

## Radón 222 y Tritio en la identificación y cuantificación de la contaminación por hidrocarburos (LFNA) en las aguas subterráneas. 1. Principios teóricos.

*Radon 222 and Tritium in the identification and quantification of NAPL contamination in ground water. 1. Theoretical principles.*

L.F. Molerio León<sup>1</sup>, I. M. Fernández Gómez<sup>2</sup> y J. A. Carrazana González<sup>3</sup>

<sup>1</sup>INVERSIONES GAMMA, S.A., PO Box 6219, CP 10600, Habana 6, La Habana, Cuba; E-mail: [especialistaprincipal@gmail.com](mailto:especialistaprincipal@gmail.com); <sup>2</sup>Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones, Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, La Habana, Cuba E-mail: [isis@cphr.edu.cu](mailto:isis@cphr.edu.cu) <sup>3</sup>Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones, Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, La Habana, Cuba E-mail: [carrazana@cphr.edu.cu](mailto:carrazana@cphr.edu.cu)

### RESUMEN

*Este artículo es el primero de dos que –el primero de ellos- presenta los conceptos básicos y los principales resultados del desarrollo de una tecnología de aplicación de los trazadores isotópicos ambientales Radón 222 y Tritio para la identificación y cuantificación de la contaminación por hidrocarburos (Líquidos de Fase No Acuosa –LFNA) en las aguas terrestres subterráneas de Cuba y su individualización respecto a eventos de intrusión marina o derrame de aguas de capa producidas. La técnica de interpretación está basada en las propiedades de partición de los isótopos seleccionados y en la afinidad geoquímica de algunos de los macroconstituyentes y microelementos principales de las aguas subterráneas cubanas que discurren en el complejo entorno del litoral norte de La Habana – Matanzas y que subyacen las instalaciones de tierra de la exploración y explotación de petróleo en la llamada faja de Crudos Pesados del Norte de La Habana-Matanzas. El segundo presenta ejemplos típicos de diferentes casos de interacción entre el acuífero de aguas dulces, el mar, la zona de interface agua-dulce marina y la contaminación por hidrocarburos.*

*Palabras clave: hidrocarburos, LFNA, karst, contaminación, trazadores, isotopos ambientales, intrusión marina, aguas producidas*

### ABSTRACT

*This is the first of two papers presenting the basic concepts and the main results of the application of environmental Rn<sup>222</sup> and Tritium in the identification and quantification of Non-Aqueous Phase Liquids contamination of Cuban ground waters and their relation with sea water intrusion and/or spills of produced waters. The interpretation technique is based on the partition properties of the tracers involved and in the geochemical affinity of some major and minor constituents of the ground waters occurring beneath the exploration & production facilities of the Northern Havana-Matanzas Heavy Oil Belt. The second paper in this series discusses several cases of interaction among the fresh water aquifer, the sea, the sea water-fresh water interface and oil contamination.*

*Key words: hydrocarbons, NAPL, karst, contamination, environmental isotopes, sea water intrusion, produced waters*

### INTRODUCCIÓN

El Norte de Cuba Occidental es, básicamente, un territorio cársico (Fig. 1). Las rocas carbonatadas del Neógeno-Cuaternario forman una franja litoral larga, de unos 150 km de longitud, pero estrecha, que no supera los cinco kilómetros en su parte más ancha. Las rocas carbonatadas carsificadas (Fig. 2) alcanzan una potencia de hasta 300 m y, en ellas, se desarrollan diferentes

sistemas de flujo locales y subregionales que se insertan en la llamada Región Cársica del Norte de La Habana-Matanzas (Molerio, 1975).

En general, la región constituye un holokarst litoral conforme y el modelo conceptual hidrogeológico de gran parte del territorio fue revisado y actualizado recientemente (Molerio y Rocamora, 2005) al descubrirse la capacidad acuífera de las vulcanitas y ofiolitas Cretácico-Paleógenas que subyacen en profundidad y afloran en algunos sitios al Sur de la banda calcárea.



**Fig. 1. Mapa general de localización**

Los problemas más importantes de deterioro de la calidad de las aguas subterráneas se deben a la propagación diferenciada de la intrusión marina y los que se derivan de una intensa actividad de exploración y producción de petróleo onshore que se lleva a cabo desde principios de la década de 1970. La línea de costa también está sistemáticamente amenazada por la presencia de hidrocarburos en las aguas marinas provenientes del lavado en alta mar de las sentinas de los buques que circulan por las aguas internacionales. En consecuencia, ello afecta el uso recreativo de las aguas costeras.



**Fig. 2. Rocas carbonatadas carsificadas en el litoral Norte de La Habana-Matanzas.**

La estructura hidrogeológica del territorio cársico es especialmente compleja. En él alternan sistemas acuíferos semiconfinados y libres, con diferente grado de interrelación, varios niveles superpuestos de cavernamiento hidrológicamente activos, estacionales y merofósiles, zonas

transmisivas y capacitivas diferencian el desarrollo de los sistemas locales de flujo de agua subterránea dulce, salada y salobre y complican la mezcla de las aguas de diferentes horizontes acuíferos y de éstas con el mar y las escasas corrientes fluviales que surcan el territorio de Norte a Sur.

La presencia de aguas contaminadas por petróleo en sectores semiconfinados del acuífero y desvinculados de la exploración y explotación actual de petróleo, el elevado volumen de aguas de capa reinyectadas al sistema o dispuestas en superficie pero, a la vez, sin que constituyan verdaderas salmueras de petróleo y una explotación, localmente intensa, de las aguas subterráneas que, por los diferentes usos a que se destinan, permite la extracción de aguas con diferente salinidad han complicado el cuadro general de la distribución de la mineralización regional y la extensión de la pluma de hidrocarburos.

Para la eficiente aplicación de las regulaciones ambientales nacionales cubanas, ordenar adecuadamente el uso del agua y la tierra y definir el alcance de responsabilidad de los operadores de petróleo, de empresas turísticas, ganaderos y agricultores sobre la calidad de las aguas subterráneas, se ha requerido identificar las diferentes fuentes de aporte de cloruros y, en general, de salinidad a las aguas subterráneas, distinguir las principales zonas de recarga natural concentrada, definir el área de influencia de los pozos de inyección de aguas de capa y cartografiar la extensión de la pluma de contaminación por hidrocarburos en las aguas subterráneas en el sistema regional de flujo.

Una excelente aproximación a la solución de tales problemas se logró mediante la aplicación de técnicas de hidrología isotópica aprovechando, especialmente, la capacidad del Radón 222 como trazador de partición de hidrocarburos y del Tritio como indicador del tiempo medio de residencia de las aguas en el sistema acuífero. Esta contribución describe los aspectos metodológicos y los principales resultados obtenidos.

### **RADON-222 Y CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS**

La detección y la aclaración inequívoca de la distribución de la contaminación en las aguas subterráneas por cualquier tipo de LFNA (Líquidos de Fase No Acuosa) y su cuantificación, ya sean ligeros (los llamados LLFNA, alcoholes, gasolina o nafta) o densos (DLFNA, como fuels, petróleo y aceites) puede lograrse exitosamente aprovechando las propiedades de partición agua-hidrocarburos de isótopos radioactivos ambientales como el Radón ( $^{222}\text{Rn}$ ). En los últimos años, al mejorarse las técnicas de detección y cuantificación (Surbeck 1996; Burnett et al, 1998) este radionucleido se ha usado con frecuencia por su extraordinaria capacidad para resaltar la contaminación por diferentes tipos de hidrocarburos en las aguas subterráneas (Hunkeler et al, 1997; Hunkeler, Höhener y Seller, 1997; Werner y Hohener, 2002a, 2002b; Molerio, 2003, 2006a, 2007a, 2007b).

El isótopo radioactivo  $^{222}\text{Rn}$ , con un tiempo medio de vida de 3,8 días es uno de los productos de la desintegración radioactiva natural del Uranio 238. La desintegración  $\alpha$  del Radio 226 ( $^{226}\text{Ra}$ ) produce  $^{222}\text{Rn}$  que se desintegra en productos de muy corta vida. Al tratarse de un gas noble, el  $^{222}\text{Rn}$  es químicamente inerte. Sin embargo, el  $^{222}\text{Rn}$  particiona en líquidos orgánicos y, desde superficies de minerales que contienen  $^{226}\text{Ra}$ , como en la mayor parte de los acuíferos, el  $^{222}\text{Rn}$  emana hacia las fases gaseosa o líquida contiguas por retroceso o difusión.

Por esa razón, las aguas superficiales casi no contienen  $^{222}\text{Rn}$ , ya que se evapora e incorpora a la atmósfera; pero las aguas subterráneas lo adquieren ya que la concentración de actividad del  $^{222}\text{Rn}$  desde la zona de recarga a la zona saturada, se incrementa hasta alcanzar un estado de equilibrio entre la emisión y la desintegración radioactiva. El tiempo para que ese régimen permanente se establezca es de unas 5 vidas medias. Tales propiedades hacen que el  $^{222}\text{Rn}$  esté presente en actividad constante en la mayor parte de los acuíferos y que se transporte, sin el menor retardo, en aguas que no estén contaminadas por LFNAs. Por ello, tienen un valor inestimable en la determinación de contaminaciones de este tipo.

La fundamentación teórica del modelo hidrológico isotópico parte de los siguientes principios básicos:

- La distribución promedio del  $^{226}\text{Ra}$ , el radionúclido padre del  $^{222}\text{Rn}$ , en la fase sólida es homogénea a escala macroscópica.
- La porosidad del material acuífero es constante en la zona de flujo ensayada.
- Las pérdidas de  $^{222}\text{Rn}$  desde la zona saturada del acuífero a la zona no saturada, son despreciables.
- La partición del  $^{222}\text{Rn}$  entre el LFNA y la fase acuosa está en equilibrio.
- El coeficiente de partición es independiente de la saturación de LFNA.
- La fase LFNA está inmóvil – o lo que es lo mismo, se mueve más lentamente que el agua subterránea-.
- La porción de  $^{222}\text{Rn}$  en la matriz sólida puede despreciarse.

Ello significa que cuando el agua subterránea que contiene  $^{222}\text{Rn}$  es estado de equilibrio de emisión-desintegración migra hacia una zona contaminada por LFNA se produce un decrecimiento en la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  debido a la partición del  $^{222}\text{Rn}$  entre el agua y el LFNA. Cuando las aguas subterráneas abandonan la zona contaminada, la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la fase agua debe retornar al valor inicial del equilibrio.

La ecuación general de transporte es análoga a la de van Genuchten y Alves, de manera que:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-S)\theta A + \theta A^{NAPL}] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ qA - (1-S)\theta D \frac{\partial A}{\partial x} \right] + (1-\theta)\rho P \lambda - [(1-S)\theta A + \theta A^{NAPL}] \lambda$$

donde t, es el tiempo; x, es la distancia de flujo; S es la saturación de NAPL en el volumen poroso;  $\theta$ , es la porosidad; A, es la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  en la fase agua en la locación x y en el momento t;  $A^{NAPL}$  es la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  en la fase NAPL en la locación x y en el momento t; q, es la descarga específica de las aguas subterráneas; D, es el coeficiente de dispersión del  $^{222}\text{Rn}$  en las aguas subterráneas;  $\rho$ , es la densidad del material acuífero; P, es la tasa de emisión de  $^{222}\text{Rn}$  desde la superficie mineral por masa de material acuífero seco, y  $\lambda$  es la constante de desintegración radioactiva del  $^{222}\text{Rn}$ .

La partición del  $^{222}\text{Rn}$  se describe mediante:

$$A^{NAPL} = KA$$

donde K es el coeficiente de partición del  $^{222}\text{Rn}$ . Después de algunas transformaciones se llega a que la relación entre la emisión y la desintegración de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la zona no contaminada de las unidades hidrogeológicas (S=0) respecto a aquella contaminada (S>0) es el Factor de Retardo (R), que se expresa como:

$$R = \frac{A_e^{S=0}}{A_e^{S>0}} = 1 + S * K$$

donde S, es la saturación de NAPLs, K es el coeficiente de partición del NAPL en agua para el  $^{222}\text{Rn}$ .

Ello significa que cuando el agua subterránea que contiene  $^{222}\text{Rn}$  es estado de equilibrio de emisión-desintegración migra hacia una zona contaminada por NAPLs se produce un decrecimiento en la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  debido a la partición del  $^{222}\text{Rn}$  entre el agua y el NAPL.

Cuando las aguas subterráneas abandonan la zona contaminada, la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la fase agua debe retornar al valor inicial del equilibrio.

El modelo teórico adoptado para cuantificar la migración del  $^{222}\text{Rn}$  y su eficacia en la cuantificación de la contaminación por NAPLs es válido por cuanto se cumplen todos los requisitos que se derivan de la ecuación de transporte de Van Genuchten y Alves, a saber:

- Se conoce el coeficiente K.
- Se conoce  $A_e$ .
- Las determinaciones de tritio confirmaron que las aguas muestreadas tienen un tiempo medio de residencia superior a un mínimo de siete días (como confirman tanto los modelos hidráulicos adoptados –Dupuit-Forcheimer-Liakopoulos- como el modelo isotópico para el transporte de tritio –Molerio, 2004, 2006b, 2007c).
- Los pozos monitoreados que mostraron disminución en la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  están cerca o en la zona contaminada. Aguas abajo, cualquier determinación de  $^{222}\text{Rn}$  puede subestimar la saturación de NAPLs en las aguas subterráneas.

### TRANSPORTE DE TRITIO

La concentración de tritio en las aguas de infiltración para cada estación húmeda fue tomada como equivalente a la concentración media ponderada de  $^3\text{H}$  en la lluvia. La componente antigua se toma con una concentración aproximadamente constante durante los últimos años. De este modo, asumiendo un modelo de mezcla simple para cada pozo de bombeo, se obtiene que,

$$p = [(C_{out})_s - (C_{in})_s] / [(C_{old}) - (C_{in})_s]$$

donde p es la proporción de componente antigua en el pozo de bombeo durante los meses de verano.  $C_{old}$  y  $(C_{out})_s$  son las concentraciones medias de tritio en invierno y en verano, respectivamente.  $(C_{in})_s$  es la concentración media ponderada de tritio en las aguas de lluvia durante el verano.

Para la interpretación de los datos de isótopos ambientales se emplean modelos de caja negra o del tipo de parámetros aglutinados. Todos ellos se basan en la forma que se asume para la función de distribución del tiempo de tránsito, que es la función de ponderación. Tal función describe el tiempo de tránsito del trazador entre la entrada y la salida del sistema. En la mayor parte de los casos se emplea el modelo de dispersión (DM) o el exponencial (EM) y ambas poseen el mismo parámetro de ajuste: el tiempo medio de tránsito del agua o del trazador en dependencia del tipo de acuífero que se considere.

En los acuíferos agrietados, parte del agua se concentra inmóvil en la matriz microporosa y se considera estática, mientras que otra parte fluye directamente por las grietas (agua móvil). El trazador se difunde entre las dos fases, la móvil y la estática, lo que provoca un cierto retardo en el transporte del trazador en comparación con el flujo en el agua móvil. Una vez que el trazador dispone de tiempo suficiente para penetrar toda la matriz microporosa, el transporte puede considerarse similar al que ocurre en un medio poroso (utilizando modelos de caja negra).

No obstante, en tal caso, el modelo matemático suministra el tiempo de tránsito del trazador; éste es  $R_p$  veces mayor que el tiempo medio de tránsito del agua  $t_w$ . El parámetro  $t_t$  equivale a la relación entre el volumen total de agua en el sistema V, y la tasa de flujo volumétrico Q, a través del sistema. El volumen de agua móvil ( $V_m$ ), igual a la relación  $V/R_p$ , requiere del conocimiento del factor de retardo  $R_p$  que, a su vez, representa la relación entre la porosidad total  $n_t$ , y la porosidad de fisuras,  $n_f$ . En el área considerada para el modelo, ambas porosidades se asumieron, respectivamente, del 40 y el 5%, lo que resulta en un valor  $R_p=8$ .

Al aplicar el modelo de dispersión (DM) se requiere de un parámetro adicional de ajuste; éste es el llamado parámetro de dispersión  $(D/vx)^*$ . En sistemas de doble porosidad, del tipo grieta-poro, el

parámetro ( $D/vx$ ) describe la variación de los tiempos de tránsito del trazador a través de las grietas y resulta de la dispersión en las fisuras (o su distribución) y de la difusión entre el agua móvil y la estática. En todas las unidades acuíferas se aplicó el modelo de dispersión (DM) para determinar los tiempos de tránsito del tritio a través del acuífero.

En condiciones de régimen permanente, la relación entre las concentraciones de entrada,  $C_{in}(t)$  y salida  $C_{out}(t)$  del trazador en el sistema hidrogeológico, se describen mediante la integral de convolución:

$$C_{out}(t) = \int C_{in}(t - \tau)g(\tau)\exp(-\lambda t)d\tau$$

en la que  $\lambda$  es la constante de decaimiento radioactivo para el tritio (cero para isótopos estables) y  $g(\tau)$  es la función de ponderación que, en el modelo de dispersión, se define como:

$$g(\tau) = \left\{ Pd / 4\pi / tt \right\} 0.5 \exp\left[ -Pd(1 - \tau / tt)^2 / (4\tau / tt) \right] / \tau$$

donde  $tt$  es el tiempo medio de tránsito del trazador y  $Pd$  es  $1/(D/vx)^*$ .

La función de entrada se calcula según la expresión siguiente:

$$C = \left[ \alpha \sum (PiCi)_s + \sum (PiCi)_w \right] / \left[ \alpha \sum (Pi)_s + \sum (Pi)_w \right]$$

en la que  $P_i$  y  $C_i$  son, respectivamente, la lámina de lluvia y el contenido de tritio en ésta, en el  $i$ -ésimo mes del año en consideración. Empleando esta ecuación se calculó la función de entrada de  $^3H$  sobre la base de datos medidos directamente en el sistema acuífero, en tanto para años anteriores se correlacionaron con los datos de la estación OIEA-OMM del Instituto de Ciencias Marinas de Miami, Estados Unidos. La tasa de infiltración  $\alpha$  se tomó igual a la unidad.

La modelación se llevó a cabo solamente para los datos de tritio a fin de obtener información acerca del tiempo medio de tránsito de la componente más antigua en el sistema acuífero (horizonte inferior). En todos los casos, el tiempo medio de tránsito supera los cinco tiempos medios de vida del Radón y justifica, or tanto, la aplicación de este como trazador de partición para determinar la contaminación por NAPLs.

## BIBLIOGRAFÍA

Burnett, B, T. Nelson, R. Corbett, L. Robinson, J. Weaver, J.E. McKisson, D. Lane-Smith (1998): Improvements in the measurement of Rn-222 in natural waters. 44<sup>th</sup> Annual Conf. Bioassay, Analytical, and Environ. Radiochem, New Mexico, 4 pp.

Hunkeler, D., E. Hoehn, P. Höhener, J. Zeyer (1997):  $^{222}Rn$  as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory and field observations. Environ.Sci. Technol, 31 pp 3180-3187.

Hunkeler, D, P. Höhener, J. Sèller (1997): Can  $^{222}Rn$  be used as a partitioning tracer to detect mineral oil contaminations?. Tracer Jydrol. 97, Kranjc J. (Ed): Balkema, Rotterdam, pp 63-68

Molerio León, L.F. (2003): Aplicaciones de Radón-222 en la identificación de contaminación por hidrocarburos en acuíferos cársicos. VII Taller Internacional "Informática y Geociencias". GEOINFO 2004. Comisión de Modelación Matemática. <http://www.iga.cu>. Revista Electrónica "Memorias de Geoinfo", La Habana, Cuba

Molerio León, L.F. (2004): Cave levels, safe yield and turnover time in karst aquifers. IAEA-CN-104/P-76. Proc Isotope hydrology and integrated water resources management, Vienna, Austria., :184

Molerio León, L.F. (2006a): Radón 222, Tritio, intrusión marina y contaminación por hidrocarburos en acuíferos cársicos litorales. Mapping, Revista Internac. Ciencias de la Tierra (108), Madrid, Abril :25-30.

Molerio León, L.F. (2006b): Isotopic evidence of the overexploitation of karst aquifers. in: Demuth, S., A. Gustard, E. Planos, F. Scatena, E. Servat (Eds.) Climate Variability and Change: Hydrological Impacts. IAHS Publ. 308, Wallingford.Climate: 629-634

Molerio León, L.F. (2007a): Hidrología de Trazadores en la gestión ambiental de yacimientos de petróleo onshore. 2a. Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. VII Congreso de Geología, GEO5-P22, La Habana, Marzo 20-23, 2007:771-814. Publicado en CD-ROM ISBN:978-959-7117-16-2

Molerio León, L.F. (2007b): Radon 222 and Tritium in the prevention of sea water intrusion and oil pollution in a coastal karst aquifer. International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its role in sustainable Water Resources Management, Vienna, Austria, 21-25 May, 2007. IAEA-CN-151/124.

Molerio León, L.F. (2007c): Tritium as an indicator of groundwater overexploitation in a tropical karst aquifer. International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its role in sustainable Water Resources Management, Vienna, Austria, 21-25 May, 2007. IAEA-CN-151/125

Molerio León, L.F., E. Rocamora Álvarez (2005): Sistemas acuíferos del noreste de la provincia de La Habana, Cuba. Memorias. VI Congreso de Geología, La Habana. Memorias 1ª Conv. Cubana de Ciencias de la Tierra. 11:

Surbeck, H. (1996): A Radon-in-Water based on fast gas transfer membranes. Internatl. Conf. Technologically enhanced natural radioactivity caused by non-uranium mining, Szczyrk, Polonia, 9 pp

Werner, D., P. Höhener (2002a): Diffusive partitioning tracer test for Nonaqueous Phase Liquid (NAPL) detection in the vadose zone. Environ. Sci. Technol, 36 pp 1592-1599

Werner, D., P. Höhener (2002b): The influence of water table fluctuations on the volatilization of contaminants from groundwater. Proc. Groundwater Quality 2001, Sheffield, IAHS Publ. 275, pp 213-218