedro; Gallardo Quiles, Rafael; Faz Cano, Ángel

Título: Propuesta de metodología de evaluación de contaminación de suelos por hidrocarburos en estaciones de servicio

Tipo de participación: póster

Congreso: V Simposio Nacional sobre control de la degradación y uso sostenible del suelo

Lugar celebración: Murcia (España) Fecha: 27-30 junio 2011

Autores: **Rosales, R.**; Martinez-Pagán, P.; Faz, A.

Título: Contaminated soil diagnosis by electrical resistivity tomography in underground storage tanks of different petrol stations in SE Spain

Tipo de participación: póster

Congreso: Goldschmidt 2011

Lugar: Praga (República Checa) Fecha: 14-19 agosto 2011

Autores: **Rosales, R.**; Martinez-Pagán, P.; Faz, A.

Título: Methodology for the detection of contamination by hydrocarbons and further soil sampling for volatile and semi-volatile organic enrichment in former petrol stations, SE Spain

Tipo de participación: oral

Congreso: 8th International Soil Science Congress

Lugar: Izmir (Turquía) Fecha: 15-17 mayo 2012

Autores: **Rosales, R.**; Martinez-Pagán, P.; Faz, A.

Título: Detecting Underground Storage Tanks and contaminated areas in petrol stations by using 2D ERT

---

Tipo de participación: póster

Congreso: Near Surface Geoscience 2012

Lugar: París (Francia)

Fecha: 3-5 septiembre 2012

Autores: **Rosales, R.M.**; Martínez-Pagan, P.; Faz, A.; Bech, J.

Título: State of the subsoil in a former petrol station: physicochemical characterization and hydrocarbon contamination evaluation

Tipo de participación: póster

Congreso: European Geosciences Union General Assembly EGU 2013.

Lugar de celebración: Viena (Austria)

Fecha: del 7 al 12 de Abril de 2013

---

## Patente nacional

Inventores: Rosales Aranda, Rosa María; Faz Cano, Ángel; Martínez Pagán, Pedro

Título: **Método para detectar y evaluar suelos contaminados por hidrocarburos en estaciones de servicio y unidades de suministro fuera de servicio**

Fecha de publicación de la concesión: 20/08/2013

Número de publicación: **ES-2393716-B1**

---



## RESUMEN

En la presente tesis se desarrolla una metodología de detección y cuantificación de la contaminación producida por diesel, gasoil y aceites pesados en el subsuelo de las estaciones de servicio y unidades de suministro. La contaminación en suelos y/o aguas subterráneas por hidrocarburos se presenta como un tema de preocupación medioambiental y de salud pública en tanto las características carcinógenas y tóxicas de compuestos orgánicos presentes en los combustibles y su movilidad en el medio. Concretamente, se desarrolla una metodología muy útil y fiable para estudiar el alcance y cuantificación de dicha contaminación mediante combinación de tomografía eléctrica 2D, como técnica geofísica para la detección de zonas anómalas; procedimiento de muestreo diseñado para los objetivos definidos (compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles) y diversas técnicas geoquímicas tales como la extracción con fluidos presurizados o la determinación de hidrocarburos mediante cromatografía de gases y detectores MS y FID. Con la metodología desarrollada se puede dar cumplimiento a las obligaciones según legislación vigente, fundamentalmente al Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, y con conformidad de lo dispuesto en la Guía Técnica de Aplicación del citado Real Decreto.

La aplicación de tomografía eléctrica 2D en estaciones de servicio y/o unidades de suministro ha arrojado resultados positivos de relación de anomalías moderadamente resistivas con presencia de hidrocarburos biodegradados así como la detección fiable de la localización de los tanques enterrados de almacenamiento de hidrocarburos.

La metodología de determinaciones geoquímicas desarrollada en la presente Tesis, permite una cuantificación fiable individual y grupal de diferentes compuestos derivados de hidrocarburos antropogénicos, tales como BTEX, *Gasoline Range Organics*, *Diesel Range Organics*, *Waste Oil Organics* e Hidrocarburos Totales del Petróleo, presentes en muestras de suelo y/o acuosas.

La combinación de dichas técnicas se ha presentado muy ventajosa para realizar un diagnóstico de estado del subsuelo, minimización de costos en la etapa de muestreo principalmente, mejora en la estrategia y minimización de tiempos e incertidumbre en la localización de los sondeos para la toma de muestras.

Dicha metodología podría ser aplicable a todos escenarios de estudio en los que se sospeche pueda existir una contaminación por derrames y fugas de hidrocarburos derivados del petróleo.

(Rosales Aranda. R.M., 2013)