

03095



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DETERMINACIÓN DE LOS PROCESOS DE CONTAMINACIÓN AL
SUBSUELO POR COMPUESTOS ORGÁNICOS DE FASE NO-ACUOSA
MÁS LIGEROS QUE EL AGUA, EN MEDIOS DE BAJA PERMEABILIDAD.
ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(AGUAS SUBTERRÁNEAS)

P R E S E N T A

LUIS ANTONIO AGUILAR PÉREZ

03488/3



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TABLA DE CONTENIDO

	RESUMEN	1-1
	ABSTRACT	1-2
1.	INTRODUCCIÓN	1-3
	1.1 ANTECEDENTES	1-3
	1.2 HIPÓTESIS	1-3
	1.3 OBJETIVOS	1-4
	1.4 NECESIDADES DE INVESTIGACIÓN	1-4
	1.5 SELECCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO	1-8
	1.6 METODOLOGÍA GENERAL	1-9
	1.7 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	1-10
	1.8 REFERENCIAS	1-12
2.	CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA DE UN SITIO CONTAMINADO POR HIDROCARBUROS	2-1
	2.1 RESUMEN	2-1
	2.2 INTRODUCCIÓN	2-2
	2.3 OBJETIVOS PARTICULARES DEL CAPÍTULO	2-5
	2.4 HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO DE ESTUDIO	2-5
	2.5 METODOLOGÍA	2-7
	2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	2-12
	2.7 CONCLUSIONES	2-32
	2.8 REFERENCIAS	2-36
3.	MODELACIÓN DE FLUJO Y TRANSPORTE	3-1
	3.1 RESUMEN	3-1
	3.2 INTRODUCCIÓN	3-2
	3.3 OBJETIVOS PARTICULARES DEL CAPÍTULO	3-6
	3.4 METODOLOGÍA	3-7
	3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	3-18
	3.6 CONCLUSIONES	3-24
	3.7 REFERENCIAS	3-26

4.	ANÁLISIS DE RIESGO	4-1
4.1	RESUMEN	4-1
4.2	INTRODUCCIÓN	4-2
4.3	OBJETIVO PARTICULAR DEL CAPÍTULO	4-3
4.4	METODOLOGÍA	4-3
4.5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	4-17
4.6	CONCLUSIONES	4-27
4.7	REFERENCIAS	4-30
5.	CONCLUSIONES	5-1

ANEXOS

ANEXO 1.	ANÁLISIS NUMÉRICO ACOPLADO DE LOS DESPLAZAMIENTOS VERTICALES Y GENERACIÓN DE FRACTURAS POR EXTRACCIÓN DE AGUA SUBTERRÁNEA, EN LAS PROXIMIDADES DE LA CIUDAD DE MÉXICO	A-1
ANEXO 2.	COMPUESTOS ORGÁNICOS LIGEROS COMUNES EN MÉXICO	A-25
ANEXO 3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	A-42
ANEXO 4.	MODELACIÓN MATEMÁTICA CON FRACTURAS	A-64
ANEXO 5.	HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO	A-80

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis tuvo varios financiamientos, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) me otorgó una beca por cuatro años, el Instituto de Geología a través de los proyectos de investigación del Dr. Adrián Ortega, me otorgó un complemento de beca y apoyo económico para realizar los trabajos de campo y para análisis de laboratorio de compuestos orgánicos e inorgánicos específicos de muestras de agua subterránea. El director de tesis fue el Dr. M. Adrián Ortega Guerrero investigador del Instituto de Geología, actualmente en el Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, Qro.

El análisis de iones mayores de muestras de agua subterránea fue realizado por el M. En C. Teodoro Méndez García del Laboratorio de Química del Agua del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Autoridades de PEMEX Refinación de la Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Ocupacional permitieron el acceso y la revisión de los trabajos realizados en el sitio bajo estudio, se hace mención especial a los ingenieros José Manuel Olivares Paez, Pedro Mejía, Damián García, bióloga Patricia Sánchez Saucedo y licenciado Octavio González Blando.

El Dr. James F. Barker investigador de la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá fue el revisor externo y proporcionó valiosos comentarios al trabajo realizado. Se agradece también a todos los miembros del jurado del examen de grado por sus comentarios y sugerencias.

Le agradezco a mi esposa Patricia y a mis hijas Patricia Citlali y Dulce María por su constante paciencia y cariño, lo cual siempre fue una motivación en la preparación de esta tesis.

A todos ellos mil gracias.

DEDICATORIA

La presente tesis se la dedico:

A Patricia por ser una excelente esposa y una madre amorosa

A mis hijas Patricia Citlali y Dulce María quienes alegran mi vida

A la memoria de mi madre, cuyo recuerdo es un incentivo para mí.

Por el agua

*¿ Qué será de tí,
cuando la lluvia blanca
sea negra
por el mismo hombre
que ensució los mares ?*

*¿ Qué será de mí,
cuando el agua pura
que tu corazón se beba
sea apenas la gota
que contenga mi fuente ?*

*¿ Qué será de ellos,
cuando el agua alegre
que cantó en la fuente
sea el mismo río
que besó la muerte ?...*

*¿ Qué será, Señor,
cuando mi llanto viejo
se extinga sobre la negra arena
y la raíz abierta del guardián canelo
perezca por el mismo hombre,
ante el umbral desierto
de Tu azul promesa ?.*

*Enrique Misle Acevedo y Estrella Garrido Gutiérrez, Dic, 1994.
web.interactiva.cl/-missma/pblic.htm*

RESUMEN

La investigación realizada en este trabajo permitió la determinación de los procesos de contaminación al subsuelo y mecanismos de migración de compuestos orgánicos del tipo de las gasolinas en un sitio seleccionado en la ex-refinería Azcapotzalco. Los resultados de este trabajo despejaron las incógnitas que existían en el sitio bajo estudio como: profundidad máxima de la contaminación en el acuífero delgado; la dirección del gradiente hidráulico; la geometría de la contaminación por hidrocarburos monoaromáticos en fase disuelta.

El área bajo estudio esta ubicada en la cuenca de México, a 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km de la sierra de la Sierra de las Cruces. La cuenca de México pertenece a la Provincia geológica del Eje Neovolcánico, en donde el vulcanismo se manifiesta principalmente por la presencia de grandes estrato-volcanes, que se levantan en medio de las extensas llanuras lacustres del Cuaternario. En forma regional en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, se presentan depósitos lacustres y aluviales del Pleistoceno y Holoceno.

Las actividades que se realizaron en el sitio bajo estudio a fin de determinar la geometría de la contaminación por hidrocarburos constaron de: recopilación y análisis de información sobre las características geológicas, hidrogeológicas y geotécnicas del sitio bajo estudio; inventario del sistema de extracción de aguas subterráneas en la zona; Instalación de piezómetros; medición de parámetros hidráulicos; muestreo de aguas subterráneas; análisis químicos en laboratorio de hidrocarburos monoaromáticos y compuestos inorgánicos; modelación matemática de flujo y transporte; análisis de riesgo a la salud humana y recomendación sobre las alternativas de remediación para la zona contaminada con hidrocarburos del petróleo en fase libre.

Las actividades realizadas indican que en la zona bajo estudio, el acuífero delgado esta contaminado por hidrocarburos monoaromáticos, ya que el benceno se encontró con una concentración de 890 $\mu\text{g/L}$ a una profundidad de 10.9 m y el etilbenceno a una concentración de 14.6 $\mu\text{g/L}$, mientras que el tolueno presentó concentraciones hasta 15.1 $\mu\text{g/L}$.

La simulación numérica de flujo y transporte del benceno en condiciones aerobias en el acuífero delgado indica que la migración de dicho compuesto, depende en gran medida del valor de la concentración de frontera en contacto con el agua subterránea. El escenario de modelación que mejor reproduce lo encontrado en campo y laboratorio corresponde a un periodo de 16 años, en donde se consideró una CF de Dirichlet de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno, con un valor de solubilidad del benceno de 100 mg/L.

Desde el punto de vista de análisis de riesgo, debido a que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión las concentraciones de la mancha aerobia; y para la ruta de exposición por contacto dérmico las concentraciones de la mancha anaerobia.

ABSTRACT

The research carried out in this project allowed the process of contamination and transport mechanisms in the subsurface of gasoline products to be defined in the selected site, which is located in the former Azcapotzalco refinery. The results obtained in this project solved the unknowns in the studied site such as: maximum depth of hydrocarbon contamination; hydraulic gradient direction; and gasoline dissolved phase contamination presence.

The studied area is located within the Mexico basin at 10 km south of sierra de Guadalupe and 13 km east of sierra de las Cruces. The basin of Mexico belongs to the Transmexican neovolcanic belt, where big stratified volcanoes surround extended Quaternary lacustric plains. Within the region of the former Azcapotzalco refinery crop out Pleistocene and Holocene lacustrine and alluvial sediments.

The activities developed in the studied area in order to determine the contamination by petroleum hydrocarbons were: compilation and review of geologic, hydrogeologic and geotechnical characteristics in the studied area; inventory of groundwater withdrawal wells; piezometer installation; hydraulic parameter monitoring; groundwater sampling and chemical analyses; mathematical modelling of flow and transport; health risk assessment and recommendations of the hydrocarbon free phase contamination.

The activities carried out indicate that in the studied area the shallow water bearing thin unit is contaminated by monoaromatic hydrocarbons, since benzene was found at 10.9 m below grade at 890 $\mu\text{g/L}$, ethylbenzene at 14.6 $\mu\text{g/L}$ and toluene at 15.1 $\mu\text{g/L}$.

The mathematical modelling of flow and transport of dissolved benzene in aerobic conditions indicates that the fate and transport of this compound, depends mainly on the boundary condition values in contact with the groundwater level. The modelling scenario that better fits the field and laboratory results is for a gasoline spill that occurred 16 years ago, where a Dirichlet boundary condition of 100 mg/L for benzene and 1.8 mg/L for oxygen were considered, the value of benzene solubility used in the simulation was 100 mg/L.

The health risk assessment indicates that the anaerobic BTEX plume is longer retarded therefore the aerobic BTEX plume concentrations are recommended in order to evaluate the water ingestion exposure concentrations, whereas the dermic contact exposure concentrations should be based on the anaerobic BTEX plume concentrations.

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El inicio del uso del petróleo en México registrado históricamente, se remonta hacia el período Preclásico (1500 a 200 a.c.). En este período las culturas de las localidades de Remojadas, Alvarado y Viejón, que florecieron en el centro del hoy Estado de Veracruz, fabricaban alfarería y figurillas de barro las cuales pintaban con chapopote (MNA, 1998). Posteriormente en el Preclásico tardío - Clásico temprano (100 a 300 d.c.) los Huastecos utilizaron el chapopote para decorar figurillas de barro cremoso (México Desconocido, 1994) y a mediados-finales del período Clásico y principios del Postclásico (600 a 900 d.c.), los Totonacas utilizaban intensamente el chapopote para diversos fines, entre estos la pintura de cerámica. Las culturas indígenas del Golfo de México y principalmente en lo que ahora es el estado de Veracruz, han utilizado una de las formas del petróleo oxidado llamada "Chapopotli" que significa "grasa que humea", esta palabra constituye un mexicanismo y en "español" se ha denominado Chapopote (Covarrubias, 1957; Davies, 1973; MNA, 1973; PEMEX, 1989; México Desconocido, 1994; Chenaut, 1996).

En la actualidad, México es considerado el segundo de los principales países productores de petróleo crudo en América y el quinto a nivel mundial (INEGI, 1997c). El petróleo en México se ha conocido y utilizado por cerca de 3,000 años, e incluso actualmente los compuestos orgánicos derivados del petróleo son los principales compuestos orgánicos industriales producidos y manejados en el país. Sin embargo, uno de los aspectos importantes que hay que considerar dentro del esquema del uso y aplicaciones de estos compuestos es la generación implícita de residuos y sustancias peligrosas y su impacto al ser humano y al ambiente, especialmente en uno de los recursos más preciados en nuestro país, el agua subterránea.

El propósito general de este proyecto de investigación fue la determinación de los procesos de contaminación al subsuelo y mecanismos de migración de compuestos orgánicos de fase no-acuosa ligeros, así como proponer las alternativas de remediación del contaminante en fase libre en un sitio de baja permeabilidad y doble porosidad. Los resultados de este trabajo permitieron conocer la profundidad máxima de la contaminación en el acuífero delgado; la dirección del gradiente hidráulico; la geometría de la contaminación por hidrocarburos monoaromáticos en fase disuelta; lo que permitió la modelación numérica de flujo y transporte y realizar el análisis de riesgo a la salud.

1.2 HIPÓTESIS

La hipótesis de trabajo consistió en considerar al sitio seleccionado en la ex-refinería Azcapotzalco, ubicado en la zona de transición cerca de la planicie lacustre, como un medio de baja permeabilidad y doble porosidad, en donde el acuífero delgado esta contaminado por hidrocarburos y que potencialmente, estos contaminantes en fase acuosa migrarían verticalmente y pueden impactar a la unidad acuífera en explotación localizada a 60 m de profundidad.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es: determinar los procesos de contaminación al subsuelo y mecanismos de migración de compuestos orgánicos ligeros en fase disuelta, evaluar el riesgo a la salud así como proponer las alternativas de remediación de contaminante en fase libre en el sitio seleccionado.

Los objetivos particulares de este trabajo son los siguientes:

- Caracterización hidrogeológica de un sitio contaminado por gasolina en un medio de baja permeabilidad en la cuenca de México.
- Definir la geometría de la contaminación y describir los procesos de transporte en el subsuelo de la gasolina en el sitio en estudio
- Simular diferentes escenarios de flujo y transporte para la fase disuelta considerando biodegradación, de los contaminantes encontrados
- Realizar un análisis de riesgo a la salud humana de los principales hidrocarburos tomando en cuenta las características del sitio y el uso futuro del mismo
- Proponer un sistema de remediación del compuesto en fase libre, tomando en cuenta las características hidrogeológicas del sitio en estudio

1.4 NECESIDADES DE INVESTIGACIÓN

En nuestro país en zonas como gran parte del área metropolitana de la ciudad de México, zona metropolitana de la ciudad de Guadalajara, Jalisco; ciudad de Aguascalientes; ciudad de Monterrey, Nuevo León; ciudad de Toluca, Estado de México por citar algunos ejemplos, existen sedimentos arcillosos que en muchos casos se encuentran afectados por fisuras y fracturas. En muchas situaciones la parte superficial de los estratos arcillosos se encuentra intemperizada/fracturada y afectada por diversos procesos tal como extracción de agua, desecación-infiltración, tráfico vehicular y esfuerzos originados por construcciones en zonas urbanas. Lo anterior implica que en muchas ciudades de la república Mexicana, se tienen arcillas fracturadas e intemperizadas en donde a pesar de que constituyen en muchos casos una unidad protectora de los acuíferos que sobreyacen, la presencia de discontinuidades-heterogeneidades constituyen rutas de migración preferencial por donde pueden migrar hacia los acuíferos subyacentes los contaminantes que son derramados en la superficie del terreno.

Desde principios de la década de los 70's, diversos investigadores han estudiado los mecanismos de flujo y transporte de contaminantes en medios porosos de baja permeabilidad, debido a que estos medios se han utilizado para disposición de todo tipo de residuos incluyendo residuos sólidos, peligrosos y radiactivos. Aunque el mecanismo principal de transporte en medios de baja

permeabilidad homogénea es la difusión molecular (Freeze y Cherry, 1979; Johnson y otros 1988; Cherry, 1989), cuando los medios porosos de baja permeabilidad, como es el caso de las arcillas se encuentran intemperizadas y/o fracturadas, entonces estas fisuras y fracturas constituyen rutas preferenciales para la migración de contaminantes, presentándose advección-dispersión de los contaminantes en las discontinuidades y difusión de las paredes de las fisuras hacia la matriz porosa (Cherry, 1989). Diversos autores han denominado a los medios porosos afectados por la presencia de fracturas, como medios de doble porosidad. Lo anterior es debido al hecho de que en realidad se tienen dos tipos de porosidades: la de las fracturas y la de la matriz porosa (Bibby, 1981; Keller y otros, 1985; Dykhuizen, 1990).

Los sedimentos lacustres de la ciudad de México constituyen un ejemplo de medios geológicos de baja permeabilidad y doble porosidad. Estos sedimentos están formados por la interestratificación de acuitardos formados por arcillas y de unidades acuíferas formados por arenas volcánicas (DGCOH, 2000). En muchos casos la parte superficial de los estratos arcillosos se encuentra intemperizada/fracturada y afectada por diversos procesos tal como extracción de agua, desecación-infiltración, tráfico vehicular y esfuerzos originados por construcciones en zonas urbanas (Alberro y Hernández, 1990; Figueroa, 1989). Varios autores concluyen con base en estudios de iones mayores, isótopos ambientales del agua del acuitardo; estudios de niveles de agua en piezómetros instalados en el acuitardo más superficial y en modelación matemática, que el flujo y transporte de solutos está controlado por la presencia de fracturas con aperturas de 30 μm y 100 μm y espaciamientos de 1 a 2 m (Ortega, 1993; Ortega y otros, 1993; Rudolph y otros, 1991). Estos autores determinaron que la profundidad de las fracturas es de 20 a 25 m, y han sido subdivididas en: microfracturas, fracturas locales y fracturas regionales (Ortiz y otros, 1998).

Además de las características hidrogeológicas de la cuenca de México, otros fenómenos que pueden causar/extender la contaminación de sustancias químicas y en particular de hidrocarburos derivados del petróleo al subsuelo, son la alta compresibilidad de los sedimentos lacustres, la actividad sísmica y la extracción de agua subterránea (Figueroa, 1989). Estos fenómenos pueden generar consolidaciones e inducción de esfuerzos lo que eventualmente puede ocasionar la ruptura de tuberías y problemas de hundimientos diferenciales en estructuras y cimentaciones.

El problema de la contaminación al subsuelo por compuestos químicos provenientes de la industria del petróleo o de industrias afines, se potencializa ya que la contaminación hacia el subsuelo puede ocurrir en diversas unidades industriales, o también en las instalaciones asociadas a éstos. La Tabla 1.1 muestra el número de instalaciones que almacenan y conducen hidrocarburos en la zona metropolitana de la ciudad de México (ZMCM), de dicha Tabla se observa que para el caso de la ZMCM se encuentran 295 gasolineras, más de 12,928 servicios de reparación y mantenimiento automotriz, 254 Km de poliductos, 359 kilómetros de gasoductos, líneas de conducción de diversas sustancias químicas, drenajes industriales, más de 900 tanques de almacenamiento subterráneos en gasolineras, tanques de almacenamiento subterráneos y/o superficiales en zonas industriales.

La Tabla 1.2 muestra el consumo de combustibles en la ZMCM, incluyendo la zona industrial que es una de las más grandes del país. En dicha Tabla se observa que se consumen entre 16-32 millones

de litros de gasolina/día. Con el fin de determinar el impacto al acuífero en explotación de la cuenca de México, de donde se extrae aproximadamente el 70% del agua que se consume en esta ciudad, de cualquier fuga/derrame de las sustancias químicas manejadas en el área metropolitana de la ciudad de México, es de suma importancia estudiar los mecanismos de flujo y transporte de los compuestos orgánicos en el subsuelo.

TABLA 1.1 INSTALACIONES QUE ALMACENAN Y CONDUCEN HIDROCARBUROS DERIVADOS DEL PETRÓLEO EN EL ÁREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

Fuente de información: INEGI (1994, 1996, 1997a, 1997b)

Instalación	Número en el D.F.	Número en el Edo de México	Área metropolitana (a)	Personal ocupado total promedio
Gasolineras	234	192	295	4,453+2417 (b)
Gasoductos	136 km	125+98 (b)	359 km	
Servicios de reparación y mantenimiento automotriz	12,928			38517
Poliductos (c)			254 km	
Ductos nacionales	59,006.5 km (d)			

Notas:

(a): Incluye el D.F. y la zona de Cuautitlán-Texcoco

(b): La primera cifra corresponde al DF y la segunda al Estado de México

(c): Estos poliductos son de diferentes diámetros, 0.15, 0.2, 0.3 m (6", 8" y 12")

(d): Incluye oleoductos, gasoductos, poliductos, petroquímicos, combustoleoductos, de recolección y servicio y varios

Considerando la información mostrada en la Tabla 1.1, existen del orden de 300 gasolineras en la zona metropolitana de la ciudad de México, cada gasolinera tiene en promedio 3 tanques subterráneos de almacenamiento de gasolina y diesel, por lo que entonces existen aproximadamente 900 tanques subterráneos de almacenamiento, en la ZMCM de los cuales (tomando en cuenta las estadísticas de la EPA y de Canadá) alrededor del 25% como mínimo presentan fugas. Lo anterior implica que aproximadamente 135 tanques de las gasolineras potencialmente sufren fugas/derrames de gasolinas y diesel hacia el subsuelo en la zona metropolitana del Distrito Federal. Esto sin considerar la actividad sísmica de la ciudad de México, que podría incrementar este número debido a fugas en las tuberías, juntas, etc.

TABLA 1.2. CONSUMO DE COMBUSTIBLES EN EL ÁREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO
Fuente de información: INEGI (1994, 1996, 1997a, 1997b), comunicación verbal con PEMEX Gas y Petroquímica Básica, 1998

Combustible	Barriles/día (b)	Millones de litros/día
Magna Sin (a)	120,000	19.077
Premium	15,000	2.384
Diesel Sin	40,000	6.36
Turbosina	20,000	3.18
Gas natural	159 millones de pies cúbicos/día (c)	4.5023 millones de m ³ /día
Combustible industrial	6,000	0.953

Notas:

(a): La cantidad de vehículos registrados para 1995 en el área metropolitana del D.F., fue de alrededor de 3,250,000 de automóviles, incluyendo los particulares, públicos y oficiales (comunicación verbal, Dirección de Control de Tránsito, DDF). Considerando un consumo de 5 - 10 litros/vehículo/día se tendrá un consumo de gasolina en el área metropolitana del D.F. de 16 a 32 millones de gasolina/día; esta cifra concuerda con el total de gasolina Magna Sin, Premium y Diesel Sin que se consume en el área metropolitana del D.F. que es de 27.821 millones de litros/día

(b): 1 barril: Equivale a 158.987304 litros

(c) 1 pie cúbico: Equivale a 0.0283168 metros cúbicos

Para el caso de ductos que transportan hidrocarburos del petróleo en la zona metropolitana de la Ciudad de México, como ya se mencionó existen 254 km de poliductos que transportan alrededor de 30 millones de litros/día de gasolinas y diesel; 359 kilómetros de gasoductos que transportan 4.5023 millones de m³/día de gas natural (Tablas 1.1 y 1.2). La suma de poliductos y gasoductos existentes en el área del D.F., representa el 1.04% de toda la República Mexicana, que es de 59,006.5 km de ductos. No se encontraron datos sobre fugas/derrames de ductos en el área metropolitana de la Ciudad de México, sin embargo, tomando en cuenta la información sobre fugas de agua de la red para la zona del D.F., publicada por la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica del DDF (DGCOH, 1997) la cual es de 37% del volumen de agua que ingresa a la Ciudad de México. Esta cifra está compuesta por fugas en las tomas domiciliarias (alrededor de 22.2%) y por fugas en la red (alrededor de 14.8%). La cifra de 14.8% correspondiente a fugas en la red se podría tomar como una indicación de las probables pérdidas por fugas de hidrocarburos en la tuberías de los poliductos-gasoductos.

Considerando que los criterios de diseño para ductos transportadores de hidrocarburos son más estrictos que los criterios para las tuberías de agua, además de que el mantenimiento y calidad de los materiales es mayor en los ductos en comparación con las tuberías de agua, entonces la cifra de

14.8% de pérdidas de hidrocarburos en la red de ductos probablemente represente el tope máximo. Suponiendo un factor de 10 tomando en cuenta las diferencias entre ambas, entonces el promedio de fugas en la red de ductos sea alrededor de 1.5%. Esta cifra representa una pérdida del orden de 450,000 litros/día de gasolina-diesel y de 60,784 m³/día de gas natural.

Por otro lado considerando las estadísticas de la EPA, sobre fugas en tuberías y extrapolado al caso de México, se tendrían 168 derrames/año y fugas por 1,273,173.9 L/año (336,818.5 galones/año) a nivel nacional, considerando que el 1.04% de los ductos se encuentra en la zona metropolitana de la Ciudad de México, entonces se tendrían fugas por 13,260 litros/año (3,502.91 galones/año). Esta cifra corresponde a 36 litros/día, lo cual representa un 0.00012% de fugas. Este valor probablemente represente el valor mínimo de fugas en la red en la zona metropolitana, de tal manera que se estima que entre 40 litros/día a 450,000 litros/día de gasolinas y diesel se fugan de la red de ductos y potencialmente contaminan al subsuelo de la zona metropolitana de la Ciudad de México.

Los datos y el análisis presentado anteriormente muestran la cantidad tan importante de hidrocarburos que podrían estar incorporándose al subsuelo en la ZMCM y que potencialmente podrían representar un riesgo al acuífero regional del que se abastecen más de 20 millones de habitantes.

Es por tanto importante, el determinar los mecanismos de migración de estos hidrocarburos, su destino en el subsuelo y el nivel de riesgo a la salud de la población y a la unidad acuífera en explotación. Es de particular interés el estudio de los hidrocarburos de fase no-acuosa ligeros en los sedimentos lacustres de baja permeabilidad y doble porosidad por fracturamiento, ya que en estos sedimentos se encuentran concentrados las instalaciones de distribución y almacenamiento de sustancias químicas.

1.5 SELECCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

Se seleccionó un sitio en una zona con sedimentos lacustres al norponiente de la ciudad de México. Las Agencias y organismos públicos y privados que se contactaron fueron las siguientes:

- Gerencia de Protección Ambiental y Salud Ocupacional de PEMEX Refinación.
- Gerencia de Control Ambiental y Sustentabilidad del Instituto Mexicano del Petróleo.
- Dirección General de Planeación y política Ambiental de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal.
- Dirección General de Seguridad y Protección al Ambiente de la Secretaría de Energía.
- Departamento de Ecología, Higiene industrial y Salud ocupacional de Mobil Oil de México.

En cada caso se contactó al encargado de la dependencia; se preparó una propuesta para seleccionar y caracterizar un sitio potencialmente contaminado con hidrocarburos derivados del petróleo, preferencialmente del tipo de las gasolinas; se sostuvieron juntas y pláticas al respecto; y se llevó el seguimiento de los acuerdos de dichas juntas.

El sitio seleccionado para realizar el trabajo de campo es el de la ex-refinería Azcapotzalco localizado al norponiente del Distrito Federal. El sitio fue asignado por personal de la Gerencia de Protección Ambiental y Salud Ocupacional de PEMEX Refinación. El área bajo estudio esta ubicada en la cuenca de México, a aproximadamente 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km de la sierra de Monte Alto, que es la continuación al norponiente de la Sierra de las Cruces. La cuenca de México pertenece a la Provincia geológica del Eje Neovolcánico, en donde el vulcanismo se manifiesta principalmente por la presencia de grandes estrato-volcanes, que se levantan en medio de las extensas llanuras lacustres del Cuaternario (Mooser, 1990; Díaz y otros, 1998). En forma regional en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, se presentan depósitos lacustres y aluviales del Pleistoceno y Holoceno. En la zona de pie de monte, la cual se encuentra al poniente del área de estudio, los fragmentos de rocas que han sido transportados de la Sierra de las Cruces (Plioceno inferior), constan de andesitas basálticas, andesitas con anfíboles y piroxenas, dacitas y latitas, estos materiales se intercalan con rocas volcánicas provenientes de la Sierra de Guadalupe (Mioceno inferior-Plioceno), formados por lavas intermedias y dacíticas (Schlaepfer, 1968; Vázquez y Jaimes, 1989; Mooser, 1990).

1.6 METODOLOGÍA GENERAL

Para cumplir con los objetivos señalados se aplicó la siguiente metodología

1.6.1 Recopilación y análisis de información sobre las características geológicas, hidrogeológicas y geotécnicas del sitio bajo estudio. Se revisó la información del sitio disponible en agencias públicas y/o privadas como PEMEX Refinación, CNA, IMP, DGCOH, INEGI, SEMARNAP, Geocentro, etc. Se recopilaron datos sobre la litología del sitio, piezometría, historia de hundimientos, parámetros hidráulicos y geomecánicos, características sobre los contaminantes derramados, etc.

1.6.2 Inventario del sistema de extracción de aguas subterráneas en la zona. Se recopiló información sobre los pozos de extracción en un área de 5 km a la redonda de la ex-refinería Azcapotzalco. Se recolectó información de la DGCOH sobre piezometría, cortes litológicos de los pozos, información sobre abatimientos y hundimientos. Se realizó una prueba de bombeo en el pozo 15 de la nueva central de almacenamiento y distribución Azcapotzalco para determinar las características geoquímicas del agua subterránea y de la dirección del flujo de agua subterránea en el acuífero en explotación.

1.6.3 Instalación de piezómetros. Se perforaron 14 barrenos y dos trincheras; la profundidad de los barrenos fue de 3 a 31 m, y de las trincheras hasta 4.5 m de profundidad, con el objeto de determinar tipo de suelo, presencia de hidrocarburos en fase residual y libre, medición de explosividad.

1.6.4 Medición de parámetros hidráulicos. Se instalaron 13 piezómetros tipo "drive point" de acero inoxidable de 1/2" y se midieron las cargas hidráulicas por más de un año, así como se determinó la conductividad hidráulica en ocho piezómetros por medio de pruebas de recuperación.

1.6.5 Muestreo de aguas subterráneas. Se tomaron ocho muestras de agua subterránea para determinar hidrocarburos monoaromáticos y química general, incluyendo la determinación in situ de oxígeno disuelto y parámetros físico-químicos.

1.6.6 Análisis químicos en laboratorio de hidrocarburos monoaromáticos y compuestos inorgánicos nitratos, sulfatos, óxidos de hierro y manganeso, iones y cationes principales.

1.6.7 Modelación matemática de los resultados de la caracterización de campo y análisis de laboratorio. Se aplicaron los siguientes programas matemáticos:

Flujo y transporte en medios geológicos fisurados. Se utilizó el programa FRACDENS versión 1993, desarrollado por Shikaze y otros (1993), para simular el flujo y transporte de los hidrocarburos derivados del petróleo en el sitio en cuestión. Se investigaron diferentes condiciones de frontera y se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros de transporte más importantes.

Biodegradación de los compuestos orgánicos en medios fisurados. Se utilizó el programa desarrollado por la compañía DAEM (1997) para modelar el efecto de la biodegradación de hidrocarburos derivados del petróleo en fase disuelta así como el flujo y transporte de oxígeno disuelto.

1.6.8 Análisis de riesgo. Con los resultados de la caracterización del sitio y de la modelación matemática de flujo y transporte se realizó un análisis de riesgo a la salud humana aplicando las metodologías de la USEPA (1989) y de la ASTM (1995).

1.6.9 Recomendación sobre las alternativas de remediación. Esta sección incluye las recomendaciones sobre las acciones correctivas para sanear el sitio contaminado con hidrocarburos del petróleo en fase libre.

1.7 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La presente tesis está organizada en cinco capítulos y cinco anexos. El capítulo 1 es la introducción al trabajo realizado, se describen los antecedentes al problema de la contaminación por hidrocarburos en México, se presentan los objetivos y las necesidades de investigación sobre el presente tema. Se describe en forma sucinta la metodología general seguida en la investigación y se describe el proceso de selección del sitio estudiado.

En el capítulo 2, se presenta la caracterización hidrogeológica del sitio seleccionado contaminado por hidrocarburos, atendiendo los procedimientos de instrumentación detalle, los métodos indirectos aplicados, así como los resultados de la perforación e instalación de los 13 piezómetros distribuidos en dos nidos. Se presentan e interpretan los resultados de los parámetros físico-químicos, análisis químicos orgánicos e inorgánicos de laboratorio de las muestras de agua subterránea recolectadas en los piezómetros. En este capítulo se respondieron las preguntas sobre distribución en el subsuelo de las diferentes fases de los hidrocarburos, determinación de la profundidad máxima de la

contaminación por hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa y determinación de la dirección de flujo del agua subterránea.

El capítulo 3, corresponde a la modelación matemática de flujo y transporte utilizando los resultados del capítulo 2. Se presentan en este capítulo, el análisis de las condiciones iniciales y de frontera, así como la simulación de procesos de biodegradación aerobia y anaerobia, que pudieran estar controlando la atenuación de los hidrocarburos en fase acuosa presentes en el acuífero delgado.

El capítulo 4, contiene el análisis de riesgo aplicando dos metodologías, la de la USEPA (1989) y la de la ASTM (1995) utilizando los resultados de la modelación matemática del capítulo 3, Anexo 4 y las condiciones del sitio caracterizadas y presentadas en el capítulo 2.

Las conclusiones de los capítulos 1 a 4 se discuten en el capítulo 5.

El presente trabajo contiene cinco anexos. El anexo 1, presenta las evidencias de fracturamiento hidráulico y discute los resultados de la simulación numérica del ejercicio de validación con los datos de un sitio localizado al nororiente de la ciudad de México, de este anexo se escribió un artículo el cual fue aceptado por la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.

En el Anexo 2 se identifican los compuestos orgánicos ligeros de fase no-acuosa más comunes en México, mientras que el anexo 3 contiene los fundamentos teóricos de todo el trabajo.

En el Anexo 4 se presentan los resultados de la modelación numérica sobre diferentes condiciones de frontera, y escenarios de biodegradación incluyendo los posibles usos de alcoholes como el etanol y de otros compuestos oxigenados como el MTBE, así como suponiendo que existen fracturas verticales y la dirección del flujo de agua es vertical.

En el Anexo 5 se presenta en forma detallada la hidrogeología del sitio y regional, resumiendo los principales estudios que se han realizado en la cuenca de México y en el sitio en cuestión.

1.8 REFERENCIAS

- Alberro, J. Y Hernández, R. (1990). *Génesis de las grietas de tensión en el valle de México*. Simposio El subsuelo de la Ciudad de México y su relación con la ingeniería de cimentaciones. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos. México, D.F. México.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. (1995). *Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. Guía número ASTM-E-1739. PA, EEUUA.
- Bibby, R. (1981). *Mass transport of solutes in dual-porosity media*. Water Resources Research. Vol. 17, no. 4. pp. 1075-1081. August, 1981.
- Chenaut, V. (1996). *Procesos Rurales e historia regional. Sierra y Costa Totonacas de Veracruz*. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social. SEP. México, D.F. México.
- Cherry, J.A. (1989). *Hydrogeologic contaminant behaviour in fractured and unfractured clayey deposits in Canada*. Proceedings International Symposium on Contaminant Transport in Groundwater. Stuttgart, Germany. April, 1989.
- Covarrubias, Miguel. (1957). *Indian art of Mexico and Central America*. Nueva York. EEUUA.
- DAEM, Draper Aden Environmental Modeling, Inc. (1997). *A numerical model to simulate flow and transport in the saturated and unsaturated zones in 2-D or 3-D*. Technical documentation & User guide. Blacksburg, Virginia, EEUUA.
- Davies, Nigel. (1973). *The Aztecs: A history*. Londres, Inglaterra. Macmillan.
- DDF, Dirección de Control de Tránsito. (1999). *Comunicación verbal sobre información vehicular en la zona metropolitana de la ciudad de México*.
- DGCOH, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. (1997). *El Plan maestro de agua potable*. Rev. Hidráulica Urbana, 3: 5-24. Noviembre. México, D.F. México.
- DGCOH, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. (2000). *Piezometría del Valle de México*. Estudio elaborado por Lesser y Asociados S.A. de C.V.
- Díaz, R.A., Lozano, S.R., Dávila, A.V., Vallejo, E., Girón, P. (1998). *Physical, chemical and mineralogical properties of Mexico city sediments: a geotechnical perspective*. Can. Geotech. J. 35, 600-610.
- Dykhuizen, R.C. (1990). *A new coupling term for dual-porosity models*. Water Resources Research. Vol. 26, no. 2, pp. 351-356.

Figueroa, V.G.E. (1989). *Mecanismos de producción de grietas inducidos por la explotación del agua subterránea*. Alternativas tecnológicas 29. Academia Mexicana de Ingeniería. México, D.F.

Freeze, R.A. y Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall. EEUUA.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1994). *XIV Censo Industrial. XI Censo Comercial y XI Censo de Servicios*. Censos económicos del Distrito Federal. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1996). *Anuario estadístico del Distrito Federal*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997a). *Anuario estadístico del Estado de México*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997b). *Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997c). *El sector energético en México*. México, D.F. México.

Johnson, R.L., Cherry, J.A. and Pankow, J.F. (1988). *Diffusive contaminant transport in natural clay: A field example and implications for clay-lined waste disposal sites*. In submittal to: Environmental Science and Technology.

Keller, C.K., van der Kamp, G. and Cherry, J.A. (1985). *Fracture permeability and groundwater flow in clayey till near Saskatoon, Saskatchewan*. Canadian Geotechnical Journal. 23, 229-240.

México Desconocido. (1994). *El mundo Huasteco y Totonaco*. Edición especial número 19. México, D.F. México.

Mooser, F. (1990). *Estratigrafía y estructura del Valle de México. El subsuelo de la cuenca del Valle de México y su relación con la ingeniería de cimentaciones a cinco años de los sismos*. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos.

MNA, Museo Nacional de Antropología. (1973). *MNA, Enciclopedia de los museos*. Colección dirigida por Carlo Ludovico Ragghianti. Editorial Argos. Barcelona, España.

MNA, Museo Nacional de Antropología. (1998). *MNA. Exposición de las culturas del Golfo de México*. México, D.F. México.

Ortega, G.M.A. (1993). Origin of pore water and salinity in the consolidating Chalco aquitard, near Mexico City. PhD Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canadá.

Ortega, G.M.A., Cherry, J.A. y Rudolph, D.L. (1993). *Large-scale aquitard consolidation near Mexico city*. Ground Water 31(5): 708-718.

Ortiz, Z.D.C., Ortega, G.M.A. and Carreon, F.D. (1998). *Multi-scale fractures in the metropolitan area of Mexico City: Hydrogeologic and hazard implications*. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Artículo sometido a Ground Water.

Petróleos Mexicanos. (1989). Subdirección de transformación industrial. *La transformación industrial del petróleo en México*. México, D.F. México.

PEMEX Gas y Petroquímica Básica . (1998). Comunicación verbal sobre producción de residuos peligrosos. México, D.F.

Rudolph, D.L., Cherry, J.A. y Farvolden, R.N. (1991). *Groundwater flow and solute transport in fractured lacustrine clay near Mexico city*. Water Resources Research, Vol. 27, no. 9. Pags. 2187 - 2201.

Schlaepfer, C. (1968). *Resumen de la Geología de la hoja de México, D.F. y Estados de México y Morelos*. Hoja México 14Q-h(5), Esc. 1:100 000. Instituto de Geología, UNAM.

Shikaze, S.G., Sudicky, E.A. y Mendoza, C.A. (1994). *Simulation of dense vapour migration in discretely-fractured geologic media*. Water Resources Research, vol. 30, no. 7, pags. 1993-2009.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1989). *Risk assessment guidance for superfund, vol. 1, Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final*. Reporte número EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.

Vázquez-Sánchez, E. y Jaimes-Palomera, R. (1989). *Geología de la cuenca de México*. Geofís. Int. 28, 133-190.

CAPITULO 2. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA DE UN SITIO CONTAMINADO POR HIDROCARBUROS

2.1 RESUMEN

En este capítulo se presenta la caracterización de una zona contaminada por hidrocarburos del tipo de las gasolinas, esta zona se localiza en la ex-refinería Azcapotzalco, 10 km¹ al sur de la sierra de Guadalupe y 13 km al este de la sierra de Monte Alto dentro del área metropolitana de la ciudad de México. En el área contaminada se determinó la distribución de las diferentes fases de hidrocarburos en el subsuelo, incluyendo el área contaminada por compuestos monoaromáticos en fase acuosa; se identificaron las diferentes unidades hidrogeológicas; se determinó la dirección y magnitud del gradiente hidráulico; y se identificaron los principales procesos de flujo y transporte de la zona contaminada por gasolinas.

Con base en los resultados de la perforación e instalación de 13 piezómetros, se encontró una secuencia lacustre que en la superficie esta formada por sedimentos arcillo- limosos, contaminados con hidrocarburos residuales a una profundidad de 2 m y en fase libre a profundidades de 2.5 m; esta unidad sobreyace a una unidad más permeable denominada acuífero delgado constituido por arenas-limosas, el cual en la zona de estudio se encuentra impactado por hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa. En la base de este acuífero delgado se presentan sedimentos arcillosos que sobreyacen a otras unidades permeables la secuencia lacustre cubre a una “capa dura”, la cual se encontró a una profundidad de 26 m, compuesta por gravas y arenas, en varios pozos de bombeo en la zona se extrae agua de esta unidad. Con la aplicación del método de Hvorslev se obtuvo la conductividad hidráulica de la unidad arcillo-limosa con valores entre 3.7 a 5.2×10^{-8} m/s, mientras que para la unidad arenolimosa, K varía de 1.7×10^{-5} m/s a 8.8×10^{-7} m/s.

El agua subterránea en la zona contaminada tiene una composición química inorgánica diferente al agua considerada como nativa o no-contaminada, ya que el agua subterránea nativa es bicarbonatada con una predominancia del catión sodio, mientras que en la zona contaminada cambia a agua bicarbonatada cálcica y magnésica. Las concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos y la variación de los parámetros físico-químicos indican que existe una zona de biodegradación anaerobia en la parte inferior del acuífero delgado formado por arenas-limosas. Las mediciones de oxígeno disuelto y la interpretación de la química inorgánica sugieren un traslape entre la zona aerobia y la zona anaerobia.

La medición de las cargas hidráulicas se realizó entre los meses de septiembre del 2000 a octubre del 2001 en los 13 piezómetros instalados. Para cada evento de medición de niveles piezométricos se calcularon las cargas hidráulicas en cada piezómetro, considerando las variaciones en espesor del hidrocarburo en fase libre.

¹ La notación de las unidades de longitud, masa, tiempo, etc., se basó en Hansen (1991).

2.2 INTRODUCCIÓN

La ex-refinería Azcapotzalco (ERA) se fundó en 1933 iniciando con una producción de 7,500 bls/día, en el periodo de 1936 a 1946 la producción se amplió a 50,000 bls/día, mientras que para 1955 el predio de la ex-refinería se amplió a 174 ha y la producción a 100,000 bls/día. En 1991 se clausuró la refinería.

Con el objeto de iniciar los trabajos de evaluación de la contaminación al subsuelo, entre los años de 1991 a 1992, las autoridades de PEMEX, decidieron solicitar propuestas para determinar el impacto al subsuelo por las fugas y derrames ocurridos en la ERA durante su operación. Como respuesta varias compañías nacionales y extranjeras sometieron propuestas para llevar a cabo dichas actividades. (SIPASA, 1992; Levine Fricke de México, 1992; Morrison Knudsen Corporation, 1991; Petro Exploratory Technologies, 1992)

Por su parte PEMEX Refinación durante los años 1991 a 1995 llevó a cabo diferentes estudios para: determinar las características de los residuos producidos en la Ex-refinería; dismantlar las instalaciones en dicha refinería y también para determinar el impacto al subsuelo por fugas y derrames de hidrocarburos (PEMEX Refinación, 1991; PEMEX Refinación, 1992a; PEMEX, 1992b; PEMEX Refinación, 1993; PEMEX Refinación; 1994a; PEMEX Refinación, 1994b; PEMEX Refinación, 1994c; PEMEX Refinación, 1995).

Con base en la información asequible, los primeros estudios llevados a cabo por compañías consultoras para corroborar los resultados de PEMEX refinación sobre la cantidad, tipo e impacto al subsuelo de los diferentes residuos producidos en el sitio bajo estudio, se realizaron en 1993 (SIPASA, 1993a y 1993b). Sin embargo, estos estudios fueron de carácter genérico y muy somero, y no determinaron las diferentes zonas impactadas en la refinería.

En el periodo de 1993 a 1997 PEMEX Refinación contrató al Instituto Mexicano del Petróleo para realizar prospecciones de vapores del suelo, excavar trincheras, perforar y muestrear suelos, así como perforar e instalar pozos de monitoreo, incluyendo la toma de muestras de aguas subterráneas a profundidades no mayores de 12 m en las siguientes áreas de la Ex-refinería:

- Área sur de la ERA (Instituto Mexicano del Petróleo, 1993).
- Área de construcción del campo de béisbol en la zona norte de la ERA (Instituto Mexicano del Petróleo, 1994a).
- Área de la Colonia de Ingenieros de la ERA (Instituto Mexicano del Petróleo, 1994b; Instituto Mexicano del Petróleo, 1997a).
- Área de embarques y repartos (Instituto Mexicano del Petróleo, 1997b).

Debido a la importancia de determinar el posible riesgo a la población en la zona donde se construiría el Parque Ecológico en la Ex-Refinería, PEMEX Refinación contrató al Instituto de

Ingeniería para realizar un análisis de riesgo a la salud en el año de 1996 (Instituto de Ingeniería, 1996).

Para 1997, tomando en cuenta todos los estudios citados anteriormente se sabía que el acuífero delgado localizado a profundidades entre 2 y 5 m, estaba contaminado en diferentes áreas y que incluso se tenía la presencia de hidrocarburos en fase libre flotando sobre el nivel somero de agua subterránea. Adicionalmente se sabía que el acuífero en explotación localizado a profundidades del orden de 60 a 70 m no estaba contaminado, pero no se había determinado la extensión de la contaminación en dirección vertical por debajo de los 5 m.

Por lo anterior PEMEX Refinación en 1998, contrató a una empresa consultora de Alemania para determinar a profundidades hasta de 30 m, si el impacto al subsuelo debido a la contaminación por hidrocarburos del petróleo rebasaba los 10 m de profundidad (DMT, 1998). Esta empresa realizó la perforación de 243 barrenos de suelos con el método de martinete y la instalación de 10 pozos de monitoreo. Dicha empresa realizó análisis de laboratorio en muestras de fase sólida del suelo; lixiviado, aire del suelo y aguas subterráneas de diferentes sistemas de pozos.

En el estudio realizado por DMT (1998) se tomaron más de 200 muestras de suelo de la ex-refinería Azcapotzalco, a dichas muestras de suelo se les determinaron: análisis físico-químicos, pH, CE, hidrocarburos halogenados volátiles, bifenilos policlorados (PCB's), compuestos fenólicos, hidrocarburos de aceite mineral (HC), hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) e hidrocarburos polinucleares (PAH's). En dicho estudio los alemanes concluyen que solo tres grupos de compuestos orgánicos contaminaban el suelo en varias áreas de la ex-refinería Azcapotzalco (DMT, 1998). Sin embargo, a pesar de que se identificaron los grupos orgánicos que presentaban peligro de contaminación al subsuelo, la empresa DMT no realizó interpolaciones de las concentraciones encontradas, ni obtuvo la geometría de la contaminación, por lo que se desconocía en varias áreas las profundidades máximas a las cuales se encontraban dichos compuestos orgánicos en el subsuelo, tampoco se conocía con exactitud la geometría de las principales unidades hidrogeológicas ni la existencia de una zona no-saturada por debajo del acuífero delgado.

Como ya se mencionó la empresa DMT instaló 10 pozos de monitoreo a profundidades de 10 a 26.67 m (Tabla 2.1), la ubicación de estos pozos se muestran en la Figura 2.1 (DMT, 1998). Con base al reconocimiento de campo, entrevistas con personal de PEMEX Refinación y en la revisión de estudios previos, no se observaron evidencias de derrames o fugas de hidrocarburos en los pozos DMT1, DMT4, DMT5, DMT6, DMT8, estos pozos se encuentran en zonas donde nunca se ha presentado contaminación por hidrocarburos. Por lo anterior se considera que los resultados de los análisis de laboratorio para diferentes compuestos químicos y el monitoreo de parámetros físico-químicos de estos pozos, representan los valores de fondo del agua subterránea no-contaminada (DMT, 1998; Pemex refinación, 2001).

Los pozos DMT4 y DMT5 tienen agua subterránea, en la Tabla 2.2 se muestran los resultados de laboratorio de compuestos inorgánicos. La razón por la cual se incluyen dichos resultados es a manera de comparación con los resultados de análisis químicos de aguas y las características

químicas y físicas de la zona contaminada por hidrocarburos monoaromáticos en el sitio bajo estudio.

TABLA 2.1 Profundidades a las que se instalaron los pozos y la medición del nivel de aguas subterráneas en zonas no-contaminadas (DMT, 1998; Este trabajo doctoral).

Pozo	Profundidad de perforación (m)	Profundidad al nivel de aguas subterráneas (m)	Fecha de medición
DMT 1	20	seco	1/10/98; 10/12/01
DMT 4	20	12.53	1/10/98
DMT 4	20	12.50	6/10/98
DMT4	20	13.16	20/11/01
DMT 5	10	4.86	1/10/98
DMT 5	10	4.4	6/10/98
DMT5	10	5.54	10/12/01
DMT 6	10	seco	1/10/98
DMT6	10	seco	10/12/01
DMT 8	25	seco	1/10/98
DMT8	25	seco	10/12/01

Notas

Las mediciones del año 1998 fueron realizadas por DMT (1998) y las posteriores a 1998 fueron realizadas en este trabajo.

El pozo DMT4 se encuentra en el extremo suroriente de la ex-refinería Azcapotzalco, inmediatamente al sur del vaporizador y el pozo DMT5 se encuentra aguas arriba de la zona de estudio inmediatamente al nororiente del TV-209, a una distancia de 300 m en línea recta del TV-400 que es el sitio donde se encuentra el nido de piezómetros B instalados en este trabajo (ver Figuras 2.1 y 2.2).

TABLA 2.2. Análisis de iones principales de dos muestras de agua subterránea en zonas no contaminadas (DMT, 1998).

Parámetro	unidad	Pozo DMT 4 (17-20 m)	Pozo DMT 5 (7-10m)
pH		8.1 (L); 7.5 (C)	7.6 (L); 7.06-7.8 (C)
CE	μS/cm	660 (L); 702 (C)	1400 (L); 1140 (C)
Sulfatos	mg/L	54	< 1

Cloruros	mg/L	23	130
Fluoruros	mg/L	< 1	< 1
Nitratos (NO ₃)	mg/L	17	< 1
Nitritos (NO ₂)	mg/L	1.08	4.7
Bicarbonato	mg/L	300	770
Sodio	mg/L	54	110
Potasio	mg/L	11	38
Calcio	mg/L	42	91
Magnesio	mg/L	29	62
Hierro	mg/L	0.08	3.1
Manganeso	mg/L	0.07	2.1
Amonio (NH ₄)	mg/L	0.52	0.63

2.3 OBJETIVOS PARTICULARES DEL CAPÍTULO

Los objetivos de este capítulo son:

- Describir los resultados de la instalación de 13 piezómetros y de la excavación de dos trincheras a 4.5 m de profundidad
- Determinar las unidades hidrogeológicas presentes en los primeros 30 m de profundidad en el sitio y sus propiedades hidráulicas, tal como gradientes hidráulicos y conductividad hidráulica
- Determinar las propiedades físicas y químicas del agua subterránea de las unidades hidrogeológicas en la zona bajo estudio
- Identificar los procesos de migración en el subsuelo de la zona contaminada con hidrocarburos monoaromáticos, a fin de proveer los datos suficientes para modelar el flujo y transporte de dichos compuestos en fase disuelta y poder realizar el análisis de riesgo a la salud.

2.4 HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO DE ESTUDIO

En esta sección se presenta en forma sucinta las características regionales y locales del sitio bajo estudio, en el Anexo 5 se describe con mayor detalle la hidrogeología del sitio en cuestión.

El área bajo estudio esta ubicada en la cuenca de México, en el extremo norponiente de la Delegación Azcapotzalco, a aproximadamente 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km al este de la sierra de Monte Alto, esta sierra es la continuación al norponiente de la Sierra de las Cruces (Figura 2.3). La cuenca de México pertenece a la Provincia geológica del Eje Neovolcánico, en donde el vulcanismo se manifiesta principalmente por la presencia de grandes estrato-volcanes, que se levantan en medio de las extensas llanuras lacustres del Cuaternario (Mooser, 1990).

La Sierra de Guadalupe se formó hacia fines del Mioceno hace aproximadamente 12-14 ma y esta formada por estrato-volcanes pequeños y medianos de composición andesítica y dacítica, mientras que la Sierra de las Cruces se formó en el Plioceno inferior por la erupción de lavas porfidoandesíticas que formaron numerosos estrato-volcanes de gran tamaño y muy eruptivos. Una característica de esta Sierra es la formación de abanicos volcánicos que consisten en material piroclástico y que constituyen la Formación Tarango (Mooser, 1990).

El área de estudio se encuentra en la región de transición entre los sedimentos de pie de monte de la Sierra de Las Cruces (Monte Alto) y los depósitos lacustres constituidos principalmente por limos y arcillas (Díaz y otros, 1998). En forma regional en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, se presentan depósitos lacustres y aluviales del Pleistoceno y Holoceno.

Los sedimentos superficiales arcillosos disminuyen su espesor en la zona de la ex-refinería predominando los materiales como arenas y gravas hasta una profundidad de 50 m. El espesor del acuitardo superficial se incrementa al NW y al SE de la ex-refinería. Existen en la zona tres acuitardos que separan a las unidades acuíferas, dichos acuitardos están formados por estratos de arcilla-limo-arena y se encuentran a 0-20, 100 y 280 m de profundidad. Las unidades más permeables presentan variaciones en forma horizontal de los contenidos de arena y grava, teniendo en un mismo horizonte grava-arenosa, arena-grava e incluso en algunos casos presentan arcillas-limos, por lo que es de notarse el carácter heterogéneo de dichas unidades. El espesor del acuitardo superficial se incrementa al sur de la ERA alcanzando espesores del orden de 50 m. El primer acuífero en explotación al sur de la ERA se encuentra a 60 m de profundidad.

En el área de la ex-refinería los depósitos lacustres predominan superficialmente y constan de limos-arcillas con presencia de materia orgánica de la Formación Becerra, estos sedimentos de limo y arcilla sobreyacen a estratos de arcilla volcánica muy compresibles y de espesores variables, intercalados con capas más permeables de arena limosa y arenas, los cuales descansan sobre horizontes más permeables de grava y arena (IMP, 1993; DGCOH, 2000). La geología de detalle del sitio en estudio se muestra en la Figura 2.4.

Vázquez-Sánchez (1995), DGCOH (2000), Edmunds y otros (2002) mencionan que el agua subterránea fluye de las zonas de recarga localizadas en las Sierras altas que rodean la cuenca de México, que para el caso del norponiente de la ciudad de México son La Sierra de Las Cruces y La Sierra de Guadalupe, en estas zonas de recarga el agua fluye a través de rocas volcánicas fracturadas hacia la zona de descarga en el Lago de Texcoco a través de sedimentos continentales que subyacen a sedimentos lacustres. La dirección del flujo del agua subterránea es de poniente a oriente, con una velocidad de desplazamiento de 4 m/año con un gradiente hidráulico de 10^{-3} , Figura 2.5 (Ortega y Farvolden, 1989; Vázquez-Sánchez, 1995; Edmunds y otros, 2002).

En la zona de la Ex-refinería Azcapotzalco el dato más antiguo sobre la profundidad del nivel estático corresponde al año de 1960 y es de 40 m (Pemex Refinación, 2001), para 1983 de acuerdo a la CNA-GAVM (1991) la profundidad del nivel estático en la zona bajo estudio era del orden de 50 m. La DGCOH (2000) inició a partir de 1985 la red piezométrica por medio de pozos piloto, los

datos recolectados sobre profundidad y elevación del nivel estático en la zona indican que el nivel estático se abatió aproximadamente 27 m, en forma casi lineal desde 1960 hasta 1993, esto indica que para este periodo el nivel estático se abatió a razón de 0.81 m/año. A partir de 1993 el nivel estático en la zona empezó a subir hasta 1997 y este hecho se relaciona con el cierre de la refinería Azcapotzalco en 1991.

La ex-refinería Azcapotzalco inició sus operaciones con el suministro de un pozo en 1938, con un gasto de extracción de 40 lps, sin embargo, entre 1945 y 1946 se instalaron por lo menos cuatro pozos adicionales incrementando el caudal de extracción a 150-200 lps y debido a la expansión de la refinería entre 1957 y 1960 se instalaron otros ocho pozos. La mayoría de los pozos de extracción en la ex-refinería se instalaron a 350 m de profundidad. Hacia fines de la década de 1990 normalmente operaban 10 pozos con un caudal total promedio de extracción de 300 lps (Pemex Refinación, 2001).

Vázquez-Sánchez (1995) recolectó y analizó información de pruebas de bombeo realizadas previamente por la DGCOH, para el caso de la zona de la ex-refinería Azcapotzalco este autor, concluye que el agua subterránea en la zona fluye a través de un acuífero libre.

2.5 METODOLOGÍA

La metodología aplicada consistió en las siguientes actividades: 1) Recopilación y análisis de los estudios realizados en la ex-refinería Azcapotzalco; 2) Selección del sitio a instrumentar en una zona de la ex-refinería; 3) Perforación e instalación de 13 piezómetros a profundidades entre 3 a 31 m; 4) Excavación de dos trincheras; 5. Muestreo, descripción de suelos y aguas subterráneas y medición de parámetros hidráulicos en los piezómetros/ pozos de monitoreo; 6) Medición de parámetros fisico-químicos en campo; 7) Análisis de laboratorio para determinar compuestos orgánicos e inorgánicos, determinación in situ de la conductividad hidráulica de las principales unidades hidrogeológicas.

2.5.1 Perforación e instalación de piezómetros

Se seleccionaron dos sitios para la instrumentación denominados NP-B y NP-BN (ver Figura 2.2). En la estación NP-B se instalaron seis piezómetros a profundidades de 4 a 13 m, bajo la superficie del terreno natural. En la estación NP-BN se perforaron ocho barrenos en los cuales se instalaron seis piezómetros a profundidades de 3 a 31 m.

El método de perforación utilizado alteró en forma mínima las condiciones químicas del suelo/roca y del agua subterránea. El método de perforación que se utilizó para instalar los piezómetros consistió en la utilización de barrena helicoidal con una máquina rotaria posteadora de 3.5 HP marca Hoffco, con motor de gasolina marca Tecumseh y una máquina rotaria Marca Acker modelo AD-2, se perforó en seco. Se perforaron 14 barrenos de exploración en las dos estaciones de 4"- 8" de diámetro. Para la instrumentación de los piezómetros se utilizó el equipo desarrollado por la Universidad de Waterloo, Canadá (Rudolph y otros, 1991; Ortega, 1993), modificado según las

características del sitio considerando las zonas en donde se tuvo la presencia de hidrocarburos en fase libre, a fin de evitar la contaminación cruzada.

El procedimiento de perforación consistió en:

Romper el concreto para realizar la perforación de suelos con máquina rotatoria. La barrena helicoidal, tiene en la punta de la broca dos cuchillas de carburo de tungsteno.

Durante la perforación se tomó una muestra de suelos y/o sedimentos a cada 50 cm, a fin de determinar la litología y con base en inspección visual, la variación vertical de los compuestos que constituyen la fuente de contaminación al subsuelo. Dada la posibilidad de encontrar mezclas explosivas durante la perforación se midió la explosividad con un explosímetro marca MSA tipo 2A con detector de fotoionización.

En las zonas impactadas con hidrocarburos residuales y en fase libre, se además el barreno con tubería de PVC hidráulica de cédula 40 de 3" de diámetro, posteriormente se extraían los hidrocarburos del barreno además con PVC y el espacio anular entre la pared del barreno y el ademe de PVC se rellenó con bentonita. Una vez que se además la zona impactada con hidrocarburos residuales/en fase libre, se prosiguió la perforación con barrena de 2"- 3" de diámetro hasta la profundidad deseada comprobando que no existía contaminación cruzada de la zona impactada hacia zonas más profundas.

Al llegar a la profundidad deseada con la barrena helicoidal, se instalaba el piezómetro de acero inoxidable, el cual se cubría con una camisa de tubo de cobre para evitar cualquier posible contacto con zonas impactadas con hidrocarburos, la camisa cubría solo la zona del cedazo del piezómetro y se desprendía al comenzar a hincarlo con un martillo con motor de gasolina o eléctrico.

En promedio los piezómetros fueron hincados desde el fondo del barreno además, de uno a dos metros hasta la profundidad deseada (Figura 2.6). El diámetro de los piezómetros instalados fue de 1", Cada uno consta de una punta de acero inoxidable de 1" de diámetro unida a la zona ranurada de 20 cm de largo. El piezómetro va unido por medio de una cuerda a tubería de hierro negro de 1/2" de diámetro interior (DI). El tubo negro provee protección al tubo interior de polietileno de 3/8" a 3/4" de diámetro (ver Figura 2.6). El tubo de polietileno se usa para medir niveles de agua subterránea y tomar muestras de agua (Rudolph y otros, 1991; Ortega, 1993). La Tabla 2.3 muestra las profundidades a las cuales quedaron instalados los piezómetros.

2.5.1.1 Muestreo de suelos y sedimentos

Durante la perforación de los barrenos de exploración se tomaron más de 300 muestras de suelos de recorte con la barrena helicoidal y para el caso del barreno BP se muestreó en forma continua, 31 m con tubo shelby y penetrómetro estándar

TABLA 2.3 Características de los piezómetros instalados en la ex-refinería Azcapotzalco.

Piezómetro/Estación	Profundidad de perforación (m)	Longitud del ademe	Altura del brocal (m)	Profundidad de instalación (m)	Fecha de Instalación
BP-NP2	30	30 (DI=2")	0.24	30.60	30-Abril-2001
BN-NP2	11.5	8.1 (DI=3")	0.07	13.32	9-Noviembre-2000
BN1-NP2	9.01	8.0 (DI=3")	0.165	10.9	13-Noviembre-2000
BN2-NP2	7.5	7.5 (DI=3")	0.27	8.8	01-Febrero-2001
BN3-NP2	5.23	5.23 (DI=3")	0.287	7	30-Noviembre-2001
BN4-NP2	3.5	3.5 (DI=3")	0.24	5	7-Diciembre-2000
BN5-NP2	1.9	1.7 (DI=3")	0.29	3	10-October-2000
B1-NP1	4.93	4.9 (DI=2")	0.37	6	19-Sept-2000
B2-NP1	8.0	8.0 (DI=2")	0.24	9.4	20-Sept-2000
B3-NP1	3.32	3.3 (DI=3")	0.11	4.7	19-Abril-2001
B4-NP1	6.0	6.0 (DI=3")	0.245	7.75	20-Abril-2001
B5-NP1	9.6	9.0 (DI=3")	0.21	10.5	20-Abril-2001
B6-NP1	12.6	11.49 (DI=3")	0.24	13.3	23-Abril-2001

En las zonas donde se presentaba una capa de concreto/asfalto para iniciar la perforación se realizaron las siguientes actividades:

- Lavado del área cuando fue necesario con un cepillo adicionando agua destilada y jabón biodegradable
- Enjuagado del área con agua destilada y alcohol.
- Enjuagado del área con agua destilada solamente.
- Descontaminación de la rompedora de concreto con agua destilada y jabón, enjuague con agua destilada y alcohol y un enjuague final solo con agua destilada.
- Romper el concreto con la rompedora y hacer un hueco de 4" de diámetro.
- Una vez que la loza de concreto o capa asfáltica se cortaba el área se monitoreó con un explosímetro, registrando en bitácora el nivel mínimo de explosividad.

Al momento de tomar las muestras de suelo y/o sedimento se aplicó el siguiente procedimiento:

- Una vez que la loza de concreto o carpeta asfáltica se perforaba, se tomaron muestras de suelo cada 0.5 m, las muestras de recorte se inspeccionaron visualmente para describir, litología, presencia de compuestos orgánicos en fase residual o libre, olores, colores, fracturas y contenido de agua.

- Para el caso del muestreo con tubo shelby y cuchara partida, se tomaron muestras de suelo en forma continua, describiendo las mismas características mencionadas que en el párrafo anterior
- Antes de proceder con el muestreo se descontaminaban las herramientas de muestreo, barrena helicoidal, tubo shelby y/o cuchara partida con agua destilada y jabón, enjuague con agua destilada y alcohol en caso de ser necesario y un enjuague final con agua destilada solamente.
- Las muestras de recorte fueron desechadas una vez que se describieron las características litológicas y organolépticas, las muestras recolectadas con tubo shelby y penetrómetro estándar fueron almacenadas.

En esta tesis no se realizaron análisis de laboratorio para los suelos/sedimentos, sin embargo, se discuten los resultados de laboratorio de las muestras de suelo por hidrocarburos monoaromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares e hidrocarburos de aceite mineral realizados por DMT (1998).

2.5.1.2 Muestreo y análisis de agua subterránea

La toma de muestras de agua subterránea se realizó de septiembre a noviembre de 2001. Los resultados de laboratorio que se discutieron e interpretaron en la presente tesis incluyen aguas de los siguientes sistemas de pozos/piezómetros:

- Pozos de monitoreo someros instalados por DMT (1998). En este trabajo se midieron los parámetros físico-químicos en los pozos localizados en zonas no-contaminadas denominados pozos DMT4, DMT5, DMT6 y DMT8 (Ver Figura 2.1 y Tabla 2.1).
- Pozos profundos de extracción de PEMEX. Se revisó la información de los pozos T8, T9, T12 y T15. En forma adicional en esta tesis se tomaron cinco muestras del pozo T15 para determinar compuestos inorgánicos y monitoreo por ocho horas de parámetros físico-químicos (ver Figura 2.1).
- Piezómetros instalados en este trabajo. Se tomaron nueve muestras de agua para análisis de compuestos inorgánicos y ocho muestras de agua para determinar hidrocarburos monoaromáticos de los 13 piezómetros instalados.

Para el muestreo y análisis de agua subterránea se aplicó el siguiente procedimiento:

- Antes y después del muestreo se descontaminaba la sonda para medir niveles de agua, y el equipo para medir pH, temperatura, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto, con agua destilada y jabón biodegradable cuando fue necesario
- Los piezómetros se purgaron extrayendo de tres a cinco volúmenes de pozo, por medio de tubería de teflón de 4.7 mm (3/16") de diámetro interno con bomba de vacío, antes de muestrear se median in situ los parámetros físico-químicos tal como el pH, temperatura, potencial redox, conductividad eléctrica, temperatura, oxígeno disuelto y alcalinidad del agua subterránea. Los seis primeros se midieron con dos aparatos previamente calibrados. Se dejó reposar el piezómetro una vez purgado y se tomaba la muestra.
- La alcalinidad se determinó en campo por medio del método de titulación volumétrica, las muestras de agua subterránea se filtraron y posteriormente se midió el volumen de HCl con una

bureta utilizando anaranjado de metilo como indicador de acidez. El pH, Eh y temperatura se midieron en campo con un equipo marca Orión modelo 1230 y la conductividad eléctrica se midió con un equipo Marca Conductronic modelo PC18. Los electrodos de pH fueron previamente calibrados con Bufers de 7 y 10, el electrodo de conductividad se calibró con un Bufer de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El oxígeno disuelto se midió en campo con un equipo marca Orión modelo 1230, utilizando una sonda con electrodos galvánicos modelo MSR-083010. La sonda se calibró con una solución electrolítica marca ORIÓN, antes de medir el oxígeno disuelto en las muestras de agua subterránea.

- Cada muestra de agua recolectada se describía en forma organoléptica. Todos estos datos se registraron en una bitácora de campo.
- Las muestras de agua subterránea para aniones se filtraron y se colocaron en envases de polietileno y las muestras para cationes se filtraron y acidificaron con HNO_3 a un pH de 2 o menor. Se utilizaron filtros marca Millipore con una porosidad de 0.45 μm (25 mm), aunque en algunos casos fue necesario prefiltrarlos con embudo Buchner y matraz con filtros marca Watman con una porosidad de 2.5 a 25 μm .

Los análisis químicos que se realizaron fueron:

Compuestos orgánicos. Se determinaron en laboratorio los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) por el método US-EPA 8020. Las muestras de agua subterránea fueron llevadas inmediatamente después del muestreo en una hielera a una temperatura de 4°C al Laboratorio Intertek Testing Services.

Iones principales. Los cationes y aniones que se determinaron fueron: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Fe y Mn solubles. Todas las muestras de agua para análisis de compuestos inorgánicos se mandaron al laboratorio de aguas del Instituto de Geología de la UNAM, en las siguientes 24 horas después de haber sido colectadas en campo, dichas muestras se transportaron en una hielera a una temperatura de 4°C. Los métodos que se aplicaron son los recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América y por la APHA/AWWA (American Public Health Association/American Water and Waste Water Association).

2.5.2 Medición de niveles de agua subterránea y obtención de parámetros hidráulicos

La medición de la profundidad al nivel de agua subterránea se realizó entre los meses de Noviembre de 2000 a Diciembre del 2001 en los 13 piezómetros instalados, en promedio dichas mediciones se realizaron en forma mensual. Para cada evento de medición de niveles piezométricos se calcularon las cargas hidráulicas en cada piezómetro considerando las variaciones en espesor del hidrocarburo en fase libre. Se realizó una nivelación topográfica con nivel de albañil, obteniendo para cada piezómetro la altura con referencia a la elevación del TV 400 obtenida por PEMEX y por un estudio de la empresa DMT (1998). Las cargas hidráulicas permitieron definir la dirección y magnitud del flujo de agua en la zona bajo estudio, mismas que alimentaron al modelo matemático de la zona en estudio.

En diez de los 13 piezómetros se obtuvieron los valores de la conductividad hidráulica (K) aplicando el método de Hvorslev (1951), en tres piezómetros no fue posible obtener el valor de K, debido a que no se obtuvo suficiente agua.

Para cada piezómetro se midió el nivel de equilibrio antes de iniciar la prueba de recuperación, el arreglo de los dos nidos de piezómetros permitió determinar la variación de la conductividad hidráulica con la profundidad. Freeze y Cherry (1979) y Vargas (2001) describen en detalle dicha prueba, los valores de K obtenidos de esta forma fueron utilizados en el modelo de flujo y transporte de hidrocarburos en fase acuosa.

2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1 Perforación e instalación de piezómetros

Sección geológica de detalle de la zona del Aula Magna, Ex-refinería Azcapotzalco.

Con base en los resultados de la perforación de 14 barrenos a profundidades entre 3 y 31 m y de la descripción de más de 300 muestras de suelo tomadas durante la perforación se realizó la sección geológica de detalle, de la zona inmediatamente al surponiente del Aula Magna entre los tanques verticales TV-400 y TV-145 (Figuras 2.2 y 2.4).

Se encontraron las siguientes unidades litológicas en dicha área:

1) Suelos arcillo- limosos

En la superficie esta unidad está cubierta por una capa de concreto de 0.07 a 0.5 m de espesor y material de relleno de aproximadamente 0.4 a 0.5 m de espesor. El material de relleno consiste de arcillas, fragmentos de rocas ígneas, tabique rojo y fragmentos de concreto.

Esta unidad tiene espesores entre 4 y 6 m y consiste en una interestratificación de arcillas y limos de color negro en la parte superior y gris en la parte inferior de dicha unidad. Las arcillas a profundidades del orden de 2 a 4 m son sumamente plásticas dificultando el avance de la barrena helicoidal y sobre todo dificultando la extracción de la misma. Se considera a esta unidad como un acuitardo.

En esta unidad se presentan arenas de grano fino con contenidos hasta de 20% e incluso presenta horizontes no continuos de arenas finas de 0.1 a 0.2 m de espesor. En algunas zonas como en la zona del piezómetro BN-2 se presentaron fragmentos de rocas ígneas extrusivas de tipo andesítico a profundidades de 1 a 2 m.

También se observó una capa de arcillas con un alto contenido de materia orgánica compuesta principalmente por raíces de aproximadamente 20 cm de espesor a una profundidad variable entre 40 y 60 cm. Las raíces se observaron hasta profundidades de 3 m.

Esta unidad se encuentra contaminada con hidrocarburos derivados del petróleo empezando los residuales a una profundidad del orden de 2 a 2.5 m y los de fase libre a profundidades de 2.5 a 4 m (ver Figura 2.4). Con base en la descripción organoléptica se encontraron gasolinas y diesel en la superficie del producto en fase libre, aceites y gasóleo en la parte media y petróleo crudo en el contacto producto libre y agua subterránea. No se realizaron análisis de laboratorio para determinar las concentraciones de estos productos en fase libre.

2) Sedimentos limo-arcillosos con arenas

Se observó durante la perforación y muestreo de suelos un incremento de arenas con la profundidad en el sitio de los piezómetros “B” y de poniente a oriente, se encontró que existe una unidad de sedimentos limo-arcillosos con contenidos de arenas de grano fino superiores a 20%. El espesor de esta unidad es de 0 a 2.5 m y se acuña en la parte oriente de la zona (ver Figura 2.4) en donde predominan sedimentos areno-limosos. Esta unidad es similar a la arriba descrita pero se caracteriza por un mayor contenido de arenas y una disminución del contenido de materia orgánica. Esta unidad se considera como un acuífero de mala calidad.

3) Sedimentos Areno-limosos

Subyaciendo a las dos unidades arcillo-limosas a una profundidad promedio de 5 m, se tiene una secuencia de sedimentos predominantemente areno-limosos, aunque en la base de esta unidad parece predominar más el limo (limo-arenas). Esta unidad se caracteriza también por la presencia de horizontes de arenas de grano fino de color gris claro y por la disminución de la presencia de arcillas. Se considera que esta unidad constituye una unidad permeable en la secuencia lacustre y se denomina en este estudio “acuífero” delgado, el cual se encuentra impactado por hidrocarburos en fase acuosa. El espesor de este acuífero varía de 3 a 6 m de espesor.

4) Sedimentos arcillosos

Estos sedimentos se encontraron a una profundidad de 11.5 m a 12 m en la zona de los piezómetros BN-1 y BN (Figura 2.4), y de 11 a 12.5 m en el nido de piezómetros B. Estas arcillas son de color negro a gris y son muy plásticas con una alta resistencia en estado seco a profundidades del orden de 13 m; en un año y medio de medición de niveles de agua, nunca se encontró agua subterránea en dichos piezómetros. Este estrato de arcillas compresibles subyace al acuífero delgado y sobreyace a otras unidades más permeables. Se considera que este acuitardo puede constituir una barrera impermeable a la migración de contaminantes hacia las unidades más permeables que sobreyace, ya que en la perforación del barreno profundo no se encontraron evidencias de contaminación en la fase sólida de los sedimentos ni en el agua subterránea. En la zona de estudio esta unidad arcillosa presenta espesores del orden de 2 a 3 m, se encontró un horizonte de arcillas-limosas con arenas en la base del horizonte arcilloso con un espesor de 1 a 2 m.

5) Secuencia de arenas y gravas

Esta unidad se encuentra a profundidades entre 14.5 a 26 m, compuesta por una intercalación de arenas y gravas-arenas, en dicha unidad el agua subterránea no fluía hacia el barreno, durante la perforación, por lo que se considera que el flujo en esta unidad se encuentra en condiciones no-saturadas. En las muestras de suelo de esta unidad, recolectadas con la barrena helicoidal y con la cuchara partida no se observó la presencia de cementante de carbonato de calcio.

En esta secuencia de gravas y arenas no-cementadas no se encontraron evidencias de contaminación por hidrocarburos en la zona de estudio.

6) Capa dura

La primer “capa dura” (CD) en la zona se encontró a una profundidad de 26 m, esta unidad se compone de gravas y arenas parcialmente cementadas por carbonato de calcio y el contacto con la unidad anterior se notó por la diferencia en la velocidad de perforación, ya que en esta unidad el avance fue mucho más lento. Durante la perforación se detectó agua subterránea en condiciones de saturación, ya que se inundaba el barreno, mientras que en la unidad anterior el agua no lo inundaba. Además en la zona muchos pozos de explotación se encuentran ranurados a partir de los 25 a 30 m de profundidad para captar escurrimientos de agua subterránea en esta unidad hidrogeológica, por lo que esta unidad se considera el acuífero más somero en explotación en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco (Varela, 2001; DHCOG 2000).

2.6.2 Medición de niveles de agua subterránea y obtención de parámetros hidráulicos

2.6.2.1 Medición de niveles de agua subterránea

La Tabla 2.4 y la Figura 2.7 muestran la evolución de los niveles de agua subterránea monitoreados desde la instalación de los piezómetros la cual inició en septiembre de 2000, hasta el 25 de octubre de 2001.

Como se puede ver en la Figura 2.7 para la mayoría de los piezómetros las cargas hidráulicas iniciaron con valores entre 2242 a 2244 msnmm, y se mantuvieron casi estables por un periodo de seis meses de monitoreo, esto es desde el 28 de noviembre hasta el 6 de Junio de 2001, es importante recalcar que este periodo coincidió con la época de secas, a partir de esta fecha las cargas hidráulicas comenzaron a incrementarse hasta alcanzar valores entre 2243.5 a 2246.5 msnmm para principios de septiembre del 2001, este periodo coincidió con la época de lluvias, posteriormente las cargas hidráulicas comenzaron a descender gradualmente hasta alcanzar valores entre 2244.7 a 2245.5 msnmm para el 25 de octubre de 2001.

Durante el período de monitoreo de niveles de agua en los piezómetros, que abarcó desde principios de septiembre del 2000 hasta el 25 de octubre del 2001, se observó que los piezómetros BN y B6 instalados a 13 m de profundidad siempre estuvieron secos, es decir nunca se detectó agua

subterránea en dichos piezómetros, estos piezómetros se instalaron en la base del estrato arcilloso que subyace al acuífero delgado de arenas y limos (ver Figura 2.4). A profundidades entre 6 y 11 m en los 13 meses de monitoreo siempre se observó agua subterránea, es decir en el acuífero delgado. Durante la perforación del barreno BP perforado hasta 30 m, no se observó agua subterránea en condiciones de saturación en la secuencia de arenas y gravas que subyacen a la unidad arcillosa, se encontró agua que inundó el barreno hasta la primer capa dura a profundidades entre 26 y 30 m, la cual constituye el primer acuífero en explotación en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco (DGCOH, 2000; Varela, 2001). Lo anterior implica que el acuífero delgado (6-11 m de profundidad) constituye un acuífero colgado, que sobreyace a una zona parcialmente saturada de 12 a 14 m de espesor, el primer acuífero en explotación se encuentra por debajo de esta zona. Cuando se realizó la prueba de bombeo del pozo 15 el 18 de junio del 2001, se observó un escurrimiento importante de agua subterránea entre 25 y 30 m. Se desconoce si existe un flujo de agua entre los dos primeros acuíferos, es decir el que se encuentra a 5 - 10 m de profundidad y la capa dura que se encuentra a 25 - 30 m de profundidad.

El arreglo de los piezómetros en dos nidos instalados entre 3 a 31 m de profundidad, alineados con la sección D-D', la cual tiene una orientación oriente-poniente se basó en la hipótesis de que el flujo de agua subterránea en el acuífero delgado era predominantemente vertical y descendente.

TABLA 2.4 Monitoreo de niveles de agua subterránea

Pozo/piezómetro	Fecha/Hora	Prof. Al nivel de agua en m.	Altura del brocal en m	Descripción del fluido
B-1	14/Sep/00; 15:00	4.00	0.0	Se encontró agua de color gris con hidrocarburo de color negro, durante la perforación
	19/Sep/00; 13:20	3.63	0.0	Agua de color gris con hidrocarburo de color negro flotando sobre esta
	28/11/00; 12:00	4.83	0.37	Nivel de agua con aproximadamente 1.4 m de espesor de hidrocarburo negro olor a crudo/diesel
B-1	14/12/00; 14:43	6.16	0.36	Nivel de hidrocarburos con 1.58 m de espesor, no se encontró agua. Color negro olor a diesel/crudo
B-2	20/Sep/00; 14:26	3.31	0.0	Se encontró hidrocarburo en fase libre y agua de color gris y turbia, durante la perforación. Este nivel se interpretó como la profundidad al hidrocarburo
	28/11/00; 13:00	4.36	0.25	Agua clara sin olor a hidrocarburo
B-2	14/12/00; 14:49	8.41	0.25	Probable nivel de agua aunque también pudiera ser humedad. El agua no huele a hidrocarburos y tiene lodo.

BN-5	10/12/00; 16:00	seco	0.0	El barreno se perforó y además hasta una profundidad de 2 m y se encontró seco.
	14/12/00; 12:05	Seco	0.27	Se sondeó hasta una profundidad de 2.05 m y no se encontró agua o humedad, solo olor a hidrocarburos
BN-4	11/12/00; 13:00	Seco sin humedad		Olor a hidrocarburo, pero seco sin rastros de humedad. El barreno se perforó hasta 3.5 m
	14/12/00; 12:20	Seco	0.23	Seco ligero olor a hidrocarburos, no presenta humedad, se sondeó hasta una profundidad de 3.8 m
BN-3	28/11/00; 16:00	4.27	0.28	Nivel de agua con un espesor de aproximadamente 33 cm de hidrocarburo café oscuro y olor a diesel
BN-3	30/11/00; 15:10	4.73	0.76	Nivel de hidrocarburos de color negro y olor a diesel/gasolina
BN-3	6/12/00; 14:30	4.29	0.28	Hidrocarburo en fase libre con olor a gasolina/diesel de color café oscuro pardo
BN-3	11/12/00; 13:30	4.3	0.23	Nivel de hidrocarburos de color negro y olor a diesel/aceite
BN-3	14/12/00; 12:35	4.5	0.24	Nivel de agua con aproximadamente 18 cm de hidrocarburo en fase libre de color negro con olor a diesel/crudo
BN-2	14/11/00; 14:22	4.39	0.0	Se detectó el nivel de agua subterránea durante la perforación con una capa de 4 milímetros aproximadamente de hidrocarburo en fase libre
	28/11/00; 9:30	2.8	0.0	Cuando se había perforado 5.48 m el nivel de agua a esta profundidad y antes de continuar perforando tenía una película de 2 mm de hidrocarburos color café oscuro y olor a crudo/aceite
BN-2	6/12/00; 13:30	4.29	0.28	Agua de color gris con olor a hidrocarburo
	11/12/00; 14:00	4.37	0.3	Agua semiturbia de color gris claro con olor a hidrocarburo, se observa iridiscencia.
BN-2	14/12/00; 12:45	4.0	0.23	Agua clara con ligero olor a hidrocarburo
BN-1	9/11/00; 11:57	4.05	0.0	Se encontró el nivel de agua durante la perforación con olor a hidrocarburo
BN-1	28/11/00; 11:00	7.4	0.26	Nivel de agua subterránea clara y transparente sin olor a hidrocarburo

BN-1	11/12/00; 14:50	Húmedo	0.15	La sonda salió húmeda y se insertó hasta 11.23 m, sin olor a hidrocarburos, en realidad no se encontró nivel de agua solo humedad.
BN-1	14/12/00; 13:00	Húmedo	0.14	Se sondeó hasta 11.3 m y la punta salió húmeda sin olor a hidrocarburo
BN	15/09/00; 10:00	1.92	0.0	Nivel de hidrocarburos cuando el barreno tenía una profundidad de 3.7 m
BN	29/09/00; 10:00	3.22	0.36	Nivel de agua subterránea con olor a hidrocarburos, no se observan estos en fase libre
BN	28/11/00; 10:00	Seco	0.36	Seco sin olor a hidrocarburos, la sonda se insertó hasta una profundidad de 13.65 m.
BN	11/12/00; 16:00	Seco	0.07	No se detectó nivel de agua o de hidrocarburo, la sonda salió con un poco de humedad a 13 m de profundidad
BN	14/12/00;15: 20	Poca humedad	0.07	No se encontró nivel de agua, la sonda salió un poco húmeda sin olor a hidrocarburo

La Figura 2.8 muestra las líneas equipotenciales y de corriente durante la época de lluvias, en dicha Figura se observa que existe un flujo horizontal y que tiene una componente vertical ascendente en la parte superior del acuífero delgado y descendente en la parte inferior de dicha unidad, considerando los valores de las cargas hidráulicas en el acuífero y la distancia entre los dos nidos de piezómetros se obtuvo un gradiente hidráulico de 2×10^{-3} m/m con una dirección de norponiente a suroriente. En estudios previos el IMP (1993) y DMT (1998) señalan que la dirección del gradiente hidráulico en el acuífero delgado es hacia el suroriente, aunque en dichos estudios no se indicó si predominaba el flujo horizontal o vertical.

Según los resultados de la modelación matemática presentados en el Anexo 4, indican que cuando se tiene un recubrimiento asfáltico se minimiza la infiltración y en estas condiciones predomina el flujo horizontal (Figuras A4.2 y A4.3), en la mayor parte de la ex-refinería Azcapotzalco existe un recubrimiento de concreto y en algunos casos de asfalto, con espesores entre 7 a 50 cm. En la zona de estudio dicho recubrimiento minimiza la infiltración de agua de lluvia hacia el subsuelo. Durante la época de lluvias se monitoreó un pequeño cuerpo de agua de lluvia que se formó en las cercanías del nido de piezómetros B, inmediatamente al poniente del TV-400, por un periodo de 2 a 3 meses, no se observó que el nivel en dicho cuerpo de agua disminuyera, cuando se terminó la época de lluvias se excavó un orificio de 30 cm de profundidad en la periferia del mismo y se observó que el suelo no estaba húmedo, esto indica que el aporte de agua superficial hacia el subsuelo en la zona de estudio es mínimo. La situación puede ser diferente en la zona de las cimentaciones y fondos de los tanques de almacenamiento, cárcamos, tuberías, ductos y drenajes, ya que en muchos casos en estas áreas si se notó la presencia de fracturas y fisuras que pueden inducir infiltración al subsuelo tanto de agua superficial como de hidrocarburos.

2.6.2.2 Conductividad hidráulica

En la Tabla 2.5 se muestran los valores de la conductividad hidráulica aplicando el método de Hvorslev (1951) en nueve de los 13 piezómetros instalados.

La Figura 2.9 (piezómetro B2), muestra una gráfica típica con los resultados de la prueba de recuperación.

De la Tabla 2.5 se observa que la conductividad hidráulica de la unidad arcillo-limosa tiene valores entre 3.7 a 5.2×10^{-8} m/s, mientras que para la unidad areno-limosa, K varía de 1.7×10^{-5} m/s a 8.8×10^{-7} m/s.

TABLA 2.5 VALORES DE K APLICANDO EL MÉTODO DE HVORSLEV (1951)

Piezómetro	Profundidad (m)	K (m/s)	Tipo de suelo
BN1	10.9	1.4×10^{-6}	acuífero en sedimentos areno-limosos
BN2'	8.8	2.4×10^{-5}	acuífero en sedimentos areno-limosos
BN3	7	3.1×10^{-7}	acuífero en sedimentos areno-limosos
BN4	5	1.4×10^{-6}	acuífero en sedimentos areno-limosos
BN5	3	3.7×10^{-8}	acuitado en sedimentos arcillo limosos
B2	9.4	3.2×10^{-7}	acuífero en sedimentos areno-limosos
B3	4.7	5.2×10^{-8}	acuitado en sedimentos arcillo limosos
B4	7.75	2.3×10^{-6}	acuífero en sedimentos areno-limosos
B5	10.5	1.7×10^{-5}	acuífero en sedimentos areno-limosos

La unidad areno-limosa presenta una variación de K de dos ordenes de magnitud lo cual confirma el carácter heterogéneo de dicha unidad. En la sección 2.6.1.1 se menciona que dicha unidad es una unidad permeable en la secuencia lacustre formada por arenas y limos, se observó en las muestras de suelo que el contenido de limos variaba desde cero hasta más de un 50%.

2.6.3 Configuración e interpretación de los resultados de los análisis de laboratorio de las muestras de suelo/sedimentos

Los análisis de laboratorio de las muestras de suelo, fueron realizados por DMT (1998), pero la interpolación de líneas de igual concentración e interpretación de los resultados se realizó en esta tesis. En el estudio realizado por la compañía DMT, se concluye que tres grupos de hidrocarburos tienen concentraciones importantes en el subsuelo de la ERA y por lo tanto, presentan peligro de contaminación a los acuíferos subyacentes (DMT, 1998), por esta razón se instalaron en la zona en estudio (zona entre los barrenos 33 a 36), dos nidos de piezómetros a profundidades entre 3 y 31 m (ver Tabla 2.3).

Las Figuras 2.10 a 2.12 muestran la interpolación de las líneas de igual concentración de los tres grupos de hidrocarburos importantes, en la sección que atraviesa la ex-refinería Azcapotzalco de oriente a poniente y que tiene una longitud de aproximadamente 1.6 km.

En la Figura 2.10 se muestra la variación de las concentraciones de hidrocarburos monoaromáticos en el suelo. Este grupo de hidrocarburos se considera representativo de las gasolinas. En esta Figura, se observa que existen dos zonas con concentraciones de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) superiores a 0.15 mg/kg en el suelo, la primera se encuentra entre los barrenos 164 a 170; y la segunda entre los barrenos 33 a 36 en un área inmediatamente al surponiente del Aula Magna (Figura 2.1). Las concentraciones de hidrocarburos monoaromáticos en las dos zonas varían desde 0.15 mg/kg a más de 10 mg/kg, a una profundidad de cero a hasta 10 m.

Las variaciones en la concentración de BTEX con la profundidad sugieren que para el caso de la zona de los barrenos 35 a 36 (zona del Aula Magna) la contaminación al subsuelo se originó principalmente por derrames, mientras que para la zona de los barrenos 164 a 170 se trata de fugas de alguna tubería a una profundidad del orden de 4 metros

La Figura 2.11 muestra la variación de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) y se observa que existen tres zonas con concentraciones de PAH's superiores a 1 mg/kg. La primera se encuentra en el extremo oriental de la sección D-D' a una profundidad de 1 a 5 m con valores de PAH entre 1 a 40 mg/kg; la segunda zona se encuentra entre los barrenos 164 y 170 a profundidades de entre 2 y 5 m, en esta zona el contenido de PAH's varían de 1 a 3 mg/kg; finalmente la tercera zona en la sección D-D' con concentraciones importantes de PAH's es la que se encuentra al surponiente del Aula Magna con contenidos de PAH's de 1 a 20 mg/kg a profundidades de 0 hasta 9 m. La variación de las concentraciones de PAH's de las zonas 1 y 3 es inversa, es decir en la zona 3 la variación de PAH disminuye con la profundidad, mientras que para la zona 1 aumenta. Las variaciones en la concentración con la profundidad sugieren que para el caso de la zona 3 (Aula Magna) la contaminación al subsuelo se originó principalmente por derrames, mientras que para la zona 3 se trata de fugas de alguna tubería a una profundidad del orden de 3 a 4 metros. Este grupo de hidrocarburos se considera representativo del diesel/combustóleo (Mattney, 1994).

La Figura 2.12 muestra la variación de las concentraciones de hidrocarburos de aceite mineral (HC) y se observa que existen tres zonas con concentraciones de HC's superiores a 1000 mg/kg, la primera se encuentra entre los barrenos 66 a 59 con concentraciones de HC entre 1000 a 15,000 mg/kg; la

segunda se encuentra entre los barrenos 164-167 con concentraciones de HC entre 1000 a 9,000 mg/kg; la tercera zona se encuentra al surponiente del Aula Magna entre los barrenos 35 y 162 con concentraciones de HC de 1000 a 30, 000 mg/kg. En las zonas 1 y 2, la concentración de HC aumenta de 0 a 5 m de profundidad y luego disminuye hasta una profundidad de 10 m, mientras que la zona 3 (Aula Magna) la concentración de HC es mucho mayor cerca de la superficie y disminuye con la profundidad, las variaciones en la concentración de HC para la zona 3 sugieren que la contaminación al subsuelo se originó principalmente por derrames. Este grupo de hidrocarburos se considera representativo de los aceites y lubricantes (Mattney, 1994).

2.6.4 Distribución de hidrocarburos residuales y en fase libre en el subsuelo

Con base en la observación de muestras de suelo durante la perforación de barrenos y medición de niveles de agua e hidrocarburos en las trincheras y piezómetros en la zona inmediatamente al surponiente del Aula Magna, en el área comprendida entre los tanques verticales TV-400 y TV-145 se determinó la distribución de los hidrocarburos residuales y en fase libre en el subsuelo.

La distribución de los hidrocarburos residuales y en fase libre se presenta en la Figura 2.13 Como puede observarse en esta Figura los hidrocarburos residuales en la zona no-saturada en forma genérica se presentan a una profundidad de 2 m, aunque en forma aislada se tienen a menores profundidades como en la zona de la zanja excavada inmediatamente al oriente del piezómetro B-2, en donde se observaron hidrocarburos residuales a profundidades de 40 cm. El espesor de los hidrocarburos residuales es de 1 a 2 m y seguramente es afectado por la variación del nivel piezométrico y por la extracción de hidrocarburos en fase libre.

Los hidrocarburos en fase libre se encuentran flotando sobre el nivel piezométrico el cual varió de Diciembre de 2000 a una profundidad de 4 m hasta 5.5 m para los meses de febrero y marzo del 2001, el espesor aparente de hidrocarburos en fase libre varió de algunos mm hasta 1.8 m en la zona (Figura 2.13).

Por debajo del nivel freático se encontraron hidrocarburos “residuales” en los poros del suelo en la zona saturada, Fetter (1993) explica la presencia de hidrocarburos residuales en la zona saturada por efecto de la variación del nivel freático. El límite inferior de estos hidrocarburos es difícil de determinar debido a la presencia de hidrocarburos en fase libre, agua subterránea y método de perforación y de muestreo, se estima que dichos hidrocarburos residuales en la zona saturada se encuentran hasta profundidades de 7 m. Una vez ademados los barrenos B-2, BN-2, BN-1 y BN con tubo de PVC y sellado el espacio anular entre la pared del barreno y el tubo de PVC con bentonita, al seguir perforando a profundidades mayores de 7 m, no se encontró en forma visual hidrocarburo en la fase sólida de los suelos, solo agua con olor a hidrocarburos, lo cual indica la presencia de hidrocarburos en fase acuosa sobre todo en la zona de la estación piezométrica NP-2 a una profundidad de 8 m. Se considera que los hidrocarburos residuales en la zona saturada son los que presentan un potencial mayor de contaminación hacia el acuífero en explotación dado que están en contacto con el agua subterránea.

2.6.5 Resultados de los análisis de laboratorio de agua subterránea

2.6.5.1 Resultados del muestreo de agua de los pozos de monitoreo en zonas no-contaminadas

En relación al sistema de pozos de monitoreo someros instalados por la compañía DMT (1998) se observa en la Tabla 2.1 que los pozos DMT1, DMT6 y DMT8 se han medido los niveles de agua por un periodo de tres años incluyendo las mediciones realizadas por DMT (1998), y en este periodo han estado secos, lo que indica que se encuentran en la zona no-saturada, que de acuerdo a lo encontrado en la zona inmediatamente al surponiente del Aula Magna subyace al acuífero delgado.

Con los resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea de los pozos de monitoreo DMT4 y DMT5, consideradas como no-contaminadas por hidrocarburos, se generó el diagrama de Schoeller (Figura 2.14). En esta Figura se observa que ambas muestras corresponden a aguas bicarbonatadas con una predominancia del catión sodio particularmente en la muestra del pozo DMT 5. Desde el punto de vista distribución y composición química ambas muestras son similares. La relación Ca:Mg es de 1.46 para el pozo DMT5, a una profundidad de 7-10 m y de 1.44 para el pozo DMT4 a una profundidad de 17-20 m.

Se observa que los nitratos (17 mg/L) y sulfatos (54 mg/L) predominan en el pozo DMT4, mientras que en el pozo DMT5 los nitratos tienen valores menores a 1 mg/L y las concentraciones de hierro y manganeso en solución son mayores que para el pozo DMT4. Esto sugiere que a profundidades del orden de 7-10 m los sulfatos ya han sido reducidos, mientras que a profundidades del orden de 11-20 m, se presentan condiciones de reducción de sulfatos.

Los resultados de la medición de los parámetros físico-químicos, en los pozos DMT4 y DMT5 realizados en este trabajo se muestran en la Tabla 2.6.

TABLA 2.6. PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN POZOS LOCALIZADOS EN ZONAS NO-CONTAMINADAS

Pozo	Fecha; hora	pH	Eh (mV)	A (mg/L)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Od (mg/L)
DMT4	20/12/01;11:48	7.5	15	630	702	15.3	0.89
DMT5	10/12/01;15:00	7.8	-30	617.5	1144	23.9	0.86
DMT5	20/12/01;13:46	7.06	8	993	1140	18	0.87

La Tabla anterior muestra que el pH de las aguas subterráneas con valores de fondo varía de 7.06 a 7.8, y la conductividad eléctrica varía de 702 a 1144 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), es importante notar que la conductividad eléctrica en las aguas de fondo tiende a disminuir con la profundidad. La alcalinidad

varía de 617.5 a 993 mg/L y el potencial óxido-reducción varía de -30 a 15 mV. Los valores del pH y del Eh sugieren que el estado de oxidación del hierro en las zonas no-contaminadas es Fe³⁺.

Análisis de laboratorio de Compuestos orgánicos de los pozos en zonas no-contaminadas

Los resultados de análisis de laboratorio de las muestras de agua de los pozos DMT4 y DMT5 indican que no se detectaron hidrocarburos monoaromáticos (BTEX), bifenilos policlorados (BPC), hidrocarburos de aceite mineral, hidrocarburos aromáticos polinucleares (HPA) y compuestos fenólicos (DMT, 1998).

2.6.5.2 Análisis de laboratorio de hidrocarburos monoaromáticos en la zona contaminada

Los resultados de hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) de las ocho muestras de agua subterránea de los piezómetros instalados en este trabajo se muestran en la Tabla 2.7

TABLA 2.7 Resultados de laboratorio de ocho muestras de agua subterránea. Concentraciones de BTEX en µg/L (11-12 Septiembre/2001)

Muestra/ Prof. (m)	Benceno	Etilbenceno	m,p-Xileno	o-Xileno	Tolueno	Total BTEX
BN1 (10.9)	890	14.6	< 20	< 10	13.7	918
BN2 (8.8)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10	ND
BN3 (7)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10	ND
BN5 (3)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10	ND
B2 (9.4)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10	ND
B3 (4.7)	< 10	< 10	< 20	< 10	15.1	15.1
B4 (7.75)	< 10	< 10	< 20	< 10	14.1	14.1
B5 (10.5)	< 10	< 10	< 20	< 10	< 10	ND

Notas

ND: No detectado

El límite de detección para benceno, etilbenceno, tolueno y o-xileno es de 10.0 µg/L, para el m,p-xileno es de 20.0 µg/L.

De la Tabla anterior se observa que se detectó benceno con una concentración de 890 µg/L en el piezómetro BN1 el cual se encuentra instalado a una profundidad de 10.9 m por debajo del nivel de piso en la parte inferior del acuífero delgado.

El etilbenceno solo se encontró en el piezómetro BN1 con una concentración de 14.6 µg/L, mientras que el tolueno se encontró en los piezómetros BN1 con una concentración de 13.7 µg/L, B3 con valores de 15.1 µg/L y en el B4 con valores de 14.1 µg/L.

Siendo el xileno el compuesto más biodegradable no se encontró ninguno de sus isómeros en las muestras de agua subterránea analizadas.

2.6.5.3 Parámetros físico-químicos medidos en campo

La siguiente Tabla muestra los valores medidos en campo de los parámetros físico-químicos de las muestras de agua subterránea de los piezómetros instalados en esta tesis.

TABLA 2.8 Monitoreo de parámetros físico-químicos en la zona contaminada con hidrocarburos

Piezómetro	Fecha/hora	T (°C)	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	A (mg/L)	Od (mg/L)
BN1	11/sept/01; 11:24	23	9.1	-110	1200	653.125	nsm
BN1	16/nov/01; 11:49	23.8	8.01	-59	1045	534.37	0.95
BN1	30/Nov/01; 12:10	25.5	8.12	-62	850	617.5	1.0
BN2	11/sept/01; 13:23	24.2	8.2	-63	900	522.5	nsm
BN2	16/nov/01; 12:05	25	7.46	-20	1010	498.75	0.71
BN2	30/nov/01; 12:35	27.7	7.17	-10	950	534.37	0.56
BN3	11/sept/01; 14:48	25.1	8.22	-64	578	403.75	nsm
BN3	13/nov/01; 11:39	25.1	7.9	-70	630	397.81	1.43
BN4	12/sept/01; 11:09	22.6	8.3	-71	579	nsm	nsm
BN4	13/nov/01; 12:30	21.3	7.63	-34	nsm	nsm	1.8
BN4	16/nov/01; 13:10	21.2	7.55	-19	nsm	nsm	1.65
BN4	30/nov/01; 13:10	28.9	8.4	-85	500	nsm	1.32
BN5	13/Nov/01; 12:50	25.9	7.65	-34	nsm	nsm	1.8

BN5	16/nov/01; 13:35	25.7	7.24	-21	nsm	nsm	1.87
BN5	30/nov/01; 14:00	22.1	7.72	-38	338	nsm	1.87
B2	12/sept/01; 12:03	24.4	8.2	-62	620	374.0625	nsm
B2	30/nov/01; 15:10	29	7.45	-28	1040	522.5	0.86
B3	12/sept/01; 13:30	29.1	8.36	-73	457	172.18	nsm
B3	13/nov/01; 14:15	25.7	7.7	-36	nsm	nsm	1.74
B3	16/nov/01; 14:31	27.8	7.91	-37	nsm	nsm	1.7
B3	30/nov/01; 14:50	32.6	7.56	-50	590	nsm	1.77
B4	12/sept/01; 14:10	27.9	8.31	-70	522	445.31	nsm
B4	16/nov/01; 14:57	24.7	7.14	-6	993	558.12	1.04
B4	30/nov/01; 15:25	27.2	7.5	-27	1300	534.37	0.74
B5	12/sept/01; 14:50	28.5	8.67	-90	600	344.375	nsm
B5	13/nov/01; 13:10	22	7.85	-43	793	427.5	1.08
B5	16/nov/01; 15:00	22.7	7.48	-27	1003	522.5	0.98
B5	30/nov/01; 16:00	26.2	7.95	-59	1114	516.56	0.9

Notas:

nsm: no se midió el parámetro por no existir suficiente muestra de agua subterránea

La Figura 2.15 muestra la variación del oxígeno disuelto (Od) con la profundidad para los dos nidos de piezómetros para el monitoreo realizado el 30 de noviembre de 2001, el comportamiento de la disminución del Od en los dos nidos de piezómetros es similar, ya que el oxígeno disuelto con concentraciones de 1.87 mg/L a profundidades de 3 a 5 m, disminuye hasta valores entre 0.56 a 0.74 mg/L en forma lineal hasta una profundidad de 9 m en los dos casos y después aumenta hasta valores entre 0.86 a 1 mg/L a una profundidad de 11 m. En la Figura 2.16 se muestran las isolíneas de igual concentración de oxígeno en la sección vertical este-oeste que pasa por los dos nidos de piezómetros,

en dicha Figura se observa que existen dos zonas con concentraciones de oxígeno disuelto en agua muy bajas de 0.74 mg/L para la zona del nido de piezómetros B y de 0.56 mg/L para la zona del nido de piezómetros BP a una profundidad de 7.7 a 8.8 m: En los pozos de monitoreo instalados en zonas no contaminadas los valores de oxígeno disuelto varían de 0.86 mg/L a 0.9 mg/L a profundidades de 7 a 20 m (DMT, 1998; esta tesis), esto indica que el oxígeno se pudo haber consumido debido a la biodegradación de los hidrocarburos en el subsuelo.

De acuerdo a la Tabla 2.9 se observa que no existen nitratos en el agua del acuífero delgado en la zona del Aula Magna de la ex-refinería Azcapotzalco, en un estudio de un acuífero somero no confinado, realizado por Postma y otros (1991) encontraron una zona aerobia con concentraciones altas de oxígeno disuelto y con presencia de nitratos subyacente por una zona anaerobia con altas concentraciones de hierro, estos autores concluyen que la presencia de materia orgánica como las raíces de las plantas controlan y favorecen la reducción de nitratos, en la zona bajo estudio en la descripción de más de 300 muestras de suelo, se notó la presencia de gran cantidad de materia orgánica en el sitio incluso hasta profundidades de 7 a 8 m, disminuyendo el contenido de materia orgánica a profundidades mayores de 8 m. Este hecho pudiera explicar que debido a las concentraciones altas de materia orgánica los nitratos a profundidades de hasta 8 - 11 metros están siendo reducidos debido a la oxidación de materia orgánica y a la biodegradación de hidrocarburos (ver Tabla 2.8).

La Figura 2.17 muestra la variación del pH del agua subterránea medido en laboratorio (L) y en campo (C) cuando se tomaron las muestras de los piezómetros. En dicha Figura se observa que el pH en general tiende a aumentar con la profundidad desde un valor de 7.2 - 7.3 medido a 3 - 4 m hasta un valor de 8 - 8.2 a una profundidad de 11 m. Bennet y otros (1993) mencionan que en áreas contaminadas con hidrocarburos en donde se presenta biodegradación, la variación del pH depende de los principales compuestos inorgánicos presentes en el sitio en cuestión. Es decir cuando predomina la reducción de SO_4^{2-} y NO_3^- se incrementa el contenido de HCO_3^- y en estas circunstancias no se produce un medio ácido y el pH no tiende a bajar. Mientras que en medios geológicos donde predomina el oxígeno como agente oxidante se producen grandes concentraciones de CO_2 y la consecuente generación de ácido carbónico, en estas circunstancias el pH tiende a disminuir. Por otro lado Freeze y Cherry (1979) mencionan que la variación del pH en situaciones de oxidación-reducción en donde se producen cantidades significantes de H^+ , dependiendo de las características de la fase sólida del medio geológico en cuestión puede el hidrógeno ser consumido en reacciones con minerales y por lo tanto el pH no disminuye, también es importante considerar la capacidad del medio hidrogeológico de neutralizar los ácidos producidos, el parámetro que nos indica la capacidad del agua para neutralizar los ácidos es la alcalinidad.

La Figura 2.18, muestra la variación del potencial óxido-reducción (Eh) y de los sólidos disueltos totales (SDT) con la profundidad del agua subterránea. Para el nido de piezómetros BN el Eh varía de -20 a -70 mV y para el nido B, varía de -5 a -35 mV. En general el valor del Eh tiende a disminuir con la profundidad en el nido BN, con excepción del piezómetro BN2 en el cual se incrementa el valor del Eh de -70 a -20 mV. Para el nido de piezómetros B, el valor del Eh aumenta de -35 mV a

4.8 m hasta -5 mV a una profundidad de 8 m, para después disminuir a un valor de -25 a profundidades entre 9 y 11 m.

La Figura 2.19 muestra el diagrama Eh-pH elaborada con los datos de campo de las muestras de agua subterránea de los dos nidos de piezómetros. En esta Figura se observa que todas las muestras de agua se localizan en la zona donde el compuesto $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es estable y se encuentra en estado sólido, en esta zona el hierro tiene un estado de oxidación de +III, es de notarse que todas las muestras de agua subterránea se encuentran muy cerca de la línea en donde predomina el Fe^{2+} acuoso.

Es importante notar que Lindberg y Runnels (1984) señalan que las mediciones del Eh no tienen gran significado termodinámico, para definir zonas con diferentes características de oxidación-reducción, como por ejemplo zonas donde predomina la biodegradación aerobia o anaerobia. Postma y otros (1991), Abrams y otros (1998), Abrams y Loague (2000) mencionan, que son más confiables las mediciones de oxígeno disuelto, nitratos y cationes disueltos como hierro y manganeso para definir zonas de oxidación-reducción. Pero en el sitio bajo estudio las mediciones del Eh concuerdan con lo encontrado con los resultados de los resultados de los análisis de bicarbonatos, hierro soluble y oxígeno disuelto, es decir indican que en la zona en a profundidades del orden de 9 a 11m prevalecen condiciones anaerobias con reducción de hierro y/o sulfatos.

La Tabla 2.8 muestra la variación de la alcalinidad con la profundidad en los dos nidos de piezómetros, la alcalinidad se midió por un periodo de tres meses en los piezómetros instalados, la Tabla 2.6 muestra los valores de alcalinidad para los pozos instalados en zonas no-contaminadas. Se observa que la alcalinidad medida en el mes de noviembre del 2001 aumenta con la profundidad de 397.81 mg/L hasta 534.37 mg/L a profundidades de 7 a 11 m en el nido de piezómetros BN, mientras que la alcalinidad permanece aproximadamente constante en el nido de piezómetros B, variando entre 516.56 mg/L a 558.12 mg/L. La alcalinidad del agua subterránea en la zona no-contaminada medida en el mes de diciembre del 2001 presentó valores más altos de 617.5 a 993 mg/L.

La Figura 2.20 muestra la variación de la conductividad eléctrica CE en $\mu\text{S}/\text{cm}$ con datos de campo (C) y de laboratorio (L), tanto las mediciones de CE en campo y laboratorio concuerdan bastante bien. En esta Figura se observa que la CE para el nido de piezómetros BN aumenta de 331 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 3 m de profundidad hasta 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una profundidad de 11 m. Para el caso del nido de piezómetros B, la CE aumenta de 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una profundidad de 4.5 m hasta 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una profundidad de 8 m, para luego disminuir a una valor de 813 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una profundidad de 10.5 m.

También se observa una correspondencia con la variación de los valores de los sólidos disueltos totales (SDT) los cuales se muestran en la Figura 2.18 Como puede observarse en esta Figura los SDT aumentan de 163 mg/L a una profundidad de 3 m hasta 482 mg/L a una profundidad de 11 m en el nido de piezómetros BN, mientras que para el nido de piezómetros B, los SDT varían de 308 mg/L a una profundidad de 4.5 m hasta 649 mg/L a una profundidad de 8 m, para luego disminuir a una valor de 401 mg/L en el piezómetro B5 a una profundidad de 10.5 m. La variación de los SDT y por ende la CE se interpreta de la siguiente manera: la biodegradación de los hidrocarburos genera

principalmente ácidos orgánicos y ácido carbónico, estos ácidos corroen y disuelven los minerales presentes en los suelos de las zonas contaminadas con compuestos orgánicos, produciendo un frente de fluidos lixiviables, la cual es periódicamente transportada por el gradiente hidráulico abajo, generando una zona con altas concentraciones de SDT y altos valores de CE. La mancha de alta conductividad coincide con la zona donde se presentaron concentraciones de benceno y tolueno y que de acuerdo a los datos de la química inorgánica y demás parámetros hidráulicos la biodegradación es predominantemente anaerobia.

La Figura 2.21 muestra la variación de la temperatura (T) en °C con la profundidad. Dicha Figura muestra que a profundidades entre 3 a 4.5 m las temperaturas varían entre 26 y 28° C, disminuyendo para el caso del nido de piezómetros BN hasta 21°C a 5 m para después aumentar a 25°C a profundidades entre 7 y 9 m, en los dos nidos de piezómetros la temperatura del agua subterránea a profundidades de 10.5 a 11 m fue de 22.7°C y 23.8°C. No se observó un claro patrón de variación de la temperatura con la profundidad. La temperatura del agua de la zona no-contaminada muestra que esta varía entre 18 a 24°C a 10 m de profundidad y de 15°C a 20 m (ver Tabla 2.6).

2.6.6 Análisis químicos de compuestos inorgánicos en la zona contaminada

Como parte de este trabajo se tomaron nueve muestras de agua en la zona en estudio, para determinar iones mayores, Fe y Mn. La Tabla 2.9 muestra los resultados de laboratorio.

El agua subterránea en la zona contaminada tiene una composición química inorgánica diferente al agua considerada como nativa o no-contaminada, ya que como puede verse en la Tabla 2.9 y en la Figura 2.22 donde se muestra la variación de las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} con la profundidad las aguas subterráneas son de tipo bicarbonatadas con una predominancia del catión sodio hasta una profundidad de 7 m en el nido de piezómetros BN, a profundidades mayores las aguas se convierten en bicarbonatadas cálcicas y magnésicas aumentando con la profundidad las concentraciones de Ca y Mg.

Para el nido de piezómetros B predominan las aguas bicarbonatadas con sodio aunque el Ca tiende a aumentar hasta una profundidad de 8 m, el Mg también tiende a aumentar con la profundidad (Figura 2.22). Las relaciones de Ca:Mg para el nido de piezómetros BN varían de 0.82 a 1.17 tendiendo a aumentar con la profundidad y para el nido de piezómetros B, dicha relación varía de 0.76 a 1.09 también tendiendo a aumentar con la profundidad, las relaciones de Ca:Mg para la zona no-contaminada varían de 1.46 a una profundidad de 7-10 m y de 1.44 a una profundidad de 17-20 m.

De acuerdo a Bennet y otros (1993) la variación en las concentraciones de Ca, Mg y HCO_3^- indican zonas con diferentes características de oxidación-reducción, en un área contaminada con hidrocarburos. El aumento en las concentraciones de estos compuestos inorgánicos indica la presencia de biodegradación, disolución de minerales con contenido de carbonatos, consumo de materia orgánica y la reducción de compuestos inorgánicos tales como óxidos de hierro, sulfatos y nitratos con la consecuente generación de Ca, Mg y bicarbonatos. Estos autores mencionan que la

generación de estos elementos depende también en gran medida de la composición química del suelo en cuestión.

TABLA 2.9 Iones mayores de las muestras de agua subterránea de los piezómetros instalados en este trabajo.

Piezómetro	pH	CE (µS/cm)	SDT (mg/L)	T (°C)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe soluble	Mn soluble	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
BN1 (10.9 m)	7.9 (L); 8.01-8.12 (C)	970 (L); 850-1045 (C)	482	23.8	80.16	94.77	78.93	16.22	1.84	0.26	79.76	167.61	597.89
BN2 (8.8 m)	7.6 (L); 7.17-7.46 (C)	900 (L); 950-1010 (C)	447	25	72.14	63.18	80.92	13.24	0.68	0.97	62.03	43.7	610.1
BN3 (7 m)	7.9 (L); 7.9 (C)	941 (L); 630 (C)	466	25.1	60.12	51.03	65.94	9.62	0.71	0.74	70.9	ND	585.69
BN4 (5 m)	7.35 (L); 7.55-8.4 (C)	704 (L); 500 (C)	348	21.3	24.04	24.3	107.77	6.01	0.29	0.04	56.72	2.69	390.46
BN5 (3 m)	7.3 (L); 7.24-7.72 (C)	331 (L); 338 (C)	163	25.9	16.03	19.44	29.97	4.2	ND	ND	49.63	ND	183.03
B2 (9.4 m)	7.8 (L); 7.45 (C)	983 (L); 1040 (C)	490	29	32.064	29.16	97.91	10.42	0.61	0.61	62.03	ND	634.5
B3 (4.7 m)	7.15 (L); 7.56-7.91 (C)	620 (L); 590 (C)	308	27.8	28.05	36.45	77.93	3.4	ND	ND	70.9	ND	366.06
B4 (7.75 m)	7.3 (L); 7.14-7.5 (C)	1303 (L); 993-1300 (C)	649	24.7	80.16	63.18	87.92	11.82	0.55	1.35	163.07	ND	707.71
B5 (10.5 m)	8.3 (L); 7.48-7.95 (C)	813 (L); 793-1114 (C)	401	22.7	28.05	60.75	87.92	18.84	0.03	0.13	62.03	45.54	488.08

Notas:

(L): Parámetro medido en laboratorio

(C): Parámetro medido en campo

- Las concentraciones se reportan en mg/L a menos que se indiquen otras unidades

- ND: no detectado (la concentración es menor al límite de detección de 0.01 mg/L)

- En laboratorio se determinaron también carbonatos pero la concentración en todas las muestras fue menor al límite de detección.

- La concentración de los nitratos (NO₃⁻) en todas las muestras fue menor al límite de detección, con excepción de la muestra B3 que fue de 0.05 mg/L

En la Figura 2.23 se observa que los sulfatos en general aumentan con la profundidad en el nido de piezómetros BN desde una concentración de 2.69 mg/L a 5 m, hasta una concentración de 167.61 mg/L a una profundidad de 11 m. En el nido de piezómetros B, solo se encontraron sulfatos a una

profundidad de 8 m con una concentración de 45.54 mg/L. La variación de los sulfatos sugiere que estos han sido reducidos hasta una profundidad de 8 a 9 m.

La Figura 2.24 muestra la concentración de los bicarbonatos en el agua subterránea, se puede observar que los bicarbonatos aumentan con la profundidad hasta los 8-9 m, y después la concentración disminuye hasta la profundidad de 11 m. Es de notarse que existe una zona donde se presentan las mayores concentraciones de bicarbonatos en los dos nidos de piezómetros, esta zona se encuentra entre 7.75 a 8.8 m de profundidad y coincide con la zona en donde se tienen las más bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el agua subterránea (Figura 2.15). La variación del contenido de bicarbonatos sugiere una relación con el contenido de oxígeno disuelto en el agua subterránea, consumo de materia orgánica y con los procesos de biodegradación. Freeze y Cherry (1979) y Stumm y Morgan (1981) mencionan que en cada reacción de oxidación-reducción que consume materia orgánica se reducen los compuestos inorgánicos presentes en el agua subterránea como los nitratos, óxidos de hierro y manganeso, sulfatos, etc., y al reducirse dichos compuestos, se producen bicarbonatos. Este hecho indica que se puede utilizar la variación de los bicarbonatos en la definición de zonas con diferentes características de oxidación-reducción, Bennet y otros (1993) utilizaron las concentraciones de bicarbonatos, calcio y magnesio para definir zonas con diferentes características de oxidación-reducción y biodegradación en un acuífero contaminado con petróleo crudo.

La zona en donde se tienen las mayores concentraciones de bicarbonatos también coincide con la presencia de benceno (918 µg/L) y tolueno (13.7 µg/L) en el piezómetro BN1 instalado a 10.9 m bajo la superficie. Howard y otros (1990), Barker y otros (1987) señalan que el benceno se biodegrada en condiciones aerobias, pero es muy difícil de biodegradar en condiciones anaerobias. La relación entre la variación del contenido de bicarbonatos y la de la benceno sugiere que la zona entre los piezómetros BN1 y BN2 en el nido de piezómetros BN y la zona de los piezómetros B4 y B2 es una zona anaerobia. Como ya se mencionó esta zona es en donde se presentan las menores concentraciones de oxígeno disuelto en el agua subterránea de 0.56 a 0.74 mg/L. La presencia de concentraciones de oxígeno disuelto en esta zona que de acuerdo a las concentraciones de compuestos inorgánicos sugieren se trata de una zona anaerobia, indican que existe un traslape entre la zona aerobia y la zona anaerobia, en otras investigaciones como la realizada por Berg y otros (1995) en un acuífero contaminado por lixiviados provenientes de un relleno sanitario encontraron también un traslape entre las diferentes zonas de oxidación-reducción.

El traslape entre las zonas aerobias y anaerobias se interpreta de la siguiente manera: previo a los derrames y fugas de hidrocarburos en la zona de los TV's 400 y 145 prevalecían condiciones aerobias, este hecho se fundamenta también en las mediciones de oxígeno disuelto en las zonas no-contaminadas que presentan concentraciones de oxígeno disuelto (pozos DMT4 y DMT5), una vez que se produjeron las fugas y derrames de hidrocarburos comenzaron los procesos de oxidación y biodegradación de los hidrocarburos, con el consecuente consumo de oxígeno disuelto, reducción de nitratos, reducción de óxidos de manganeso, hierro y sulfatos, causando una "sobreposición" de una zona anaerobia en el acuífero en donde prevalecían condiciones aerobias, es decir la presencia de la zona anaerobia se considera de carácter transitorio, tendiendo a desaparecer cuando los compuestos orgánicos hayan sido oxidados. En otros estudios en zonas contaminadas con

hidrocarburos se han encontrado zonas anaerobias transitorias tal como la encontrada por Lovley y otros (1989) en un acuífero somero contaminado con hidrocarburos aromáticos.

La Figura 2.25 muestra las concentraciones de hierro y manganeso solubles del agua subterránea. En dicha Figura se observa que la concentración de hierro en el nido de piezómetros BN aumenta con la profundidad de 0.29 mg/L a 5 m hasta 1.84 mg/L a 11 m de profundidad, mientras que para el nido de piezómetros B, la concentración de hierro aumenta de 0 hasta 0.61 mg/L entre 5 y 9 m de profundidad, y disminuye a 0.03 mg/L a 10.5 m de profundidad. En la Figura 2.26 Se muestran las isolíneas de igual concentración para el hierro, en dicha figura se observa que las mayores concentraciones de hierro tienden a aumentar rápidamente a una profundidad entre 9 a 11 m, mientras que a profundidades de 3 a 7 m, el hierro disuelto es prácticamente inexistente, las zonas con menores concentraciones de hierro disuelto en el agua coinciden con las zonas con menor concentración de oxígeno disuelto, esta relación sugiere, la generación-precipitación de hidróxidos de hierro probablemente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 2.19) a profundidades entre 10-11 m, para la zona de los piezómetros B, y a profundidades entre 5 a 9 m, para la zona de los piezómetros BN1. La zona con mayores concentraciones de hierro (zona de los piezómetros BN2 y BN1) se interpreta como una zona anóxica, la cual coincide con la presencia de benceno y tolueno. Esta conclusión concuerda con lo encontrado por Postma y otros (1991) en un estudio de un acuífero somero contaminado, en donde encontraron que las zonas anóxicas coincidían con zonas conteniendo altas concentraciones de hierro.

La variación del manganeso en los dos nidos de piezómetros tiene un comportamiento similar, aumenta con la profundidad de 0 hasta 1.35 mg/L a una profundidad de 7 m, y luego disminuye hasta una concentración de 0.13 mg/L a una profundidad de 11 m. En la Figura 2.27, se muestran las isolíneas de igual concentración de manganeso que se vuelven concéntricas tanto en el piezómetro B4 como en el piezómetro BN2, los cuales se encuentran a una profundidad entre 8 y 8.8 m, para el caso del nido de piezómetros BN, la zona de mayor concentración de manganeso coincide con la zona en donde se encontraron las mayores concentraciones de benceno, tolueno (Tabla 2.7) y sulfatos, mientras que para el nido de piezómetros B, la zona de mayor concentración de manganeso coincide con la zona en donde se encontró tolueno disuelto en el agua subterránea.

Finalmente se hace notar que las concentraciones de hierro y manganeso encontradas en el sitio contaminado con hidrocarburos son diferentes a las concentraciones de hierro y manganeso encontradas en la zona donde no se encontraron evidencias de contaminación por hidrocarburos, es decir en la zona de los pozos DMT4 y DMT 5 (Tabla 2.2)

2.6.7 Modelo conceptual hidrogeológico y de transporte de hidrocarburos

La Figura 2.5 muestra las unidades hidrogeológicas regionales de la Cuenca de México en una Sección que va de la Sierra de las Cruces hasta el Lago de Texcoco inmediatamente al oriente del Peñón del Marqués, en esta Figura se muestra la localización de la ERA y la sección geológica de 6.4 kms de largo por 300 m de profundidad. Se observa que el acuitardo de sedimentos lacustres tiene en la zona de la ERA espesores del orden de 15 m y presenta unidades acuíferas en condiciones

colgadas de arenas-limosas con espesores de 5 m (Figura 2.4), la siguiente unidad hidrogeológica en la zona de la ERA es el acuífero en sedimentos lacustres y piroclásticos del Plioceno inferior, que de acuerdo a la Figura 2.5 presenta horizontes de arcillas a 35, 40 y 50 m de profundidad, también se presentan gravas, arenas con arcilla, a profundidades de 60 y 80 m.

Como resultado de las investigaciones de este trabajo se determinó que existe un acuífero delgado y colgado, el cual está contaminado por hidrocarburos aromáticos a profundidades de 5 a 11 m, subyaciendo a este acuífero delgado se tiene una capa de arcillas de 2-3.5 m de espesor y enseguida se tiene una zona no-saturada de 10-12 m, la capa dura (CD) subyace a las arcillas parcialmente saturadas a una profundidad de 26 m, según evidencias encontradas durante la prueba de bombeo realizada en el pozo 15 (Anexo 5) y observaciones durante la instalación del piezómetro BP, la capa dura se encuentra saturada en la zona de los TV's 400 y 145. El nivel estático del acuífero en explotación en la zona se encuentra a 64 m (DGCOH, 2000) y según la prueba de bombeo realizada en el pozo 15, el agua subterránea presenta flujo horizontal en este acuífero, el cual está formado por sedimentos lacustres y piroclásticos del Plioceno inferior, el flujo se caracteriza por temperaturas de 22.1 a 22.3 °C, esta prueba de bombeo demostró que existe un aporte importante de la primera capa dura y de los sedimentos lacustres que la subyacen, este aporte de agua se caracteriza por temperaturas más frías entre 20.7 a 20.9 °C (Anexo 5), el modelo conceptual se presenta en la Figura 2.28.

En la sección vertical del sitio en estudio, se considera que la mancha de hidrocarburos monoaromáticos en fase disuelta presente en el acuífero delgado se desplaza de norponiente a suroriente por advección y dispersión, el principal proceso de atenuación natural que se considera presente es la biodegradación del benceno y tolueno disueltos en el agua subterránea.

De las reacciones químicas, sólo se discute en este capítulo la oxidación-reducción durante la biodegradación aunque se reconoce que otros procesos químicos como reacciones ácido-base, hidrólisis, polarización y formación de pares, etc., pudieran estar presentes en el sitio bajo estudio. La pérdida de masa de los compuestos orgánicos en general por reacciones químicas se encuentra en investigación y se recomienda que se investigue en estudios posteriores.

En el sitio bajo estudio no se determinó el perfil del carbón orgánico (f_{oc}) pero se considera importante determinarlo para estudios posteriores en el sitio. En la literatura se encontraron valores de este parámetro en las arcillas lacustres de la cuenca de México de 1 a 8% (Pitre, 1994). La importancia de este parámetro radica en que es fundamental para el cálculo del factor de retardo (R) debido a la sorción de los monoaromáticos, durante la migración en el subsuelo, esta importancia fue señalada por Karickhoff (1981), Chiang y otros (1989), quienes concluyen que en las zonas donde se presentan valores del contenido de carbón orgánico mayores a 0.08%, los procesos de adsorción-desorción son importantes en la pérdida de masa de los hidrocarburos monoaromáticos durante la migración en el subsuelo. En el sitio bajo estudio se consideraron los efectos de la sorción determinando el valor de K_d en función del f_{oc} , el valor del K_d determinado es de 0.2 cm³/g (ver Tabla 3.3), este valor se ingresó al programa de simulación numérica el cual calcula el factor de retardo R.

La interpolación de las líneas de igual concentración de los tres grupos de hidrocarburos importantes mostradas en las Figuras 2.10 a 2.12 indican que en la zona de estudio localizada al surponiente del Aula Magna entre los barrenos 35 y 162, las concentraciones de BTEX, HC y PAH's son mucho mayores cerca de la superficie y disminuyen con la profundidad, esta variación sugiere que la contaminación al subsuelo se originó principalmente por derrames. La edad de los derrames se discute en detalle en la sección de condiciones iniciales del capítulo 3. Sin embargo, con base en entrevistas a personal de PEMEX Refinación, se indica que ocurrieron por lo menos dos derrames asociados a incendios y/o a fallas en la operación. El primero ocurrió alrededor de 1970 en la zona de los TV's 140, es decir hace aproximadamente 35 años (1967) y el segundo, ocurrió hace aproximadamente 15 años (1990) en la zona del TV-141.

Como ya se mencionó en el capítulo 1 el objetivo general del trabajo de esta tesis es determinar los procesos de migración en el sitio bajo estudio de los compuestos orgánicos ligeros en fase disuelta, no se incluye el efecto de la volatilización de gases, sin embargo, no se considera que la pérdida de masa de los monoaromáticos en fase disuelta por volatilización sea importante en las condiciones actuales debido a que se obtuvo un valor de pérdida de masa por volatilización (F) de 0.07 (ver sección 3.4.1), que de acuerdo a Chiang y otros (1989) los valores de F entre 0.05 y 0.07, implican que la volatilización no es el proceso principal responsable de pérdida de masa. Adicionalmente durante los trabajos de perforación e instalación de los 13 piezómetros en el sitio de estudio en los primeros 2 m de profundidad se midieron valores de explosividad cercanos a 0%, lo cual indica la poca cantidad de gases explosivos presentes en los poros del suelo a dicha profundidad, este hecho indica que a profundidades someras no existe un flujo importante de gases.

Otro factor que indica que en el sitio en estudio la volatilización de la fase disuelta no es importante es que los valores de las concentraciones de BTEX en muestras de aire en suelo son menores a 8.0 mg/m^3 , las mayores concentraciones de monoaromáticos se encontraron en la parte sur de la refinería (DMT, 1998) en los sondeos 207, 226, 229, 231 y 232 que se encuentran al sur de la zona de llenaderas (ver Figura 2.1 y Tabla 4.9). Jury y otros (1990), mostraron que el transporte de vapores orgánicos en fase libre depende de la granulometría del medio poroso, ya que la volatilización de los monoraomáticos cuando se encuentran en un suelos arenosos pueden perder hasta 34.3% de la masa original y en presencia de suelos arcillosos 0.01% de la masa original. Fetter (1993) menciona que la volatilización es más importante para la fase libre que para la fase disuelta.

2.7 CONCLUSIONES

El área bajo estudio esta ubicada al norponiente de la cuenca de México, en el extremo norponiente de la Delegación Azcapotzalco, a aproximadamente 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km de la sierra de Monte Alto. La cuenca de México pertenece a la Provincia geológica del Eje Neovolcánico. En esta región el vulcanismo se manifiesta principalmente por la presencia de grandes estrato-volcanes, que se levantan en medio de las extensas llanuras lacustres Pliocénicas

Se encontraron seis unidades litológicas en el área de estudio. La 1ª suelos arcillo- limosos con un alto contenido de materia orgánica. Esta unidad se encuentra contaminada con hidrocarburos derivados del petróleo en fase residual y en fase libre; la segunda unidad son sedimentos arcillo- limosos con arenas; la tercera son sedimentos areno- limosos y constituyen el acuífero delgado, en el área de estudio dicho acuífero se encuentra impactado por hidrocarburos en fase acuosa. Al acuífero lo subyacen sedimentos arcillosos parcialmente saturados. Este estrato de arcillas compresibles sobreyace a otras unidades más permeables. La quinta unidad litológica la constituyen una secuencia de arenas y gravas a profundidades entre 13 a 26 m, dicha unidad se encontró parcialmente saturada. Finalmente la primer “capa dura” en la zona se encontró a una profundidad de 26 m, esta unidad se compone de gravas y arenas parcialmente cementadas por carbonato de calcio.

Tres grupos de hidrocarburos tienen concentraciones importantes en el subsuelo de la ERA y por lo tanto, presentan peligro de contaminación a los acuíferos subyacentes, estos tres grupos son: los hidrocarburos monoaromáticos con concentraciones de BTEX superiores a 0.15 mg/kg en el suelo, la zona contaminada se encuentra inmediatamente al surponiente del Aula Magna. El 2º grupo es el de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH), la zona que se encuentra al surponiente del Aula Magna tiene PAH's entre 1 a 20 mg/kg a profundidades de 0 hasta 9 m. El tercer grupo lo constituyen los hidrocarburos de aceite mineral (HC). La zona que se encuentra al surponiente del Aula Magna tiene concentraciones de HC entre 1000 a 30, 000 mg/kg. La distribución de las concentraciones de estos compuestos sugieren que ocurrió un derrame lo cual contaminó al subsuelo.

Los hidrocarburos residuales en la zona no-saturada en forma genérica se presentan a una profundidad de 2 m. Los hidrocarburos en fase libre se encuentran flotando sobre el nivel freático a una profundidad de 4 m hasta 5.5 m, el espesor aparente de hidrocarburos en fase libre varió hasta 1.8 m en la zona. Por debajo del nivel freático se encontraron hidrocarburos “residuales” en los poros del suelo en la zona saturada. Se estima que dichos hidrocarburos residuales en la zona saturada se encuentran hasta profundidades de 7 m. Se considera que los hidrocarburos residuales en la zona saturada son los que presentan un potencial mayor de contaminación hacia el acuífero en explotación dado que están en contacto con el agua subterránea.

El agua subterránea en las zonas no-contaminadas con hidrocarburos es de tipo bicarbonatada sódica. La relación Ca:Mg es de 1.46 y presentan concentraciones de oxígeno disuelto a profundidades entre 10 y 20 m de 0.8 mg/L, presentan pH de 7.06 a 7.8, y la conductividad eléctrica varía de 702 a 1144 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), la conductividad eléctrica en las aguas de fondo tiende a disminuir con la profundidad. La alcalinidad varía de 617.5 a 993 mg/L y el potencial óxido-reducción varía de -30 a 15 mV. Los resultados de análisis de laboratorio de las muestras de agua indican que no se detectaron hidrocarburos monoaromáticos (BTEX), bifenilos policlorados (BPC), hidrocarburos de aceite mineral, hidrocarburos aromáticos polinucleares (HPA) y compuestos fenólicos.

En el agua subterránea de la zona impactada por hidrocarburos se detectó benceno con una concentración de 890 a una profundidad de 10.9 m por debajo del nivel de piso. El etilbenceno se encontró a una concentración de 14.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, mientras que el tolueno presentó concentraciones de 13.7

hasta 15.1 µg/L. En cuanto al xileno no se detectó ninguno de sus isómeros en las muestras de agua subterránea analizadas.

El agua subterránea en la zona contaminada tienen una composición química inorgánica diferente al agua considerada como nativa o no-contaminada, la variación de las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} con la profundidad en dichas aguas subterráneas son de tipo bicarbonatadas con una predominancia del catión sodio hasta una profundidad de 7 m, a profundidades mayores las aguas se convierten en bicarbonatadas cálcicas y magnésicas aumentando con la profundidad las concentraciones de Ca y Mg. Los sulfatos aumentan con la profundidad desde una concentración de 2.69 mg/L a 5 m, hasta una concentración de 167.61 mg/L a una profundidad de 11 m.

Los bicarbonatos aumentan con la profundidad hasta los 9 m, y después la concentración disminuye hasta la profundidad de 11 m. En la zona localizada entre 7.75 a 8.8 m de profundidad, se presentan las mayores concentraciones de bicarbonatos, además esta zona coincide con la zona en donde se tienen las más bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el agua subterránea. La variación del contenido de bicarbonatos sugiere una relación con el contenido de oxígeno disuelto en el agua subterránea y con los procesos de biodegradación, los bicarbonatos también pueden estar relacionados con el consumo de materia orgánica. La zona en donde se tienen las mayores concentraciones de bicarbonatos también coincide con la presencia de benceno y tolueno. La relación entre la variación del contenido de bicarbonatos y la de la benceno indica que se trata de una zona anaerobia, en donde se presentan bajos niveles de oxígeno disuelto.

La concentración de hierro soluble a profundidades de 3 a 5 m, es prácticamente inexistente, a mayores profundidades aumenta de 0.29 mg/L a hasta 1.84 mg/L a 11 m de profundidad, con excepción de la zona entre 8 a 9 m donde se tienen concentraciones de hierro soluble de 0.68. La zona con mayores concentraciones de hierro se interpreta como una zona anóxica, la cual coincide con la presencia de benceno y tolueno.

La variación del manganeso aumenta con la profundidad hasta 1.35 mg/L a una profundidad de 7 m, y luego disminuye hasta una concentración de 0.13 mg/L a una profundidad de 11 m, la zona de mayor concentración de manganeso coincide con la zona en donde se encontraron las mayores concentraciones de benceno, tolueno y sulfatos.

En general la concentración del Od disminuye con la profundidad, este se encuentra a concentraciones de 1.87 mg/L a profundidades de 3 a 5 m, disminuyendo hasta valores entre 0.56 a 0.74 mg/L en forma lineal hasta una profundidad de 9 m en los dos casos y después aumenta hasta valores entre 0.86 a 1 mg/L a una profundidad de 11 m. Existen dos zonas con concentraciones de oxígeno disuelto en agua muy bajas de 0.56 a 0.74 mg/L a una profundidad de 7.7 a 8.8 m.

El pH en general tiende a aumentar con la profundidad desde un valor de 7.2 - 7.3 medido a 3 - 4 m hasta un valor de 8 - 8.2 a una profundidad de 11 m. El Eh varía de -20 a -70 mV tendiendo a disminuir con la profundidad. Los valores del Eh concuerdan con la interpretación de los resultados de los análisis de bicarbonatos, hierro soluble y oxígeno disuelto, es decir indican que en la zona en

a profundidades del orden de 9 a 11 m prevalecen condiciones anaerobias de reducción de hierro y/o sulfatos.

La alcalinidad aumenta con la profundidad de 397.81 mg/L hasta 534.37 mg/L a profundidades entre 7 y 11 m. La alcalinidad del agua subterránea en la zona no-contaminada presentó valores más altos variando de 617.5 a 993 mg/L.

La variación entre los SDT, la CE se interpreta de la siguiente manera: la biodegradación de los hidrocarburos genera principalmente ácidos orgánicos y ácido carbónico, estos ácidos corroen y disuelven los minerales presentes en los sedimentos de las zonas contaminadas con compuestos orgánicos, produciendo un frente de fluidos lixiviables, el cual es periódicamente transportado por el gradiente hidráulico abajo, generando una zona con altas concentraciones de SDT y altos valores de CE. La zona de alta conductividad eléctrica coincide con la zona, en donde se presentaron concentraciones de benceno y tolueno y que de acuerdo a los datos de la química inorgánica y demás parámetros físico-químicos la biodegradación es predominantemente anaerobia.

Para la mayoría de los piezómetros las cargas hidráulicas iniciaron con valores entre 2242 a 2244 msnmm, y se mantuvieron casi estables en la época de secas, a partir de esta fecha las cargas hidráulicas comenzaron a incrementarse hasta alcanzar valores entre 2243.5 a 2246.5 msnmm en época de lluvias. Para el período de medición de niveles de agua en los piezómetros que abarcó desde principios de septiembre del 2000 hasta el 25 de octubre del 2001, se observó que los piezómetros BN y B6 instalados a 13 m de profundidad nunca presentaron agua subterránea en condiciones de saturación, estos piezómetros se instalaron en la base del estrato arcilloso que subyace al acuífero delgado de arenas y limos. A profundidades entre 6 y 11 m en los 13 meses de monitoreo siempre se observó agua subterránea.

Con base en el graficado de las líneas equipotenciales, se obtuvo un gradiente hidráulico de 2.5×10^{-3} m/m con una dirección de norponiente a suroriente. Los resultados señalan que el flujo es predominantemente horizontal en el acuífero delgado. Existe un flujo vertical ascendente en la cima del acuífero y descendente en la parte inferior de dicho acuífero.

La conductividad hidráulica de la unidad arcillo-limosa tiene valores entre 3.7 a 5.2×10^{-8} m/s, mientras que para la unidad areno-limosa, K varía de 1.7×10^{-5} m/s a 8.8×10^{-7} m/s. La unidad areno-limosa presenta una variación de K de dos ordenes de magnitud lo cual confirma el carácter heterogéneo de dicha unidad.

2.8 REFERENCIAS

- Abrams, R.H., Loague, K. y Kent, D.B. (1998). *Development and testing of a compartmentalized reaction network model for redox zones in contaminated aquifers*. Water Resources Research, vol. 34, no. 6, pags. 1531-1541.
- Abrams, R.H. y Loague, K. (2000). A compartmentalized solute transport model for redox zones in contaminated aquifers. 1. Theory and development. Water Resources Research, vol. 36, no. 8, pags. 2001-2013.
- Barker, J.F., Patrick, G.C., y Major, D. (1987). *Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*. Ground Water Monitoring Review. Vol. 7(4)1987, pp. 64-71
- Bennet, P.C., Siegel, D.E., Baedecker, M.HJ. Y Hult, M.F. (1993). *Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer-1. Hydrogeology and inorganic geochemistry*. Applied Geochemistry, vol. 8, pags. 529-549.
- Bjerg, P.L.K, Rügge, Pedersen, J.K. y Chistensen, T.H. (1995). *Distribution of redox sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)*. Environ. Sci. Technol., vol 29, no. 5, pags. 1387-1394.
- Chiang, C.V., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthorst, J.D., y Klein, C.L. (1989). *Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer- data analysis and computer modeling*. Groundwater, 27(6): 823-834.
- CNA-GAVM, Comisión Nacional del Aguas, Gerencia del Valle de México. (1991). *Boletín de Mecánica de suelos*. Vol. 10. México, D.F.
- DGCOH (2000). *Piezometría del Valle de México. Estudio de mediciones en la red de pozo piloto para la parte sur de la cuenca del Valle de México y actualización de balance hidrogeológico, año 2000*. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, contrato no. 0-07-CO-04-1-0328. Elaborado por Lesser y Asociados, S.A. de C.V.
- Díaz, R.J.A., Lozano, S.C.R., Dávila, A.V.M., Vallejo, E. Y Girón, P. (1998). *Physical, chemical and mineralogical properties of Mexico city sediments: A geotechnical perspective*. Canadian Geotechnical Journal, vol. 35, pags. 600-610.
- DMT. Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH. (1998). *Diagnóstico de la contaminación en suelo, subsuelo, manto acuífero somero y profundo de La totalidad de la superficie de la Ex-refinería 18 de Marzo, incluyendo la nueva terminal de almacenamiento y distribución y la 1ª etapa del parque ecológico, para la elaboración del estudio de riesgo a la salud y medio ambiente y propuesta de alternativas de saneamiento*. Sociedad de investigación y verificación de RL. COAMEXA S. de R.L. de CV/RwThV/DMT. Noviembre de 1998.

Edmunds, W.M., Carrillo-Rivera, J.J y Cardona, A. (2002). *Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City*. Journal of Hydrology 258(2002) 1 - 24.

Fetter, C.W. (1993). *Contaminant hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, New York.

Freeze, R.A., y Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall.

Hansen, W.R. (1991). *Suggestions to authors of the reports of the United States Geological Survey*. US Government Printing Office. Seventh Edition. EEUUA.

Howard, P.H., Sage, G.W., Jarvis, W. F., Gray, D.A. (1990). *Handbook of Environmental fate and Exposure data for organic chemicals. Volume II, Solvents*. Lewis Publishers.

Hvorslev, M.J. (1951). *Time lag and soil permeability in groundwater observations*. Waterways experiment station corps. Of engineer, U.S. Army, Vicksburg, Missisipi. Bol. 36.

Instituto de Ingenieria, UNAM. (1996). *Evaluación de las condiciones ambientales y análisis de riesgo en el parque ecológico de la Ex-Refinería de Azcapotzalco*. Diciembre de 1996. Realizado por Inés Navarro G. y Rosario Iturbe A. Proyecto 6322.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1993). *Evaluación de la calidad del subsuelo y agua subterránea del área sur de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Septiembre de 1993.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1994a). *Evaluación de la contaminación del suelo y agua subterránea en el área de construcción del campo de béisbol, en la zona norte de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial. Gerencia de Protección Ambiental y Control Energético. División de Protección Ambiental. Marzo de 1994.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1994b). *Evaluación de la contaminación del subsuelo en la Colonia de Ingenieros de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial. Gerencia de Protección Ambiental y Control Energético. División de Protección Ambiental.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1997a). *Evaluación de gases del subsuelo en la colonia de Ingenieros de la Ex-Refinería 18 de Marzo*. Agosto de 1997.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1997b). *Diagnóstico de la contaminación del subsuelo del área de embarques y repartos en la Ex-Refinería 18 de Marzo*. Julio de 1997.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1997c). *Evaluación de áreas impactadas por hidrocarburos en el suelo, subsuelo y manto freático en la Ex-Refinería 18 de marzo, Azcapotzalco, México, D.F.* Octubre de 1997.

Jury, W.A., Russo, D., Streile, G. and El Abd, H. (1990). *Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface*. Water Resources Research, vol. 26, no. 1, pags. 13-20

Karickhoff, S.W. (1981). *Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils*. Chemosphere, vol. 10, no. 8, pags. 883-884.

Levine Fricke de México. (1992). *Propuesta técnica para el saneamiento ambiental de la Terminal de recibo y control de productos destilados de la zona Metropolitana y Valle de México*.

Lindberg, R.D. y Runnels, D.D. (1984). *Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling*. Science, 225, pags. 925-927.

Lovley, D.R., Baedecker, M.J., Lonergan, D.J., Cozzarelli, I.M., Phillips, E.J.P., y Siegel, D.I. (1989). *Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction*. Nature vol. 339, pags. 297-299.

Mattney, C.G. (1994). *Assesment and remediation of petroleum contaminated sites*. Lewis publishers. EEUUA.

Morrison Knudsen Corporation. (1991a). *Evaluación preliminar restauración ambiental Refinería de Azcapotzalco, Revisión 1.0*. Presentada a PEMEX Refinación. Subdirección de Producción.

Morrison Knudsen Corporation. (1991b). *Plan de trabajo de investigación ambiental*. Presentada a PEMEX Refinación, Subdirección de Producción.

Morrison Knudsen Corporation. (1994). *Trámites efectuados ante la SEDESOL para el proyecto remodelación de la terminal de recibo control, almacenamiento de destilados en Azcapotzalco, D.F.* PEMEX Refinación, Subdirección de Producción.

Mooser, F. (1990). *Estratigrafía y estructuras del Valle de México*. Memorias del Simposio: El subsuelo de la ciudad de México y su relación con la ingeniería de cimentaciones. A cinco años del sismo de 1985. Sociedad Mexicana de Mecánica de suelos. México, D.F.

Ortega, G.M.A. y Farvolden, R.N. (1989). *Computer analysis of regional groundwater flow and boundary conditions in the basin of Mexico*. Journal of Hydrology, 110(1989): 271-294.

Ortega, G.M.A. (1993). *Origin of pore water and salinity in the consolidating Chalco aquitard, near Mexico City*. PhD Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canadá.

PEMEX Refinación. (1991). *Información lodos aceitosos, Terminal de recibo y control de productos destilados zona metropolitana y Valle de México*. Subdirección de Producción. Superintendencia General.

PEMEX Refinación. (1992). *Saneamiento Ambiental de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Subdirección de Producción.

PEMEX Refinación. (1992a). *Proyecto de desmantelamiento de las instalaciones que se encuentran en la Ex-Refinería Azcapotzalco*. Subdirección de Transformación Industrial, Gerencia de Protección Ecológica e Industrial.

PEMEX. (1992b). *Informe de actividades desarrolladas por el grupo técnico, en la detección de fugas y extracción de hidrocarburos durante los meses de mayo y junio de 1992, en la terminal de ventas y la Ex-Refinería 18 de marzo, Azcapotzalco, D.F.* Subdirección Técnica Administrativa. Coordinación Ejecutiva de Servicios Generales y Seguridad Industrial.

PEMEX Refinación. (1993). *Información bifenilos policlorados*. Subdirección de Producción. Superintendencia General.

PEMEX Refinación. (1994a). *Información lodos blancos*. Subdirección de Producción, Superintendencia General.

PEMEX Refinación. (1994b). *Información lodos plomizos*. Subdirección de Producción, Superintendencia General.

PEMEX Refinación. (1994c). *Visitas efectuadas por la PROFEPA*. Subdirección de Producción, Superintendencia General.

PEMEX Refinación. (1995). *Términos de referencia de los servicios de diagnóstico y alternativas de remediación de la zona norte de la Ex-Refinería de Azcapotzalco*.

PEMEX Refinación. (2001). *Información verbal sobre localización de zonas en donde no se presentaron nunca derrames de hidrocarburos en la Ex-Refinería de Azcapotzalco*.

Petro Exploratory Technologies. (1992). *Propuesta técnica para el saneamiento ambiental de la terminal de recibo y control de productos destilados zona metropolitana y Valle de México*. Subdirección de Producción, Superintendencia General.

Pitre, C.V. (1994). *Analysis of induced recharge from a waste water canal through fractured clays in Mexico City*. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá.

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., y Larsen, F. (1991). *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling*. Water Resources Research, vol. 27, no. 8, pags. 2027-2045.

Rudolph, D.L., Cherry, J.A. y Farvolden, R.N. (1991). *Field investigations and solute transport in a lacustrine aquitard near Mexico city*. Water Resources Research, vol. 27, no. 9, pags. 2187-2201.

Saunders, W.R., Castle, R.W., and Foget, C.R.(1983). *Delineation of subsurface petroleum spills using terrain conductivity measurements*. Oil Spill Conference. EEUUA.

SIPASA. (1992). *Propuesta saneamiento Refinería 18 de Marzo*. Presentada a PEMEX Refinación.

SIPASA. (1993a). *Estudio para sanear y restaurar el suelo de la terminal de recibo y control de productos destilados de la zona metropolitana del valle de México. Fase 1A*. Abril de 1993.

SIPASA. (1993b). *Estudio para sanear y restaurar el suelo de la terminal de recibo y control de productos destilados de la zona metropolitana del valle de México. Fase 1B*. Mayo de 1993.

Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience. 780. Pp.EEUUA.

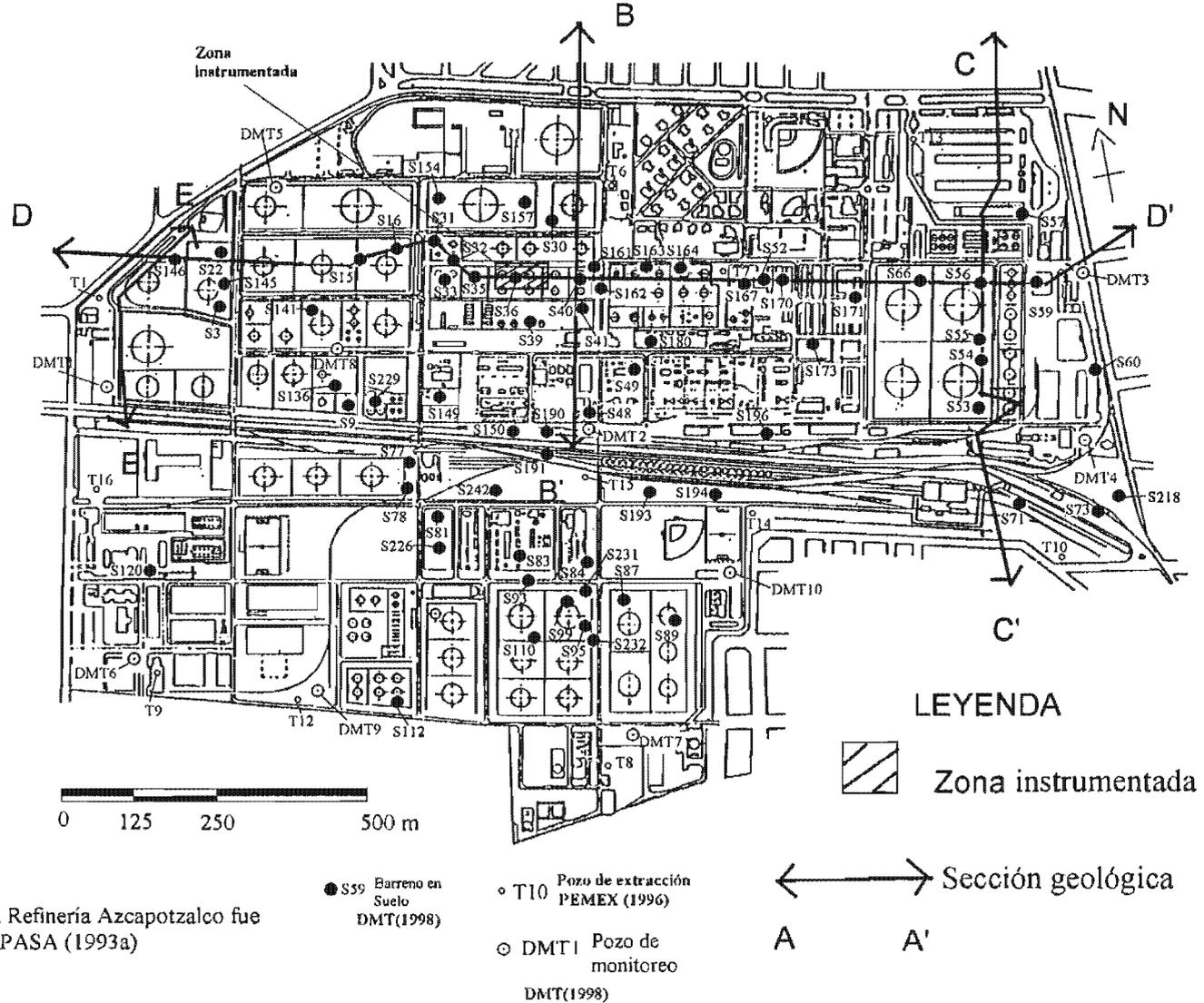
Valentine, R.M. and Kwader, T. (1985). *Terrain conductivity as a tool for delineating hydrocarbon plumes in a shallow aquifer - a case study*. Proceedings of the NWWA Conference on surface borehole geophysical methods in groundwater investigations. National Water Well Association. Worthington, Ohio, EEUUA.

Varela, Q. (2001). *Comunicación personal*. Pemex Refinación, Nueva Terminal de almacenamiento y distribución, Azcapotzalco. México, D.F.

Vargas, C.C. (2001). *Propiedades y comportamiento hidráulico del acuitardo lacustre de la Cd. De México*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México.

Vázquez, S. E. (1995). *Modelo conceptual hidrogeológico y características hidráulicas del acuífero en explotación en la parte meridional de la cuenca de México*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México.

Figura 2.1
Localización de obras exploratorias y zona instrumentada



El plano de la Refinería Azcapotzalco fue tomado de SIPASA (1993a)

Figura 2.2 Localización de estaciones piezométricas

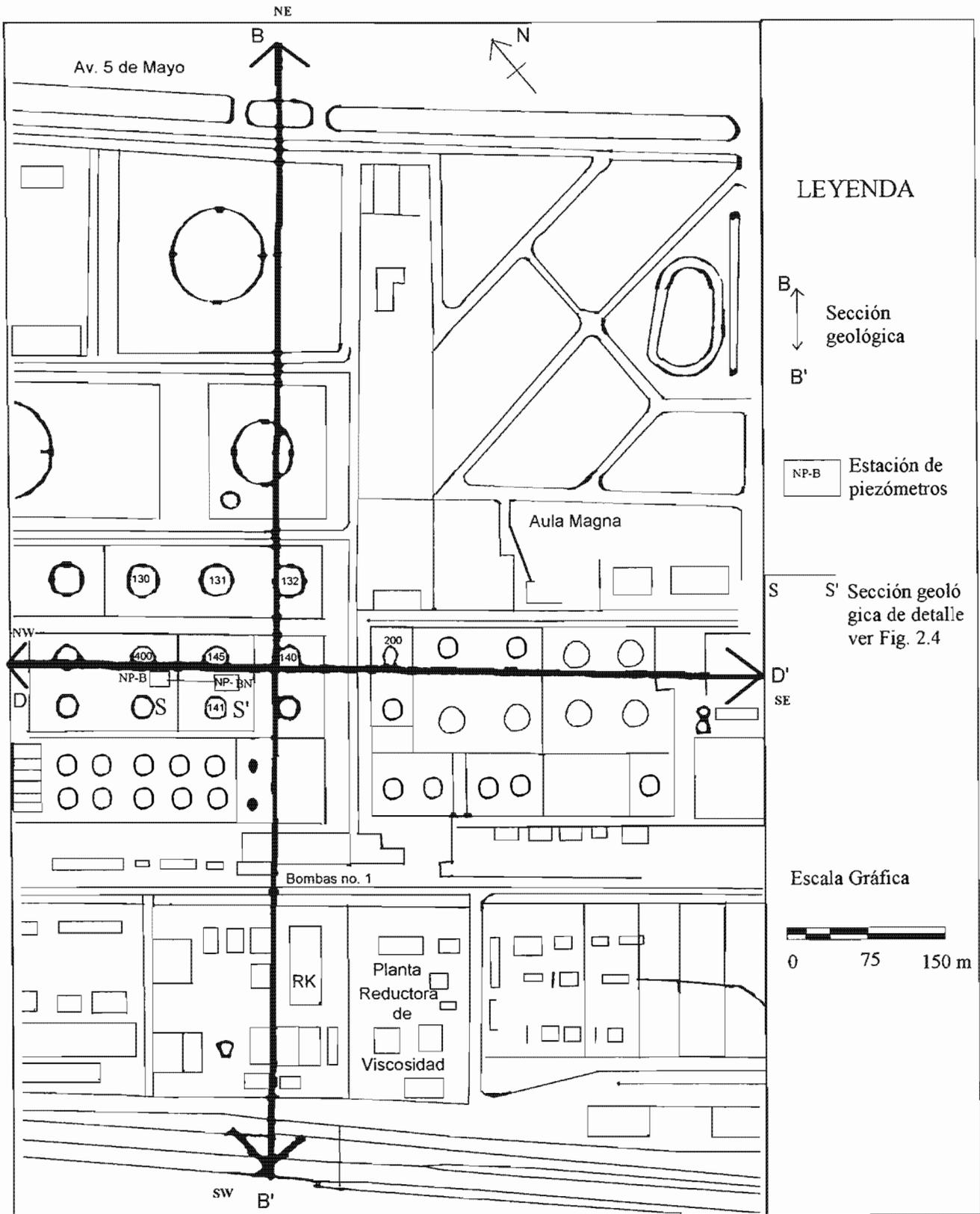
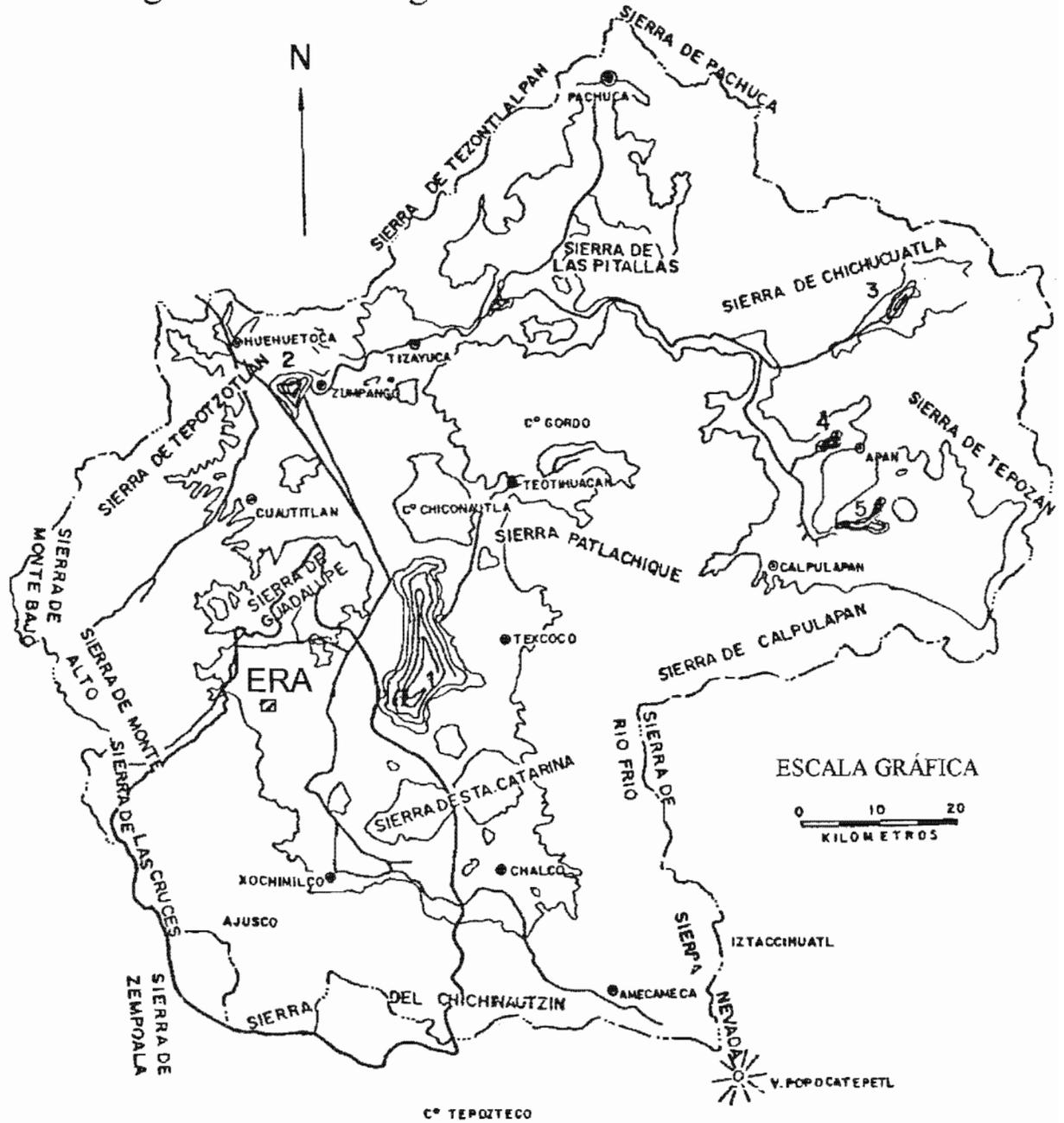


Figura 2.3 Morfología de la Cuenca de México



LEYENDA

ERA: Ex-refinería

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| 1. Lago de Texcoco | 4. Laguna de Apan |
| 2. Laguna de Zumpango | 5. Laguna de Tochac |
| 3. Laguna de Tecocomulco | |

Tomado de: DDF, 1975

Figura 2.4 Sección hidrogeológica de la zona del Aula Magna Extrefinería

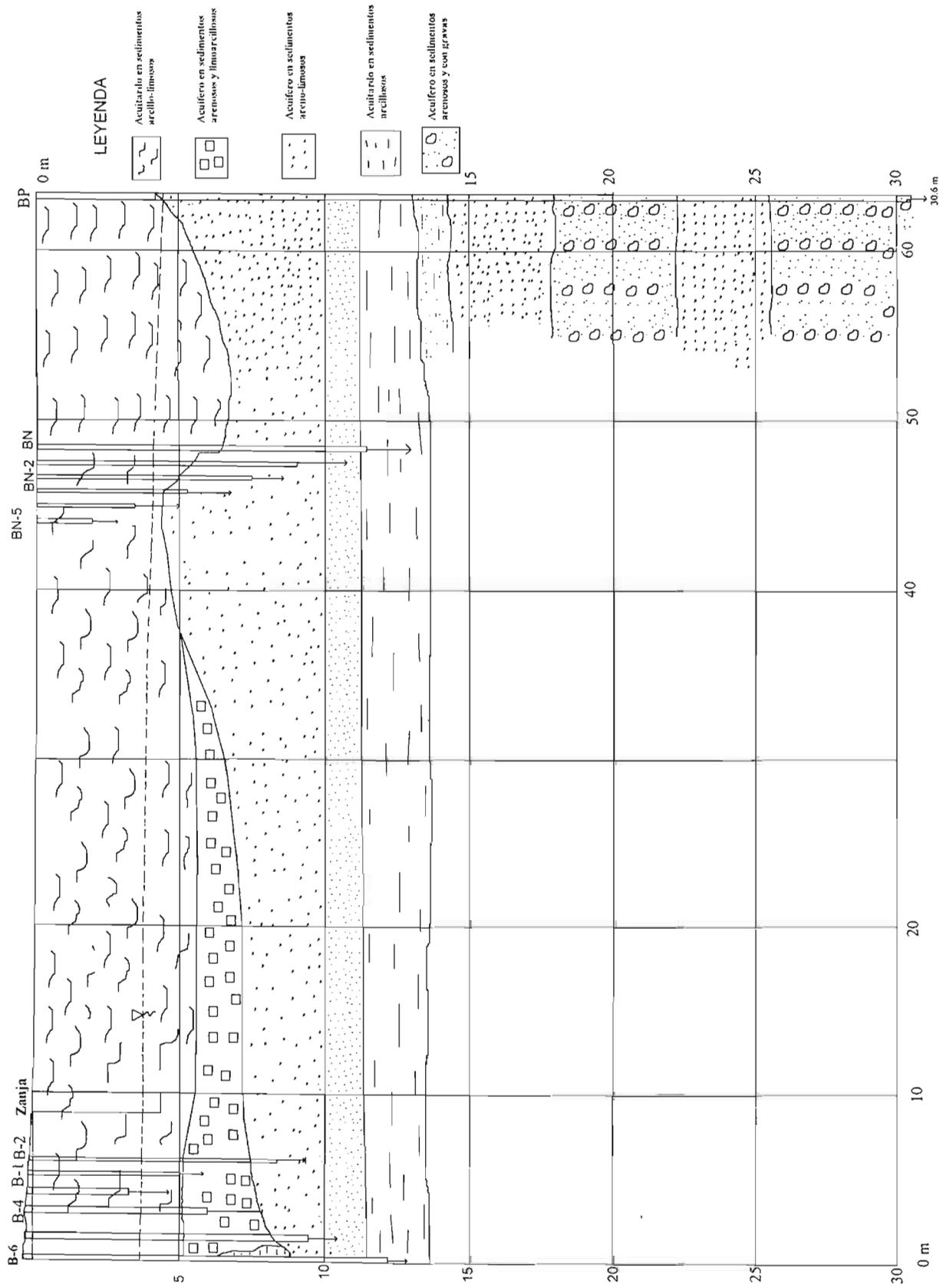
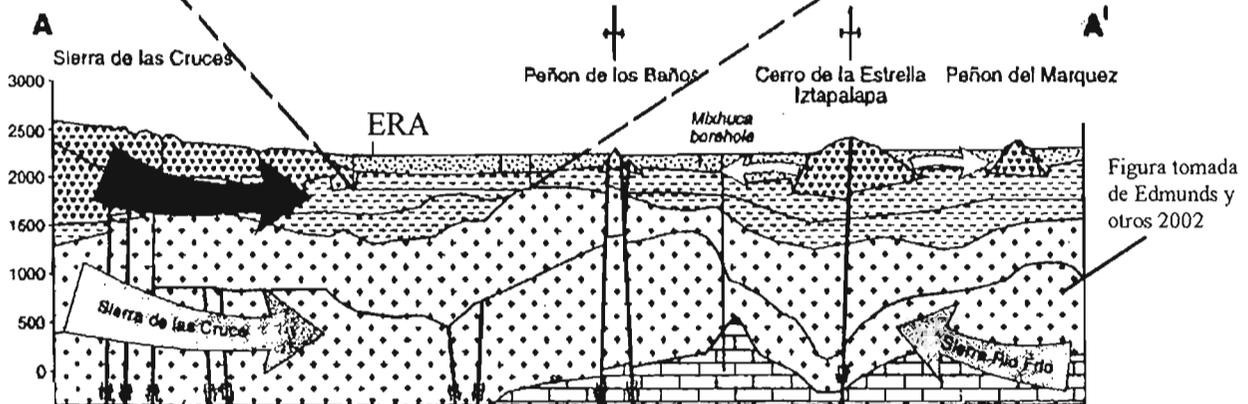
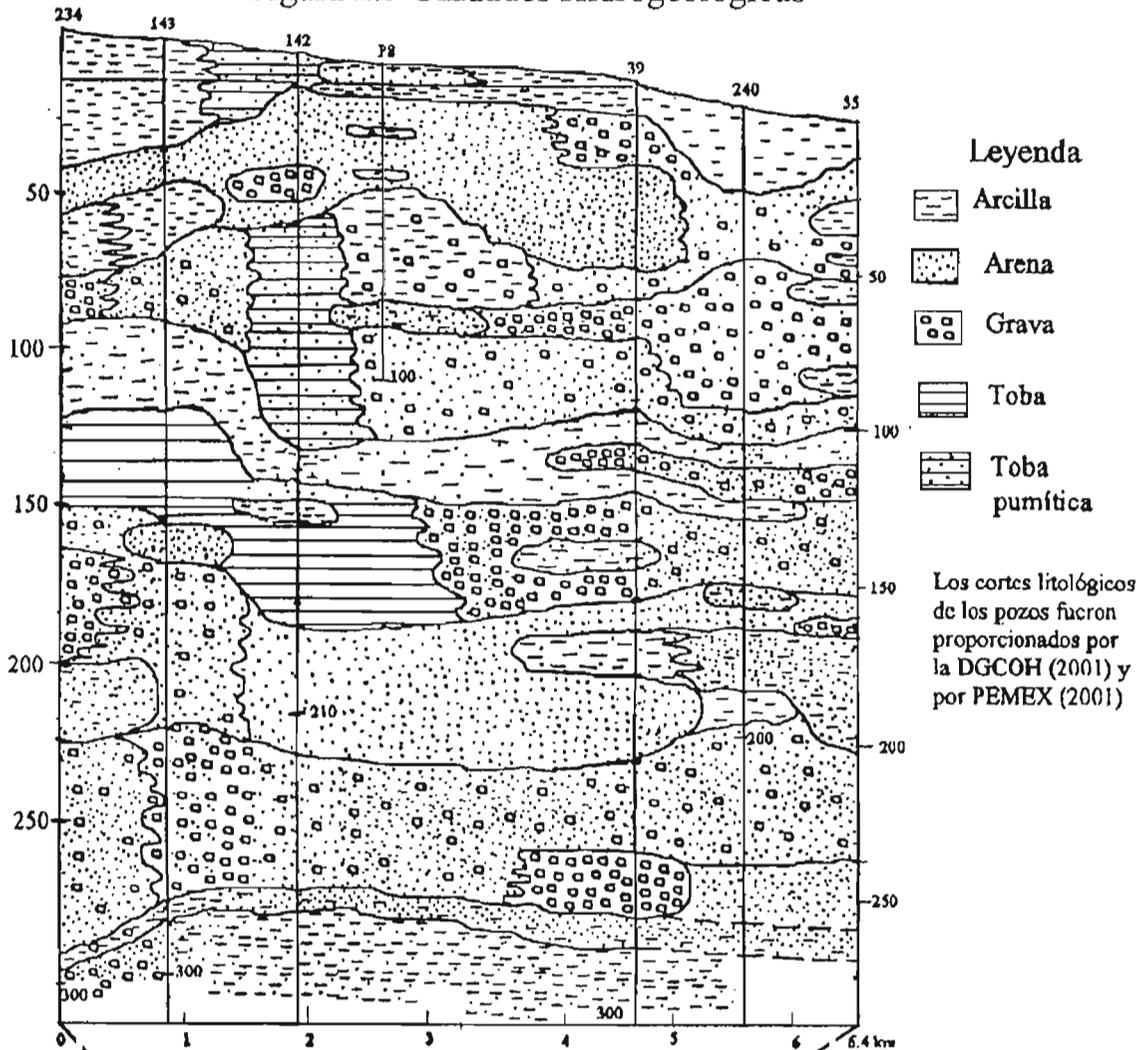


Figura 2.5 Unidades Hidrogeológicas



- 5 Acuitardo en sedimentos lacustres
- 4 Acuífero en rocas volcánicas del Plioceno
- 3 Acuífero en sed. lacustres y piroclásticos del Plioceno inferior
- 2 Acuitardo en rocas volcánicas del Terc. Medio
- 1 Acuífero en calizas del Cretácico

- Falla normal
- Flujo local
- Flujo intermedio
- Flujo Regional

Escala horizontal
0 2.5 5 km

ERA: Ex-refinería Azcapotzalco

Figura tomada de Edmunds y otros 2002

Figura 2.6 Instalación de piezómetros

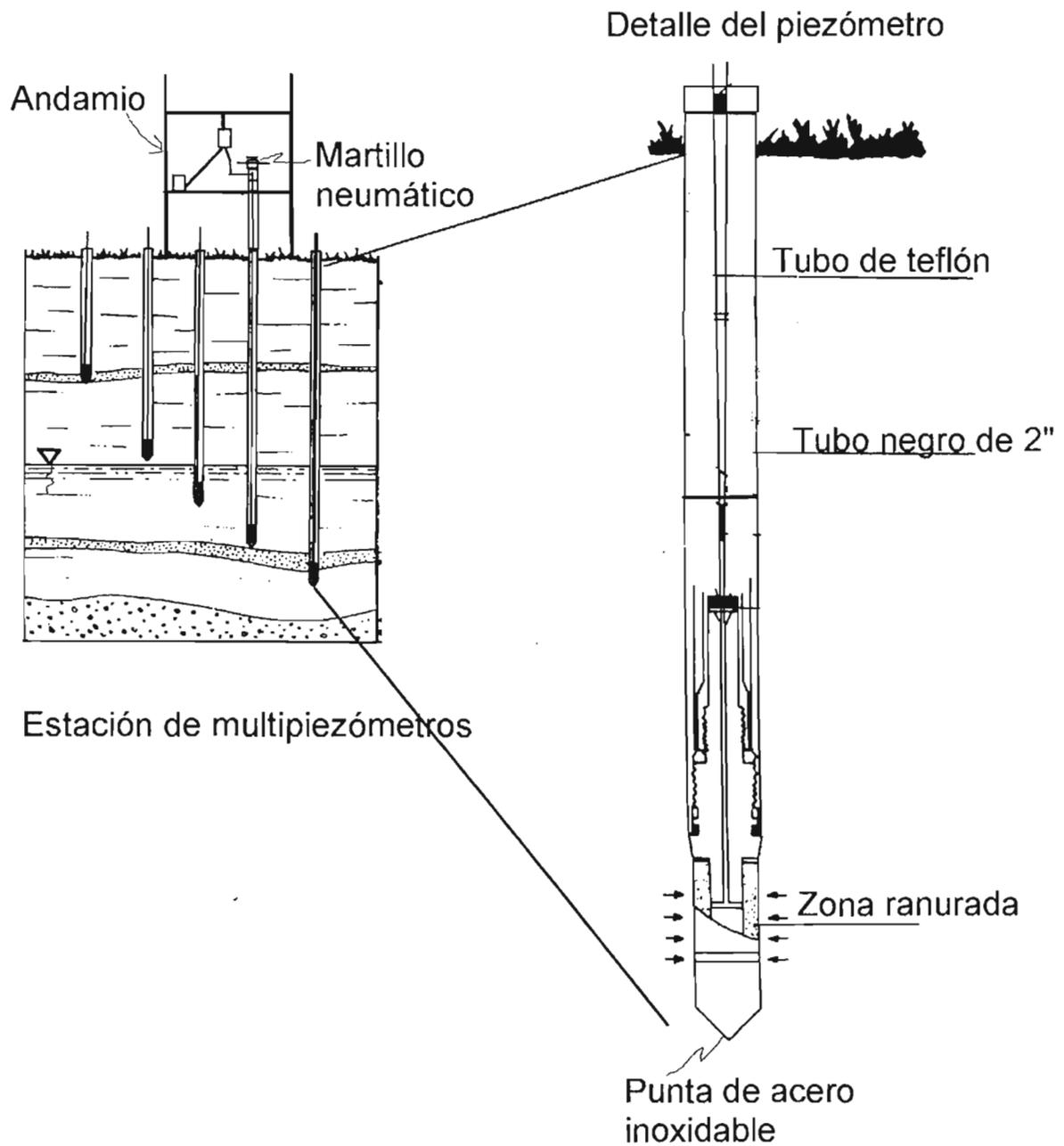


Figura 2.8 Red de flujo para el periodo 10/sept/01

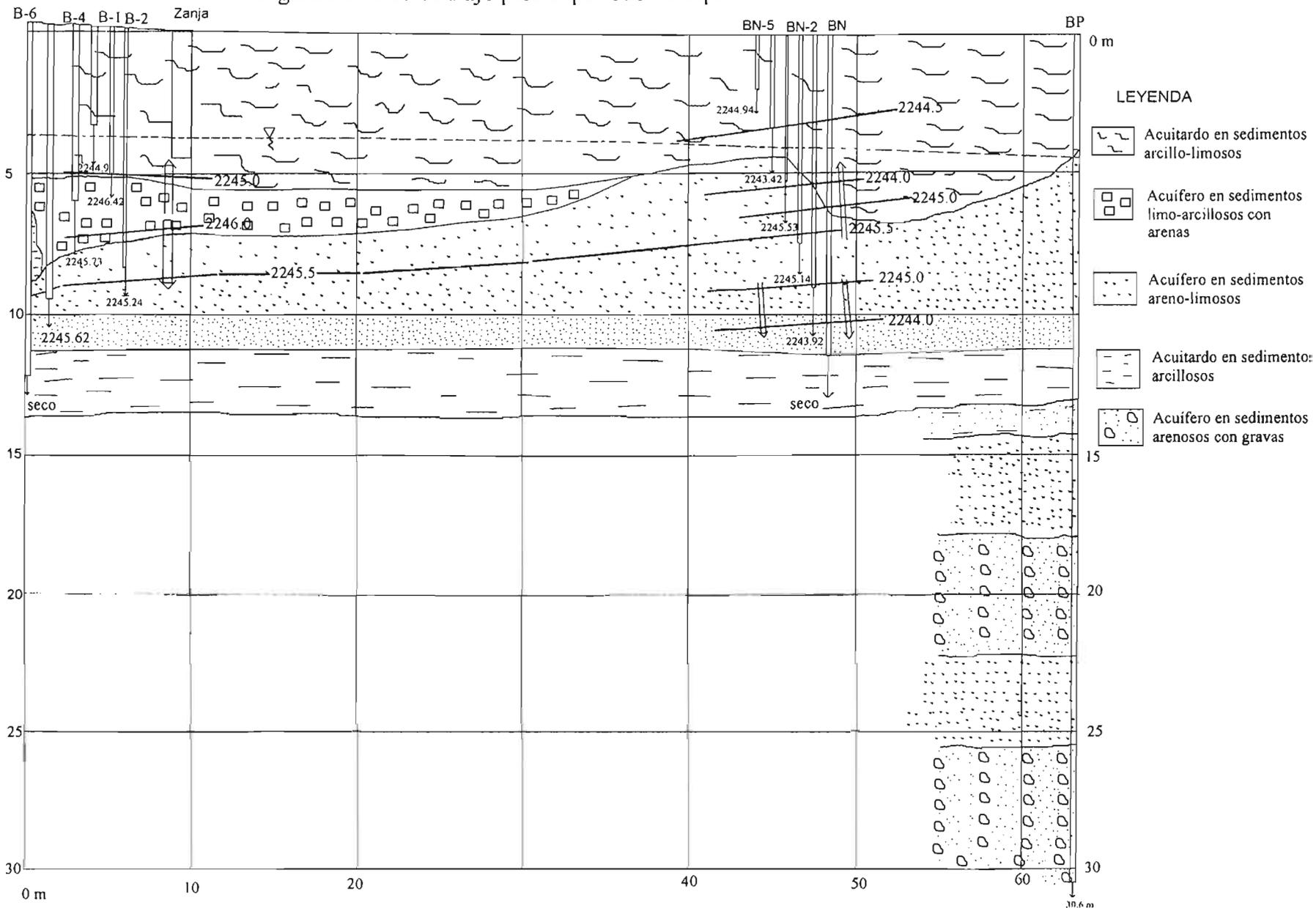
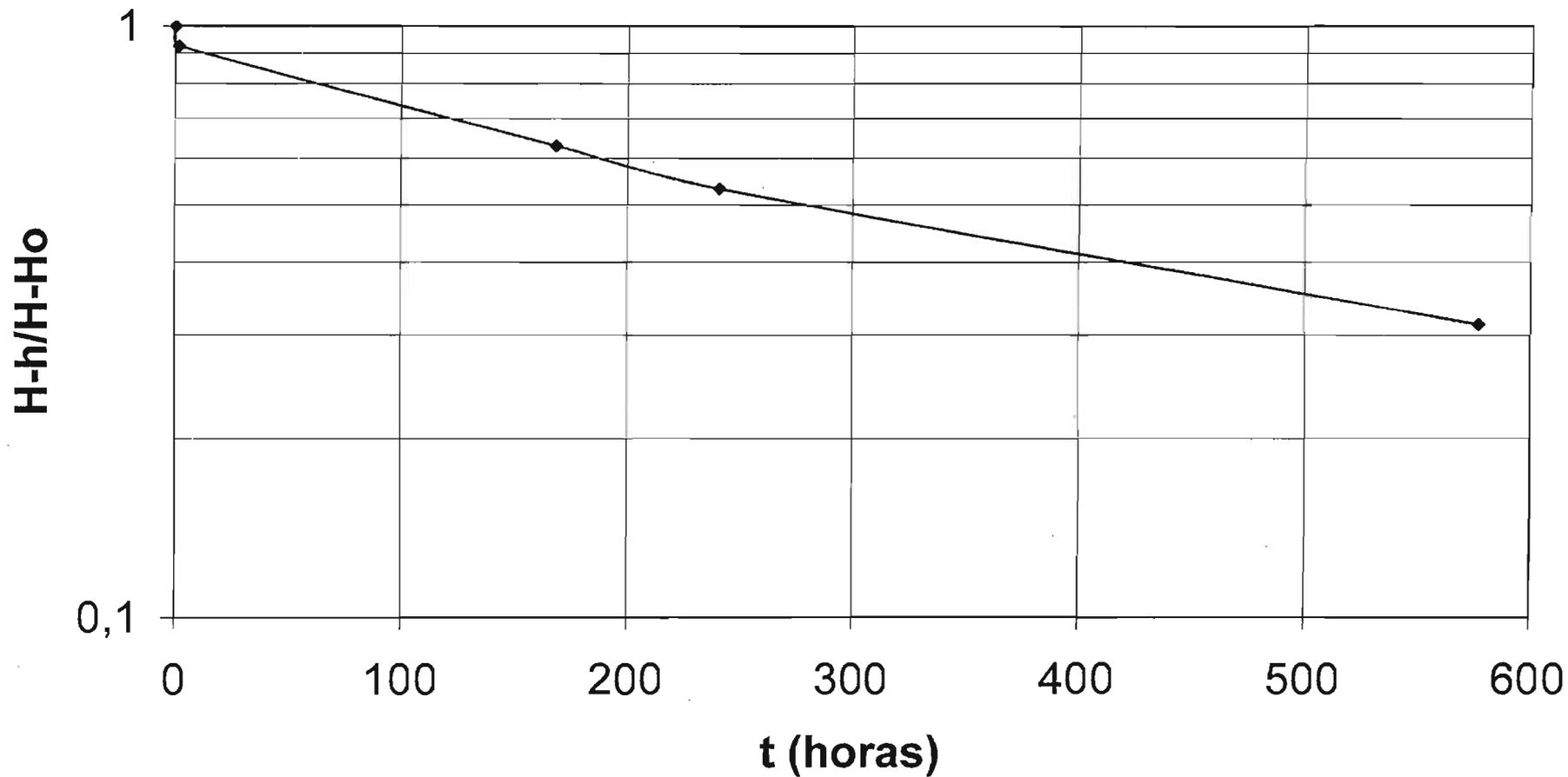


Figura 2.9 Piezómetro B2
Cálculo de K por el método de Hvorslev



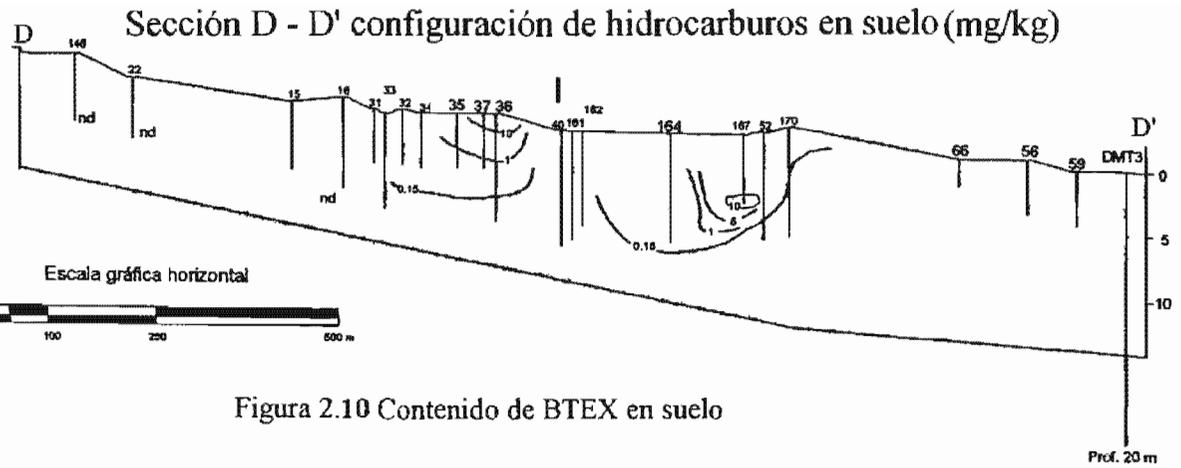


Figura 2.10 Contenido de BTEX en suelo

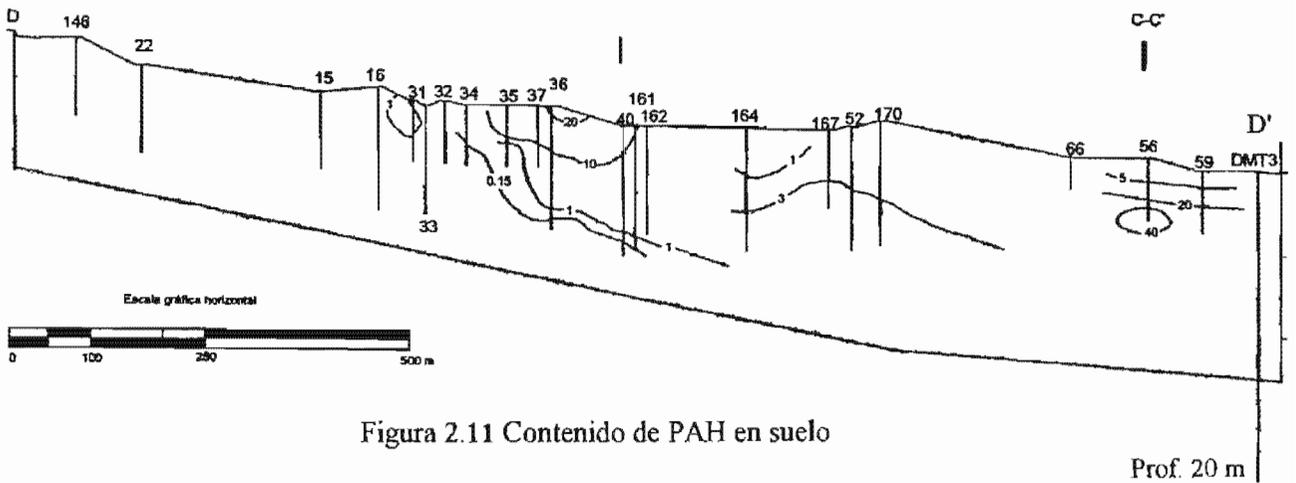


Figura 2.11 Contenido de PAH en suelo

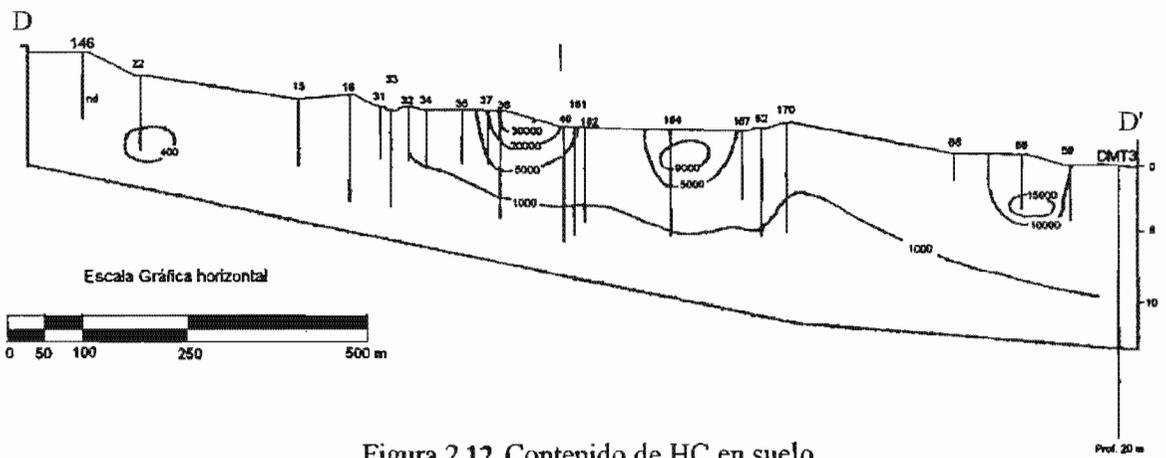


Figura 2.12 Contenido de HC en suelo

Figura 2.13 Distribución de los hidrocarburos en fase libre y residual en el subsuelo. Zona del Aula Magna

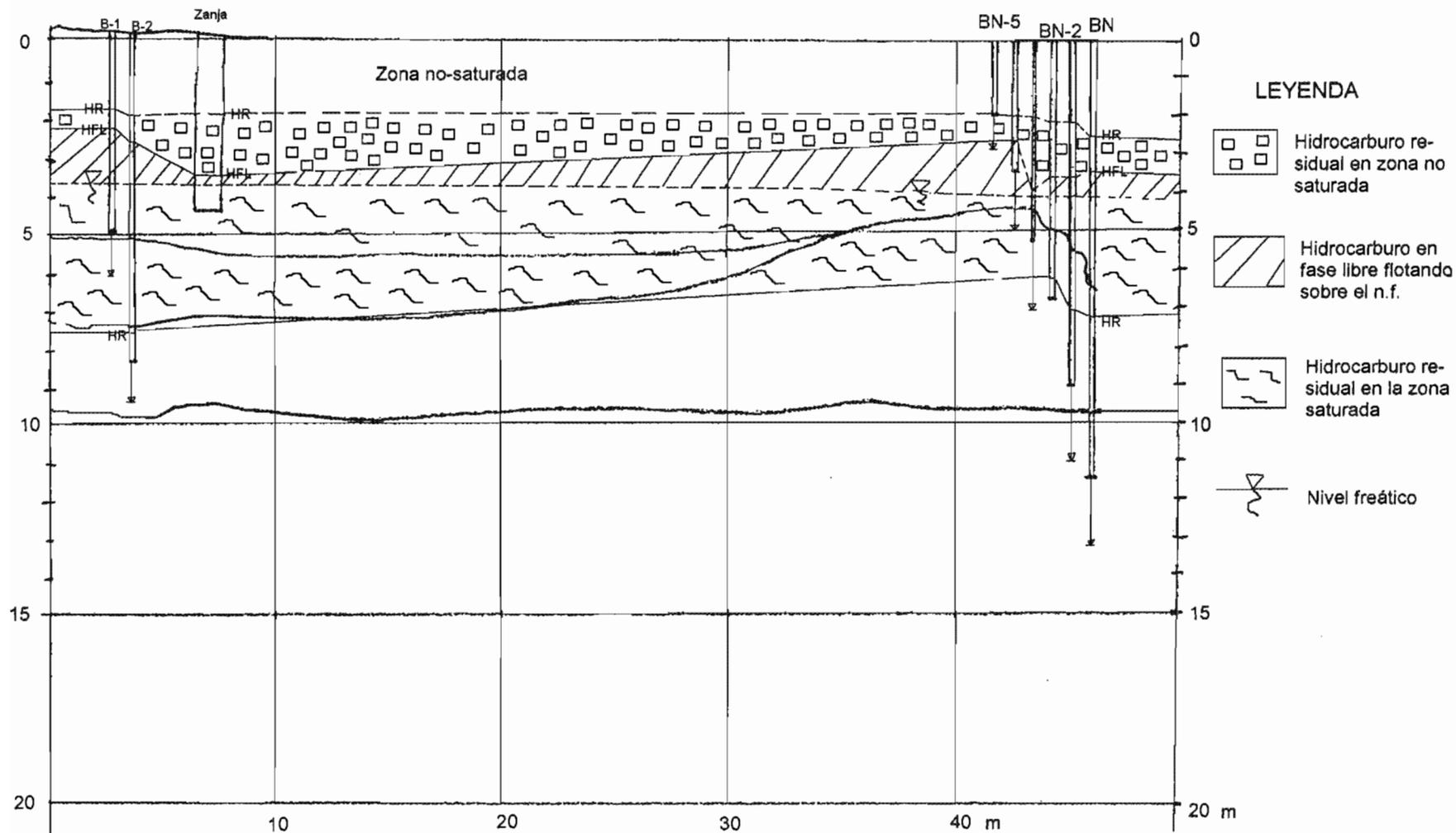
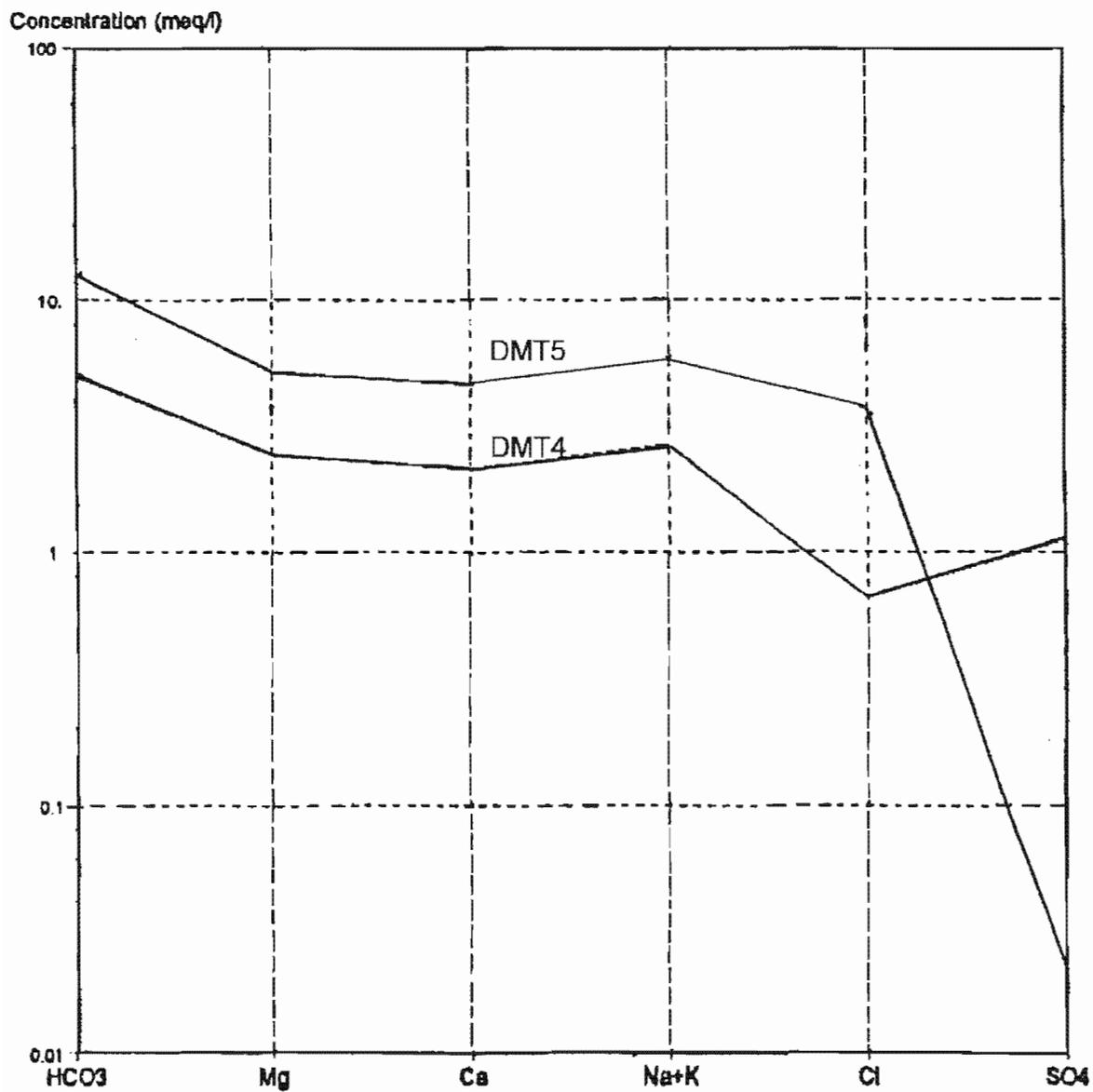


Figura 2.14 Diagrama de Schoeller pozos DMT4 y DMT5



**Figura 2.15 Parámetros físico-químicos
Oxígeno dis vs profundidad (30/11/01)**

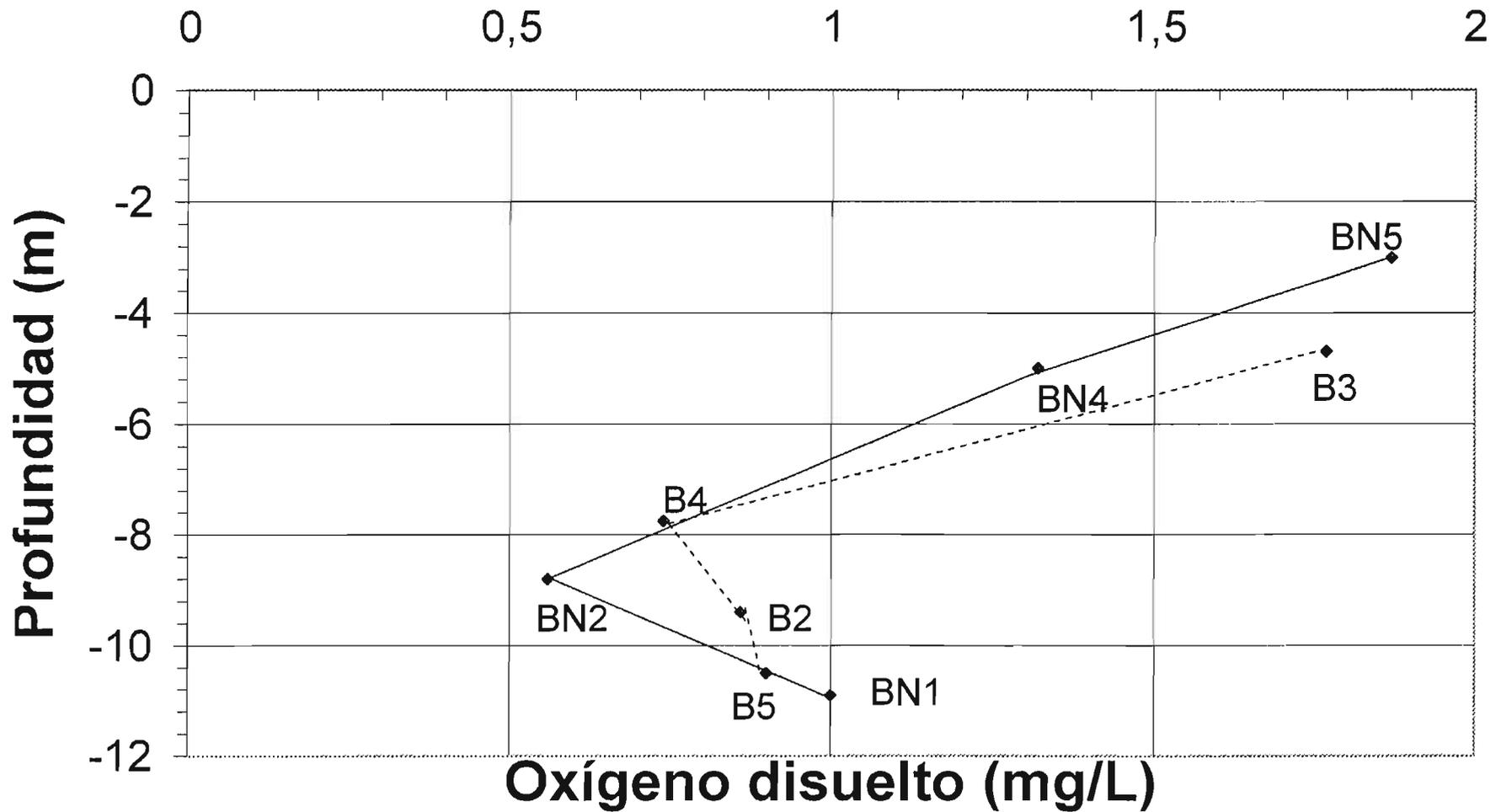


Figura 2.16 Concentraciones de oxígeno disuelto (mg/L) Fecha 30/11/01

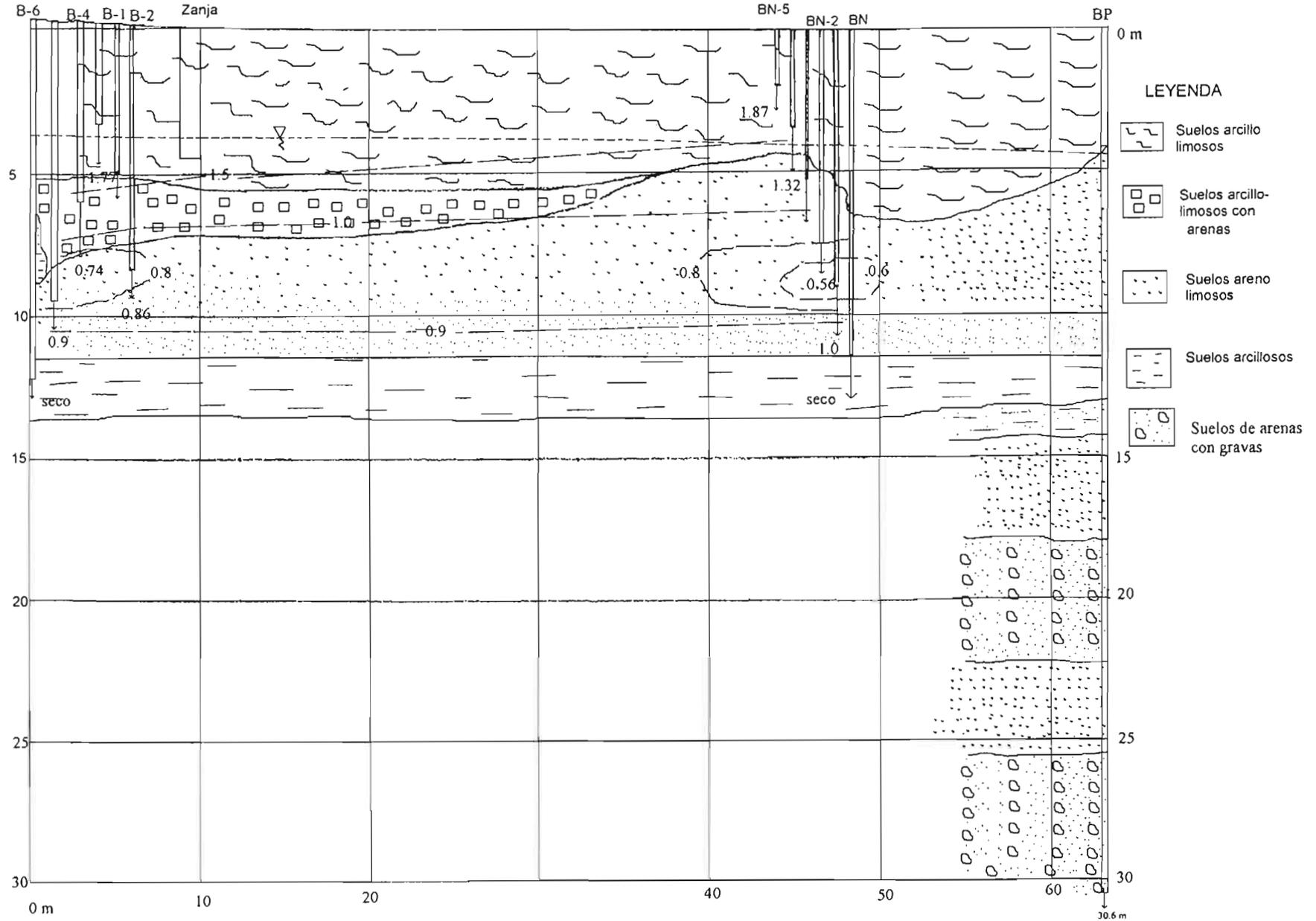
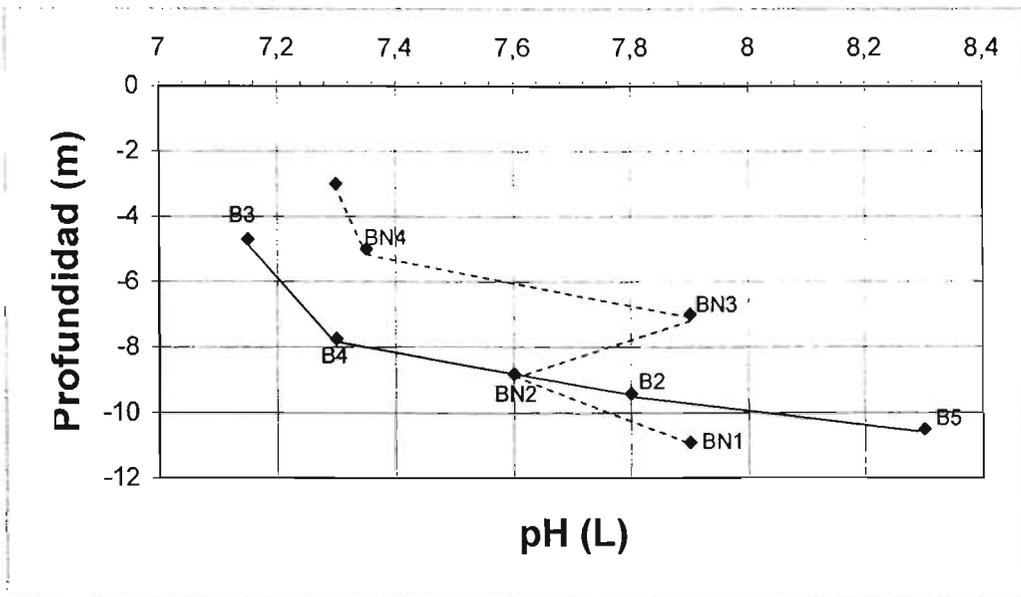
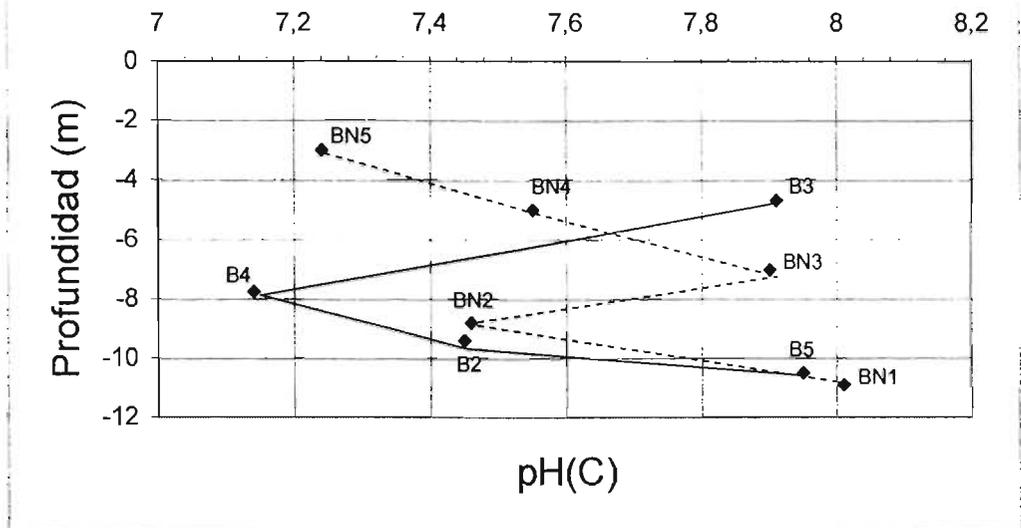
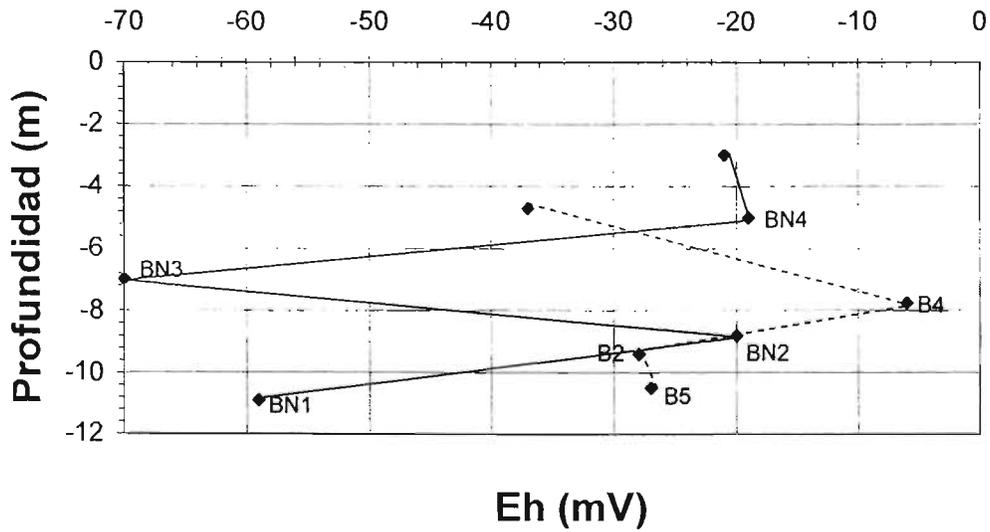
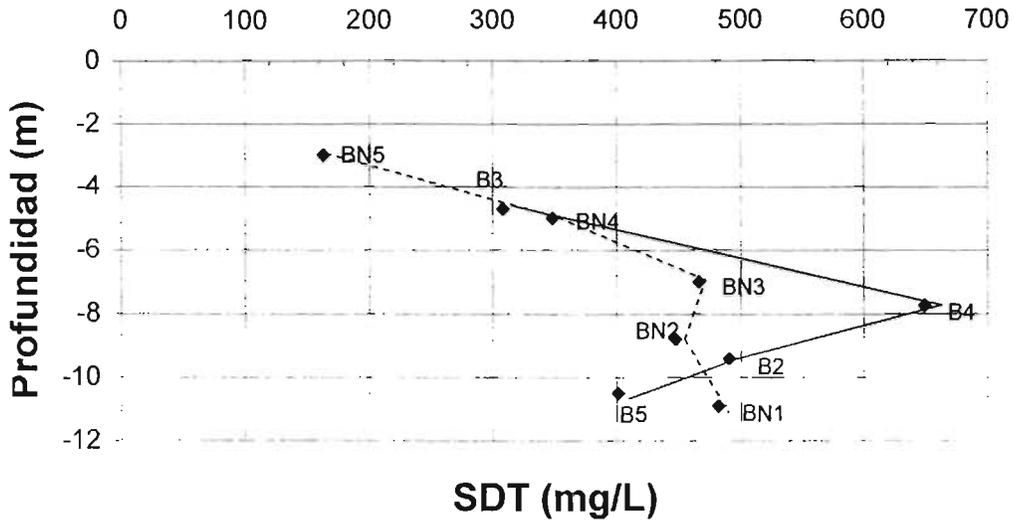


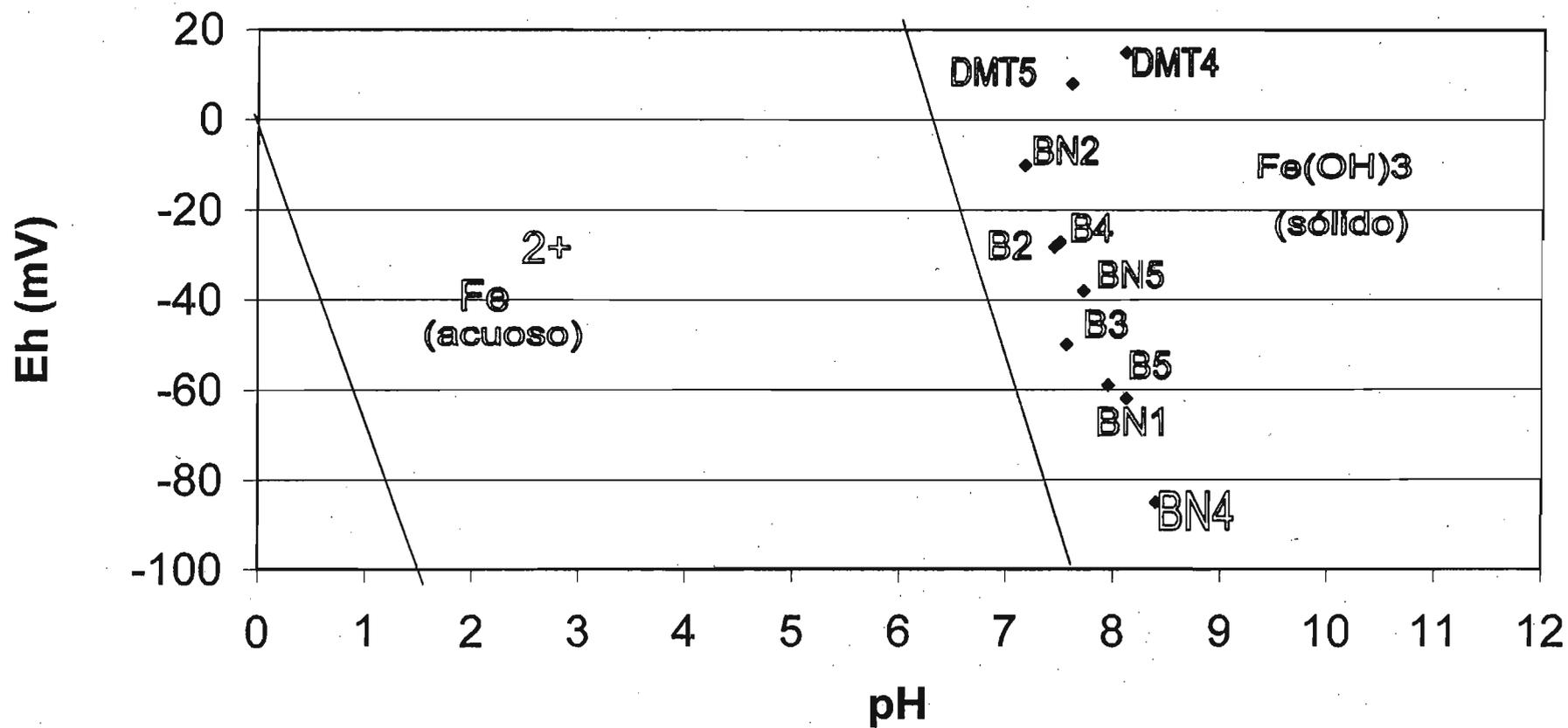
Figura 2.17 Parámetros físico-químicos
pH vs profundidad del agua



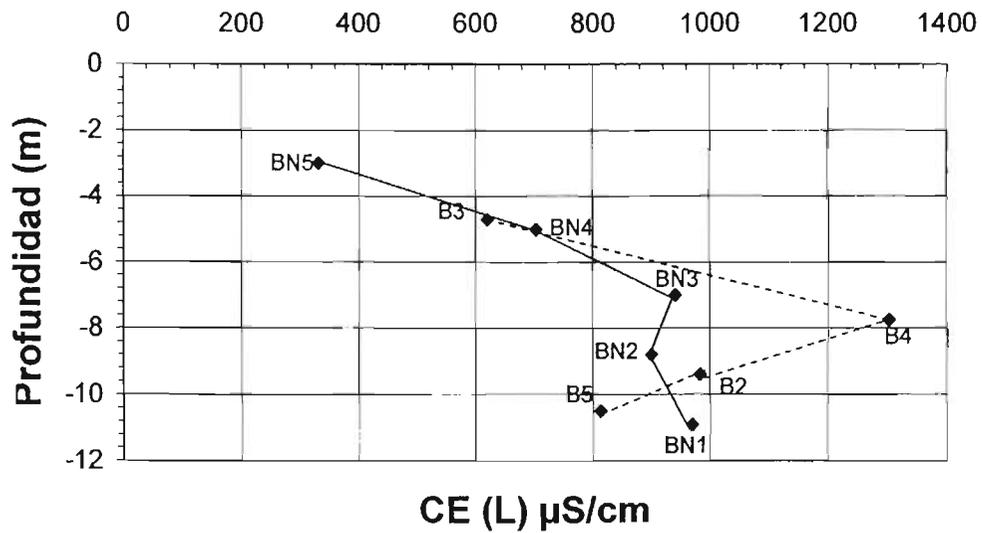
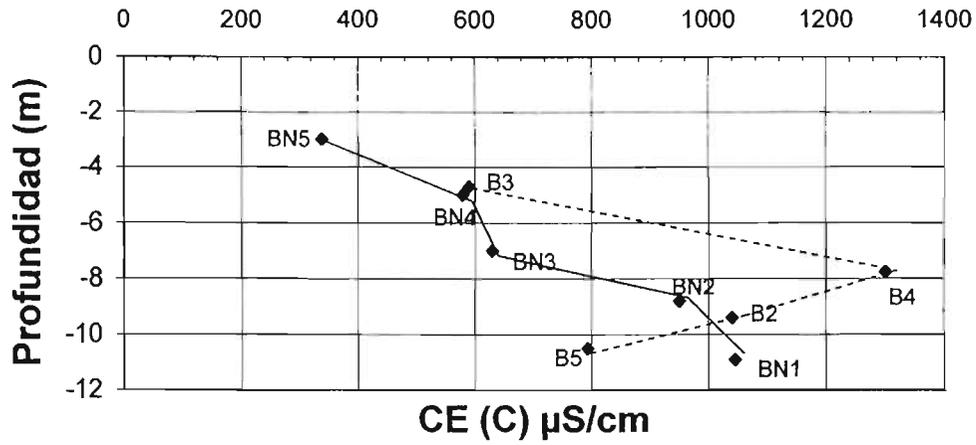
**Figura 2.18 Parámetros físico-químicos
SDT y Eh vs profundidad del agua**



**Figura 2.19 Diagrama Eh-pH
Muestras de agua subterránea**



**Figura 2.20 Parámetros físico-químicos
CE vs profundidad del agua**



**Figura 2.21 Parámetros físico-químicos
Temperatura vs profundidad del agua (16/11/01)**

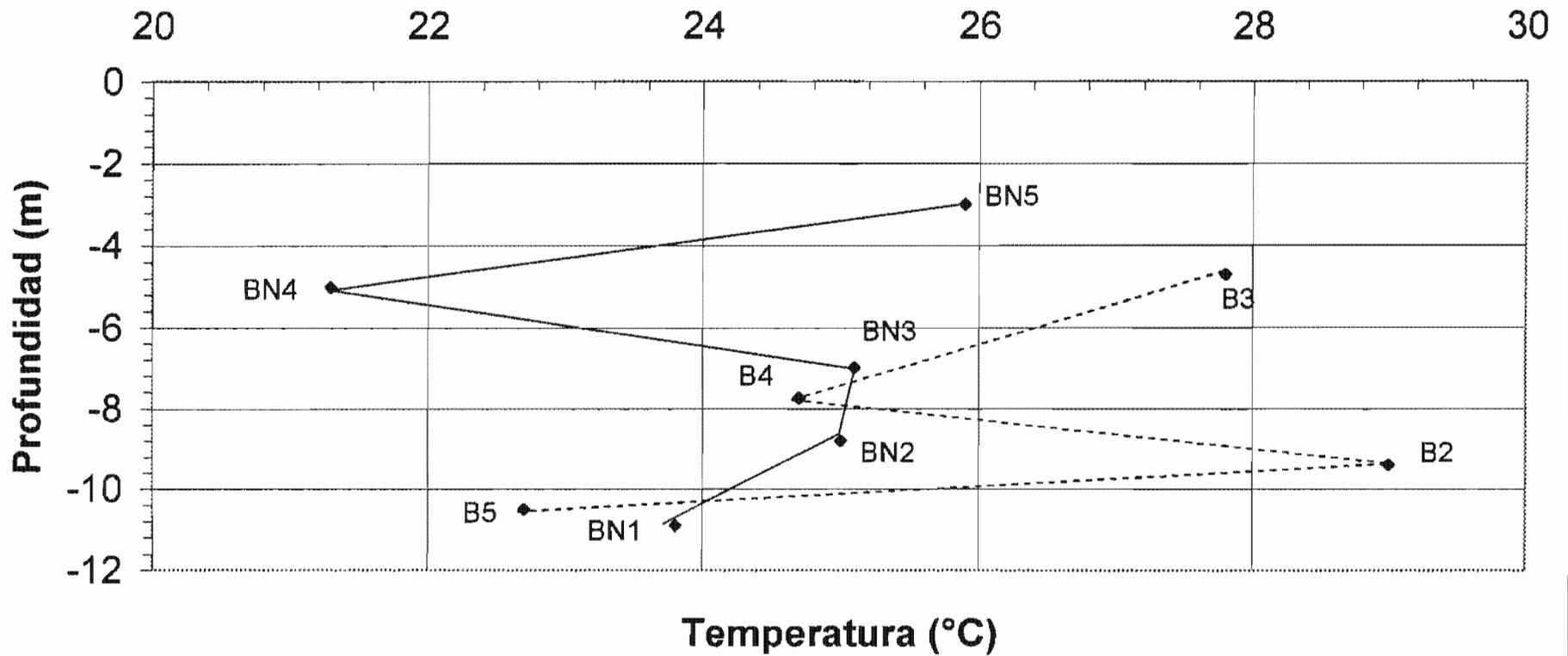


Figura 2.22 Concentraciones de Ca y Mg vs profundidad del agua

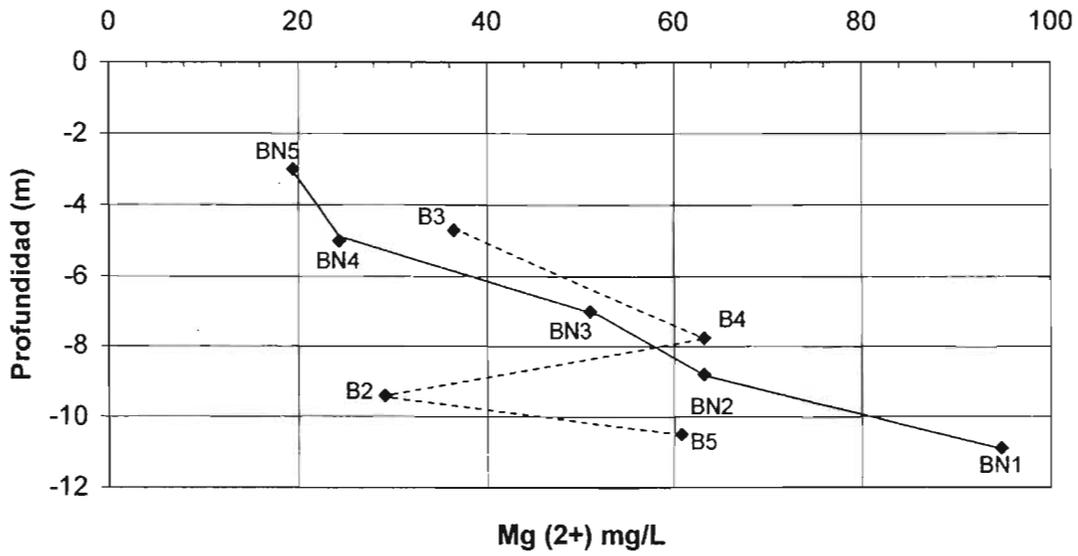
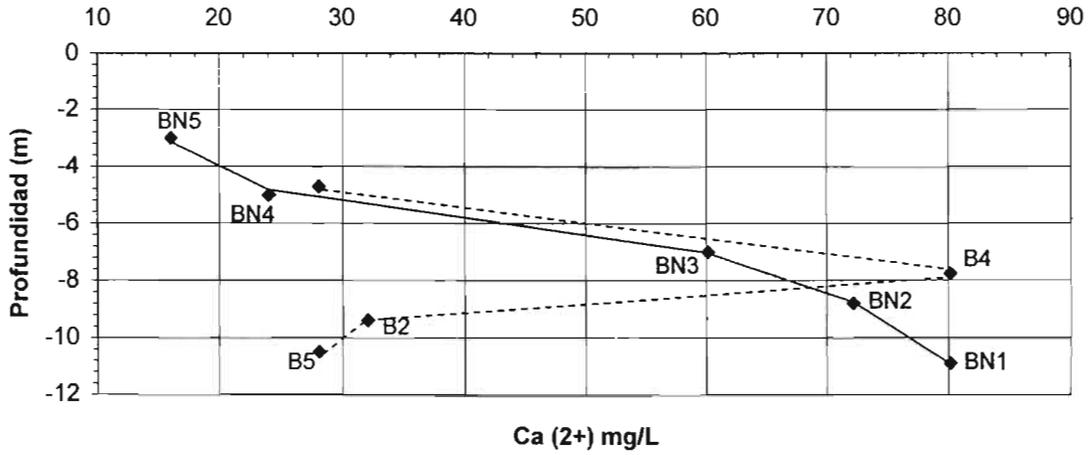


Figura 2.23 Concentraciones de sulfatos (mg/L)

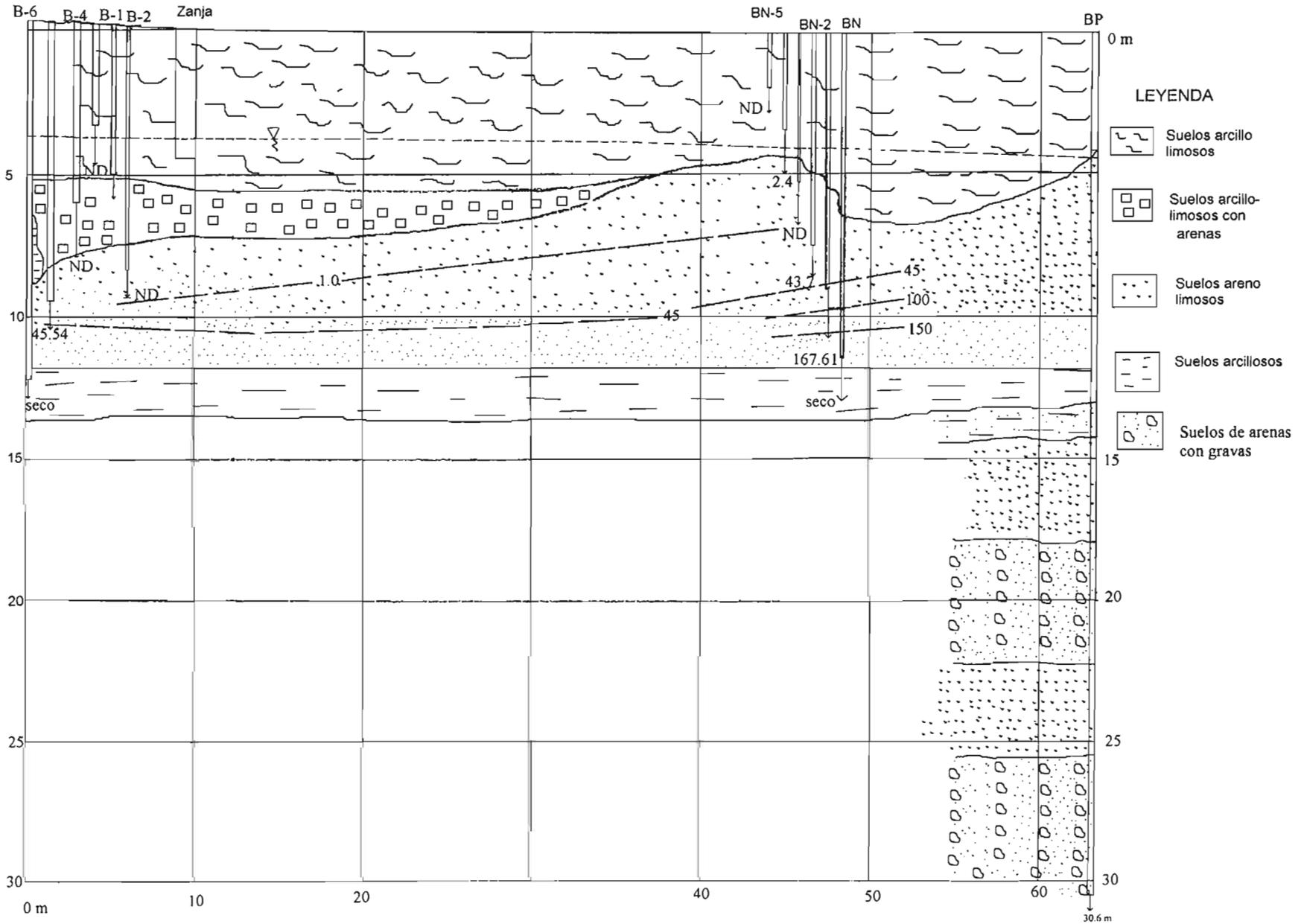


Figura 2.24 Concentraciones de bicarbonatos (mg/L)

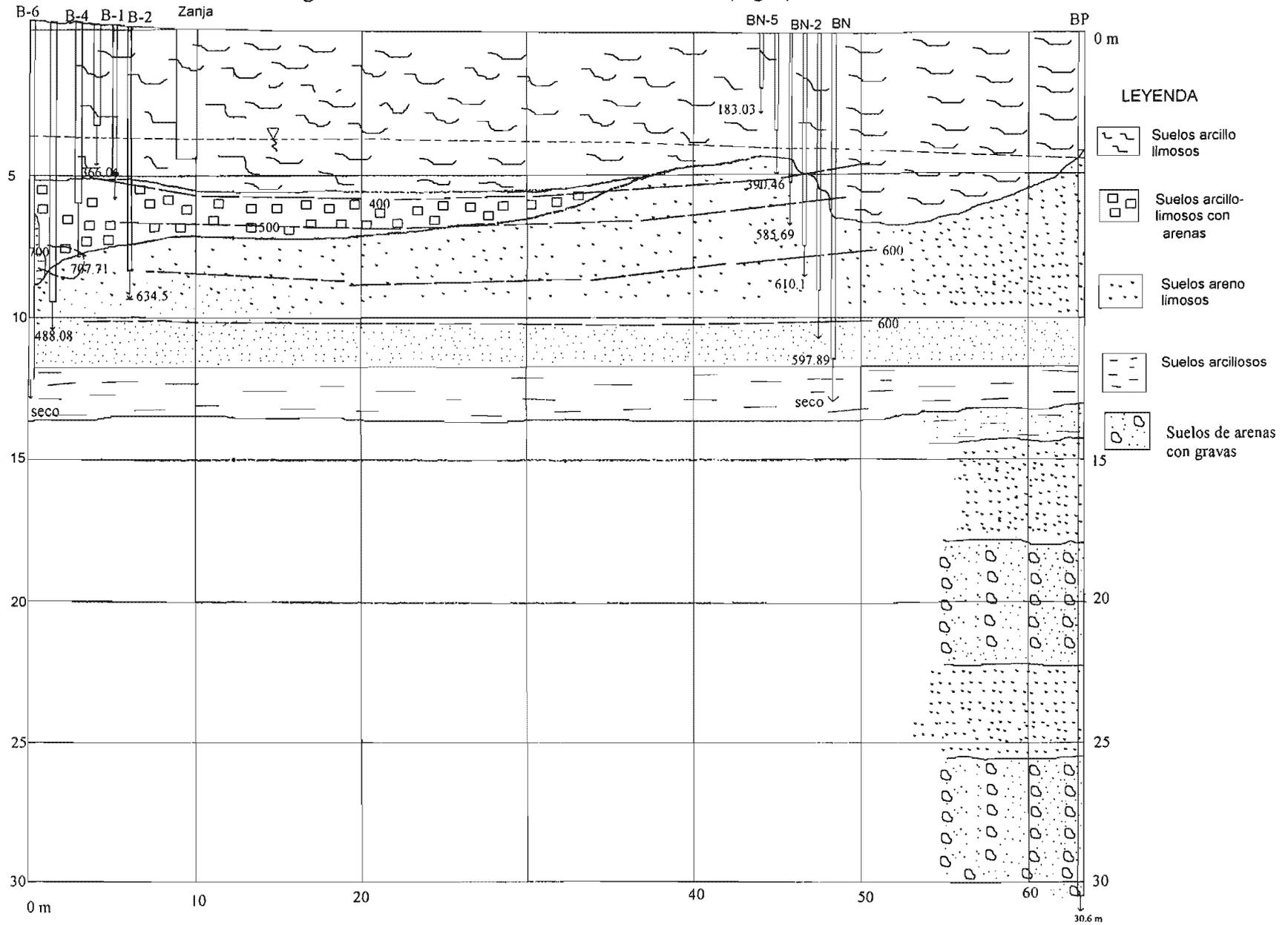


Figura 2.25 Concentraciones de Fe y Mn vs profundidad del agua

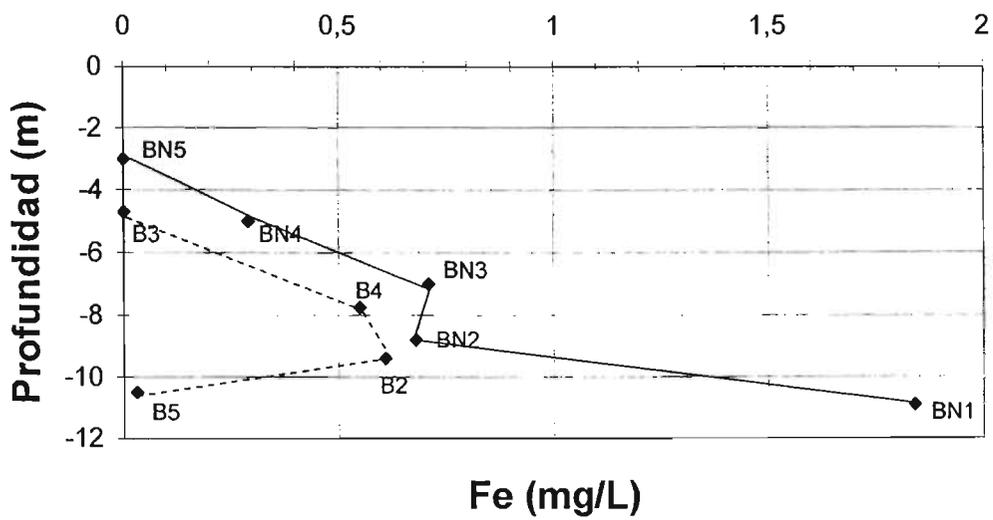
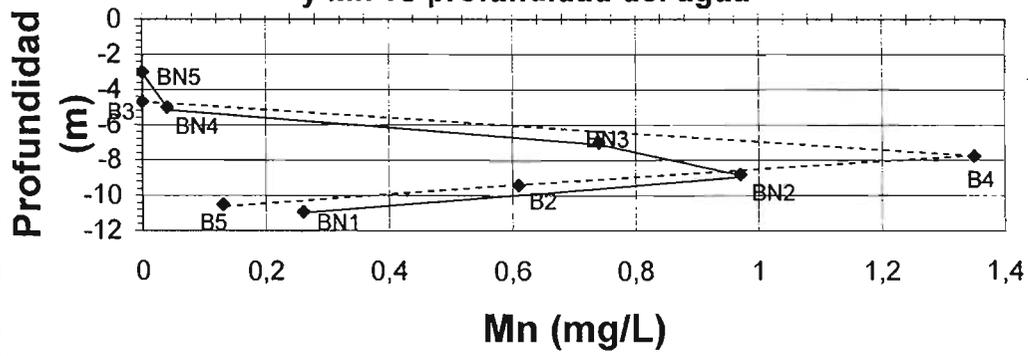


Figura 2.26 Concentraciones de Fe (mg/L)

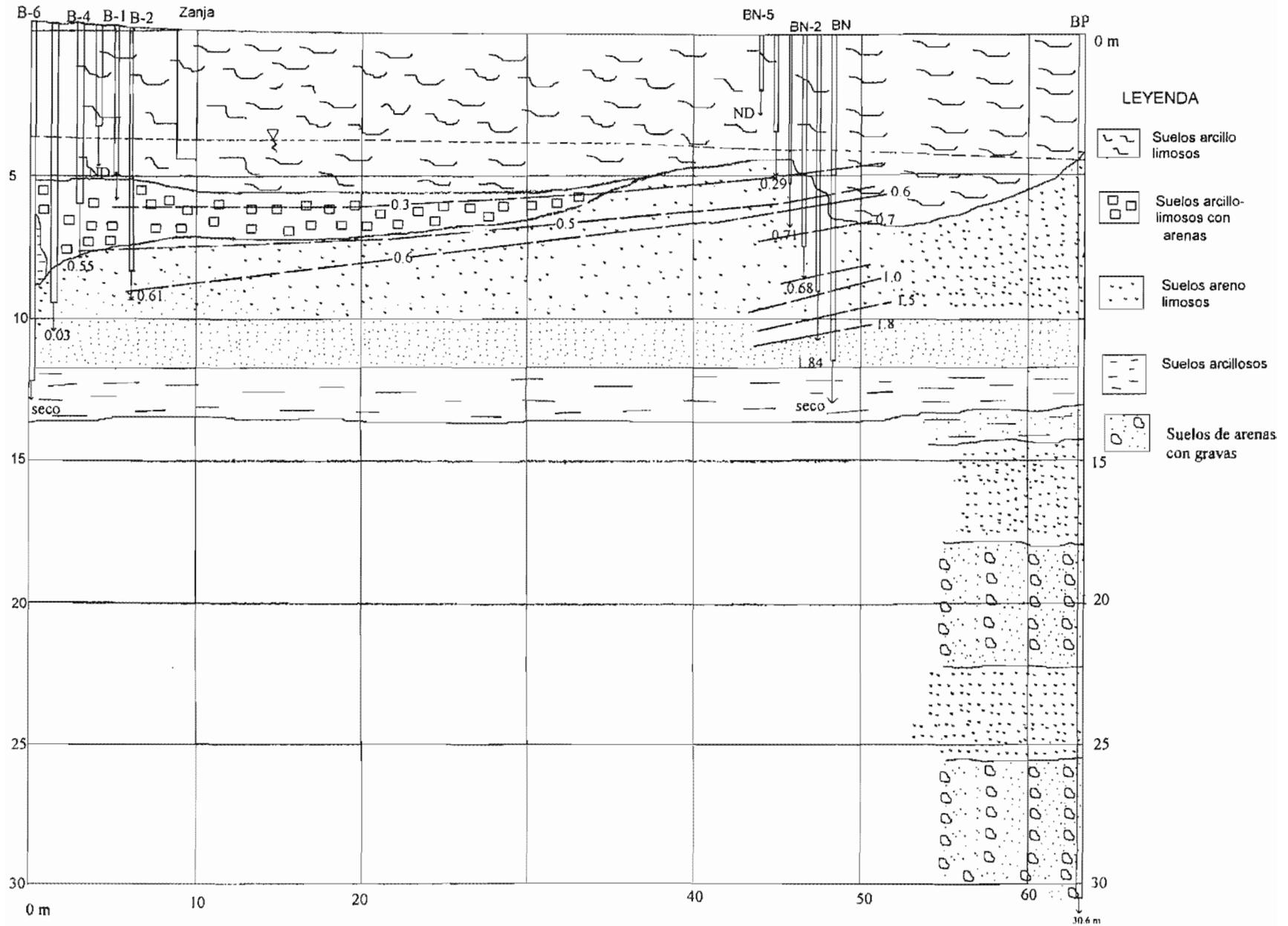


Figura 2.27 Concentración de Mn (mg/L)

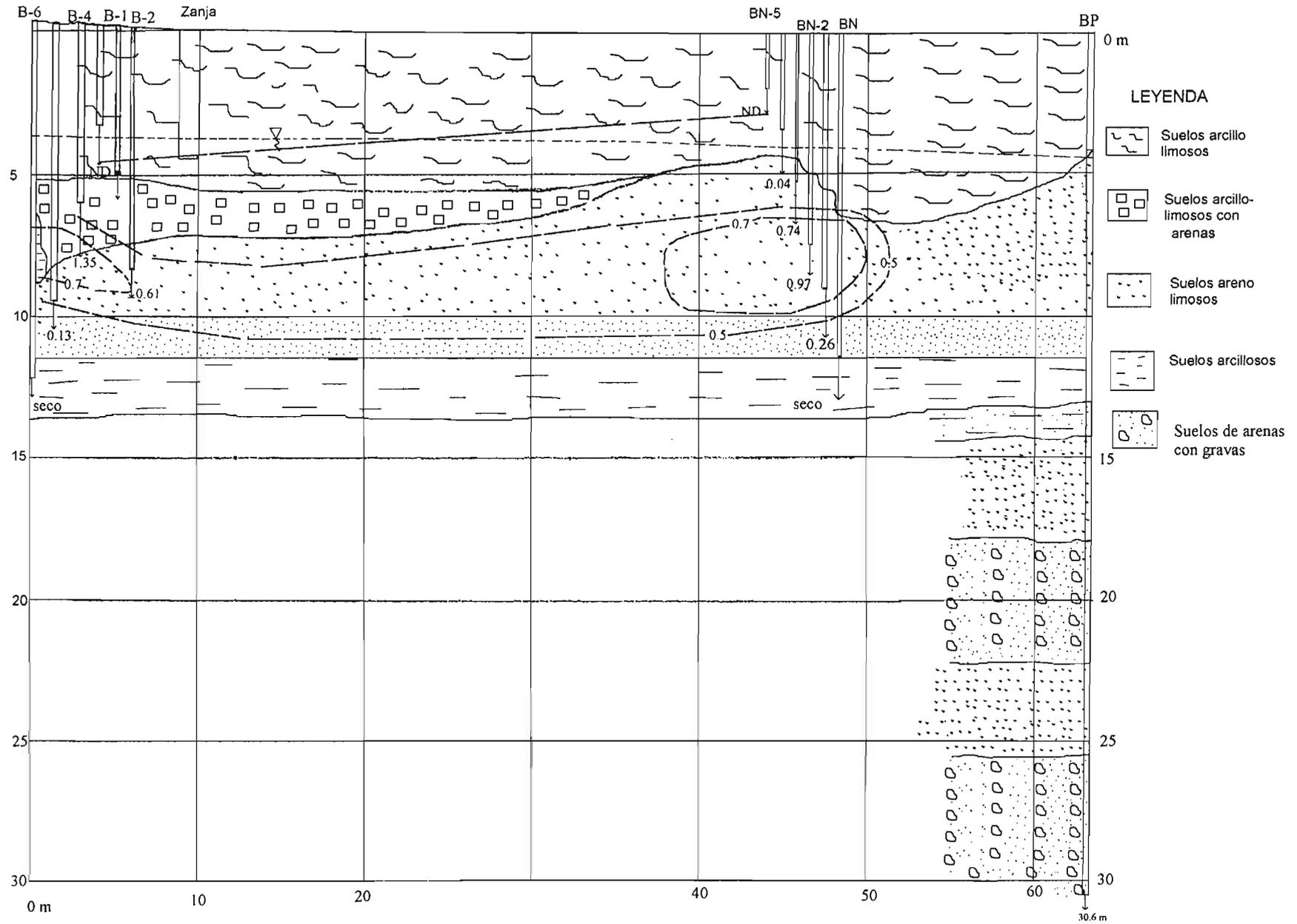
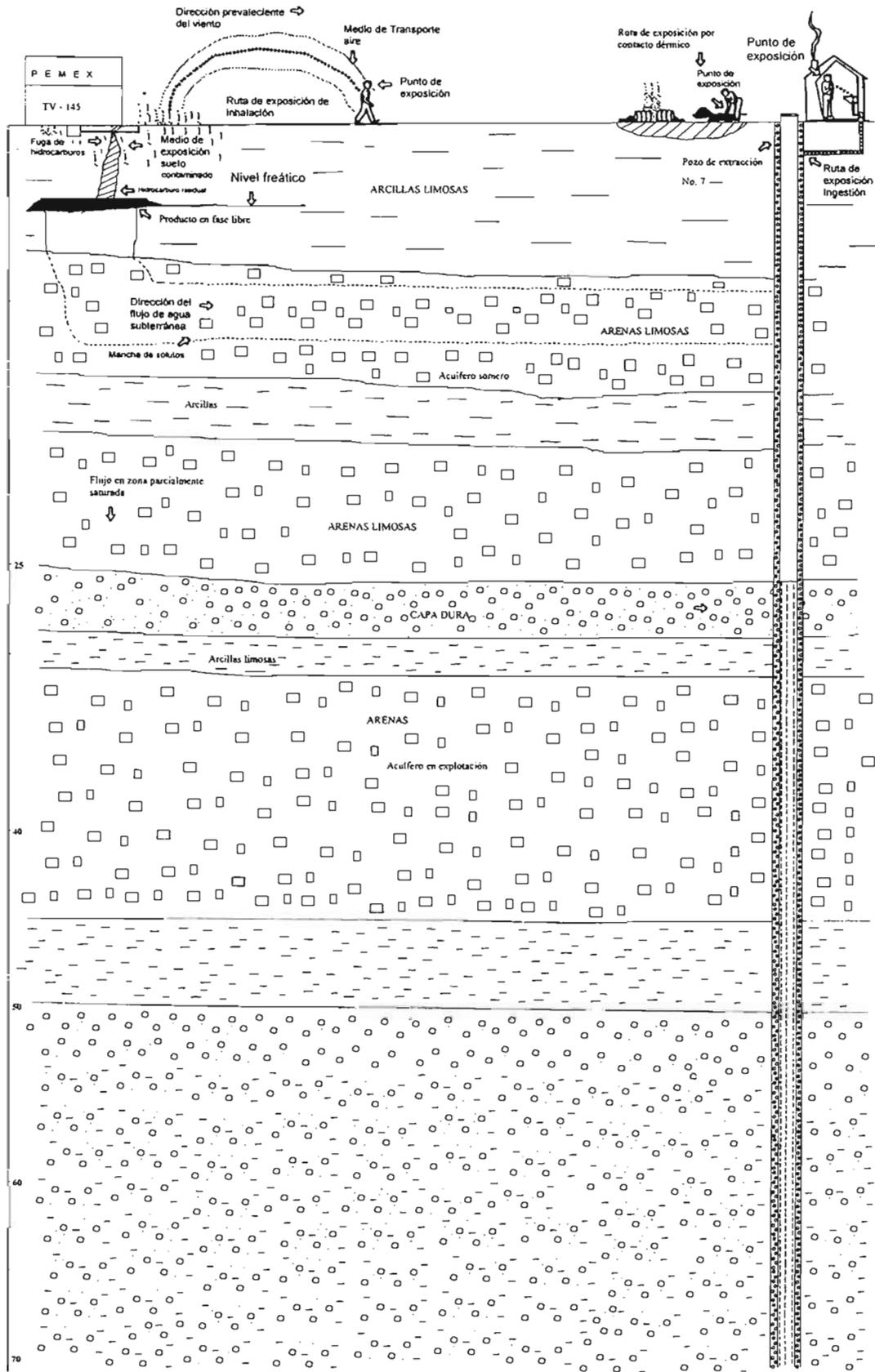


Figura 2.28 Modelo Hidrogeológico conceptual zona de la Ex-refinería Azcapotzalco



CAPÍTULO 3. MODELACIÓN DE FLUJO Y TRANSPORTE

3.1 RESUMEN

En este capítulo se modela matemáticamente el flujo y transporte de los hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa de la sección vertical del sitio en estudio, en la modelación matemática se consideraron procesos de transporte como advección, dispersión, retardo, difusión molecular y biodegradación. De acuerdo a lo explicado en las secciones 2.7 y 3.4.1 la biodegradación de los hidrocarburos es uno de los procesos principales que causa pérdida de masa en la sección vertical modelada.

Los modelos matemáticos y estudios de acuíferos contaminados con hidrocarburos del petróleo particularmente del tipo de las gasolinas, revisados en la literatura se han aplicado principalmente a acuíferos granulares y en condiciones aerobias, existen muy pocos estudios realizados en acuíferos constituidos por arenas-limosas y todavía menos aplicados en condiciones anaerobias. La simulación numérica presentada en este capítulo se realizó, aplicando el modelo de DAEM (1997), tomando en cuenta los resultados de la caracterización hidrogeológica del sitio en estudio. Para la modelación matemática se consideran dos escenarios de biodegradación: la aerobia que predomina hasta profundidades de 7 m y la anaerobia que predomina a profundidades de 9-11 m.

Los resultados de la simulación numérica en condiciones de biodegradación aerobia para un periodo de 15-16 años, considerando una condición de frontera de Dirichlet de 500 mg/L para el tolueno; de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno disuelto, con una solubilidad del tolueno de 50 mg/L, y para el benceno de 100 mg/L, reproducen las mediciones en campo del oxígeno disuelto y los resultados de laboratorio para estos compuestos. Los resultados de la modelación numérica de flujo y transporte muestran que cuando la CF Dirichlet = 100 mg/L, la extensión de la mancha de los monoaromáticos es mucho más estrecha y se biodegrada más rápido y cuando la CF Dirichlet = 500 mg/L la extensión de la mancha es mayor y con concentraciones más altas.

Los resultados de la simulación numérica en condiciones de biodegradación anaerobia aplicando el modelo de Monod, indican que la solubilidad del benceno en el rango de 100 - 500 mg/L, con valor de la condición de frontera Dirichlet de 100 mg/L, representan una buena aproximación de lo que se encontró en campo. Mientras que para el caso del tolueno se observó que la solubilidad del tolueno del orden de 500 mg/L y un valor de 100 mg/L para la condición de frontera de Dirichlet reprodujeron las concentraciones del tolueno de 0.01 mg/L para un periodo de tiempo del orden de 15 años a profundidades de 11 m. Los resultados de laboratorio muestran que a 11 m de profundidad en el piezómetro BN1, el tolueno tiene una concentración de 0.013 mg/L, por lo que los valores de solubilidades y de condiciones de frontera mencionados, se consideran una buena aproximación para simular numéricamente lo que se encontró en el sitio bajo estudio. Los resultados de la simulación numérica de flujo y transporte indican que para el caso de la biodegradación anaerobia la retardación es muy importante, por lo que se concluye que la determinación del contenido de materia orgánica y su variación en el subsuelo es muy importante.

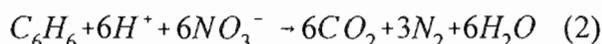
3.2 INTRODUCCIÓN

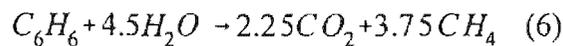
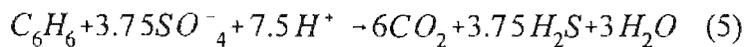
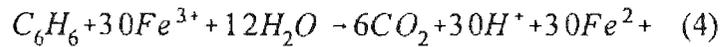
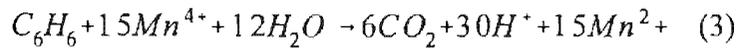
Al ingresar al subsuelo los compuestos orgánicos pueden estar presentes en diferentes fases y ser afectados por procesos químicos, biológicos y físicos en cada fase. Los procesos principales que afectan a la fase disuelta incluyen advección, dispersión, fenómenos de adsorción-desorción, transformaciones biológicas y químicas y cerca del nivel freático volatilización. Todos éstos mecanismos con excepción de la advección tienden a disminuir las concentraciones de los hidrocarburos en fase acuosa y varios autores los denominan procesos de atenuación natural (Barker y otros, 1987; MacQuarrie y otros, 1990).

En la modelación matemática de flujo y transporte de los hidrocarburos monoaromáticos de la sección vertical del sitio en estudio, se consideraron procesos de advección, difusión molecular y dispersión, y en cuanto a fenómenos que causan pérdida de masa, se consideraron la biodegradación y la adsorción del benceno y tolueno disueltos en el agua subterránea, la volatilización de la fase disuelta no se consideró por lo explicado en las secciones 2.7 y 3.4.

La simulación matemática de flujo y transporte en el subsuelo de los compuestos orgánicos y en particular de los de fase no-acuosa, más ligeros que el agua (LNAPL's por sus siglas en inglés), del tipo de las gasolinas y diesel, comenzó según lo encontrado en la literatura a mediados de la década de 1980. Uno de los procesos más importantes que afectan el transporte de los LNAPL's es la biodegradación, y representa una pérdida de masa. Para el caso del sitio en estudio estos LNAPL's son hidrocarburos monoaromáticos, La biodegradación de los hidrocarburos monoaromáticos, está plenamente identificada y caracterizada (Barker y otros, 1987; MacQuarrie y otros, 1990) y consiste en la degradación de los microorganismos que separan el carbono de las moléculas del compuesto orgánico en cuestión y producen CO_2 , en esta degradación interviene una reacción de oxidación-reducción, en la cual un compuesto químico acepta electrones que en la biodegradación aerobia es el oxígeno, mientras que en la biodegradación anaerobia pueden ser nitratos, sulfatos, óxidos de hierro y manganeso, etc. (MacQuarrie y otros, 1990).

Las ecuaciones de oxidación-reducción para el benceno se muestran a continuación (Rafai y otros, 1998):





La biodegradación de los compuestos orgánicos se incluyó en los modelos matemáticos sobre todo, después de que se comprobó que existían poblaciones microbianas en el subsuelo a profundidades de varios cientos de metros (Bitton y Gerba, 1984) y de que la actividad microbiana es muy importante en los procesos de flujo y transporte de los compuestos orgánicos, ya que dicha biodegradación representa un mecanismo de atenuación de la contaminación debido a que la masa de los contaminantes disminuye con el tiempo (Bitton y Gerba, 1984; Barker y otros, 1987), por lo que se ha intensificado el estudio de la actividad microbiana en el subsuelo, proponiéndose diferentes teorías y modelos matemáticos para explicar y simular el efecto de la biodegradación en el transporte de compuestos orgánicos en el subsuelo.

Uno de los modelos matemáticos más importantes de biodegradación, fue propuesto por Borden y Bedient (1986) y Borden y otros (1986). En dicho modelo, se supone que la biodegradación de los compuestos orgánicos ocurre instantáneamente en presencia de oxígeno, en relación con los tiempos de flujo y transporte de agua subterránea. Esta teoría también se conoce como “biodegradación limitada por oxígeno”. Estos autores concluyeron lo anterior con base en los resultados de modelación matemática unidimensional, donde la transferencia de masa entre el agua subterránea oxigenada, no-contaminada y la mancha de hidrocarburos limita la rapidez de pérdida de masa del contaminante. La desventaja de este modelo es que cuando la concentración de los microorganismos

se incrementa, dicho incremento no puede ser simulado matemáticamente por el modelo y por lo tanto se ignora su efecto en la biodegradación de los compuestos orgánicos.

Baehr y Corapcioglu (1987) considerando flujo multifásico, propusieron un modelo matemático para simular el flujo y transporte de hidrocarburos derivados del petróleo, este modelo se aplica a zonas en donde predomina el flujo y transporte de hidrocarburos en fase libre.

Chiang y otros (1989) con base en resultados de laboratorio y modelación matemática aplicados a un acuífero compuesto por arenas y gravas contaminado con hidrocarburos monoaromáticos, explicaron la relación entre el oxígeno disuelto y las concentraciones de BTEX en fase acuosa, concluyendo que la biodegradación aerobia causaba la pérdida de masa de los hidrocarburos monoaromáticos. Sin embargo, estos autores no tomaron en cuenta los parámetros físico-químicos ni la química inorgánica del agua subterránea, para definir las zonas de biodegradación aerobia y anaerobia, a pesar de que encontraron zonas en el acuífero con muy bajas concentraciones de oxígeno disuelto.

Varios investigadores de la Universidad de Waterloo y en particular Barker y otros, (1987 y 1989), MacQuarrie y otros (1990), MacQuarrie y Sudicky (1990), conjuntaron estudios sobre la biodegradación de compuestos orgánicos ligeros en laboratorio; pruebas de campo y el desarrollo de un modelo matemático en acuíferos arenosos. Estos autores encontraron que la persistencia en el subsuelo de los hidrocarburos monoaromáticos está en función de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua subterránea. Las zonas del acuífero donde disminuye la rapidez de pérdida de masa con el tiempo, coinciden con zonas en donde se tienen capas anóxicas con muy bajos contenidos de oxígeno disuelto. Estos autores notaron que los mecanismos de advección y dispersión controlan la mezcla de aguas oxigenadas en contacto con aguas contaminadas con BTEX y por lo tanto la rapidez de biodegradación

Chen y otros (1992) aplicaron un modelo numérico unidimensional a un acuífero arenoso contaminado por benceno y tolueno y simularon los resultados de pruebas de biodegradación en laboratorio con las predicciones del modelo numérico. Estos autores concluyeron que para condiciones de biodegradación aerobia, su modelo reproducía satisfactoriamente los resultados de laboratorio, no así en condiciones de biodegradación limitada por oxígeno, dicho modelo no se puede aplicar en condiciones anaerobias.

Essaid y otros (1995) desarrollaron un modelo bidimensional para simular los procesos de biodegradación aerobia y anaerobia en el subsuelo y lo aplicaron a un acuífero contaminado con petróleo crudo. Este modelo constituye uno de los primeros intentos para simular los procesos de biodegradación anaerobia, considerando las diferentes zonas de oxidación-reducción y los diferentes compuestos que participan en la biodegradación anaerobia, los compuestos inorgánicos y orgánicos que considera el modelo son: óxidos de hierro, óxidos de manganeso así como la metanogénesis.

Wood y otros (1995) desarrollaron un modelo matemático para describir la biodegradación aerobia, utilizando los resultados de experimentos de laboratorio. Las ecuaciones de biodegradación, se

incorporaron a un modelo de flujo y transporte para simular la migración y biodegradación de compuestos orgánicos en un acuífero granular con flujo horizontal. La característica principal de este modelo es que incluye el periodo de retraso o adaptación metabólica microbiana (“microbial metabolic lag”), el cual es importante determinar, ya que si no se toma en cuenta en la modelación matemática, se sobreestima la biodegradación de los compuestos orgánicos en cuestión y por ende resultan tiempos de limpieza más rápidos. Para el caso del sitio bajo estudio no es necesario considerar el periodo de retraso, ya que los microbios encargados de la biodegradación de los BTEX ya están adaptados, debido a que las fugas y derrames de hidrocarburos en la zona de estudio tienen por lo menos 15 años de antigüedad (Pemex refinación, 2002). Según lo descrito por los autores este modelo no es factible aplicarlo a zonas donde prevalece la biodegradación anaerobia.

En 1997 la empresa DAEM desarrolló un modelo numérico, con capacidad para modelar sistemas hidrogeológicos con mallas de elementos finitos hasta de 5000 nodos, este código simula el efecto de la biodegradación de hidrocarburos derivados del petróleo, así como el flujo y transporte de oxígeno disuelto. Los escenarios de biodegradación que puede modelar este programa son: aerobios, limitados por el consumo de oxígeno y anaerobios. El modelo permite simular flujo y transporte tanto en condiciones parciales de saturación como en condiciones totalmente saturadas, y el medio poroso que simula puede ser homogéneo o heterogéneo. El modelo no incluye el periodo de adaptación metabólica y no simula el transporte de microorganismos, considera la cinética de la biodegradación aplicando la teoría de Monod (1949). Debido a sus características y a la disponibilidad del modelo, fue el que se decidió aplicar al sitio en estudio.

Muñoz e Irrázaval (1998) propusieron un modelo numérico considerando la biodegradación en condiciones aerobias de los hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa, en función de la concentración de oxígeno disuelto y de los microorganismos, aplicando la teoría de Monod (1949). Sin embargo, el modelo numérico desarrollado por estos autores no incluye escenarios de biodegradación limitada por oxígeno y anaerobias, y solo se puede aplicar en acuíferos totalmente saturados.

Uno de los modelos matemáticos más recientes fue propuesto por Brun y Engesgaard (2002), quienes ponderan la importancia de acoplar los procesos orgánicos e inorgánicos, para definir el flujo y transporte de compuestos orgánicos biodegradables. Estos autores desarrollaron un modelo de transporte, considerando los procesos biogeoquímicos incorporando los procesos inorgánicos. El modelo desarrollado está en tres dimensiones y fue aplicado a un sitio para simular el transporte de una mancha de contaminación proveniente de un relleno sanitario en Vejen, Dinamarca. Según estos autores, este modelo matemático, es estado del arte en la simulación de flujo y transporte de compuestos orgánicos biodegradables, sin embargo, el modelo está todavía en proceso de validación y por otro lado, dado que simula el flujo y transporte en tres dimensiones, requiere una gran cantidad de datos para realizar las simulaciones matemáticas.

La gran mayoría de los artículos revisados sobre modelación matemática de flujo y transporte de hidrocarburos son para condiciones aerobias en acuíferos granulares, estos artículos no toman en cuenta por lo menos hasta 1994 - 1995, los procesos inorgánicos en la biodegradación. Se encontró

en la literatura que existen muy pocos modelos matemáticos o estudios aplicados a acuíferos constituidos por arenas-limosas y todavía menos en condiciones anaerobias. No se encontró un solo modelo que considere todos los procesos orgánicos e inorgánicos que ocurren en la biodegradación de compuestos orgánicos, unos programas enfatizan ciertos procesos pero ignoran otros, por lo que para aplicar un modelo matemático lo ideal es identificar los procesos de flujo y transporte que predominan en el sitio en cuestión y con base en esto seleccionar el modelo numérico más adecuado.

En este capítulo como ya se mencionó se simula numéricamente aplicando el modelo de DAEM (1997) el flujo y transporte de los hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa encontrados en la caracterización hidrogeológica del sitio en estudio, es decir el tolueno y benceno disueltos en el agua subterránea del acuífero areno-limoso descrito en el capítulo anterior, también se simula el flujo y transporte del oxígeno disuelto. Se consideró con base en lo encontrado en la caracterización hidrogeológica descrita en las secciones 2.6 y 2.7, que la biodegradación aerobia predomina hasta una profundidad de 7 m y la biodegradación anaerobia predomina a profundidades de 9-11 m (Figuras 2.15 y 2.16). Los resultados de la simulación numérica en condiciones de biodegradación aerobia, para un periodo de 16 años, considerando condiciones de frontera para el transporte del tolueno tipo Dirichlet de 500 mg/L; de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno, con un valor de solubilidad del tolueno de 50 mg/L y de 100 mg/L para el benceno, muestran que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.8 mg/L a una profundidad de 4 m y valores máximos de 2 mg/L para el periodo simulado. Estas concentraciones concuerdan con la medición en campo del oxígeno disuelto (ver Figura 2.15) y con los resultados de laboratorio para el tolueno y benceno (ver Tabla 2.7), por lo que este escenario de simulación numérica se considera representativo de lo encontrado en campo.

Los resultados de la simulación numérica en condiciones de biodegradación anaerobia aplicando el modelo de Monod indican que la solubilidad del benceno en el rango de 100 - 500 mg/L y una concentración en la condición de frontera tipo Dirichlet de 100 mg/L, reproducen lo que se encontró en campo, para un periodo de tiempo de 15 años. Para el caso del tolueno se observó que la solubilidad del tolueno del orden de 500 mg/L y un valor de 100 mg/L para la condición de frontera de Dirichlet reprodujeron las concentraciones del tolueno para un periodo de tiempo del orden de 15 años, que se encontraron a profundidades de 11 m en el piezómetro BN1 que fue de 0.013 mg/L.

3.3 OBJETIVOS PARTICULARES DEL CAPÍTULO

El objetivo general de este capítulo es modelar numéricamente los procesos de flujo y transporte identificados en el subsuelo de la zona bajo estudio, considerando la biodegradación de la fase disuelta de los hidrocarburos monoaromáticos encontrados en el acuífero delgado areno-limoso a una profundidad entre 7 y 10 m.

Los objetivos particulares de este capítulo son:

- Identificar con base en la modelación numérica, las condiciones de biodegradación de los hidrocarburos monoaromáticos presentes en el sitio bajo estudio.

- Realizar un análisis de sensibilidad a fin de identificar los parámetros más importantes en los procesos de transporte de los hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa en el subsuelo y determinar los valores de dichos parámetros que simulen satisfactoriamente las condiciones de concentración e hidrogeológicas del sitio de estudio.
- Determinar las concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos considerando las condiciones de migración que representen mayor posibilidad de contaminación ambiental al acuífero en explotación.

3.4 METODOLOGÍA

La metodología consistió en las siguientes etapas principales: selección del modelo matemático a utilizar; definición de las condiciones iniciales y de frontera para flujo y transporte de compuestos monoaromáticos; análisis de sensibilidad y ejercicios de modelación para tratar de reproducir las condiciones de campo y los resultados de los análisis de laboratorio de las muestras de agua subterránea.

3.4.1 Fenómenos de atenuación natural

Como ya se mencionó los procesos principales que disminuyen con el tiempo las concentraciones de la fase disuelta incluyen: dispersión; reacciones de adsorción-desorción; biodegradación; transformaciones químicas y volatilización (Barker y otros, 1987; MacQuarrie y otros, 1990). De los procesos anteriores en la modelación matemática en el sitio bajo estudio, se incluyeron: dispersión; biodegradación aerobia y anaerobia, así como el retardo de los hidrocarburos monoaromáticos, utilizando el valor de carbón orgánico para las arcillas lacustres de la cuenca de México encontrado en la literatura (Pitre, 1994), esto implica la consideración de reacciones de adsorción de los hidrocarburos con la fase sólida del suelo, aunque se reconoce que no se tiene el perfil del carbón orgánico para el sitio en estudio. Karickhoff (1981) y Chiang y otros (1989) señalan que para valores del contenido de carbón orgánico menores a 0.08% los procesos de adsorción-desorción no son importantes en la pérdida de masa de los hidrocarburos monoaromáticos. Pitre (1994) encontró contenidos de materia orgánica para las arcillas de la cuenca de México con valores entre 1 a 8%, por lo que se considera que los procesos de adsorción-desorción de los hidrocarburos son importantes en el sitio de estudio.

En la modelación matemática no se consideró pérdida de masa por volatilización en el transporte de la fase disuelta ni reacciones químicas, sin embargo, se discute la oxidación-reducción durante la biodegradación (ver capítulo 2). Otros procesos químicos como reacciones ácido-base, hidrólisis, polarización y formación de pares, etc., no fueron incluidos en la modelación matemática. La pérdida de masa de los compuestos orgánicos en general por reacciones químicas se encuentra en investigación y hay muy pocos programas matemáticos que los consideren.

Para justificar por que no se consideró importante la pérdida de masa por volatilización se calculó dicha pérdida de masa considerando las condiciones en el sitio bajo estudio, se aplicó la teoría de Chiang y otros (1989), la cual se basa en la siguiente ecuación:

$$F = \frac{DH}{RTL\lambda h} \quad (7)$$

donde:

F: Relación de la pérdida de masa por volatilización sobre la atenuación natural (adimensional)

D: Constante de difusividad molecular en los poros del suelo (L^2/T) para el benceno el valor de $D = 1486 \text{ cm}^2/\text{día}$ (Chiang y otros, 1989)

H: Constante de la ley de Henry para el benceno $H = 3200 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$ (Schwarzenbach y otros, 1993)

R: Constante universal de los gases igual a $82.05 \text{ cm}^3\cdot\text{atm}/\text{gm}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{K}$ (Schwarzenbach y otros, 1993)

T: temperatura ambiental en $^\circ\text{K}$ para el sitio se consideró $T = 288.6 \text{ }^\circ\text{K}$ de acuerdo a los datos medidos en campo

L: profundidad promedio al nivel de agua subterránea para el sitio se consideró de 500 cm de acuerdo a los datos medidos en campo (ver Figuras 3.1 y 2.4)

λ : Razón de atenuación natural de 1er orden para el benceno se consideró un valor de $0.0095 \text{ gm}/\text{día}$ (Chiang y otros, 1989)

h: espesor promedio del acuífero para el sitio se consideró un valor de $h = 600 \text{ cm}$ de acuerdo a los datos medidos en campo (ver Figuras 3.1 y 2.4)

Considerando los valores anteriores y la ecuación (7) se obtuvo un valor de $F = 0.07$, que de acuerdo con Chiang y otros (1989) los valores de F cercanos a $0.05-0.07$, implican que la volatilización no es el proceso principal de pérdida de masa de los compuestos orgánicos en cuestión. Adicionalmente durante los trabajos de perforación e instalación de los 13 piezómetros en el sitio de estudio en los primeros 2 m de profundidad se midieron valores de explosividad cercanos a 0% , lo cual indica la poca cantidad de gases explosivos presentes en los poros del suelo a dicha profundidad, este hecho se interpreta que a profundidades someras no existe un flujo importante de gases.

Jury y otros (1990), mostraron que el transporte de vapores orgánicos en fase libre depende de la granulometría del medio poroso, ya que debido a la volatilización de los monaromáticos cuando se encuentran en un suelos arenosos pueden perder hasta 34.3% de la masa original, mientras que en presencia de suelos arcillosos y limosos pierden solo el 0.01% de la masa original, en el sitio bajo estudio los hidrocarburos se encuentran en sedimentos arcillo-limosos y arno-limosos. Fetter (1993) menciona que la volatilización es más importante para la fase libre que para la fase disuelta. Por los argumentos anteriores no se consideró importante la volatilización durante la modelación matemática de flujo y transporte de los monoaromáticos en fase disuelta.

3.4.2 Modelación matemática del efecto de la biodegradación en un acuífero areno-limoso al norponiente de la ciudad de México

Como ya se mencionó en la sección 2.5 para realizar la modelación matemática de flujo y transporte de los hidrocarburos monoaromáticos en fase disuelta, se utilizó el programa desarrollado por DAEM

(1997), considerando: advección, dispersión, difusión molecular, retardo y biodegradación de hidrocarburos derivados del petróleo así como el flujo y transporte de oxígeno disuelto.

3.4.2.1 Descripción breve del modelo numérico

El programa desarrollado por DAEM (1997) resuelve las ecuaciones de flujo y transporte de compuestos orgánicos en la zona no-saturada y saturada. La ecuación para flujo que resuelve el programa es la ecuación de Richards (Bear, 1988):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} [K_{ij} k_{rw} (\frac{\partial \psi}{\partial x_j} + u_j)] = (S_w S_s + \phi \frac{dS_w}{d\psi}) \frac{\partial \psi}{\partial t} - q \quad (8)$$

donde:

K_{ij} : es el tensor de la conductividad hidráulica saturada

k_{rw} : es la permeabilidad relativa

ψ : Es la carga de presión

x_i, x_j : son coordenadas espaciales

t : tiempo

u_j : es el vector unitario de desplazamiento

S_w : Es la saturación del agua

S_s : Es el almacenamiento específico

ϕ : Es la porosidad

q : Es la fuente o sumidero del medio poroso

La ecuación de transporte de solutos para la zona no-saturada es la siguiente (Simunek y otros, 1992):

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \frac{\partial(q_i C)}{\partial x_i} + \mu_w \theta C + \mu_s \rho S + \gamma_w \theta + \gamma_s \rho - S_u C_s \quad (9)$$

donde:

C : Concentración del soluto [ML^{-3}]

θ : Contenido de agua volumétrico [L^3L^{-3}]

ρ : Densidad aparente del suelo (soil bulk density) [ML^{-3}]

t : Tiempo [T]

S: Concentración adsorbida
 D_{ij} : Tensor del coeficiente de dispersión [L^2T^{-1}]
 $x_{i,j}$: Coordenadas espaciales [L]
 q_i : Componente i-esimo del flujo volumétrico [LT^{-1}]
 μ_w : Constante de primer orden para solutos en la fase líquida [T^{-1}]
 μ_s : Constante de primer orden para solutos en la fase sólida [T^{-1}]
 γ_w : Constante de orden cero para la fase líquida [$ML^{-3}T^{-1}$]
 γ_s : Constante de orden cero para la fase sólida [T^{-1}]
 S_u : Término de sumidero
 C_s : Concentración del término sumidero

La ecuación de Transporte de solutos para la zona saturada utilizando la convención de Einstein es la siguiente (Bear, 1988):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v_i}{R} \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{D_{ij}}{R} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) + \lambda C = \pm \frac{S_u}{\theta} \quad (10)$$

donde:

C: Concentración del soluto [ML^{-3}]
 t: Tiempo [T]
 D_{ij} : Tensor del coeficiente de dispersión [L^2T^{-1}]
 $x_{i,j}$: Coordenadas espaciales [L]
 v_i : Velocidad lineal promedio del agua subterránea
 S_u : Término de sumidero
 θ : Porosidad del medio [adimensional]
 R: Factor de retardación
 λ : Constante de biodegradación del compuesto orgánico

El modelo desarrollado por DAEM(1997) resuelve las ecuaciones anteriores acoplado además las ecuaciones de Monod que se describen con mayor detalle en el Anexo 3, para incorporar la biodegradación de los compuestos orgánicos. Las ecuaciones (8), (9) y (10) se resuelven por elementos finitos aplicando el método de Galerkin (Huyakorn y Pinder, 1983), los elementos finitos que utiliza el modelo pueden ser triangulares o rectangulares en dos dimensiones, para resolver las ecuaciones mencionadas es necesario alimentar al modelo con los parámetros hidráulicos, químicos y de transporte, así como definir las condiciones iniciales y de frontera adecuadas que reflejen las condiciones encontradas en campo. Con fines de ahorro de tiempo y eficiencia en el cálculo numérico el programa utiliza el método iterativo de Picard (DAEM, 1997).

3.4.3 Modelo conceptual del sistema hidrogeológico a modelar

El sistema hidrogeológico que se modeló numéricamente consiste de tres unidades hidrogeológicas en sección vertical de 15 m de profundidad por 65 m de distancia horizontal (ver sección 2.6.1), dichas unidades hidrogeológicas consisten en: acuitardo compuesto por arcillas y limos de 6 m de espesor con una zona no-saturada de 5 m el nivel piezométrico como ya se explicó en la sección 2.6.2 (ver Tabla 2.4) varió entre 4 y 7 m con un promedio de 5 m, dado que el programa de DAEM (1997) no maneja niveles piezométricos variables se consideró una profundidad constante de 5 m durante la simulación; subyaciendo a este acuitardo se encuentra el acuífero delgado compuesto por arenas y limos de 6 m de espesor, contaminado por hidrocarburos monoaromáticos; el acuífero areno-limoso se encuentra subyacido por un acuitardo de arcillas a una profundidad de 12 m. Este sistema hidrogeológico representa la sección geológico-hidrogeológica descrita con mayor detalle en la sección 2.6.1 (Figuras 2.4 y 3.1). En la simulación de flujo y transporte no se consideró la zona no-saturada por debajo de la unidad arcillosa que se encuentra entre 12 a 15 m de profundidad.

Los valores de las conductividades hidráulicas utilizadas en el modelo matemático se obtuvieron por medio de pruebas de carga variable utilizando el método de Hvorslev (1951) en nueve de los 13 piezómetros instalados (ver Tabla 2.9).

Las condiciones de frontera en cuanto a flujo y la malla de elementos finitos, se basaron en la medición de los niveles de agua subterránea por un periodo de más de 15 meses de medición y en la sección geológica de detalle del sitio (ver Figuras 2.4, 3.1 y 3.2). El valor de H1 de 2245.24 y para H2 de 2245.14, lo cual implica un gradiente hidráulico de 2×10^{-3} m/m permitieron reproducir los datos de campo para las concentraciones de monoaromáticos y de oxígeno disuelto.

La determinación de las condiciones de frontera para transporte se basaron en los resultados de laboratorio de las muestras de agua recolectadas en los piezómetros instalados en este trabajo doctoral, en los resultados del monitoreo de los parámetros físico-químicos y en la modelación previa presentada en el Anexo 4, así como en información proporcionada por Pemex refinación (2002).

El producto en fase libre flotando sobre el nivel piezométrico se considera representado por una condición de frontera de transporte del tipo de Dirichlet, estos valores estarán en función de la solubilidad del compuesto orgánico en cuestión, y constituye la máxima concentración que dicho contaminante puede tener en solución, los valores de estas condiciones de frontera se discuten en la sección 3.4.3.2. Los hidrocarburos en fase residual que se encuentran en contacto con el agua subterránea también pueden disolverse por el agua y el valor estará también en función del valor de su solubilidad, por lo que se representaron por una condición de frontera de transporte del tipo de Dirichlet (ver Figura 3.2).

La siguiente Tabla muestra las conductividades hidráulicas utilizadas para la modelación de flujo y transporte, como se puede observar tienen los mismos ordenes de magnitud que los valores medidos en campo (ver sección 2.6.2.2 y Tabla 2.5) para el acuitardo arcillo-limoso y el acuífero delgado

areno-limoso, los valores de la conductividad hidráulica para la arcilla localizada entre 12 y 15 m de profundidad se tomaron de la literatura (Freeze y Cherry, 1979).

TABLA 3.1. CONDUCTIVIDADES HIDRÁULICAS PARA LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE FLUJO Y TRANSPORTE.

Suelos/sedimentos	Kh (m/s)	Kh(m/d)	Kv(m/s)	Kv (m/d)
Acuitardo arcillo-limoso zona no-saturada	1×10^{-7}	0.0086	3.7×10^{-8}	0.0032
Acuitardo arcillo-limoso, zona saturada	1×10^{-7}	0.0086	5.2×10^{-8}	0.0044
Acuífero delgado Areno-limoso	1×10^{-6}	0.086	1×10^{-7}	0.0086
Acuitardo arcilloso	1×10^{-7}	0.0086	1×10^{-8}	0.00086

El programa de DAEM (1997) calcula la velocidad y gradientes hidráulicos en función de las cargas hidráulicas y de los valores de conductividad hidráulica suministrados. Cabe mencionar que para el sitio en estudio el gradiente hidráulico que utiliza el programa corresponde al gradiente de la sección hidrogeológica descrita en las secciones 2.6.1 y 2.6.2.1 que es de 2.5×10^{-3} m/m con una dirección de norponiente a suroriente (Figuras 2.1, 2.2, 2.4 y 2.8).

En la zona no-saturada la conductividad hidráulica es función del contenido de humedad, el programa de DEM (1997) la calcula en función del modelo de van Genuchten considerando los parámetros de dicha ecuación, el programa utilizado contiene una base de datos de estos parámetros para diferentes tipos de suelo, los parámetros que se utilizaron de esta base de datos corresponden a sedimentos arcillo-limosos.

En las ecuaciones (2) a (4) aparece el parámetro D_{ij} , el cual se define como el coeficiente de dispersión hidrodinámica, en el programa utilizado dicho coeficiente se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación (Bear, 1988):

$$D_{ij} = \alpha_l |v| \delta_{ij} + (\alpha_l - \alpha_t) \frac{v_i v_j}{|v|} \quad (11)$$

donde:

α_l, α_t : dispersividades longitudinal y transversal (L) del medio poroso

δ_{ij} : Tensor unitario delta Kronecker (adimensional)

v, v_i, v_j : velocidades del agua subterránea (L/T)

Los valores de las dispersividades longitudinales para los acuitardos arcillo-limosos fue de 3 a 5 m y el acuífero delgado areno-limoso de 20 a 35 m. En los dos casos se consideró un cociente de α_i/α_v de 10 a 20, esto es debido a que la distancia de recorrido de la mancha de monoaromáticos es de decenas de metros (Sudicky, 1986).

3.4.3.1 Condiciones iniciales

No se encontró ningún documento que especificara cuando comenzaron a operar los Tanques Verticales de Almacenamiento (TV's) en la zona de estudio, sin embargo, con base en entrevistas a personal de Pemex Refinación (2002) y en la revisión de los estudios realizados en la ex-refinería Azcapotzalco se obtuvo la siguiente información:

La ex-refinería Azcapotzalco (ERA) se fundó en 1933 en el área de Embarques y repartos localizada al nororiente de la refinería, esta fue creciendo en tamaño y producción expandiéndose hacia el poniente y hacia el sur, la zona en estudio (surponiente del Aula Magna) en la cual se encontraban los TV's 140's y 400 entró en operación alrededor de 1965, la refinería fue clausurada en 1991. El TV-400 dejó de operar en marzo de 1991 y los TV's 140's en junio de 1998 (ver Figura 2.2). No se encontraron registros sobre fugas y/o derrames asociados a estos tanques de almacenamiento, sin embargo, con base en entrevistas a personal de PEMEX Refinación, ocurrieron por lo menos dos derrames asociados a incendios y/o a fallas en la operación. El primero ocurrió alrededor de 1970 en la zona de los TV's 140, es decir hace aproximadamente 35 años (1967) y el segundo, ocurrió hace aproximadamente 15 años (1990) en la zona del TV-141.

**TABLA 3.2. TANQUES DE ALMACENAMIENTO EN LA ZONA DE ESTUDIO
(Morrison Knudsen, 1991; PEMEX Refinación, 2002)**

Tanque vertical	Producto	Capacidad (barriles)	Área (m ²)
130	Gasolina depentanizada	15,000	314
131	Gasolina depentanizada	15,000	314
132	Gasolina depentanizada	15,000	314
140	Magna Sin	8,000	201
141	Tolueno	10,000	154
142	Magna Sin	10,000	201
145	Magna Sin, Extra Nova	8,000	154
200	Turbosina	15,000	79
400	Combustóleo, Contaminados, lodos blancos	9800	154

La información proporcionada por PEMEX Refinación concuerda con la variación espacial de las concentraciones de PAH's, BTEX y HC en el suelo (DMT, 1998), dicha variación sugiere que para el caso de la zona del Aula Magna la contaminación al subsuelo se originó principalmente por derrames de hidrocarburos (ver Figuras 2.10 a 2.12).

La Tabla 3.2 muestra la información sobre los productos que contenían los tanques de almacenamiento que operaron en las inmediaciones de la zona de estudio. En esta Tabla se observa que en la zona bajo estudio la mayoría de los tanques de almacenamiento contenían gasolinas con excepción de los TV-200 y TV-400, que contenían turbosina y combustóleo respectivamente. Esto implica que en cuanto a disponibilidad de productos es más factible que predominaran las gasolinas sobre otros productos más pesados.

El contenido de hidrocarburos aromáticos en las gasolinas mexicanas es de 30% en volumen y específicamente para el benceno de 2% (Pemex, 1996). Como referencia el contenido de BTEX en las gasolinas en los EEUUA es similar al de las gasolinas en México, con un total de 29% de BTEX distribuidos de la siguiente manera: 2% de benceno, 15% tolueno, 2% etilbenceno y 10% xilenos (Kreamer y Stetzenbach, 1990).

Estas proporciones de los hidrocarburos monoaromáticos en las gasolinas se consideraron para definir las concentraciones iniciales en las zonas con presencia de hidrocarburos en fase libre y residual hacia el acuífero delgado contaminado ubicado entre 6 y 12 m de profundidad.

Kampbell y otros (2001), en un estudio de cinco sitios con edad de la contaminación de 4 a 24 años y con presencia de turbosina conteniendo 4.52 % de BTEX, en acuíferos constituidos por arena, y arena limosa encontraron que, para periodos alrededor de 22 años los BTEX en fase libre, en las zonas contaminadas habían sufrido entre un 90 a 100% de pérdida de masa y para el caso particular del benceno después de 15 años se había perdido más del 95% de masa. Si consideramos que los resultados de esta investigación se pueden aplicar al sitio de la ex-refinería Azcapotzalco, entonces es probable que los hidrocarburos del tipo de las gasolinas del primer derrame ocurrido alrededor de 1967 hayan sufrido la mayoría de pérdida de masa, por lo que los hidrocarburos en fase libre encontrados en el sitio en cuestión probablemente corresponden en su mayoría al segundo derrame ocurrido alrededor de 1990.

Se desconoce el volumen de los hidrocarburos liberados al subsuelo en los dos grandes derrames, sin embargo, con base en el tamaño de los TV's en la zona y en el área de los diques de contención, se estima que el área afectada pudo ser por lo menos de 50 m x 50 m.

3.4.3.2 Condición de Frontera para las concentraciones del benceno y tolueno

Si se considera el hecho de que la solubilidad del compuesto orgánico en cuestión en agua constituye la máxima concentración que dicho contaminante puede tener en solución, para el caso del benceno, cuando está sin mezclarse su solubilidad es de 1791 mg/L y cuando esta mezclado con otros compuestos en la gasolina, tiene una solubilidad del orden de 30 a 70 mg/L este valor es conocido

como solubilidad efectiva, para el tolueno su solubilidad es de 534 mg/L en estado puro y cuando esta mezclado es de 50 mg/L (API, 1989; Kramer y Hayes, 1987). Poulsen y otros (1992), Barker y otros (1996) y Zogorski y otros (1996) determinaron que la solubilidad de los monoaromáticos presentes en las gasolinas se incrementa sustancialmente en presencia de un cosolvente o compuesto oxigenado, que para el caso de México se ha utilizado el eter-metiltert-butílico o MTBE (PEMEX, 2002). Para fines de la modelación matemática y considerando lo anterior se seleccionó un valor de 100 a 500 mg/L para la condición de frontera del tipo Dirichlet para el benceno y de 50-534 mg/L para el tolueno, en la modelación numérica de transporte se utilizó la condición tipo Dirichlet ya que el hidrocarburo en fase libre con base en lo encontrado en el sitio de estudio, está en contacto con el agua subterránea y por lo tanto es la solubilidad de dicho hidrocarburo en fase libre la que define la condición de frontera, por lo que una condición de tipo Neuman o Cauchy no aplican.

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran el dominio de modelación numérica, la malla de los elementos finitos, propiedades y las condiciones de frontera. La ubicación en planta de la sección modelada numéricamente se muestra en la Figura 2.2 denominada sección S-S'.

La pérdida de masa de los hidrocarburos en el subsuelo se simula numéricamente por medio de la biodegradación, la cual se realizó bajo dos diferentes escenarios:

- Biodegradación aerobia aplicando el Modelo de Monod
- Biodegradación anaerobia aplicando el Modelo de Monod

3.4.4 Biodegradación aerobia aplicando el Modelo de Monod

Los parámetros y variables considerados en la modelación matemática fueron los siguientes (ver Tabla 3.3):

- H: Concentración del hidrocarburo (mg/L); H=100 - 500 mg/L
- t: Tiempo (días); hasta t=6200 d
- O: Concentración de oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); O=0.8 - 1.86 mg/L
- Mt: Concentración microbiana total (M_M/L^3 , mg/L); Mt=0.1 mg/L
- k: Rapidez máxima de utilización de hidrocarburos por unidad de masa de microorganismos ($días^{-1}$); k=0.5-1.7 d^{-1}
- Kh: Constante media de saturación de los hidrocarburos (mg/L); $K_h=0.13-0.6$ mg/L
- Ko: Constante media de saturación del oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); Ko=0.13 mg/L
- F: Relación de oxígeno a hidrocarburos consumidos (adimensional); F=1 - 3

Adicionalmente se utilizaron parámetros fisico-químicos de flujo y transporte de solutos tal como la solubilidad, coeficiente de transferencia hidrocarburo-agua, etc., los valores considerados se presentan en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3. PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS PARA MODELAR LA BIODEGRADACIÓN EN EL SUBSUELO COL EL MODELO DE BIODEGRADACIÓN.

Parámetro	Unidades	B-T	Oxígeno	Referencia
Solubilidad en agua	mg/L	100-500;	9.1	Howard y otros (1990)
Coefficiente de transferencia hidrocarburo-agua	m ⁻¹	0.05	---	DAEM (1997)
Constante de saturación media (Modelo de Monod)	mg/L	0.13-0.6	0.1	MacQuarrie y otros (1990), Acton y Barker (1992)
Rapidez de utilización máxima por unidad de masa de microorganismos (Modelo de Monod)	d ⁻¹	0.5 - 1.7		Chiang y otros (1989); Chen y otros (1992)
Coefficiente de decaimiento de 1 ^{er} orden del compuesto en agua	d ⁻¹	0.01	0.00672	Alvarez y otros (1991)
Coefficiente de distribución (Kd)	cm ³ /g	0.2	0	Pitre (1994)
Relación de oxígeno/compuesto consumido.	adimensional	1 - 3	1	Chiang y otros (1989)
Constante de la Ley de Henry	atm·m ³ /mol	10 ⁻³	0	Howard y otros (1990)
Coefficiente de difusión del compuesto en agua	m ² /d	0.00009	0.000109	Howard y otros (1990)
Coefficiente de difusión del compuesto en aire	m ² /d	0	0.0107	DAEM (1997)
Coefficiente de transferencia de masa entre las fases móvil e inmóvil. (Medio fracturado)	d ⁻¹	0.15	0.15	DAEM (1997)
Rapidez de utilización máxima del compuesto bajo condiciones anaerobias	d ⁻¹	0.19- 0.85	0	Essaid y otros, 1995
Constante de saturación media bajo condiciones anaerobias	µg/L	250 - 1850	0	Essaid y otros (1995)
Concentración inicial del compuesto	mg/L	0 - 200	0.86 - 1.8	Lo encontrado en campo en esta tesis

En la Tabla anterior el valor del (Kd) factor de distribución del hidrocarburo entre las fases disuelta y adsorbida por el medio poroso [L³M⁻¹], se obtuvo mediante la siguiente relación:

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (12)$$

donde:

f_{oc} : Contenido de materia orgánica del suelo expresado como una fracción del peso del suelo. [adim]. Se consideraron valores entre 1 a 8% para las arcillas de la cuenca de México (Pitre, 1994).

K_{oc} : Coeficiente de partición entre la fase adsorbida al medio poroso y a la materia orgánica del suelo [L^3M^{-1}]. Para las gasolinas se consideró un valor de 100 cm^3/g (Lin, 1990).

Con el objetivo de comprobar la exactitud de los valores usados en la modelación matemática de los parámetros de la ecuación de retardo, se obtuvo la concentración del benceno en fase acuosa de acuerdo al método propuesto por Feenstra y otros (1991), considerando los valores de BTEX en suelo determinados por DMT (1998). Para el caso de la zona al surponiente del Aula Magna las máximas concentraciones de BTEX a 5 y 10 m de profundidad variaron de 0.15 a 1 mg/Kg.

La ecuación desarrollada por Feenstra y otros (1991) es:

$$C_w = \frac{C_t \rho_b}{K_d \rho_b + \phi_w} \quad (13)$$

donde los valores considerados para la modelación matemática son:

C_w : Concentración en fase acuosa del compuesto en cuestión (mg/L)

C_t : Concentración total en el suelo del compuesto en cuestión (0.15 - 1 mg/Kg)

ρ_b : Densidad del suelo (1.86 g/cm^3)

K_d : Coeficiente de partición entre el agua y el suelo del compuesto en cuestión (0.2 cm^3/g)

ϕ_w : Porosidad saturada (0.3 adimensional)

Los valores obtenidos para el benceno con base en el muestreo realizado el 11-12 Septiembre del 2001 son de 890 $\mu g/L$ a 11 m de profundidad, con los valores de los parámetros mencionados aplicando la formula anterior, se obtienen concentraciones del benceno del orden de 0.184 mg/L (184 $\mu g/L$), esto indica que los valores de los parámetros de la ecuación de retardo utilizados en la simulación numérica, predicen el orden de magnitud de las concentraciones encontradas.

3.4.5 Biodegradación anaerobia

Los parámetros y variables considerados en la modelación matemática son los siguientes (ver Tabla 3.3):

- Rapidez máxima de utilización de la sustancia bajo condiciones anaerobias (d^{-1}). Se utilizó un valor de 0.19 - 0.85 (d^{-1}) (Essaid y otros, 1995; DAEM, 1997).
- Constante de saturación media del compuesto en cuestión bajo condiciones anaerobias ($\mu g/L$). Se utilizó un valor de 250- 1850 $\mu g/L$ (Essaid y otros, 1995; DAEM, 1997).

3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1 Biodegradación aerobia

Benceno

Se realizaron seis diferentes escenarios de simulación matemática después de haber aplicado la teoría de Feenstra y otros (1991), para verificar los valores de la ecuación de retardo y de tomar en cuenta las condiciones iniciales y de frontera para el benceno y el tolueno.

La Figura 3.3 muestra la mancha de benceno para un periodo de 5600 d (15.34 años), en dicha Figura se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el benceno de 100 mg/L y para oxígeno de 1.8 mg/L, las condiciones de frontera para transporte se muestran en la Figura 3.2.

En dicha Figura se observa que las concentraciones de benceno en la zona de los piezómetros BN a profundidades de 6 a 9 m, tienen valores entre 0.1 mg/L (100 $\mu g/L$) hasta 1 mg/L (1000 $\mu g/L$), la concentración del benceno en fase acuosa encontrada en la muestra de agua del piezómetro BN1 fue de 890 $\mu g/L$. La modelación matemática para este caso muestra que las concentraciones de benceno son menores a 0.0001 mg/L, después de 5840 d (16 años), es de notarse que en la zona del nido de piezómetros B cota (0,0) las concentraciones de benceno son prácticamente inexistentes, esto concuerda con lo encontrado en los resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea. Estos resultados muestran que las concentraciones de benceno en fase acuosa podrían corresponder al último derrame de gasolinas en la zona de los TV 140's ocurrido alrededor de 1990, ya que a tiempos mayores de 15 - 16 años de simulación numérica considerando condiciones aerobias los hidrocarburos monoaromáticos se biodegradan totalmente por lo que es poco factible que el derrame ocurrido hace 35 años sea responsable de la contaminación encontrada en el sitio bajo estudio.

Las Figuras 3.3a, 3.3b y 3.3c muestran las concentraciones de benceno con los mismos parámetros de la Figura 3.3, para periodos de 400 d (1.09 años), 1800 d (4.93 años) y 3700 d (10.13 años) respectivamente, en dichas figuras se observa que al cabo de un año las máximas concentraciones de benceno en el centro de la mancha tienen valores del orden de 90 mg/L y la isolínea de 10 mg/L ha llegado a una distancia de 62 m, para periodos de tiempo entre 5 y 10 años la mancha de solutos alcanza un equilibrio estable, hasta que para periodos de tiempo cercanos a 15 años la biodegradación aerobia disminuye los valores de concentraciones en el centro de la mancha a valores de 5 mg/L y a periodos mayores de 16 años las concentraciones de benceno en fase acuosa son menores a 0.0001 mg/L.

Para investigar el efecto de la variación en las concentraciones de hidrocarburos monoaromáticos que se infiltran al subsuelo, así como la variación de la solubilidad de dichos compuestos se incrementó la concentración en la condición de frontera tipo Dirichlet a un valor de 500 mg/L, y la solubilidad a valores de 100 mg/L y 500 mg/L (ver Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 respectivamente).

La Figura 3.4, muestra la migración de la mancha de benceno para un período de 5600 días (15.3 años), considerando un factor de retardo de 1.85, en este caso se incrementó la concentración en la condición de frontera (CF) tipo Dirichlet a un valor de 500 mg/L. Como puede observarse en esta Figura la extensión de la mancha de contaminación es mucho más amplia y las concentraciones de benceno son mucho mayores en comparación con la CF Dirichlet con un valor de 100 mg/L. En este ejercicio de simulación numérica a una profundidad de 11 m se encontraron concentraciones de benceno en fase acuosa de 51 mg/L, a periodos de tiempo mayores de 16 años la biodegradación aerobia remueve el benceno casi en su totalidad.

La Figura 3.5, muestra la migración de la mancha de benceno para un período de 5600 días (15.3 años), considerando un factor de retardo de 1.85, en este caso la solubilidad del benceno fue de 100 mg/L y la condición de frontera Dirichlet de $C_0=100$ mg/L. Como puede observarse en esta Figura la extensión de la mancha de benceno se ha extendido hasta una distancia de 60 m y presentando valores a una profundidad de 11 m de 0.1 mg/L, la simulación numérica nos muestra que para periodos de tiempo superiores a 15.47 años la biodegradación aerobia ha removido el benceno en fase acuosa. Se realizó también una simulación numérica considerando un valor de solubilidad de 1000 mg/L, para este caso la extensión de la mancha de contaminación es muy similar al caso anterior sin embargo, la mancha se biodegrada a periodos de tiempo menores del orden de 15.35 años.

Tolueno

La Figura 3.6 muestra la mancha de tolueno para un periodo de 6100 d (16.71 años), en dicha Figura se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el tolueno de 100 mg/L y para oxígeno de 1.8 mg/L. En esta simulación numérica se consideró el valor de la solubilidad del tolueno cuando esta sin mezclarse que es de 534.8 mg/L, la mancha de tolueno tardó 16.71 años para alcanzar concentraciones de 10 a 20 $\mu\text{g/L}$ (0.01 - 0.02 mg/L) a profundidades de 3 y 13 m que fueron los valores encontrados en los piezómetros BN1, B3 y B4.

Las Figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c muestran las concentraciones de tolueno con los mismos parámetros de la Figura 3.6, para periodos de tiempo de 400 d (1.09 años), 1800 d (4.93 años) y 3700 d (10.13 años) respectivamente, en dichas figuras se observa que al cabo de un año las máximas concentraciones de tolueno en el centro de la mancha tienen valores del orden de 90 mg/L y la isolínea de 10 mg/L ha llegado a una distancia de más de 65 m, para periodos de tiempo entre 5 y 10 años la mancha de solutos alcanza un equilibrio estable, hasta que para periodos de tiempo cercanos a 17 años la biodegradación aerobia disminuye los valores de concentraciones en el centro de la mancha a valores de 0.04 mg/L y a periodos mayores de 18 años las concentraciones de tolueno en fase acuosa son menores a 0.0001 mg/L.

La Figura 3.7 muestra la simulación del tolueno para un valor de solubilidad de 50 mg/L, que es el valor de la solubilidad efectiva del tolueno cuando está mezclado con otros compuestos presentes en la gasolina (Kampbell y otros, 2001), con una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el tolueno de 100 mg/L y para oxígeno de 1.8 mg/L. En esta Figura se observa que en 16.43 años las concentraciones de tolueno tienen valores de 0.015 a 0.025 mg/L a profundidades entre 3 a 4.5 m y de 13 - 14 m, las concentraciones en el centro de la mancha del tolueno para esta simulación son mayores en comparación con las de la simulación anterior. Esto indica que un orden de magnitud menor en la solubilidad del tolueno, causa que dicho compuesto se biodegrade un 10% más para el mismo periodo de tiempo.

La Figura 3.8 muestra la simulación numérica del tolueno cuando se considera un incremento en la concentración de la condición de frontera (CF) tipo Dirichlet a un valor de 500 mg/L. Como puede observarse en esta Figura la extensión de la mancha de contaminación es similar cuando la CF es de 100 mg/L, sin embargo para este caso, las concentraciones de tolueno son mayores en el centro de la mancha, y con base en modelación numérica la biodegradación aerobia remueve el tolueno a periodos de tiempo mayores de 17 años. Es importante notar que en todas las simulaciones para el tolueno la mancha de solutos se extendía a distancias horizontales mayores a 65 m, por lo que se considera que el tolueno incluso en condiciones aerobias migrara a distancias que pudieran encontrar algún pozo de explotación y contaminar el acuífero en explotación.

3.5.2 Simulación numérica de flujo y transporte del oxígeno disuelto

La Figura 3.9 muestra la distribución de las concentraciones del oxígeno disuelto en el subsuelo para un periodo de 6100 d (16.71 años), en esta simulación numérica se consideró que el oxígeno fue utilizado por los microorganismos para biodegradar el benceno, con una CF de Dirichlet de 500 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno (ver Figura 3.4), a la solubilidad del benceno se le asignó un valor de 500 mg/L. La concentración inicial para el oxígeno disuelto en el agua subterránea se consideró de 1.8 mg/L de 0 a 6 m de profundidad y de 0.86 mg/L de 6 a 15 m de profundidad, estos valores del oxígeno disuelto corresponden a los valores medidos en los pozos DMT4 y DMT5 mismos que se encuentran en zonas no-contaminadas por hidrocarburos (Tabla 2.4). En esta Figura se observa que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.8 a 2.0 mg/L a profundidades de 2 m, mientras que en el centro de la mancha de oxígeno los valores de oxígeno disuelto son de 4 mg/L. Para comparar con lo encontrado en campo, las mediciones del oxígeno disuelto (Figura 2.15) muestran valores de 1.87 mg/L a profundidades de 3 m.

La Figura 3.10 muestra la distribución de las concentraciones del oxígeno disuelto en el agua subterránea para un periodo de 6100 d (16.71 años), también en esta simulación se consideró que el oxígeno fue utilizado por los microorganismos para biodegradar el benceno, con una CF de Dirichlet de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno (ver Figura 3.5), para esta simulación se consideró la solubilidad del benceno de 100 mg/L. En esta Figura se observa que las concentraciones del oxígeno disuelto presentan valores de 1.5 mg/L a profundidades de 5 m a casi todo lo largo de la sección modelada y entre 10 y 13 m en la parte izquierda de la Figura cerca del nido de piezómetros "B" con cota (0,0). Los resultados de simulación numérica para este caso

muestran valores de 1 mg/L a profundidades 13 - 14 m a todo lo largo de la sección modelada. Para comparar con lo encontrado en campo, las mediciones del oxígeno disuelto muestran valores de 1 mg/L, de oxígeno disuelto a 11 m (Figura 2.15). La distribución del oxígeno en el agua subterránea mostrada por esta simulación numérica parece reproducir lo encontrado en campo tanto para el benceno en fase acuosa como para el oxígeno disuelto.

La Figura 3.11 muestra la distribución de las concentraciones del oxígeno disuelto en el agua subterránea para un periodo de 5900 d (16.71 años), en esta simulación se consideró que el oxígeno fue utilizado por los microorganismos para biodegradar el tolueno, con una CF de Dirichlet de 100 mg/L para el tolueno y de 1.8 mg/L para el oxígeno (ver Figura 3.7), se asignó un valor de solubilidad del tolueno de 50 mg/L. En esta Figura se observa que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.8 mg/L a profundidades de 4 m a todo lo largo de la sección modelada, mientras que en el centro de la mancha de oxígeno los valores máximos son de 2.4 mg/L. Para comparar con lo encontrado en campo, las mediciones del oxígeno disuelto (Figura 2.15) muestran valores de 1.87 mg/L a profundidades de 3 m.

La Figura 3.12 muestra la distribución de las concentraciones del oxígeno disuelto en el agua subterránea para un periodo de 6100 d (16.16 años), en esta simulación se consideró que el oxígeno fue utilizado por los microorganismos para biodegradar el tolueno, con una CF de Dirichlet de 500 mg/L para el tolueno y de 1.8 mg/L para el oxígeno (ver Figura 3.8), se asignó un valor de solubilidad del tolueno de 50 mg/L. En esta Figura se observa que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.8 mg/L a profundidades de 4 m a casi todo lo largo de la sección modelada, mientras que en el centro de la mancha de oxígeno los valores máximos son de 2 mg/L. Para comparar con lo encontrado en campo, las mediciones del oxígeno disuelto (Figura 2.15) muestran valores de 1.87 mg/L a profundidades de 3 m. La distribución del oxígeno en el subsuelo mostrada por esta simulación numérica parece soportar lo encontrado en campo tanto para el tolueno en fase acuosa como para el oxígeno disuelto. La única parte que no concuerda con lo encontrado en campo y en los resultados de los análisis de laboratorio de las muestras de agua subterránea, son las dos zonas a profundidades entre 7 y 9 m en donde se tienen concentraciones de oxígeno disuelto de 0.56 a 0.74 mg/L (ver Figura 2.15), sin embargo, como ya se mencionó en el capítulo anterior estas zonas se consideran como áreas en donde predomina la biodegradación anaerobia, en donde el oxígeno disuelto fue utilizado para biodegradar los hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa.

3.5.3 Biodegradación anaerobia

Considerando las mismas condiciones de flujo y de transporte utilizadas en la Figura 3.2, se aplicó el modelo de Monod de biodegradación anaerobia. Los resultados se muestran en las Figuras 3.13 a la 3.18.

Benceno

En la Figura 3.13, se observa la distribución de las concentraciones del benceno en fase acuosa para un periodo de 5600 días (15.34 años). Este caso es similar al de la Figura 3.3, es decir se asignó una

condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el benceno de 100 mg/L con una solubilidad del benceno de 500 mg/L. En esta Figura se observa que la mancha del benceno para el caso de la biodegradación anaerobia ha avanzado aproximadamente 8 m menos en comparación con las condiciones aerobias de la Figura 3.3. Para el caso de la biodegradación anaerobia las líneas de igual concentración abarcan áreas menores del acuífero y de acuerdo a la modelación numérica tardan más en biodegradarse, este hecho puede ocasionar que los solutos causen fenómenos de adsorción-desorción con los sólidos del acuífero, en comparación con la biodegradación aerobia que migra más rápido pero también se biodegrada más rápido. Según la modelación numérica en el caso de la biodegradación anaerobia para periodos superiores de 5900 días (16.16 años) la mancha del benceno fue biodegradada casi en su totalidad. Desde el punto de vista análisis de riesgo, debido a que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, las concentraciones de la mancha aerobia son las que se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión y las de la mancha anaerobia para la ruta de exposición de contacto dérmico ya que el suelo se verá más afectado por dichas concentraciones debido a fenómenos de adsorción-desorción.

Los resultados de la modelación numérica muestran que cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el acuífero delgado son mayores en el centro de la mancha, en comparación con los de la biodegradación aerobia y en caso de que se encuentren pozos muy cercanos a la mancha de contaminación, podrían representar un peligro de contaminación mayor. A distancias mayores la mancha anaerobia se verá retardada y no representará un peligro significativo en comparación con la mancha aerobia.

Las Figuras 3.13a, 3.13b y 3.13c muestran las concentraciones de benceno con los mismos parámetros de la Figura 3.13, para periodos de tiempo de 300 d (0.82 años), 1800 d (4.93 años) y 5500 d (15.06 años) respectivamente, en dichas figuras se observa que al cabo de un año las máximas concentraciones de benceno en el centro de la mancha tienen valores del orden de 90 mg/L y la isolínea de 10 mg/L ha llegado a una distancia de 62 m, para periodos de tiempo entre 5 y 14 años la mancha de solutos alcanza un equilibrio estable, hasta que para periodos de tiempo cercanos a 15 años la biodegradación aerobia disminuye los valores de concentraciones en el centro de la mancha a valores de 50 mg/L y a periodos mayores de 16 años las concentraciones de benceno en fase acuosa son menores a 0.0001 mg/L.

En la Figura 3.14, se observa la distribución de las concentraciones del benceno en fase acuosa para un periodo de 5600 días (15.34 años). Este caso es similar al segundo caso de biodegradación aerobia de la Figura 3.4, es decir se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el benceno de 500 mg/L con una solubilidad para dicho compuesto de 500 mg/L. En la Figura 3.14 también se observa que las líneas de igual concentración abarcan áreas menores en comparación con la mancha aerobia (Figura 3.4). De los parámetros de transporte que influenciaron las concentraciones de la mancha de contaminación, el valor de la condición de frontera fue el más importante, los ejercicios de modelación numérica sugieren que el valor de la concentración de la condición de frontera del orden de 100 mg/L para el benceno reproduce con mayor exactitud lo encontrado en el sitio bajo estudio.

En la Figura 3.15, se observa la distribución de las concentraciones del benceno en fase acuosa para un periodo de 5600 días (15.34 años). Este caso es similar al de la Figura 3.5, es decir se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el benceno de 100 mg/L con una solubilidad del benceno de 100 mg/L. En la Figura 3.15 también se observa el fenómeno de retardo de la mancha anaerobia en comparación con la aerobia (Figura 3.5). Analizando las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se concluye que la solubilidad del benceno en el rango de 100 - 500 mg/L y una concentración en la condición de frontera Dirichlet de 100 mg/L, reproducen mejor lo que se encontró en campo. Estos resultados de la modelación numérica muestran que cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el acuífero delgado son mayores en el centro de la mancha, en comparación con los de la biodegradación aerobia, por lo que deberán de tomarse en cuenta en el análisis de riesgo.

Tolueno

En la Figura 3.16, se observa la distribución de las concentraciones del tolueno en fase acuosa para un periodo de 5600 días (15.34 años). Este caso es similar al de la Figura 3.6, es decir se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el benceno de 100 mg/L con una solubilidad del tolueno de 534.8 mg/L. En la Figura 3.16 se observa que también la mancha anaerobia del tolueno se ve retardada, y para el caso del tolueno en condiciones aerobias (Figura 3.6) para un periodo de 6100 d (16.71 años) alcanza el orden de concentraciones encontradas en el sitio bajo estudio. Se observa que las concentraciones del orden de 0.01 mg/L se presentan a profundidades de 11 m (Figura 3.16), la profundidad a la cual se encontró tolueno en el piezómetro BN1 a 11 m fue de 0.013 mg/L. Por lo que en condiciones anaerobias una solubilidad del benceno del orden de 500 mg/L y un valor de 100 mg/L para la condición de frontera de Dirichlet pudieran ser una buena aproximación para simular numéricamente lo que se encontró en campo.

En la Figura 3.17, se observa la distribución de las concentraciones del tolueno en fase acuosa para un periodo de 5700 días (15.61 años). Este caso es similar al de la Figura 3.7, es decir se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el tolueno de 100 mg/L durante 5475 días (último derrame de gasolinás) con una solubilidad del tolueno de 50 mg/L. En este caso se observa que la mancha del tolueno en fase acuosa en condiciones anaerobias ocupa un área muy pequeña del acuífero lo cual no corresponde a lo encontrado en el sitio bajo estudio.

En la Figura 3.18, se observa la distribución de las concentraciones del tolueno en fase acuosa para un periodo de 5800 días (15.89 años). Este caso es similar al de la Figura 3.8, es decir se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para el tolueno de 500 mg/L con una solubilidad de 50 mg/L. En la Figura 3.18 para un periodo de 15.89 años las concentraciones del tolueno en fase acuosa de 0.01 mg/L, bajo condiciones anaerobias se encuentran a profundidades de 15 m. Sin embargo, en el sitio en estudio se encontraron las concentraciones de tolueno del orden de 0.01 mg/L a profundidades de 11 m.

3.6 CONCLUSIONES

La simulación numérica de flujo y transporte del benceno en condiciones aerobias permite concluir lo siguiente:

- La migración en el subsuelo del benceno, considerado como el compuesto más importante de las gasolinas depende en gran medida del valor de la concentración de frontera del benceno en contacto con el agua subterránea, ya que la forma y la extensión de la mancha del benceno disuelto es muy diferente para los dos casos simulados, cuando la CF Dirichlet = 100 mg/L es mucho más estrecha y se biodegrada más rápido y cuando la CF Dirichlet = 500 mg/L la extensión de la mancha es mayor y con mayores concentraciones. Se considera que un valor de la CF de Dirichlet de 100 mg/L para el benceno reproduce mejor las concentraciones encontradas en el sitio bajo estudio.
- A medida que disminuye la solubilidad en agua, los compuestos orgánicos tendieron a biodegradarse con menor facilidad. Para el sitio en estudio se considera que un valor de la solubilidad del benceno cercano a 100 mg/L reproduce las concentraciones encontradas en campo.

La simulación numérica de flujo y transporte del tolueno en condiciones aerobias nos permite concluir lo siguiente:

- Se considera que un valor de la solubilidad del tolueno del orden de 50 mg/L reproduce mejor las concentraciones encontradas en el sitio. Para el caso del tolueno la biodegradación aerobia tarda más tiempo en removerlo del sistema acuífero en comparación con la biodegradación aerobia del benceno.
- Cuando la CF Dirichlet para el tolueno es de 500 mg/L, se tienen concentraciones mayores en el centro de la mancha en comparación con el valor de la CF de Dirichlet de 100 mg/L. Considerando que la concentración de tolueno es mucho mayor que la del benceno en las gasolinas mexicanas, es probable que la CF de Dirichlet de 500 mg/L, sea una buena aproximación en las simulaciones numéricas, para reproducir lo encontrado en el sitio bajo estudio.

La simulación numérica de flujo y transporte del oxígeno disuelto aplicando el modelo de Monod nos permite concluir lo siguiente:

- Para un periodo de simulación numérica de la biodegradación en condiciones aerobias de alrededor de 16 años, considerando una CF de Dirichlet de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno, y un valor de solubilidad del benceno de 100 mg/L, se encontró que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.5 mg/L a profundidades de 5 m y entre 10 a 13 m, y en el centro de la mancha de oxígeno los valores máximos son de 1.7 mg/L. La distribución del oxígeno en el subsuelo mostrada por esta simulación numérica parece soportar lo encontrado en campo y laboratorio tanto para el benceno en fase acuosa como para el oxígeno disuelto.
- Para un periodo de simulación numérica de la biodegradación en condiciones aerobias de alrededor de 16 años, considerando una CF de Dirichlet de 500 mg/L para el tolueno y de 1.8

mg/L para el oxígeno, y un valor de solubilidad del tolueno de 50 mg/L, se encontró que la concentración de oxígeno en fase acuosa es de 1.8 mg/L a una profundidad de 4 m, y en el centro de la mancha de oxígeno los valores máximos son de 2 mg/L. Estos valores concuerdan con la medición en campo del oxígeno disuelto y con los resultados de laboratorio para el tolueno, por lo que este escenario de simulación numérica sea probablemente representativo de lo encontrado en campo.

La simulación numérica de flujo y transporte para el benceno y tolueno en condiciones anaerobias disueltos aplicando el modelo de Monod nos permite concluir lo siguiente:

- En condiciones anaerobias la solubilidad del benceno en el rango de 100 - 500 mg/L y una concentración en la condición de frontera Dirichlet de 100 mg/L, representan una buena aproximación a lo que se encontró en campo, ya que reprodujeron los valores encontrados en el sitio bajo estudio para un periodo de tiempo de 15 años.
- En condiciones anaerobias, la solubilidad del tolueno del orden de 500 mg/L y un valor de 100 mg/L para la condición de frontera de Dirichlet reprodujeron las concentraciones del tolueno del orden de 0.01 mg/L para un periodo de tiempo del orden de 15 años, se encontraron a profundidades de 11 m y la profundidad a la cual se encontró tolueno en el piezómetro BN1 a 11 m fue de 0.013 mg/L por lo que estos valores pudieran ser una buena aproximación para simular numéricamente lo que se encontró en campo.
- Para el caso de la biodegradación anaerobia es evidente que la retardación es muy importante, por lo que se concluye que la determinación de los materiales adsorbentes de compuestos orgánicos tal como el contenido de materia orgánica (f_{oc}) y su variación en el subsuelo es vital para aplicar un modelo realista de la migración de compuestos orgánicos en el subsuelo.

Desde el punto de vista de análisis de riesgo, debido a que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión las concentraciones de la mancha aerobia; y para la ruta de exposición por contacto dérmico las concentraciones de la mancha anaerobia. Cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en el centro de la mancha, en comparación con las concentraciones de la biodegradación aerobia, en caso de que se encuentren pozos muy cercanos a la mancha de contaminación, podrían representar un peligro de contaminación mayor. A distancias mayores la mancha anaerobia se verá retardada y no representará un peligro significativo en comparación con la mancha aerobia.

En los escenarios de biodegradación aerobia y anaerobia del tolueno y benceno considerando los valores de los parámetros de transporte mostrados en las Tablas 3.1 y 3.3 y condiciones hidrogeológicas del sitio en estudio, la mancha de contaminación alcanza las concentraciones determinadas en campo y laboratorio en periodos de 15 a 16 años por lo que se concluye que dichas concentraciones corresponden al último derrame de gasolinas ocurrido alrededor de 1990. Por lo que es poco probable que los hidrocarburos en fase libre del tipo de las gasolinas encontrados en el sitio correspondan al primer derrame ocurrido hace aproximadamente 35 años.

3.7 REFERENCIAS

- Acton, D.W. y Barker, J.F. (1992). *In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters*. Journal on Contaminant Hydrogeology. Vol. 9. Pags. 325-352. Amsterdam, Holanda.
- Alvarez, P.J.J., Anid, P.J. y Vogel, T.M. (1991). *Kinetics of aerobic benzene and toluene in sandy aquifer material*. Biodegradation 2, no. 1, pags. 43-51.
- API, American Petroleum Institute. (1989).. *A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases*. API Publication number 1628, segunda edición. Washington, D.C., EEUUA.
- Baehr, A.L. y Corapcioglu, M.Y. (1987). *A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 2. Numerical solution*. Water Resources Research. vol. 23, no. 1, pages 201-213.
- Barker, J.F., Patrick, G.C., y Major, D. (1987). *Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*. Ground Water Monitoring Review. Vol. 7(4)1987, pp. 64-71.
- Barker, J.F., Sudicky, E.A., Mayfield, C.I., Gillham, R. W., Patrick, G.C. y Berry-Spark, K.L. (1989). *The fate and persistence of aromatic hydrocarbons dissolved in groundwater: Results from controlled field experiments*. Waterloo Centre for Groundwater Research. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Barker, J.F., Schirmer, M. and Hubbard, C.E. (1996). *The longer term fate of MTBE in the Borden aquifer*. Proc. Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Remediation. Nov. 13-15, 1996. Houston, Texas. Sponsored by NGWA, API.
- Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, Inc. New York. USA. 764 páginas.
- Bitton, G. y Gerba, C.P. (1984). *Groundwater pollution microbiology*. John Wiley, New York, EEUUA.
- Borden, R.C. y Bedient, P.B. (1986). *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 1. Theoretical development*. Water Resources Research, vol. 22, no. 13. Pags. 1973 - 1982. EEUUA.
- Borden, R.C., Bedient, P.B., Lee, M.D., Ward, C.H. y Wilson, J.T. (1986). *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 2. Field Application*. Water Resources Research, vol. 22, no. 13. Pags. 1983 - 1990. EEUUA.

Brun, A. Y Engesgaard, P. (2002). *Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development*. Journal of Hydrology 256(2002) pags. 211-217.

Chen, Y.M., Abriola, L.M., Alvarez, P.J.J., Anid, P.J. y Vogel, T.M. (1992). *Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparisons with experimental measurements*. Water Resources Research, vol. 28, no. 7. Pags. 1833 - 1847. EEUUA.

Chiang, C.V., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthorst, J.D., y Klein, C.L. (1989). *Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer- data analysis and computer modeling*. Groundwater, 27(6): 823-834.

DAEM, Draper Aden Environmental Modeling, Inc. (1997). *A numerical model to simulate flow and transport in the saturated and unsaturated zones in 2-D or 3-D*. Technical documentation & User guide. Blacksburg, Virginia, EEUUA.

DMT. Gesellschaft für Forschung und Prohfung mbH. (1998). *Diagnóstico de la contaminación en suelo, subsuelo, manto acuífero somero y profundo de La totalidad de la superficie de la Ex-refinería 18 de Marzo, incluyendo la nueva terminal de almacenamiento y distribución y la 1ª etapa del parque ecológico, para la elaboración del estudio de riesgo a la salud y medio ambiente y propuesta de alternativas de saneamiento*. Sociedad de investigación y verificación de RL. COAMEXA S. de R.L. de CV/RwThV/DMT. Noviembre de 1998.

Essaid, H.I., Bekins, B.A., Godsy, E.M., Warren, E., Baedecker, M.J. y Cozzarelli, I.M. (1995). *Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site*. Water Resources Research, vol. 31, no. 12, pags.3309-3327. EEUUA.

Feenstra, S., Mackay, D.M. y Cherry, J.A. (1991). *A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples*. Ground Water Monitoring Review, vol. 11, no. 2, pags., 128-136.

Fetter, C.W. (1993). *Contaminant hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, New York.

Howard, P.H., Sage, G.W., Jarvis, W. F. y Gray, D.A. (1990). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume II, Solvents*. Lewis Publishers. EEUUA.

Huyakorn, P. y Pinder, G.F. (1983). *Computational methods in subsurface flow*. Academic Press, Inc.

Hvorslev, M.J. (1951). *Time lag and soil permeability in groundwater observations*. Waterways experiment station corps. Of engineer, U.S. Army, Vicksburg, Missisipi. Bol. 36.

Jury, W.A., Russo, D., Streile, G. and El Abd, H. (1990). *Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface*. Water Resources Research, vol. 26, no. 1, pags. 13-20

- Kampbell, D.H., Snyder, C.B., Downey, D.C. y Hansen, J.E. (2001). *Light nonaqueous phase liquid hydrocarbon weathering at some JP-4 fuel release sites*. Journal of Hazardous Substance Research, vol. 3 pags. 4.1-4.7
- Karickhoff, S.W. (1981). *Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils*. Chemosphere, vol. 10, no. 8, pags. 883-884.
- Kramer, W.H., y Hayes, T.J. (1987). *Water soluble phase of gasoline: Results of a laboratory mixing experiment*. New Jersey Geological Survey. Technical memo 87-5. Trenton, Nueva Jersey, EEUUA.
- Kreamer, D.K. y Stetzenbach, K. (1990). *Development of a standard, pure-compound base gasoline mixture for use as a reference in field and laboratory experiments*. Ground Water Monitoring Review, spring, 1990, pags. 135 - 145.
- Lin, F.S. (1990). *Soil gas analysis for the investigation of groundwater contamination by volatile organic chemicals*. Thesis to obtain the degree of Doctor of Environmental Science and Engineering. University of California at Los Angeles. EEUUA.
- MacQuarrie, K.T.B., Sudicky, E.A. y Frind, E.O. (1990). *Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater. 1. Numerical formulation in principal directions*. Water Resources Research. vol. 26, no. 2, pages 207-222. EEUUA.
- MacQuarrie, K.T.B., y Sudicky, E.A. (1990). *Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater. 2. Plume behavior in uniform and random flow fields*. Water Resources Research. vol. 26, no. 2, pages 223-239. EEUUA
- Monod, J. (1949). *Growth of bacterial cultures*. Annu. Rev. Microbiol., 3, 371-394.
- Morrison Knudsen Corporation. (1991). *Evaluación preliminar restauración ambiental Refinería de Azcapotzalco, Revisión 1.0*. Presentada a PEMEX Refinación. Subdirección de Producción.
- Muñoz, J.F., e Irrázaval, M.J. (1998). *A numerical model for the simulation of bioremediation of hydrocarbons in aquifers*. Ground Water, vol. 36. No. 2, pags. 215 - 224. EEUUA.
- Petróleos Mexicanos. (1996). Refinación, Subdirección de Producción. Gerencia de control de producción. Unidad de Control químico. *Especificaciones de productos petrolíferos*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos (2002). *Comunicación personal*. Refinación, Gerencia de Protección ambiental y salud ocupacional.

Pitre, C.V. (1994). *Analysis of induced recharge from a waste water canal through fractured clays in Mexico City*. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá.

Poulsen, M., Lemon, L. y Barker, J.F. (1992). *Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures*. Environ. Sci. Technol. 26(12), 2483 - 2489.

Rafai, H.S, Newell, C.J., Gonzales, J.R., Dendrou, S., Dendrou, B., Kennedy, L., y Wilson, J.T. (1998). *Bioplume III, natural attenuation decision support system*. User's manual v. 1.0, EPA. Cincinnati, OH. EEUUA.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M. (1993). *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.

Simunek, J., Vogel, T, and van Genuchten, M.Th. (1992). *The SWMS-2D code for simulating water flow and solute transport in 2D variably saturated media*. Ver. 1.1. US Salinity Laboratory. Agricultural Research Service and US D. Of Agriculture.

Sudicky, E.A. (1986). *A natural gradient experiment on solute transport in a sandy aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process*. Water Resources Research 22, no. 13: pags. 2069-2082.

Van Genuchten, M.T. y Wierenga, P.J. (1976). *Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions*. Soil Science Society of America Journal. Vol. 40, No. 4, pags. 473-480.

Wood, B.D., Dawson, C.N. Szecsody, J.E. y Streile, G.P. (1995). *Modeling contaminant transport and biodegradation in a layered porous media system*. Water Resources Research, vol. 30, no. 6. Pags. 1833- 1845. EEUUA.

Zogorski, J.S., Morduchowitz, A., Baehr, A.L., Bauman, B.J., Conrad, D.L., Drew, R.T., Korte, N.E., Lapham, W. W., and Pankow, J.F. (1996). *Fuel oxygenates and water quality: current understanding of sources, occurrence in natural waters, environmental behavior, fate and significance*. Interagency Oxygenated Fuel Assessment. Coordinated by Office of Science and Technology Policy. Executive Office of the President. Washington, D.C. 20500. EEUUA.

Figura 3.1 Modelo hidrogeológico conceptual

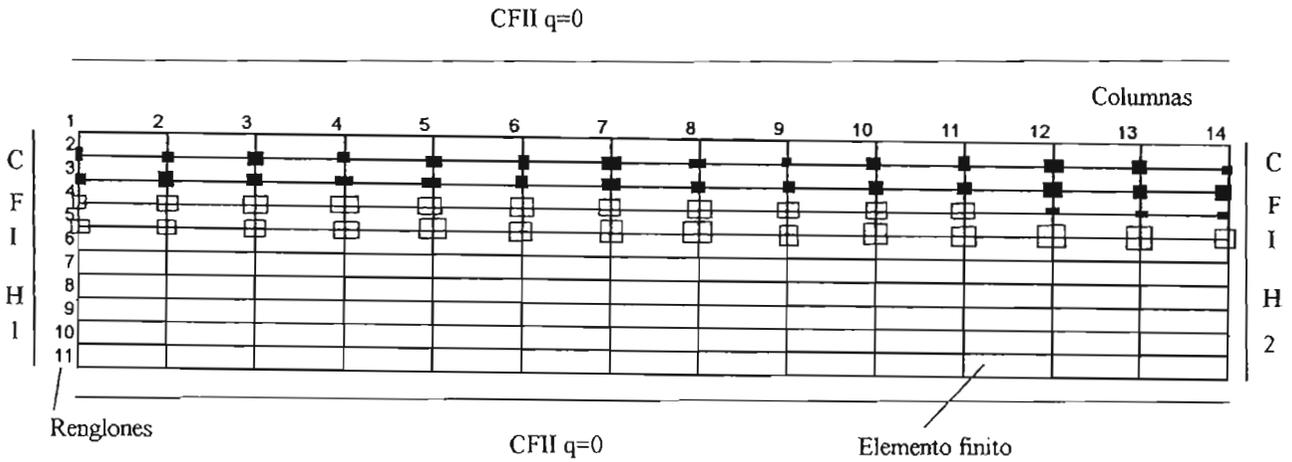
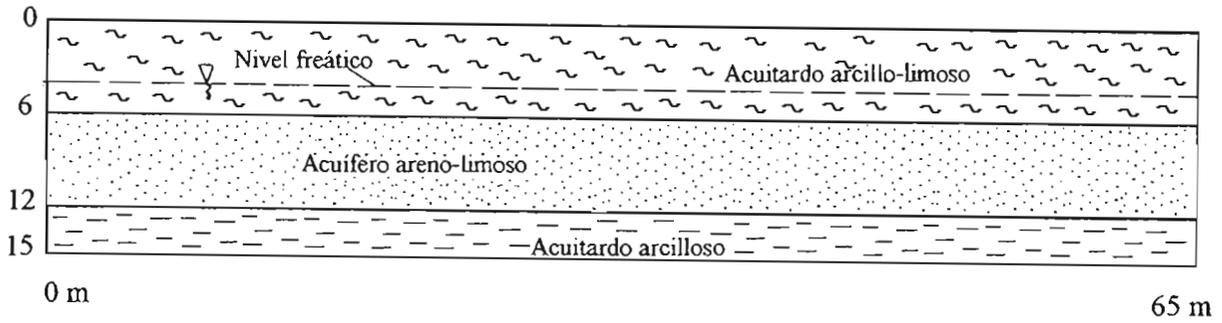
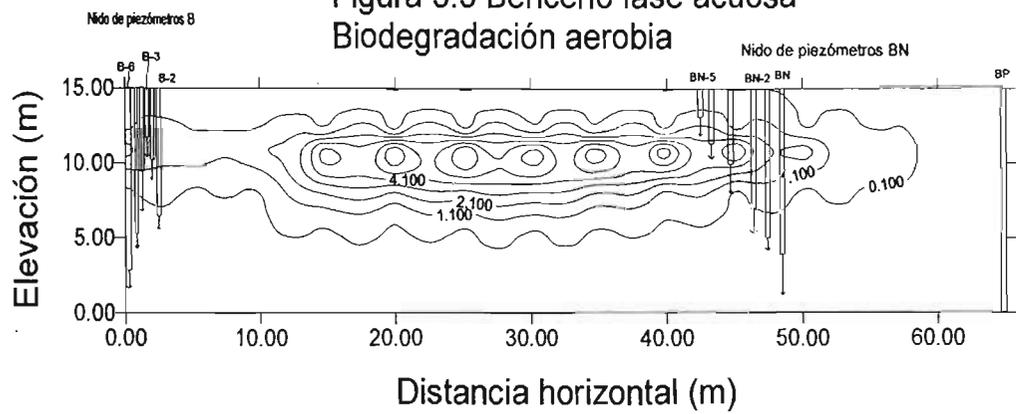


Figura 3.2 Malla de elementos finitos y condiciones de frontera

LEYENDA

- Condición de Frontera para transporte Dirichlet $O=O_0$
- Condición de Frontera para transporte Dirichlet $C=C_0$
- CFI: Condición de frontera para flujo Dirichlet $H=H_1$
- CFII: Condición de frontera para flujo Neuman $q=0$

Figura 3.3 Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t= 5600 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1.85
C₀=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

Figura 3.3a. Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia

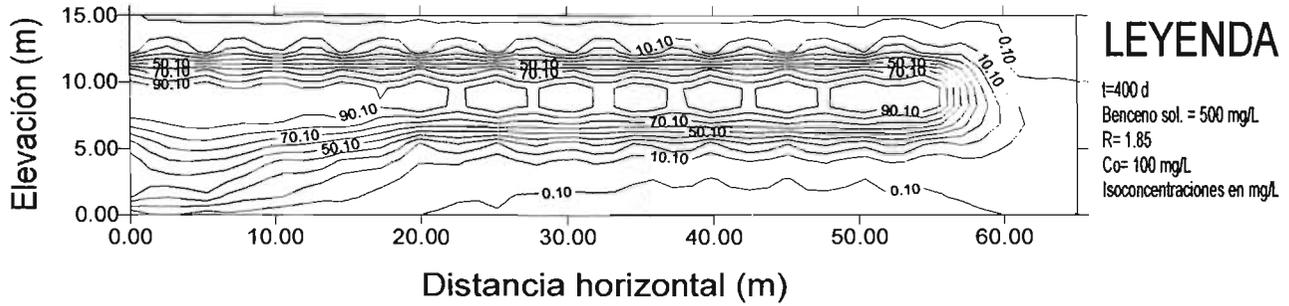


Figura 3.3b. Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia

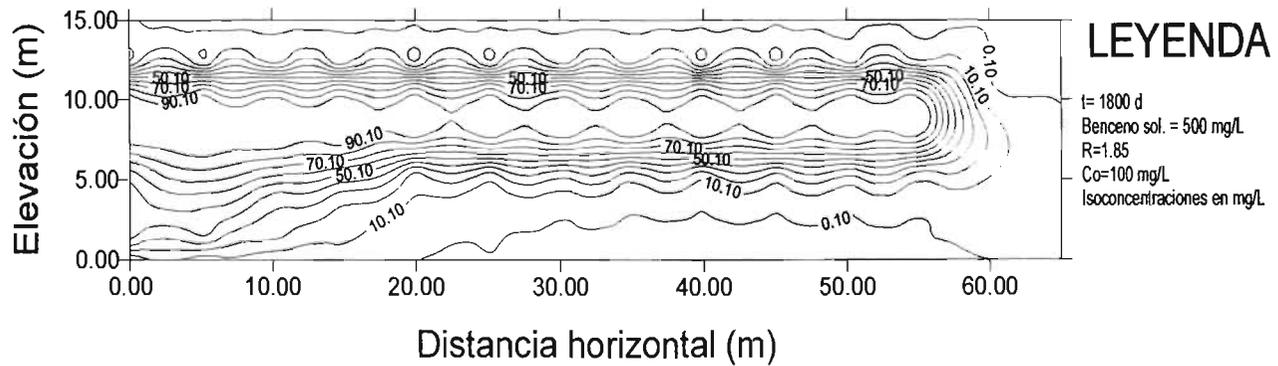


Figura 3.3c. Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia

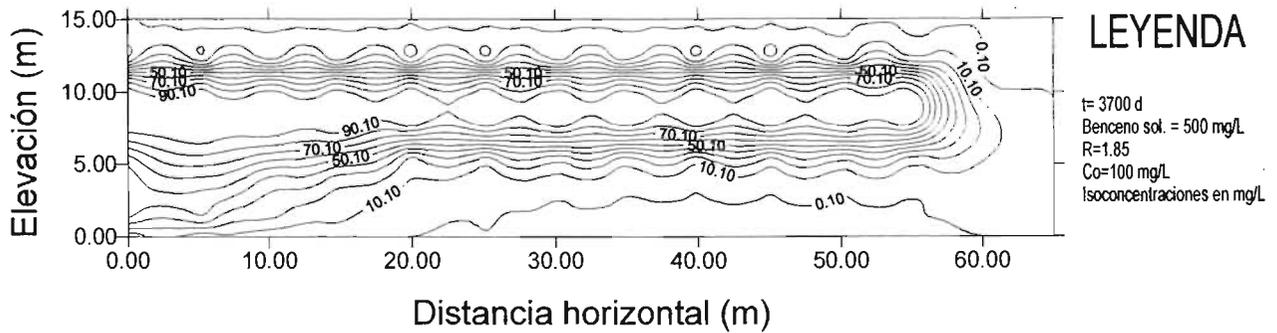
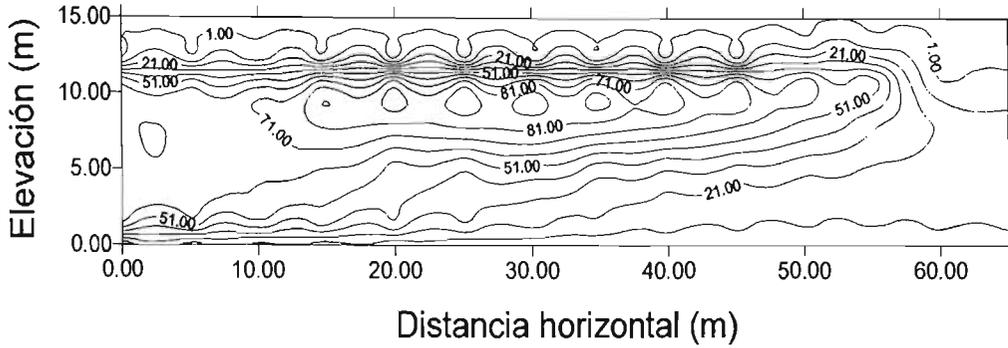


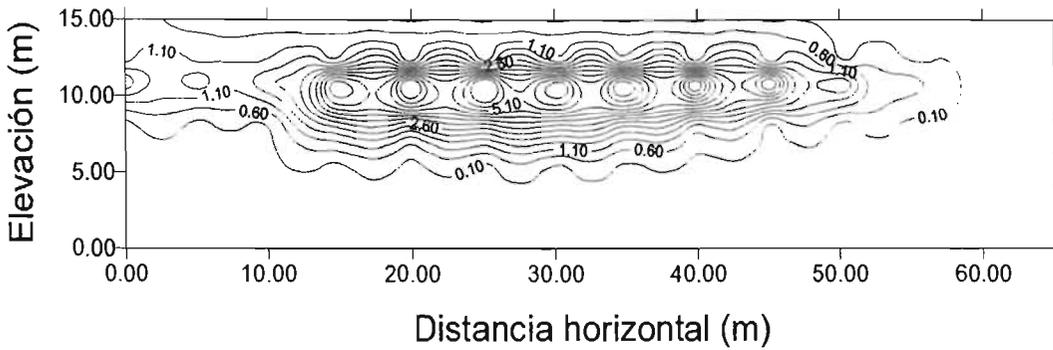
Figura 3.4 Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t = 5600 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1.85
Co=500 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

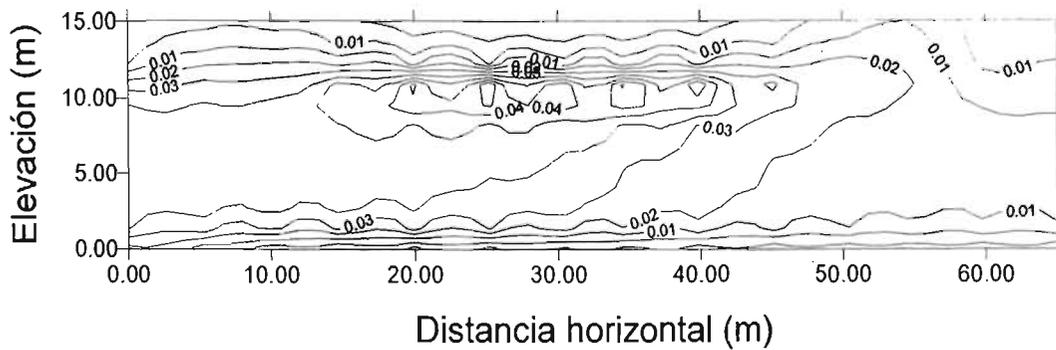
Figura 3.5 Benceno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t = 5600 d
Benceno sol. = 100 mg/L
R=1.85
Co=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

Figura 3.6 Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t=6100 d
Tolueno sol. = 534.8 mg/L
R=1.85
Co=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

Figura 3.6a. Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia

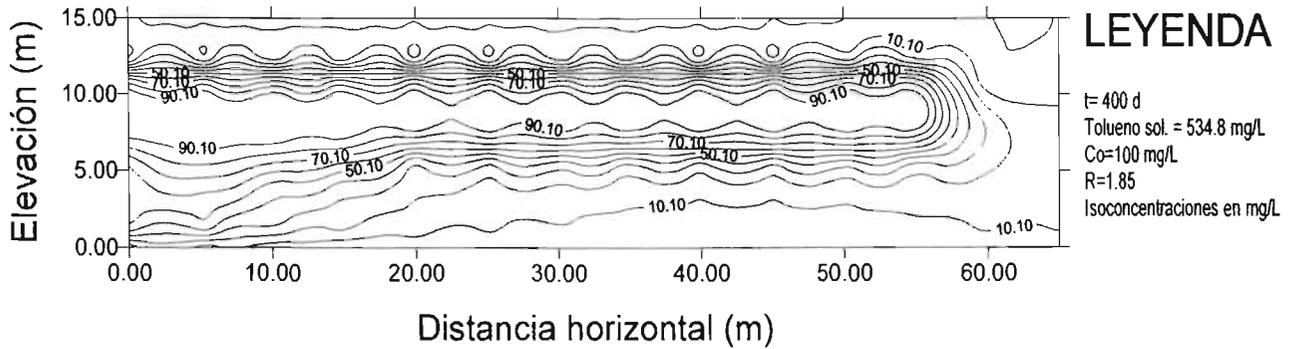


Figura 3.6b. Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia

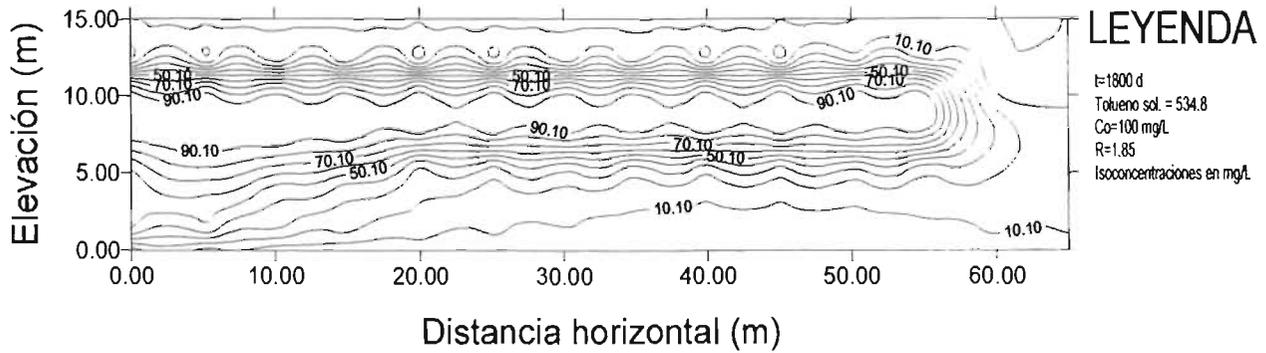


Figura 3.6c. Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia

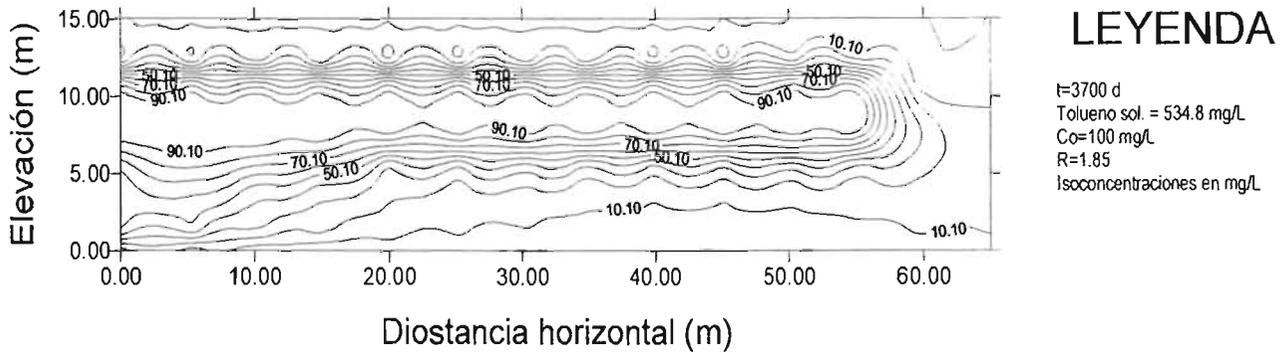
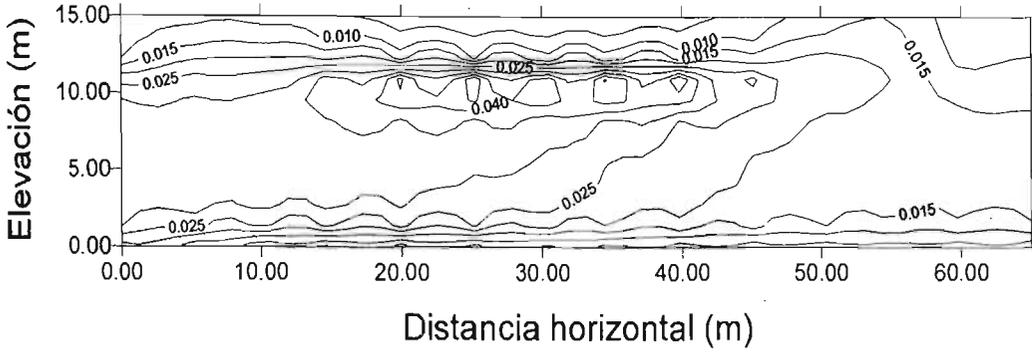


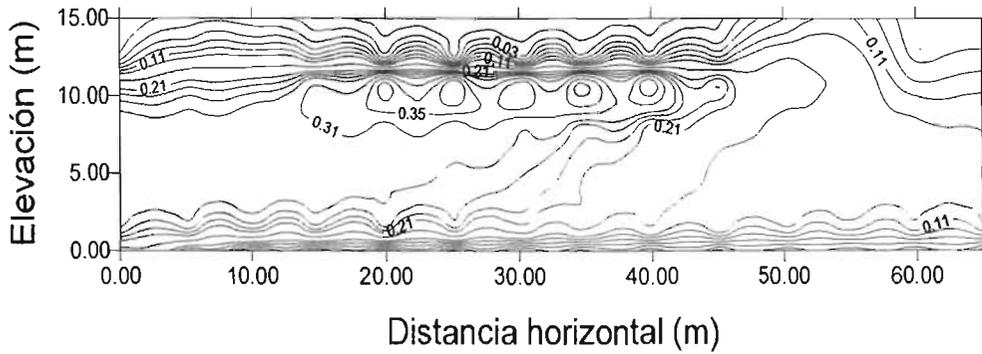
Figura 3.7 Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t=6000 d
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1.85
Co=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

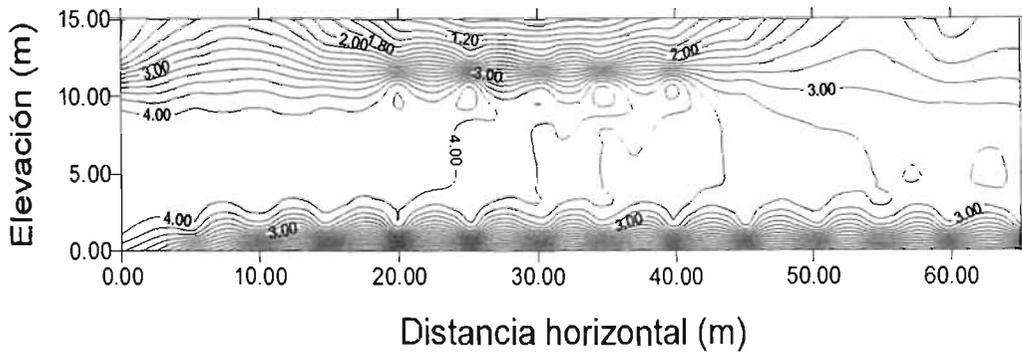
Figura 3.8 Tolueno fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t = 6000 d
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1.85
Co=500 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

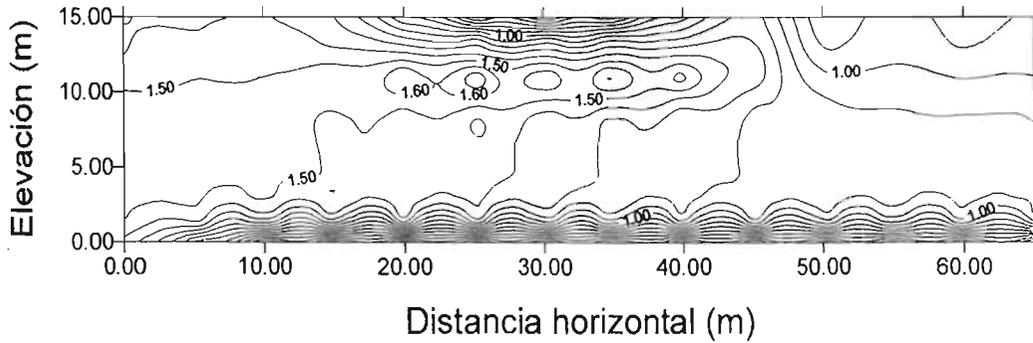
Figura 3.9 Oxígeno disuelto
Modelo de biodegradación aerobia de Monod



LEYENDA

t = 6100 d
Ox. dis. sol. = 9.1 mg/L
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1
Co benceno= 500 mg/L
Co oxd= 1.8 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

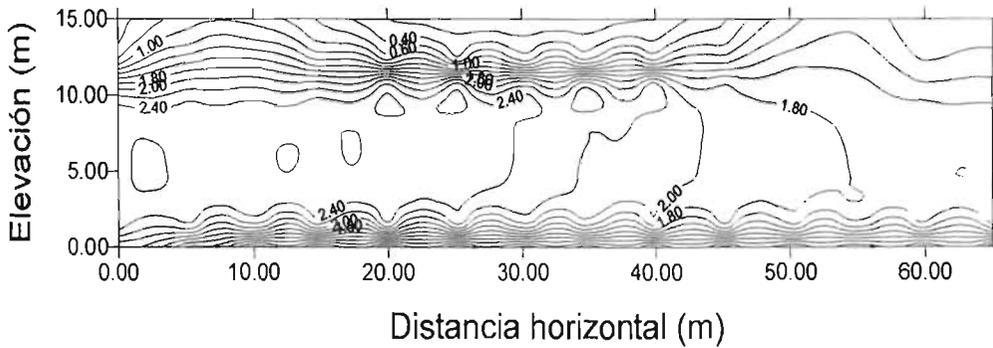
Figura 3.10 Oxígeno disuelto
Modelo de biodegradación aerobia de Monod



LEYENDA

t = 6100 d
Ox. dis. sol. = 9.1 mg/L
Benceno sol. = 100 mg/L
R=1
Co benceno= 100 mg/L
Co oxd= 1.8 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

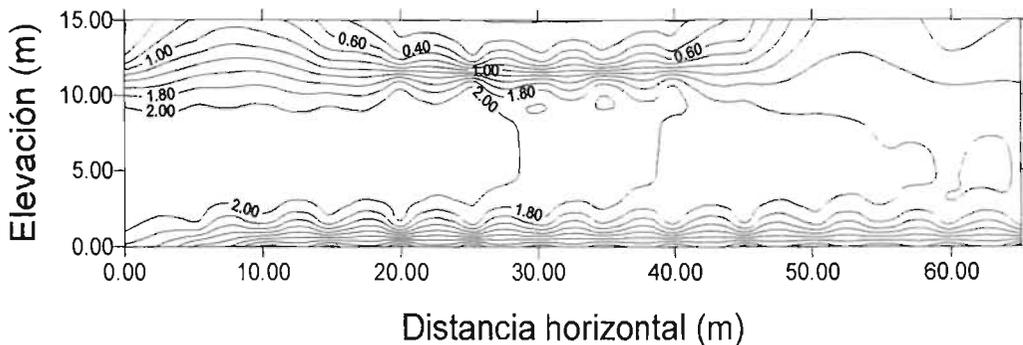
Figura 3.11 Oxígeno disuelto
Modelo de biodegradación aerobia de Monod



LEYENDA

t = 5900 d
Ox. dis. sol. = 9.1 mg/L
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1
Co tolueno= 100 mg/L
Co oxd= 1.8 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

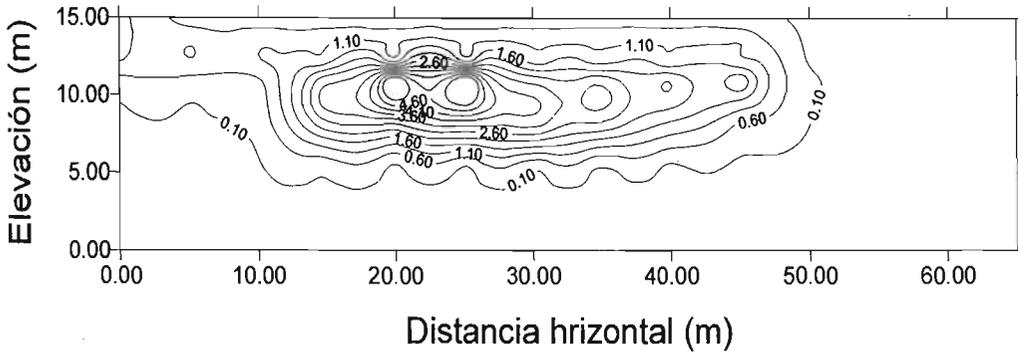
Figura 3.12 Oxígeno disuelto
Modelo de biodegradación aerobia de Monod



LEYENDA

t = 6100 d
Ox. dis. sol. = 9.1 mg/L
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1
Co tolueno= 500 mg/L
Co oxd= 1.8 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

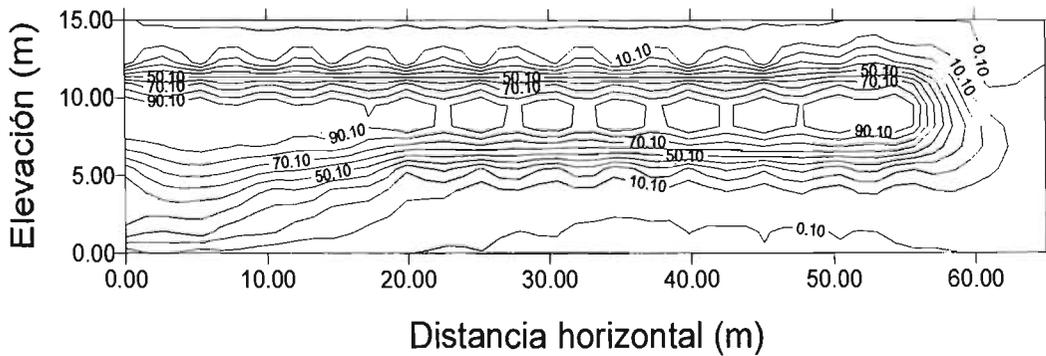
Figura 3.13 Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=5600 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1.85
Co=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L.

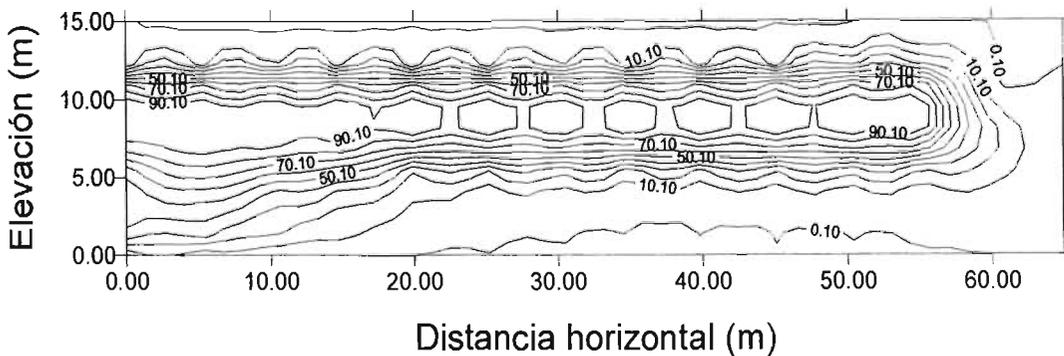
Figura 3.13a Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t= 300 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R= 1.85
Co= 100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L.

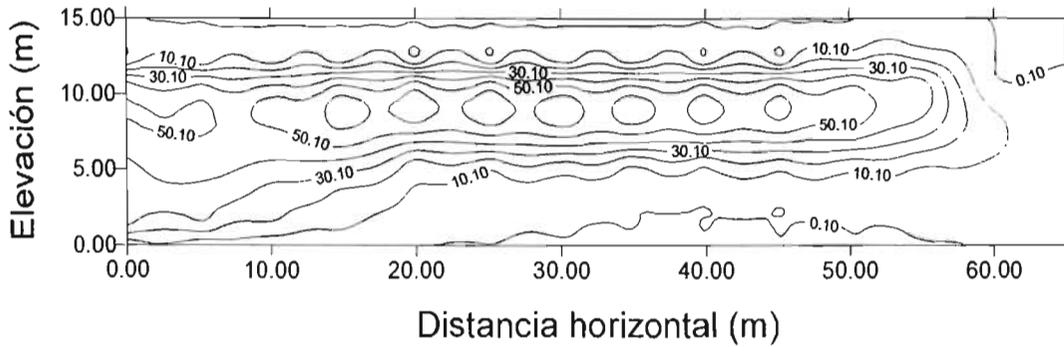
Figura 3.13b Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=1800 d
Benceno sol.= 500 mg/L
R=1.85
Co=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L.

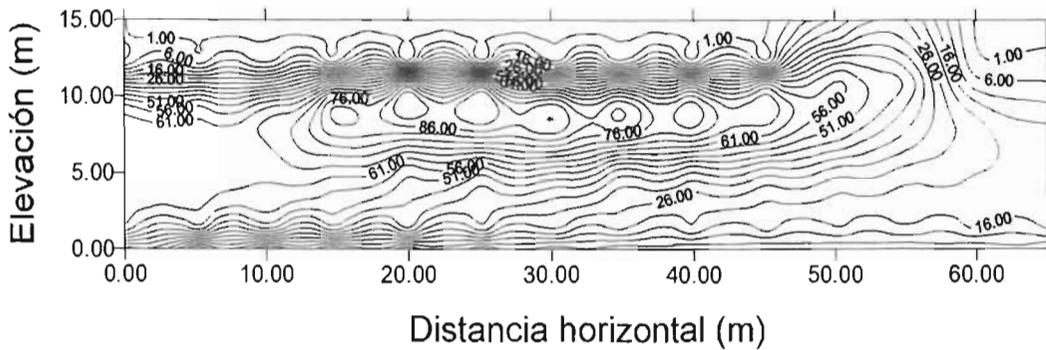
Figura 3.13c Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=5500 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1.85
C₀=100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

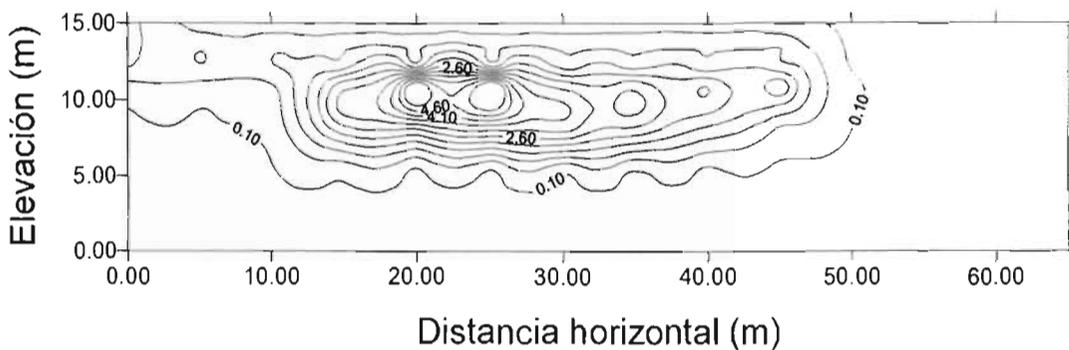
Figura 3.14 Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=5600 d
Benceno sol. = 500 mg/L
R=1.85
C₀=500 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

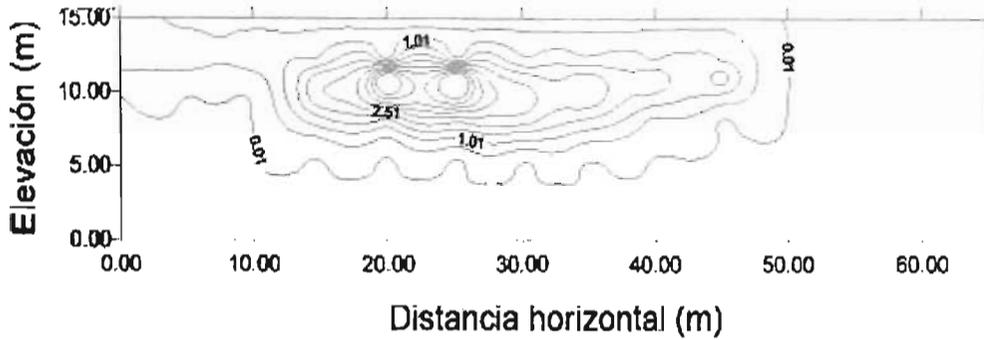
Figura 3.15 Benceno fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t= 5600 d
Benceno sol. = 100 mg/L
R=1.85
C₀= 100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

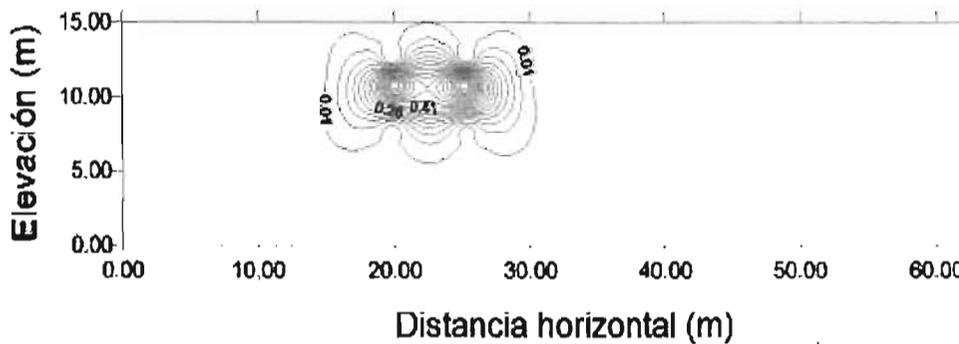
**Figura 3.16 Tolueno fase acuosa
Biodegradación anaerobia**



LEYENDA

t = 5600 d
Tolueno sol. = 534.8 mg/L
R=1.85
Co= 100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

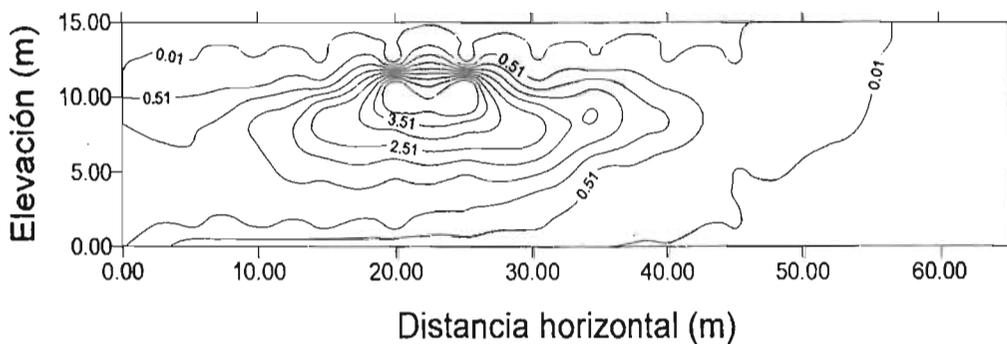
**Figura 3.17 Tolueno fase acuosa
Biodegradación anaerobia**



LEYENDA

t = 5700 d
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1.85
Co= 100 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

**Figura 3.18. Tolueno fase acuosa
Biodegradación anaerobia**



LEYENDA

t=5800 d
Tolueno sol. = 50 mg/L
R=1.85
Co= 500 mg/L
Isoconcentraciones en mg/L

CAPÍTULO 4. Determinación del riesgo a la salud humana debido a la contaminación por gasolinas en un área de la ex-refinería Azcapotzalco en la Ciudad de México.

4.1 RESUMEN

En este capítulo se determina el riesgo a la salud humana debido a la contaminación con gasolinas del acuífero delgado ubicado entre 6 y 12 m de profundidad, en el área de estudio. Para calcular el riesgo se aplicó la teoría desarrollada por la ASTM (1995) y por la USEPA (1989a).

Se identificaron las rutas de exposición existentes en la zona bajo estudio y se calcularon los niveles de exposición, considerando las concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea que fueron identificados en la caracterización del sitio, así como en los resultados de la simulación numérica de flujo y transporte presentada en el capítulo 3 y Anexo 4.

Para la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea se consideraron los compuestos cancerígenos benceno y benzo(a)pireno y los no-cancerígenos tolueno, etilbenceno, xilenos, naftaleno y pireno. En el cálculo de los niveles de selección para el benceno y benzo(a)pireno, los parámetros que más influyeron en el nivel de selección fueron el factor de riesgo y la duración de la exposición.

El análisis de riesgo incluyó el cálculo de las concentraciones de admisión para los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea, considerando valores de 0.1 y 3 mg/L. Se encontró que para los valores de benceno y tolueno de 0.1 mg/L las concentraciones de admisión son del orden de 1.2 mg/kg-d, para el tiempo promedio de la exposición igual a 70 años y para el grupo poblacional con edades de 1 -14 años. En el caso más conservador el valor de la concentración de admisión es de 90 mg/kg-d, que corresponde a concentraciones de benceno y tolueno de 3 mg/L, exposiciones de 70 años y para el grupo poblacional con edades entre 1 a 14 años.

Considerando la ruta de exposición por inhalación de vapores orgánicos, los parámetros que más influenciaron a las concentraciones de admisión fueron la duración de la exposición y el peso corporal de la población potencialmente expuesta. Los valores de selección para BTEX encontrados en la normatividad ambiental para zonas residenciales y zonas industriales indican que el área de la ex-refinería en donde se tienen concentraciones de BTEX mayores a 12 mg/m³ en los poros del suelo no son adecuadas para uso de suelo residencial.

Para la ruta de exposición por contacto dérmico, los parámetros que más influenciaron el valor de la concentración de admisión fueron la duración de la exposición, el peso corporal y la concentración de los hidrocarburos en el suelo. Los valores de selección para BTEX y PAH encontrados en la normatividad ambiental para contacto dérmico indican que los valores obtenidos para el sitio en estudio no ocasionarán impactos importantes en la salud debido a contacto dérmico con suelo contaminado, considerando que el uso del suelo de las áreas contaminadas sean de tipo industrial.

4.2 INTRODUCCIÓN

En las zonas contaminadas con compuestos orgánicos y en particular las zonas contaminadas con gasolinas, es necesario establecer los niveles máximos permisibles de concentraciones a los que la población se expondrá, sin poner en riesgo la salud humana o el deterioro del ambiente. Por esta razón se han desarrollado metodologías para determinar dichos límites permisibles, los cuales se calculan con base en la identificación y cuantificación de los procesos de migración de contaminantes en el subsuelo y en las concentraciones en que dichos compuestos se presentarán en diferentes receptores ambientales, tal como pueden ser: un acuífero, suelo en o cerca de la superficie terrestre, arroyos, ríos, etc. (CIMARPH, 1983; Massman y Freeze, 1987; Cohrssen y Covello, 1989).

Durante los últimos 15 años se han desarrollado diferentes métodos para determinar los niveles máximos permisibles principalmente para los contaminantes más peligrosos, en términos generales estos métodos de evaluación se dividen en dos grupos denominados absolutos y relativos (Kostecki y otros, 1989; Jessiman y otros, 1992).

Los métodos absolutos establecen una concentración máxima para un contaminante en particular ya sea en el suelo/sedimento o en el agua subterránea, este valor numérico se aplica a cualquier sitio sin tomar en cuenta las características específicas del mismo. Los métodos relativos se basan en un análisis de riesgo para obtener los niveles máximos permisibles, con base en las características específicas del sitio y del contaminante en cuestión, que bien pueden ser niveles de limpieza o niveles de exposición aceptables (riesgo) sin poner en peligro la salud humana. Es importante mencionar que en el enfoque absoluto las concentraciones numéricas absolutas se aplican a cualquier sitio aunque el riesgo de exposición sea diferente, mientras que con los métodos relativos el riesgo es el mismo pero los valores máximos permisibles varían de acuerdo a las características específicas del sitio y del contaminante en cuestión (Jessiman y otros, 1992; Kargbo, 1992).

Durante la década de 1990 el enfoque relativo de análisis de riesgo fue aplicado en muchos sitios contaminados con compuestos químicos peligrosos, por lo que esta metodología ha sido desarrollada, de tal manera que en la actualidad se divide en dos tipos: método conservador o determinista y método probabilista (CONCAWE, 1990; Batchelor y otros, 1998).

El enfoque que se utilizó para evaluar el efecto de la contaminación por hidrocarburos del tipo de las gasolinas en la ex-refinería Azcapotzalco, es por medio de un análisis de riesgo a la salud humana. Esta teoría se encuentra establecida en las normas ASTM-E-1739/95 y USEPA (1989a). La razón por la que se aplicaron dichas metodologías, es que son específicas para sitios contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo.

En el análisis de riesgo a la salud humana realizado en este capítulo, se identificaron las rutas de exposición existentes en la zona bajo estudio y se calcularon los niveles de exposición considerando las concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea que fueron identificados en la caracterización del sitio, así como en los resultados de la simulación numérica

de flujo y transporte presentada en el capítulo 3 y Anexo 4, estas concentraciones son de 0.1 mg/L a 3 mg/L. Para la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea se consideraron los compuestos cancerígenos benceno y benzo(a)pireno y los no-cancerígenos tolueno, etilbenceno, xilenos, naftaleno y pireno, debido a que se encontraron concentraciones de benceno, tolueno y etilbenceno en el agua subterránea del acuífero ubicado entre 6 y 12 m de profundidad, los otros compuestos se incluyeron en el análisis de riesgo ya que se encontraron concentraciones importantes en el suelo en la zona bajo estudio (DMT, 1998).

En el cálculo de los niveles de selección para el benceno y benzo(a)pireno en la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea contaminada, para el caso más estricto en que se consideró un factor de riesgo de contraer cáncer de 1×10^{-6} , se observó que al aumentar el peso corporal aumenta el valor del nivel de selección.

En el análisis de riesgo se calcularon los valores de las concentraciones de admisión para los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea, considerando valores de 3 mg/L y de 0.1 mg/L.

El análisis de riesgo para la ruta de exposición por inhalación de vapores orgánicos, indica que los parámetros que más influenciaron a las concentraciones de admisión fueron la duración de la exposición y el peso corporal de la población potencialmente expuesta.

El análisis de riesgo para la ruta de exposición por contacto dérmico, indica que los parámetros que más influenciaron el valor de la concentración de admisión fueron la duración de la exposición, el peso corporal y la concentración de los hidrocarburos en el suelo.

4.3 OBJETIVO PARTICULAR DEL CAPÍTULO

- Realizar un análisis de riesgo a la salud humana de los principales hidrocarburos encontrados en la parte localizada al surponiente del Aula Magna en la ex-refinería Azcapotzalco, tomando en cuenta las características del sitio y el uso futuro del mismo

4.4 METODOLOGÍA

4.4.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE EXPOSICIÓN

La determinación de las concentraciones de exposición de los grupos poblacionales en la Delegación Azcapotzalco debido a la contaminación del acuífero delgado por tolueno y benceno en fase acuosa, se obtuvo en función de la estimación de la magnitud, frecuencia, duración e identificación de la(s) ruta(s) de exposición de dichos grupos poblacionales. En este análisis de riesgo se supone que la migración de estos contaminantes en el acuífero delgado ubicado entre 6 y 12 m de profundidad potencialmente pudiera contaminar el acuífero regional del cual se extrae agua potable en la zona.

4.4.1.1 Caracterización del ambiente de exposición

La caracterización del ambiente de exposición en la zona de la Delegación Azcapotzalco en las cercanías de la ex-refinería Azcapotzalco, consistió en determinar las condiciones ambientales del sitio en cuestión, así como identificar a los principales grupos de la población potencialmente expuestos a los hidrocarburos en fase acuosa liberados al ambiente. Las condiciones ambientales implican las características geológicas e hidrogeológicas del sitio bajo estudio, las cuales se describen en detalle en el capítulo 2 de esta tesis.

Una vez que se determinaron las condiciones del sitio, se identificaron las trayectorias de exposición para los diferentes compuestos químicos presentes en el sitio en cuestión.

4.4.1.2 Identificación de las trayectorias de exposición

Para determinar las trayectorias de exposición se aplicó la siguiente metodología:

- Determinación de la fuente de contaminación y mecanismo de exposición. Para el caso de la ex-refinería Azcapotzalco en el área localizada al surponiente del Aula Magna se identificaron tres grupos de hidrocarburos, presentes en el subsuelo que potencialmente pueden afectar al acuífero regional: Los aromáticos polinucleares (PAH's), hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) e hidrocarburos de aceite mineral (DMT, 1998), ver Figuras 2.10 a 2.12
- Determinación del medio de retención y/o transporte. Como resultado de los trabajos de caracterización hidrogeológica del sitio se presenta la Figura 2.4 que muestra la sección geológica de detalle con los datos de los 13 piezómetros instalados en el sitio en cuestión.
- Determinación del punto de exposición. La Figura 4.1 muestra los puntos de exposición identificados en la ex-refinería Azcapotzalco.
- Determinación de las rutas de exposición. Para el caso de la ex-refinería Azcapotzalco las rutas de exposición identificadas son tres: ingestión de agua subterránea contaminada; contacto dérmico con suelo contaminado e inhalación de vapores provenientes del suelo (ver Figura 4.1).

4.4.1.3 Cuantificación de la exposición

La obtención de la exposición de los grupos poblacionales potencialmente expuestos a los hidrocarburos identificados en el párrafo anterior en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco se obtuvo en forma cuantitativa de acuerdo a lo especificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA, 1989a). La EPA establece que es necesario obtener la exposición máxima razonable (RME), a fin de calcular las concentraciones de exposición, la obtención del RME constituye la base de los métodos deterministas o conservadores.

A continuación se presentan los valores de las variables que se utilizaron para determinar las concentraciones de exposición.

4.4.1.3.1 Variables que describen a la población potencialmente expuesta

Rapidez de contacto (CR).

Para el caso de la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea contaminada, los valores de rapidez de contacto (rapidez de ingestión) varían entre 1.4 - 2 L/día (USEPA, 1989b).

Frecuencia de la exposición (EF)

Los valores de este parámetro dependen de la trayectoria de exposición y del tipo de uso de suelo, se consideró el uso futuro de suelo residencial para la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, el cual se considera el caso más conservador, este supuesto implica una frecuencia de exposición de 365 días/año (USEPA, 1989a).

Duración de la exposición (ED).

En México no existen estadísticas sobre éstos parámetros (por lo menos no asequibles o publicados) por lo que de acuerdo a la USEPA (1989a) la duración de la exposición en una zona residencial varía de 30 - 70 años. Para fines de cálculo de la exposición se consideraron los valores extremos para el parámetro ED.

4.4.1.3.2 Variables para evaluar la exposición

Tiempo promedio (AT).

Esta variable depende del compuesto químico en cuestión (cancerígeno o no-cancerígeno) y del periodo de la trayectoria específica de exposición.

De acuerdo a lo establecido por la USEPA (1989a) se obtuvo de la siguiente manera:

Para compuestos no-cancerígenos como el tolueno, etilbenceno y xilenos

$$AT = ED \times 365 \text{ días/año} \quad (1)$$

La OSHA (1974) determinó que compuestos como el benceno y benzo(a)pireno son cancerígenos por lo que para estos compuestos se aplicó la siguiente expresión:

$$AT = 70 \text{ años} \times 365 \text{ días/año} \quad (2)$$

4.4.2 ESTIMACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ADMISIÓN

Se utilizaron dos metodologías para estimar las concentraciones de admisión: la de niveles de selección con base a riesgo (ASTM, 1995) y la de concentraciones de toma (USEPA, 1989a). Los niveles de selección con base a riesgo consideran los riesgos de los efectos cancerígenos y los no-cancerígenos de los contaminantes en cuestión.

4.4.2.1 Ruta de exposición de ingestión de agua potable subterránea.

Los niveles de selección de acuerdo a lo especificado por la ASTM (1995) consideran los efectos cancerígenos para el caso del benceno del grupo de los monoaromáticos y benzo(a)pireno del grupo de los aromáticos polinucleares y los no-cancerígenos para el caso del tolueno, etilbenceno y xilenos del grupo de los monoaromáticos y del grupo de los aromáticos polinucleares el naftaleno y pireno. Las concentraciones de admisión considerando las rutas de exposición mencionadas en la sección 4.4.1.2, se determinaron aplicando las ecuaciones determinadas por la USEPA (1989a), en el Anexo 3 se explica en detalle los fundamentos teóricos de esta metodología.

Concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea.

Las concentraciones de los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea se basaron en los resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea tomadas los días 11-12 de septiembre de 2001 (Tabla 2.5). Así como en los resultados de la simulación numérica de flujo y transporte presentada en el capítulo 3 y Anexo 4. Se calcularon los niveles de selección y las concentraciones de toma para xilenos y etilbenceno, aunque no se detectaron concentraciones de los xilenos y el etilbenceno solo se detectó en la muestra de agua del piezómetro BN1 con una concentración de 14.6 µg/L (Tabla 2.5).

Como se estableció en el capítulo anterior desde el punto de vista de análisis de riesgo, debido a que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión las concentraciones de la mancha aerobia; y para la ruta de exposición por contacto dérmico las concentraciones de la mancha anaerobia. Cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en el centro de la mancha, en comparación con las concentraciones de la biodegradación aerobia, en caso de que se encuentren pozos muy cercanos a la mancha de contaminación, las concentraciones de la mancha anaerobia podrían representar un mayor peligro de contaminación. A distancias del orden de cientos de metros la mancha anaerobia es retardada y no representa un peligro significativo en comparación con la mancha aerobia.

Considerando lo expuesto en el párrafo anterior, para el caso de los efectos cancerígenos ocasionados por el benceno, la Figura 3.5 muestra las concentraciones de este compuesto, para el escenario que se considera que representa lo que ocurre en el sitio bajo estudio. En esta Figura se observa que para un lapso de 15 años la mancha de benceno en condiciones aerobias ha migrado aproximadamente

60 m, en el centro de la mancha la máxima concentración del benceno en fase acuosa es de 6 mg/L y la mínima de 0.1 mg/L, en este análisis de riesgo se supone que la mancha de benceno puede llegar al pozo 7 el cual se encuentra a 300 m del área bajo estudio (Figura 2.1) y de ahí contaminar al acuífero en explotación. Para el caso del tolueno la concentración en el agua subterránea es incluso menor que para el benceno, ya que las concentraciones del tolueno varían de 0.05 a 0.4 mg/L (Figuras 3.6 a 3.8).

Aplicando la metodología de la USEPA (1989a) y lo expuesto por Gilbert (1987) se concluye que la concentración máxima razonable del benceno y del tolueno en fase acuosa que pudiera contaminar el pozo de extracción 7, serían del orden de 0.1 mg/L a 3 mg/L. Los valores extremos de este rango se usaron para fines de cálculo.

Se considera que la concentración de 3 mg/L es conservadora, ya que con base en la inspección y revisión de por lo menos tres pozos de extracción (pozos 12, 14 y 15) de la nueva y vieja refinería Azcapotzalco y con lo expuesto por personal de PEMEX Refinación (Varela, 2001) y por la DGCOH (2000), en muchos pozos de extracción, el tubo ranurado empieza entre los 20 a 25 m de profundidad, esto es con el objetivo de captar agua desde la primera capa conductora de agua subterránea en el área de la ex-refinería Azcapotzalco. Lo anterior implica que las concentraciones de BTEX serían diluidas, si estas llegaran al acuífero en explotación, que se encuentra a una profundidad de 60 m.

Los valores de los parámetros para calcular el riesgo de contraer cáncer debido a la ingestión de agua potable contaminada por benceno y benzo(a)pireno se mencionan a continuación:

Riesgo de contraer cáncer en el grupo de individuos objetivo durante una vida (TR)

Este parámetro es adimensional y depende del tipo de uso de suelo y del compuesto en cuestión. Para compuestos cancerígenos, la siguiente Tabla muestra los valores de TR para zonas residenciales y zonas industriales.

TABLA 4.1. Valores del Riesgo de contraer cáncer en el grupo de individuos objetivo

zonas residenciales	zonas industriales	Referencia
$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$	1×10^{-5} a 1×10^{-4}	(ASTM, 1995; USEPA, 1989a)

Peso de un adulto (BW)

Para el caso de la Delegación Azcapotzalco, el INEGI (2000) ha determinado tres grupos de la población en cuanto a edades, la Tabla siguiente muestra dichos datos incluyendo el peso promedio de cada grupo.

TABLA 4.2. Pesos y alturas promedio de la población en la Delegación Azcapotzalco.

Edad (años)	Porcentaje	Altura (cm)	Peso promedio del grupo en kg	Referencia
1 - 14	25.9	98.3	17	INEGI (2000)
15 - 64	68.3	162	70	INEGI (2000)
> 65	5.8	155	65	INEGI (2000)

En el cálculo de las concentraciones de exposición se consideraron los tres grupos poblacionales de la Tabla anterior, considerando que el grupo de 1-14 años es el grupo más sensible y el de 15 - 64 años es el más abundante (68.3%).

Tiempo promedio para los compuestos cancerígenos (At_c)

El tiempo promedio para los compuestos cancerígenos (At_c) de acuerdo a ASTM (1995) es de 70 años tanto en zonas residenciales como en zonas comerciales/industriales.

Factor de pendiente para el cáncer oral (Sf_o)

Este valor depende del compuesto químico en cuestión, la siguiente Tabla muestra los valores para el Sf_o , para los dos compuestos cancerígenos que se consideran representativos de los grupos de hidrocarburos encontrados en la ex-refinería Azcapotzalco es decir el benceno y benzo(a)pireno.

TABLA 4.3. Valores del Factor de pendiente para el cáncer oral

Compuesto	Factor de pendiente para el cáncer oral	Referencia
benceno	0.029 (mg/kg-día) ⁻¹	(ASTM, 1995)
benzo(a)pireno	7.3 (mg/kg-día) ⁻¹	(ASTM, 1995)

Rapidez de ingestión diaria de agua (Ir_w)

La Tabla 4.4 muestra los valores de Ir_w en L/día para zonas residenciales y comerciales e industriales.

Frecuencia de exposición (EF)

La Tabla 4.5 muestra los valores de EF en días/año para zonas residenciales, comerciales e industriales.

TABLA 4.4. Valores de la rapidez de ingestión diaria de agua

Zona	Rapidez de ingestión diaria de agua (L/día)	Referencia
Residencial	2	(ASTM, 1995).
Comercial/industrial	1	(ASTM, 1995).

TABLA 4.5. Valores de la Frecuencia de exposición (días/año)

Zona	Frecuencia de exposición (días/año)	Referencia
Residencial	350	(ASTM, 1995).
Comercial/industrial	250	(ASTM, 1995).

Duración de la exposición (ED)

La Tabla 4.6 muestra los valores de ED en años para zonas residenciales y comerciales e industriales.

TABLA 4.6. Valores de la Duración de la exposición (años)

Zona	Duración de la exposición (años)	Referencia
Residencial	30	(ASTM, 1995).
Comercial/industrial	25	(ASTM, 1995).

4.4.2.2 Niveles de selección con base en el riesgo de los efectos no-cancerígenos.

Para el caso de los compuestos no cancerígenos como el tolueno, etilbenceno y xilenos para calcular los niveles de selección se consideraron los siguientes parámetros:

THQ: Cociente de peligro objetivo para los constituyentes individuales (adimensional)

Este parámetro tiene un valor de 1 ya sea para suelos de uso residencial, comercial o industrial (ASTM, 1995).

Dosis de referencia crónica oral (RfD_o)

Este parámetro depende del compuesto químico en cuestión, la Tabla 4.7 muestra los valores de la RfD_o en mg/kg-día, para los compuestos que se consideran representativos de los hidrocarburos aromáticos polinucleares y monoaromáticos no-cancerígenos para el sitio de la ex-refinería Azcapotzalco (ASTM, 1995)

TABLA 4.7. Valores de la dosis de referencia crónica oral

Compuesto	Dosis de referencia crónica oral (mg/kg-día)	Referencia
Tolueno	0.2	(ASTM, 1995)
Etilbenceno	0.1	(ASTM, 1995)
Xilenos	2	(ASTM, 1995)
Naftaleno	0.004	(ASTM, 1995)
Pireno	0.03	(ASTM, 1995)

Tiempo promedio para los compuestos no-cancerígenos (At_n)

La siguiente Tabla muestra los valores de At_n en años para zonas residenciales y comerciales e industriales.

TABLA 4.8. Valores del Tiempo promedio para los compuestos no-cancerígenos

Zona	Duración de la exposición (años)	Referencia
Residencial	30	(ASTM, 1995).
Comercial/industrial	25	(ASTM, 1995).

4.4.2.2 Ruta de exposición inhalación de vapores orgánicos

Concentración de hidrocarburos en el aire (CA)

Los resultados de los análisis de aire en suelo realizados por DMT (1998) muestran que la concentración más alta de BTEX en muestras de aire en suelo en la ex-refinería Azcapotzalco fue de 1491.5 mg/m³, teniendo el benceno una concentración de 1300 mg/m³. Para fines de cálculo se utilizaron dos concentraciones de BTEX en suelo el valor más alto encontrado y el valor de 400 mg/m³ que es el valor más frecuente en las muestras de aire en el suelo (DMT, 1998).

La siguiente Tabla muestra las concentraciones más elevadas de los hidrocarburos monoaromáticos en la ex-refinería Azcapotzalco.

TABLA 4.9 Concentraciones elevadas de BTEX en muestras de aire en suelo fecha 26-27/10/1998. (DMT, 1998)

Muestra	SUMA BTEX mg/m ³	Benceno mg/m ³
BL 207	8.5	5.7
BL 226	369.6	350
BL 229	1491.5	1300
BL 231	8.2	4.5
BL 232	8.0	7.2

Nota

La ubicación de estos sondeos se muestra en la Figura 2.1

Rapidez de inhalación (IR)

No se encontraron valores de este parámetro en México, por lo que se tomaron los valores publicados por la USEPA (1989b)

La siguiente Tabla muestra los valores límite superior y promedio de IR en m³/hr.

TABLA 4.10. Valores de la rapidez de inhalación

Variable estadística	Rapidez de inhalación		Referencia
	(m ³ /día)	(m ³ /h)	
valor límite superior	30	1.25	(USEPA, 1989b)
valor promedio	20	0.83	(USEPA, 1989b)

ET: Tiempo de exposición (h/día)

12 min/día al bañarse en áreas residenciales (USEPA, 1989b)

4.4.2.3 Ruta de exposición por contacto dérmico

Para el caso de la exposición por contacto dérmico es muy importante calcular el área superficial de la piel disponible para contacto (parámetro Sa), este parámetro se calculó considerando el área

superficial total de la piel (S_t) y la fracción de la piel expuesta al compuesto químico en cuestión (F_e). El valor de F_e se estimó considerando que durante la exposición principalmente la cabeza y las manos quedan expuestas al químico en cuestión (USEPA, 1989b). El área superficial de la piel disponible para contacto se calculó por medio de la siguiente expresión (USEPA, 1989a):

$$S_t = 0.0239H^{0.417}W^{0.517} \quad (3)$$

donde:

H: Altura de las poblaciones con riesgo de exposición (cm)

W: Peso de las poblaciones con riesgo de exposición (kg)

Las Tablas 4.11 a 4.13, muestran las concentraciones de hidrocarburos en suelo, las cuales fueron tomadas de los resultados de laboratorio de 56 muestras de suelo colectadas a distintas profundidades por la empresa DMT (1998). Estas concentraciones en suelo de los tres grupos de hidrocarburos más importantes, se utilizaron para calcular las concentraciones de exposición como dosis adsorbida por contacto dérmico.

La empresa DMT determinó que en el lixiviado del suelo se encuentran hidrocarburos de aceite mineral con concentraciones que varían entre 1.4 mg/L y 610 mg/L, lo cual implica la disponibilidad en agua de dichos hidrocarburos.

En 18 muestras de suelo se detectaron concentraciones elevadas de hidrocarburos monoaromáticos. La Tabla 4.12 muestra dichas concentraciones.

La Tabla 4.13 muestra las concentraciones más elevadas de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH según EPA) en las muestras de suelo, las cuales se encontraron en 9 de las muestras de suelo analizadas. El porcentaje más alto corresponde en la mayoría de los casos a los compuestos naftaleno y fenantreno.

A_f : Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm^2)

La Tabla 4.15 muestra los valores del factor de adherencia suelo a piel en dos tipos de suelo.

TABLA 4.11. Muestras de suelo con contenidos de hidrocarburos de aceite mineral (HC) > 5,000 mg/kg. (DMT, 1998)

Muestra	Profundidad (m)	Concentración de HC mg/kg
EP3GII	7.15 - 7.78	5,800
EP49aAI	0.11 - 1.0	6,000
EP36AI	0.11 - 0.4	30,000
EP39GII	5.7 - 6.8	39,000
MP53/54AI	0.1 - 1.0	7,500
EP53GI	4.7 - 5.0	13,000
EP57GI	2.4 - 2.65	8,100
EP56GI	3.7 - 4.0	16,000
EP55GI	1.85 - 2.0	8,700
MP59/60AI	0.2 - 1.0	9,900
MP40/41AI	0.15 - 1.0	23,000
EP71GI	3.5 - 4.0	5,100
EP73GI	3 - 3.8	7,700
EP73GII	4.75 - 5.0	160,000
EP83bGI	3.5 - 4.0	6,000
EP84aGI	4 - 5.4	8,800
EP89GI	3 - 3.8	9,100
EP93GII	3.8 - 4	5,300
EP99GI	2 - 3	9,000
EP120GI	6 - 7	20,000
EP141GI	1.5 - 2	9,700
EP145GI	3 - 4	9,900
EP154GI	4.5 - 6	6,100
EP157GI	2.2 - 3.5	6,700
EP163GI	1 - 2	6,700
EP164GI	2 - 2.8	9,300

EP171GII	2 - 3	10,000
EP173bGI	0.12 - 0.8	6,500
EP180GI	1 - 2	5,900
EP190GI	1 - 2	12,000
EP191GI	2 - 3	7,000
EP193GI	2 - 3	5,200
EP194GI	2.4 - 2.8	7,500
EP196GI	2 - 2.5	8,500
EP218GII	4 - 5	8,200

Nota

La ubicación de estos sondeos se muestra en la Figura 2.1

TABLA 4.12. Muestras de suelo con concentraciones elevadas de hidrocarburos monoaromáticos detectadas por DMT (1998).

Muestra	Prof. (m)	Benceno (mg/kg)	Tolueno (mg/kg)	Etilbenceno (mg/kg)	Xilenos (mg/kg)
EP9GI	4 - 4.5	7.3	7.9	0.12	0.37
EP30AI	0.07 - 0.41	0.08	0.36	5.5	440
EP36AI	0.18 - 0.4	4.5	2	1.2	5.7
EP73GII	4.75 - 5.0	18	39	76	250
MP77/78GII	3.5 - 4	350	430	24	92
EP81GI	0.16 - 1.0	6.9	11	7.7	35
EP83GI	3.5 - 4.0	6.9	3	97	123
EP112GII	4 - 4.75	2.6	0.79	14	21.82
EP87GII	6.5 - 7.3	1.2	0.11	0.08	0.5
EP89GII	3 - 3.8	1.1	0.17	0.2	0.59
EP93GII	3.8 - 4.0	5.2	4	100	55.4
EP95GII	1 - 1.5	3.2	1.2	27	26.3
MP99/110GI	2.7 - 4.0	1.5	1.0	22	28.6
EP136GII	6.6 - 7.0	11	1	nd	nd

EP149GII	2 - 3.4	6.3	88	2.4	5.7
EP150GI	2 - 3	1.2	540	8.3	26.5
EP167GI	4.2 - 5	nd	nd	3.5	6.75
EP242GI	2 - 3	34	0.41	3.7	18.4

Nota

La ubicación de estos sondeos se muestra en la Figura 2.1

TABLA 4.13. Muestras de suelo con concentraciones elevadas de Hidrocarburos aromáticos polinucleares (DMT, 1998).

Muestra	Profundidad (m)	Σ HPA's (mg/kg)	Benzo(a)pireno mg/kg
EP30AI	0.07 - 0.41	79.96	nd
EP48GI	0.1 - 0.6	137.5	14
EP53GI	4.7 - 5	53	nd
EP73GI	3 - 3.8	89.74	3.1
EP73GII	4.75 - 5	632.5	3.9
EP83bGI	3.5 - 4	303.7	nd
EP84aGI	4 - 5.4	295	nd
EP112GI	2 - 2.7	76.4	nd
EP112GII	4.0 - 4.75	61.6	nd

Nota

La ubicación de estos sondeos se muestra en la Figura 2.1

La concentración de los hidrocarburos aromáticos polinucleares en el lixiviado fue de 2397.9 $\mu\text{g/L}$ como máximo. Dentro del total de los análisis de lixiviado que se hicieron, el aromático de dos anillos naftaleno y el aromático de tres anillos fenantreno presentan los valores más altos. Los contenidos de los aromáticos polinucleares cancerígenos como por ejemplo benzo(a)pireno se encuentran solo en casos excepcionales por arriba de los límites de detección (DMT, 1998).

Factor de conversión (C_f)

El factor de conversión es de 10^{-6} kg/mg (USEPA, 1989b)

Área superficial de la piel disponible para contacto (S_a)

Aplicando lo expuesto por la ASTM (1995) y por la EPA (US1989a) y utilizando los valores de la Tabla 4.2, se obtuvieron las áreas superficiales de la piel disponible para contacto mostradas en la Tabla 4.14.

TABLA 4.14. Área superficial de la piel disponible para contacto

Edad (años)	Peso promedio del grupo en kg	Altura (cm)	St (m ²)	Sa (cm ² /evento de exposición)
0 - 14	17 (a)	98.3	0.7005	910
15 - 64	70 (a)	162	1.7934	2331
> 65	65 (a)	155	1.6945	2203

Nota:

El valor de Sa se calculó por medio de la siguiente ecuación (Batchelor y otros, 1998):

$$S_a = 0.13 \times S_t \quad (4)$$

Tabla 4.15. Factor de adherencia suelo-piel

Suelo	A _p : Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm ²)	Referencia
suelo comercial	1.45	(USEPA, 1988; USEPA, 1990)
arcillas	2.77	(USEPA, 1988)

Factor de adsorción para la ruta de exposición de contacto dérmico (F_d)

El valor de este parámetro depende del compuesto orgánico en cuestión y es una medida de la desorción de dicho compuesto de la matriz del suelo y la absorción en la piel. Este parámetro es adimensional. La siguiente Tabla muestra los valores de F_d, para los hidrocarburos considerados en el análisis de riesgo.

Tabla 4.16. Factor de adsorción para la ruta de exposición de contacto dérmico

Compuesto	CAS #	Factor de adsorción contacto dérmico (adimensional)	Referencia
Benceno	71432	0.01	USEPA, 1995
Benzo(a)pireno	58328	0.01	USEPA, 1995
Etilbenceno	100414	0.01	USEPA, 1995
Naftaleno	91203	0.01	USEPA, 1995
Pireno	129000	0.01	USEPA, 1995

Tolueno	108883	0.01	USEPA, 1995
Xileno, p-	106423	0.01	USEPA, 1995
Xileno, m-	108383	0.01	USEPA, 1995
Xileno, o-	95476	0.01	USEPA, 1995

4.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.5.1 RUTA DE EXPOSICIÓN POR INGESTIÓN DE AGUA SUBTERRÁNEA.

La Tabla 4.17a muestra los valores de los niveles de selección (RBSLw) en mg/L para el benceno, se consideraron 12 casos. En el caso base se consideró un factor de riesgo de contraer cáncer de 1×10^{-6} . Los resultados del cálculo de los niveles de selección muestran en todos los casos, que al aumentar el peso corporal (BW) aumenta el valor del nivel de selección. Los parámetros que más influyeron en los valores de RBSLw fueron el factor de riesgo, rapidez de ingestión de agua y la duración de la exposición.

Los límites de selección con valores de 0.26 a 0.28 mg/L son los más altos y corresponden al escenario en que el factor de riesgo es de 1×10^{-4} , considerando un valor de la rapidez de ingestión diaria de agua de 2 L/día.

Las concentraciones máximas permitidas en el agua subterránea para el benceno en Estados Unidos y Canadá se encuentran en el rango de 0.7 - 5.0 $\mu\text{g/L}$ (0.0007 - 0.005 mg/L), normalmente estos valores se consideran como límites de limpieza (OMEE, 1994a, 1994b; Mills, y otros, 1996). En México existen una norma que regula los criterios de calidad de agua potable, la norma oficial 127-SSA1-1994, pero no existe regulación sobre límites de limpieza en aguas subterráneas contaminadas, la primera norma establece un valor de 0.005 mg/L para el benceno como nivel máximo permisible (NMP). La Tabla 4.17a muestra que cuando se considera un factor de riesgo de 10^{-4} los valores de los niveles de selección quedan por arriba de los NMP; también es el caso cuando la rapidez de ingestión de agua (Irw) es de 2 L/día y la duración de la exposición (ED) por ingestión de agua subterránea contaminada es de 70 años. En los demás escenarios las concentraciones de exposición o niveles de selección cumplen con la normatividad. Lo anterior indica que no podemos suponer riesgos para el caso que nos concierne menores que 10^{-6} , y se debe evitar que se consuma el agua contaminada con hidrocarburos conteniendo benceno clausurando los pozos contaminados lo cual implicaría reducir la ingestión de agua subterránea parámetros Irw y ED.

En la Tabla 4.17b se presenta el mismo análisis para el otro compuesto cancerígeno, el benzo(a)pireno. En general los valores de los límites de selección para este compuesto son más bajos que para el caso del benceno. La Tabla anterior muestra que los valores más altos corresponden a valores de riesgo de 10^{-4} y a pesos corporales altos. La normatividad ambiental internacional indica que los NMP para este compuesto son de 0.003 - 0.2 $\mu\text{g/L}$, siendo el valor de 0.01 $\mu\text{g/L}$ el más aceptado (OMEE, 1994a,b; Mills y otros, 1996). La Tabla 4.17b, muestra que en el caso base (caso

1) y cuando la duración de la exposición es de 70 años para los tres grupos los valores de las concentraciones de exposición son menores al NMP, para los demás escenarios los valores obtenidos son superiores al NMP.

Los compuestos no-cancerígenos que se consideraron fueron el tolueno (Tabla 4.17c), etilbenceno (Tabla 4.17d), xilenos (Tabla 4.17e), naftaleno (Tabla 4.17f) y el pireno (Tabla 4.17g). Para estos compuestos también se observa un aumento en el valor de RBSLw con el peso corporal. Los NMP para estos compuestos encontrados en la normatividad ambiental internacional son de 1 mg/L para el tolueno; de 0.02 a 0.7 para el etilbenceno; 0.02 - 10 mg/L para xilenos; de 0.02 para naftaleno y de 0.0002 a 1.1 mg/L para el pireno (FDER, 1990; TWC, 1995). En el caso del tolueno los valores obtenidos son mayores que el NMP, para el etilbenceno y xilenos en nuestro caso no aplican ya que no se encontraron estos elementos en el agua subterránea y para los PAH's en el caso del naftaleno solo el caso base queda por debajo del NMP para el pireno el rango de los NMP es muy amplio si consideramos el valor más alto de 1.1 mg/L entonces solo los casos 3, 5, 6, 8 y 9 estarían por arriba de la norma.

La Tabla 4.17h muestra los valores de las concentraciones de admisión para los hidrocarburos monoaromáticos en el agua subterránea, considerando valores en la concentración de dichos compuestos en el agua subterránea contaminada de 3 mg/L y de 0.1 mg/L. Se puede observar que aun para los valores de benceno y tolueno de 0.1 mg/L las concentraciones de admisión son del orden de 1.2 mg/kg-d, considerando el tiempo promedio de exposición igual a 70 años y para el grupo poblacional con edades de 1 -14 años. En el caso más conservador el valor de la concentración de admisión es de 90 mg/kg-d, que corresponde a concentraciones en el agua subterránea de benceno y tolueno de 3 mg/L, exposiciones de 70 años y para el grupo poblacional con edades de 1 a 14 años. La Figura 2.1 muestra la ubicación del pozo de extracción 7 en planta.

**TABLA 4.17 Cálculo de niveles de selección y concentraciones de exposición.
Ruta de exposición por ingestión de agua subterránea.**

4.17a Efectos cancerígenos. Benceno.

TR	BW (kg)	Atc (años)	Sfo (mg/kg-d)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
0.000001	17	70	0.029	1.4	365	30	0.00097	1	caso base
0.0001	70		7.3	2		70	0.00402	2	BW=70
	65						0.00373	3	BW=65
							0.09770	4	TR=0.0001
							0.40229	5	BW=70
							0.37356	6	BW=65
							0.00041	7	ED=70

							0.00172	8	BW=70
							0.00160	9	BW=65
							0.00068	10	Irw=2
							0.00281	11	BW=70
							0.00261	12	BW=65
							0.06839	13	TR=0.0001; Irw=2
							0.28160	14	BW=70
							0.26149	15	BW=65
							0.02931	16	ED=70
							0.12068	17	BW=70
							0.11206	18	BW=65

4.17b Efectos cancerígenos. Benzo(a)pireno.

TR	BW (kg)	Atc (años)	Sfo (mg/kg-d)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
0.000001	17	70	0.029	1.4	365	30	3.88E-6	1	caso base
0.0001	70		7.3	2		70	1.59E-5	2	BW=70
	65						1.48E-5	3	BW=65
							0.00038	4	TR=0.0001
							0.00159	5	BW=70
							0.00148	6	BW=65
							1.66E-6	7	ED=70
							6.84E-6	8	BW=70
							6.36E-6	9	BW=65
							2.71E-6	10	Irw=2
							1.11E-5	11	BW=70
							1.03E-5	12	BW=65
							0.00027	13	TR=0.0001; Irw=2
							0.00111	14	BW=70
							0.00103	15	BW=65

							0.00011	16	ED=70
							0.00047	17	BW=70
							0.00044	18	BW=65

4.17c Efectos no-cancerígenos. Tolueno.

THQ	BW (kg)	Atn (años)	RfDo (mg/kg)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
1	17	30	0.2	1.4	365	30	2.42857	1	caso base
	70	25		2		35	10	2	BW=70
	65						9.28571	3	BW=65
							2.0238	4	Atn=25
							8.33333	5	BW=70
							7.73809	6	BW=65
							2.08163	7	ED=35
							8.57142	8	BW=70
							7.95918	9	BW=65
							1.7	10	Irw=2
							7	11	BW=70
							6.5	12	BW=65

4.17d Efectos no-cancerígenos. Etilbenceno.

THQ	BW (kg)	Atn (años)	RfDo (mg/kg)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
1	17	30	0.1	1.4	365	30	1.21428	1	caso base
	70	25		2		35	5	2	BW=70
	65						4.64285	3	BW=65
							1.0119	4	Atn=25
							4.16666	5	BW=70
							3.86904	6	BW=65
							1.04081	7	ED=35

							4.28571	8	BW=70
							3.97959	9	BW=65
							0.85	10	Irw=2
							3.5	11	BW=70
							3.25	12	BW=65

4.17e Efectos no-cancerígenos. Xilenos.

THQ	BW (kg)	Atn (años)	RfDo (mg/kg)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
1	17	30	2	1.4	365	30	24.28571	1	caso base
	70	25		2		35	100	2	BW=70
	65						92.85714	3	BW=65
							20.23809	4	Atn=25
							83.33333	5	BW=70
							77.38095	6	BW=65
							20.81632	7	ED=35
							85.71428	8	BW=70
							79.59183	9	BW=65
							17	10	Irw=2
							70	11	BW=70
							65	12	BW=65

4.17f Efectos no-cancerígenos. Naftaleno.

THQ	BW (kg)	Atn (años)	RfDo (mg/kg)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
1	17	30	2	1.4	365	30	0.04857	1	caso base
	70	25		2		35	0.2	2	BW=70
	65						0.18571	3	BW=65
							0.040476	4	Atn=25
							0.166666	5	BW=70
							0.154761	6	BW=65
							0.04163	7	ED=35
							0.17142	8	BW=70

							0.15918	9	BW=65
							0.034	10	Irw=2
							0.14	11	BW=70
							0.13	12	BW=65

4.17g Efectos no-cancerígenos. Pireno.

THQ	BW (kg)	Atn (años)	RfDo (mg/kg)	Irw (L/d)	EF (d/año)	ED (años)	RBSLw (mg/L)	Casos	Comentarios
1	17	30	2	1.4	365	30	0.36428	1	caso base
	70	25		2		35	1.5	2	BW=70
	65						1.39285	3	BW=65
							0.30357	4	Atn=25
							1.25	5	BW=70
							1.1607	6	BW=65
							0.31224	7	ED=35
							1.28571	8	BW=70
							1.19387	9	BW=65
							0.255	10	Irw=2
							1.05	11	BW=70
							0.975	12	BW=65

4.17h Concentraciones de admisión. Ingestión de agua subterránea. Benceno y Tolueno

CW (mg/L)	BW (kg)	ED (años)	IR (L/d)	EF (d/año)	AT (años)	AD (mg/kg-d)	Casos	Comentarios
3	17	30	1.4	365	30	90.1764	1	caso base
	70	70	2		70	21.9	2	BW=70
	65					23.58461	3	BW=65
						128.823	4	Atn=25
						31.2857	5	BW=70
						33.6923	6	BW=65
						90.1764	7	ED=35

						51.1	8	BW=70
						55.0307	9	BW=65
						38.647	10	Irw=2
						9.38571	11	BW=70
						10.1076	12	BW=65
CW (mg/L)	BW (kg)	ED (años)	IR (L/d)	EF (d/año)	AT (años)	AD (mg/kg-d)	Casos	Comentarios
3	17	30	1.4	365	30	30058	1	caso base
	70	70	2		70	0.73	2	BW=70
	65					0.78615	3	BW=65
						4.29411	4	Atn=25
						1.042857	5	BW=70
						1.12307	6	BW=65
						3.00588	7	ED=35
						1.70333	8	BW=70
						1.83435	9	BW=65
						1.28823	10	Irw=2
						0.312857	11	BW=70
						0.33692	12	BW=65

4.5.2 RUTA DE EXPOSICIÓN INHALACIÓN DE VAPORES ORGÁNICOS

Para la ruta de exposición por inhalación de vapores orgánicos se consideraron dos valores de concentración en los poros del suelo de los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX). El primero (1491.5 mg/m³) corresponde al valor más alto encontrado en el estudio realizado por DMT (1998) y el segundo de 400 mg/m³ corresponde al valor más frecuente en dicho estudio. Las concentraciones de admisión utilizando la metodología de la USEPA (1989a) se presentan en las Tablas 4.18a y 4.18b.

Se consideraron 12 casos en los cuales se variaron todos los parámetros para calcular las concentraciones de admisión. Los parámetros que más influenciaron a las concentraciones de admisión fueron la duración de la exposición (ED) y el peso corporal de la población potencialmente expuesta (BW). Se considera que los valores mostrados en la Tabla 4.18b para el caso de la concentración en los poros del suelo de los hidrocarburos monoaromáticos de 400 mg/m³, es el más

adecuado. Los valores de selección para BTEX encontrados en la literatura (ASTM, 1995) son de 12 mg/m³ para zonas residenciales y de 5540 mg/m³ para BTEX en zonas industriales (OSHA, 1974). Estos valores indican que en las áreas de la ex-refinería en donde se tienen concentraciones de BTEX mayores a 12 mg/m³ en los poros del suelo no son adecuadas para uso de suelo residencial, a menos claro está que se redujeran dichas concentraciones de vapores en el subsuelo con un sistema de saneamiento de vapores orgánicos.

TABLA 4.18a Ruta de exposición por inhalación. BTEX

CA (mg/m ³)	BW (kg)	AT (d)	ET (hr/d)	IR (m ³ /hr)	EF (d/año)	ED (años)	Ia (mg/kg-d)	Casos	Comentarios
1491.5	17	10950	0.2	1.25	260	30	15.624	1	caso base
	70	25550		0.83		70	3.79442	2	BW=70
	65						4.0863	3	BW=65
							10.3743	4	IR=0.83
							2.51949	5	BW=70
							2.7133	6	BW=65
							36.4562	7	ED=70
							8.85365	8	BW=70
							9.5347	9	BW=65
							6.6960	10	AT=25550
							1.62618	11	BW=70
							1.75127	12	BW=65

TABLA 4.18b Ruta de exposición por inhalación. BTEX

CA (mg/m ³)	BW (kg)	AT (d)	ET (hr/d)	IR (m ³ /hr)	EF (d/año)	ED (años)	Ia (mg/kg-d)	Casos	Comentarios
400	17	10950	0.2	1.25	260	30	4.19016	1	caso base
	70	25550		0.83		70	1.0176	2	BW=70
	65						1.09589	3	BW=65
							2.78227	4	IR=0.83
							0.67569	5	BW=70
							0.72767	6	BW=65
							9.7770	7	ED=70

								2.37442	8	BW=70
								2.55707	9	BW=65
								1.79578	10	AT=25550
								0.43611	11	BW=70
								0.46966	12	BW=65

4.5.3 RUTA DE EXPOSICIÓN POR CONTACTO DÉRMICO

Para el caso de la ruta de exposición por contacto dérmico se utilizaron los valores más altos encontrados en el suelo tanto para los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) como para los aromáticos polinucleares (PAH). Las Tablas 4.19a y 4.19b, muestran las concentraciones de admisión obtenidas aplicando la metodología USEPA (1989a). Se consideraron 9 casos en los cuales se variaron todos los parámetros para calcular las concentraciones de admisión. Los parámetros que más influenciaron el valor de la concentración de admisión fueron: la duración de la exposición (ED); el peso corporal (BW) y la concentración de los hidrocarburos en el suelo (CS).

Los valores de selección para BTEX y PAH encontrados en la literatura para contacto dérmico fueron de 238,210 mg/kg para BTEX (ASTM, 1995) y para PAH de 1900 mg/kg, para uso de suelo industrial. Estos valores indican que no se prevén impactos importantes en la salud debido a contacto dérmico con suelo contaminado, considerando que el uso del suelo de las áreas contaminadas sean de tipo industrial.

TABLA 4.19a. Ruta de exposición por contacto dérmico. BTEX

CS (mg/ kg)	Cf (kg/ mg)	Sa (cm2/ eexp)	BW (kg)	AT (d)	Af (mg/ cm2)	Fd (adim)	EF (d/año)	ED (años)	Id (mg/kg- d)	Casos	Comentarios
896	0.00 000 1	910	17	10950	2.77	0.01	260	30	0.000946	1	caso base
		2331	70	25550				70	0.000588	2	BW=70
		2203	65						0.00059	3	BW=65
									0.002208	4	ED=70
									0.00137	5	BW=70
									0.00147	6	BW=65
									0.0004	7	AT=25550
									0.00025	8	BW=70
									0.00025	9	BW=65

TABLA 4.19b. Ruta de exposición por contacto dérmico. PAH

CS (mg/ kg)	Cf (kg/ mg)	Sa (cm2/ eexp)	BW (kg)	AT (d)	Af (mg/ cm2)	Fd (adim)	EF (d/año)	ED (años)	Id (mg/kg- d)	Casos	Comentarios
632. 5	0.00 000 1	910	17	10950	2.77	0.01	260	30	0.000668	1	caso base
		2331	70	25550				70	0.000415	2	BW=70
		2203	65						0.000422	3	BW=65
									0.00155	4	ED=70
									0.00096	5	BW=70
									0.00098	6	BW=65
									0.00028	7	AT=25550
									0.00017	8	BW=70
									0.00018	9	BW=65

4.5.4 REMEDIACIÓN DE HIDROCARBUROS EN FASE LIBRE

Como parte de esta investigación en la zona donde se detectó contaminación por hidrocarburos en fase residual, libre y solutos localizada al surponiente del Aula Magna de la Ex-refinería Azcapotzalco, se recomendó a personal de la Gerencia de Protección Ambiental y Salud Ocupacional de PEMEX Refinación la excavación de dos trincheras, con el objeto de extraer el producto en fase libre. Hasta el momento de la redacción de este Trabajo de investigación en dichas trincheras se han extraído más de 40,000 litros de hidrocarburos en fase libre, continuando con la extracción.

Se han realizado mediciones de recuperación del nivel de hidrocarburos en fase libre y la fluctuación de dichos niveles en función de la época de lluvias y de secas. Con base en la medición de niveles de hidrocarburos en fase libre en los piezómetros se ha observado la disminución de los espesores de dichos compuestos y los valores del monitoreo de explosividad. Lo anterior implica que el sistema recomendado ha surtido efecto.

Con base en los resultados de la modelación matemática de flujo y transporte realizado en el capítulo 3 de esta tesis se encontró que cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en el centro de la mancha, en comparación con las concentraciones de la biodegradación aerobia, esto implica que para sanear el agua contaminada por hidrocarburos monoaromáticos en el acuífero delgado se recomienda promover condiciones de biodegradación aerobias, particularmente a profundidades entre 9 a 11 m.

4.6 CONCLUSIONES

Con base en el análisis de trayectorias de exposición y de las condiciones del sitio al surponiente del Aula Magna de la Ex-refinería Azcapotzalco se identificaron tres posibles rutas de exposición: ingestión de agua subterránea contaminada, inhalación de vapores orgánicos y contacto dérmico con suelo contaminado con hidrocarburos.

La ruta de exposición de ingestión de agua subterránea contaminada es posible debido a las siguientes razones:

- Con base en las mediciones de 13 piezómetros de tipo "Drive point" instalados a profundidades de 3 a 31 metros se detectó una mancha de solutos compuesta por benceno y tolueno, en el acuífero delgado localizado a 6 m de profundidad, la mancha de solutos se desplaza hacia el oriente y eventualmente puede contaminar algún pozo de extracción, el más cercano en la zona se encuentra a 300 m al oriente y es el pozo de extracción 7.
- La dirección del gradiente hidráulico a lo largo de la sección vertical bajo estudio en el acuífero delgado constituido por arenas limosas es horizontal con dirección al oriente, esta dirección del gradiente hidráulico también es reportada por el IMP (1993) y DMT (1998).
- Con base en la inspección y revisión de por lo menos tres pozos de extracción de la nueva y vieja refinería Azcapotzalco y con lo expuesto por personal de PEMEX Refinación, muchos de los pozos de extracción, el tubo ranurado empieza a 20 - 25 m de profundidad, esto implica dos situaciones en las cuales se puede contaminar el agua subterránea del acuífero profundo: en la primera la contaminación de benceno y tolueno puede migrar por la zona no-saturada y llegar a la primera capa dura, en la CD tendería a desplazarse horizontalmente hasta llegar a uno de los pozos de extracción ranurados a partir de los 20 m, con lo que podría contaminar el acuífero de donde se extrae agua en la zona; la segunda la mancha de solutos en el acuífero delgado al migrar horizontalmente puede llegar al pozo de extracción más cercano que en este caso es el número 7 por lo que se desplazaría por el empaque de grava-arena hacia abajo contaminando el acuífero regional.

En el cálculo de los niveles de selección para el benceno en la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea contaminada, el caso más estricto corresponde a un factor de riesgo de contraer cáncer de 1×10^{-6} . Se observó en todos los casos, que al aumentar el peso corporal aumenta el valor del nivel de selección. Los parámetros que más influyeron a los valores de los niveles de selección fueron el factor de riesgo, rapidez de ingestión de agua y la duración de la exposición. Cuando se considera un factor de riesgo de 10^{-4} los valores de los niveles de selección son superiores a los NMP; también es el caso cuando la rapidez de ingestión de agua (I_{rw}) es de 2 L/día y la duración de la exposición (ED) por ingestión de agua subterránea contaminada es de 70 años

El análisis para el benzo(a)pireno que es el otro compuesto cancerígeno considerando la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea contaminada, se muestra en general que los valores de los límites de selección para dicho compuesto son más bajos que para el caso del benceno. En el caso base (caso 1) y cuando la duración de la exposición es de 70 años para los tres grupos poblacionales los valores de las concentraciones de exposición son menores al NMP, para los demás escenarios los valores obtenidos son superiores al NMP.

Los compuestos no-cancerígenos que se consideraron fueron el tolueno, etilbenceno, xilenos, naftaleno y pireno. En todos estos compuestos los valores de los límites de selección fueron de 5 a 6 ordenes de magnitud más altos en comparación con los compuestos cancerígenos. Para estos compuestos, se observa un aumento en el valor del límite de selección con el peso corporal.

Para los valores de benceno y tolueno de 0.1 mg/L las concentraciones de admisión son del orden de 1.2 mg/kg-d, considerando el escenario del tiempo promedio de la exposición igual a 70 años y para el grupo poblacional con edades de 1-14 años. El caso más conservador corresponde a concentraciones en el agua subterránea potable de benceno y tolueno de 3 mg/L, exposiciones de 70 años y para el grupo poblacional más sensible de edades entre 1 a 14 años, el valor de la concentración de admisión es de 90 mg/kg-d.

Para la ruta de exposición por inhalación de vapores orgánicos se consideraron dos valores de la concentración de los hidrocarburos monoaromáticos en los poros del suelo. El primer valor de 1491.5 mg/m³ y el segundo de 400 mg/m³. Los parámetros que más influenciaron a las concentraciones de admisión fueron la duración de la exposición y el peso corporal de la población potencialmente expuesta. Los valores de selección para BTEX encontrados en la literatura son de 12 mg/m³ para zonas residenciales y de 5540 mg/m³ para BTEX en zonas industriales. Estos valores indican que el área de la ex-refinería en donde se tienen concentraciones de BTEX mayores a 12 mg/m³ en los poros del suelo no son adecuadas para uso de suelo residencial, a menos que se instale un sistema de saneamiento de vapores orgánicos.

Para el caso de la ruta de exposición por contacto dérmico se utilizaron los valores más altos encontrados en el suelo tanto para los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) como para los aromáticos polinucleares (PAH). Los parámetros que más influenciaron el valor de la concentración de admisión fueron la duración de la exposición, el peso corporal y la concentración de los hidrocarburos en el suelo.

Los valores de selección para BTEX y PAH encontrados en la literatura para contacto dérmico fueron de 238,210 mg/kg para BTEX y para PAH de 1900 mg/kg, para uso de suelo industrial. Estos valores indican que no se prevén impactos importantes en la salud debido a contacto dérmico con suelo contaminado, considerando que el uso del suelo de las áreas contaminadas sean de tipo industrial.

Con base en los resultados de la modelación matemática de flujo y transporte realizado en el capítulo 3 de esta tesis se encontró que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, por lo que se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión las concentraciones de la mancha aerobia; y para la ruta de exposición por contacto dérmico las concentraciones de la mancha anaerobia. Cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en el centro de la mancha, en comparación con las concentraciones de la biodegradación aerobia, en caso de que se encuentren pozos muy cercanos a la mancha de contaminación, podrían representar un mayor peligro de contaminación. A distancias mayores la mancha anaerobia es retardada y no representa un peligro significativo en comparación con la mancha aerobia.

4.7 REFERENCIAS

ASTM, American Society for Testing and Materials. (1995). *Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. Guía número ASTM-E-1739. PA, EEUUA.

Batchelor, B., Valdés, J., y Araganth, V. (1998). *Stochastic risk assessment of sites contaminated by hazardous wastes*. Journal of environmental Engineering. Vol. 124(4), pags. 380-388.

Cohrssen, J.J. y Covello, V.T. (1989). *Risk analysis: A guide to principles and methods for analyzing health and environmental risks*. Executive Office of the President of the United States of America. National Technical Information Service. VA., EEUUA.

CIMARPH. (1983). Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health, *Risk assessment in the Federal Government: Managing the process*. National Academy Press, seventh printing. Washington, D.C. EEUUA.

CONCAWE. (1990). *Environmental risk assessment of petroleum substances: The hydrocarbon block method*. Reporte número 96/52.

DGCOH, Dirección General de Operación Hidráulica. (2000). *Piezometría del Valle de México. Estudio de mediciones en la red de pozos piloto para la parte sur de la cuenca del Valle de México y actualización del balance hidrogeológico*. Contrato 0-07-CO-04-1-0328. Compañía contratista Lesser y Asociados, S.A. de C.V.

DMT. Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH. (1998). *Diagnóstico de la contaminación en suelo, subsuelo, manto acuífero somero y profundo de La totalidad de la superficie de la Ex-refinería 18 de Marzo, incluyendo la nueva terminal de almacenamiento y distribución y la 1ª etapa del parque ecológico, para la elaboración del estudio de riesgo a la salud y medio ambiente y propuesta de alternativas de saneamiento*. Sociedad de investigación y verificación de RL. COAMEXA S. de R.L. de CV/RwThV/DMT. Noviembre de 1998.

FDER, Florida Department of Environmental Regulation. (1990). *Risk assessment guidelines for non-superfund sites*. Bureau of Waste Cleanup, Technical Review Section. Florida, EEUUA.

Gilbert, R.O. (1987). *Statistical methods for environmental pollution monitoring*. Van Nostrand Reinhold. Nueva York. EEUUA.

Instituto Mexicano del Petróleo. (1993). *Evaluación de la calidad del subsuelo y agua subterránea del área sur de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Septiembre de 1993.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (2000). *Cuaderno Estadístico Delegacional. Delegación Azcapotzalco*. Gobierno del Distrito Federal. México.

Jessiman, B., Richardson, G.M., Clark, C., y Halbert, B. (1992). *A quantitative evaluation of ten approaches to setting site-specific cleanup objectives*. Journal of Soil Contamination. 1(1):39-59.

Kargbo, D.M. (1992). *Determination of soil cleanup levels at a superfund site in Region III*. Reporte elaborado para la U.S. Environmental Protection Agency. Filadelfia, Pensilvania, EEUUA.

Kostecki, P.T., Calabrese, E.J. y Horton, H.M. (1989). *Review of present risk assessment models for petroleum contaminated soils*. Publicado en Petroleum contaminated soils-Remediation Techniques. Environmental Fate and Risk Assessment. Vol. 1, pags 263-300. Lewis Publishers, Chelsea, MI. EEUUA.

Massmann, J. Y Freeze, R. A. (1987). *Groundwater contamination from waste sites: The interaction between risk-based engineering design and regulatory policy. I. Methodology*. Water Resources Research, vol. 23, no. 2., pags. 351-367. American Geophysical Union. EEUUA.

Mills, W.B., Johnson, K.M., Liu, S., Loh, J.Y. y Lew, C.S. (1996). *Multimedia risk-based soil cleanup at a gasoline contaminated site using vapor extraction*. Groundwater Monitoring and Remediation pags. 168-178.

NOM-CE-CCA-001/89. Acuerdo por el que se establecen los criterios ecológicos de calidad del agua. México, D.F.

NOM-127-SSA1-1994. *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Publicada en el diario oficial el día 18 de enero de 1996.

OMEE, Ontario Ministry of Environment and Energy. (1994a). *Proposed guideline for the cleanup of contaminated sites in Ontario*. ISBN 0-7778-3024-8. Ontario, Canadá.

OMEE, Ontario Ministry of Environment and Energy. (1994b). *Rationale for the development and application of generic soil, groundwater and sediment criteria for cleanup of contaminated sites*. Ontario, Canadá.

OSHA, Occupational Safety and Health Administration. (1974). *The 13 carcinogens standard. Part 29 CFR 1910.1003 - 1910.1016*. US Department of Labor. Washington, D.C. EEUUA.

TWC, Texas Water Commission. (1995). *Maximum specific concentrations, standards and criteria for health-based closure/remediation*. Part 335.568. Texas, EEUUA.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1988). *Superfund Exposure Assessment Manual*. Reporte número EPA/540/1-88/001. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1989a). *Risk assessment guidance for superfund, vol. 1, Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final*. Reporte número EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.

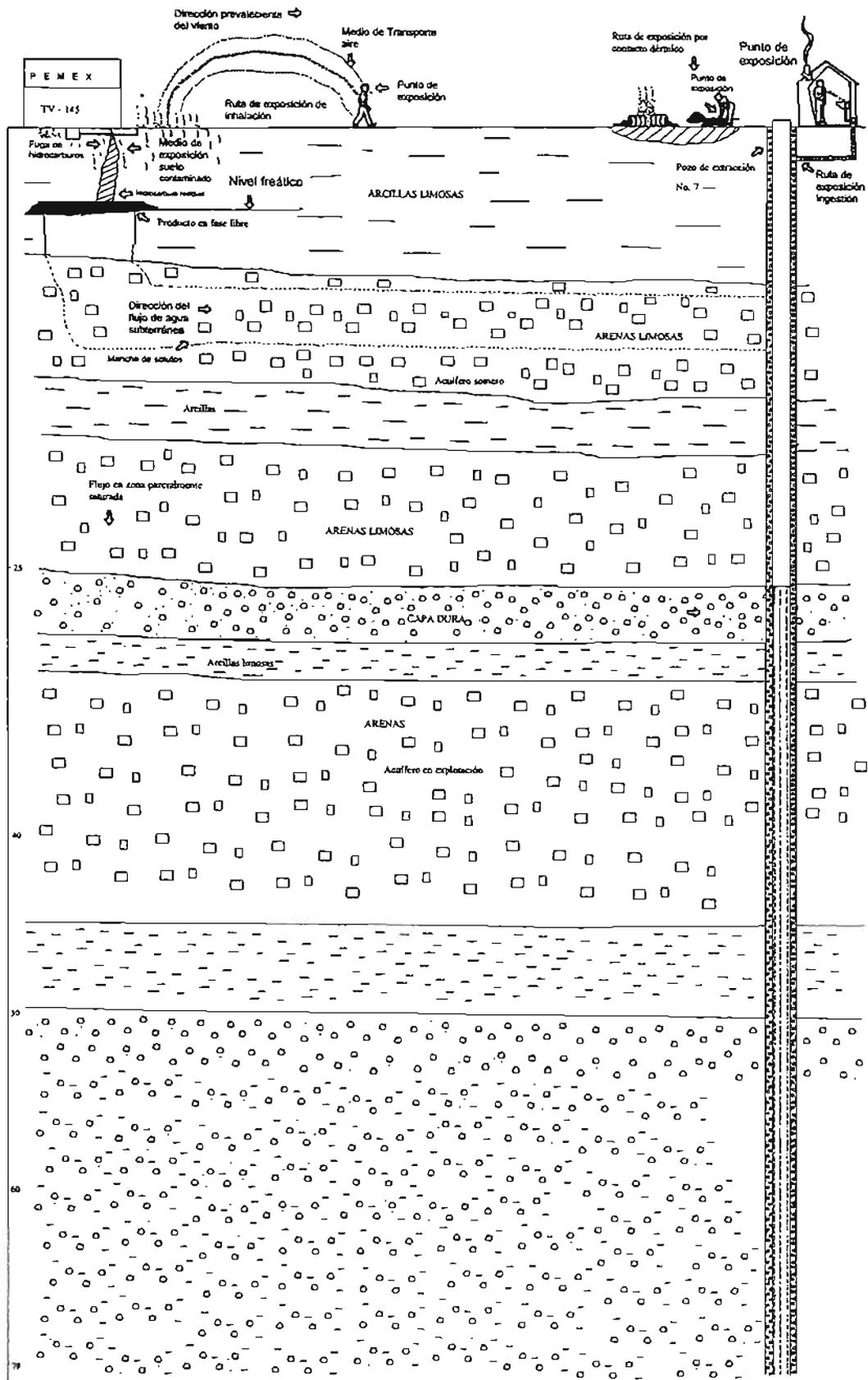
USEPA. United States Environmental Protection Agency. (1989b). *Exposure Factors Handbook*. Reporte número EPA/600/8-89/043. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.

United States Environmental Protection Agency, USEPA. (1990). *Guidance on remedial actions for superfund sites with PCB contamination*. Reporte número EPA/540/G-90/007. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1995). *Supplemental Guidance to RAGS. Region 4 Bulletins. Human Health Risk Assessment (Interim Guidance)*. Waste Management Division. Office of Health Assessment. Washington, D.C. EEUUA.

Varela, Q. (2001). *Comunicación verbal*. Pemex Refinación. Nueva Terminal de Almacenamiento y Distribución Azcapotzalco. México, D.F.

Figura 4.1 Análisis de trayectorias de exposición. Área al SW del Aula Magna
Ex-refinería Azcapotzalco



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se seleccionó un sitio contaminado con hidrocarburos del petróleo del tipo de las gasolinas, que se encuentra localizado en la ex-refinería Azcapotzalco. Dicha ex-refinería esta ubicada al norponiente de la cuenca de México, a aproximadamente 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km al este de la sierra de Monte Alto. En esta parte de la cuenca de México se encuentran depósitos volcánicos intercalados con sedimentos lacustres del Plioceno-Pleistoceno

En el sitio bajo estudio se encontraron seis unidades litológicas. La unidad superficial está constituida por sedimentos arcillo- limosos, contaminada con hidrocarburos residuales y en fase libre; la segunda unidad esta formada por sedimentos arcillo-limosos con arenas; la tercera la forman sedimentos areno-limosos que constituyen el acuífero delgado, impactado por hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa. Al acuífero delgado lo subyacen sedimentos arcillosos y unidades más permeables formadas por arenas, gravas y limos que se extienden de 15 a 26 m de profundidad y se caracterizan por presentar flujo en condiciones no-saturadas. La primer “capa dura” se encontró a una profundidad de 26 m, esta unidad se compone de gravas- arenas y se encuentra saturada.

El agua subterránea en el acuífero delgado tiene un gradiente hidráulico de 10^{-3} m/m con una dirección de norponiente a suroriente y se concluye que el flujo es predominantemente horizontal. La conductividad hidráulica del acuífero delgado presenta valores de 10^{-5} m/s a 10^{-7} m/s, mientras que el acuitardo arcillo-limoso que lo sobreyace tiene valores del orden de 10^{-8} m/s.

La composición química del agua subterránea en las zonas no-contaminadas con hidrocarburos en el acuífero delgado, se caracteriza por la predominancia de bicarbonato y sodio. Las concentraciones de oxígeno disuelto en este acuífero son de 0.8 mg/L, el pH es neutro a ligeramente alcalino, la conductividad eléctrica varía de 702 a 1144 μ S/cm, tendiendo a disminuir con la profundidad. La alcalinidad varía de 617.5 a 993 mg/L y el Eh varía de -30 a 15 mV. En las zonas no contaminadas no se detectaron hidrocarburos monoaromáticos, bifenilos policlorados, hidrocarburos de aceite mineral, hidrocarburos aromáticos polinucleares y compuestos fenólicos.

El agua subterránea en la zona contaminada del acuífero delgado tiene una composición química diferente al agua considerada como nativa, en la zona contaminada el agua es bicarbonatada con una predominancia del catión sodio hasta una profundidad de 7 m, a profundidades mayores el agua se convierte en bicarbonatada cálcica y magnésica. Los sulfatos y bicarbonatos aumentan con la profundidad, existiendo una zona entre 7.75 a 8.8 m en donde se presentan las mayores concentraciones de bicarbonatos, la cual coincide con la zona en donde se tienen las más bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el agua subterránea. La variación del contenido de bicarbonatos sugiere una relación con el contenido de oxígeno disuelto en el agua subterránea y con los procesos de biodegradación. La zona en donde se tienen las mayores concentraciones de bicarbonatos también coincide con la presencia de benceno, tolueno, hierro, sulfatos y manganeso, esta relación sugiere que se trata de una zona anaerobia.

El pH en el agua subterránea contaminada con hidrocarburos tiende a aumentar con la profundidad desde 7.2 hasta 8.2. El Eh varía de -20 a -70 mV, estos valores indican que en la zona donde se tienen bajos valores de Od, prevalecen condiciones anaerobias en donde predomina la reducción de hierro y/o sulfatos.

La variación de la conductividad eléctrica concuerda con la variación de la resistividad, observándose también una correspondencia con la variación de los SDT. La variación de los SDT y la CE y su relación con los valores de resistividad se interpreta como sigue: la biodegradación de los hidrocarburos genera principalmente ácidos orgánicos y ácido carbónico, estos ácidos corroen y disuelven los minerales presentes en los suelos de las zonas contaminadas con compuestos orgánicos, produciendo un frente de fluidos lixiviables, el cual es periódicamente transportado por el gradiente hidráulico abajo, generando una zona con altas concentraciones de SDT y de CE, la cual coincide con la zona donde se presentan las resistividades más bajas. La zona de alta conductividad coincide con la zona donde se presentaron concentraciones de benceno y tolueno y que de acuerdo a los datos de la química inorgánica y a los parámetros físico-químicos indican que predomina la biodegradación anaerobia.

En la zona bajo estudio el acuífero delgado está contaminado por hidrocarburos monoaromáticos en fase acuosa. En el agua subterránea se encontró benceno con una concentración de 890 µg/L a una profundidad de 10.9 m por debajo del nivel de piso. El etilbenceno se encontró a una concentración de 14.6 µg/L, mientras que el tolueno presentó concentraciones de 13.7 hasta 15.1 µg/L. No se detectó xileno en las muestras de agua subterránea analizadas.

La medición de los parámetros físico-químicos y la química inorgánica en el acuífero en explotación localizado a 60 m de profundidad indica que el agua subterránea en dicho acuífero, en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco presenta principalmente un flujo horizontal, también se encontró que existe un aporte importante de la primera capa dura y de los sedimentos lacustres que la sobreyacen hacia el acuífero en explotación.

En la zona bajo estudio ocurrieron por lo menos dos derrames asociados a incendios y/o a fallas en la operación. El primer derrame ocurrió hace aproximadamente 35 años y el segundo ocurrió hace aproximadamente 12 años. La simulación numérica de flujo y transporte del benceno en condiciones aerobias en el acuífero delgado indica que la migración de dicho compuesto, depende en gran medida del valor de la concentración de frontera en contacto con el agua subterránea. El escenario de modelación que mejor reproduce lo encontrado en campo y laboratorio corresponde a un periodo de 16 años, en donde se consideró una CF de Dirichlet de 100 mg/L para el benceno y de 1.8 mg/L para el oxígeno, con un valor de solubilidad del benceno de 100 mg/L.

Los valores de la CF de Dirichlet de 500 mg/L para el tolueno y de 1.8 mg/L para el oxígeno, con un valor de solubilidad del tolueno de 50 mg/L, reproducen las mediciones en campo del oxígeno disuelto y los resultados de laboratorio, para un periodo de simulación numérica en condiciones aerobias de alrededor de 16 años,

En condiciones anaerobias la solubilidad del benceno en el rango de 100 - 500 mg/L y una concentración en la condición de frontera Dirichlet de 100 mg/L y para el tolueno una solubilidad de 500 mg/L y un valor de 100 mg/L para la condición de frontera de Dirichlet reproducen lo que se encontró en campo para el mismo periodo de tiempo. Como resultado de la simulación numérica para el caso de la biodegradación anaerobia se concluye que la retardación es muy importante, por lo que se recomienda determinar el contenido de materia orgánica y su variación en el subsuelo.

El análisis de trayectorias de exposición y de las condiciones del sitio al surponiente del Aula Magna de la Ex-refinería Azcapotzalco indica que existen tres posibles rutas de exposición: ingestión de agua subterránea contaminada, inhalación de vapores orgánicos y contacto dérmico con suelo contaminado con hidrocarburos.

Desde el punto de vista de análisis de riesgo, debido a que la mancha de solutos anaerobia sufre más retardo, se recomienda considerar en la ruta de exposición por ingestión las concentraciones de la mancha aerobia; y para la ruta de exposición por contacto dérmico las concentraciones de la mancha anaerobia. Cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en el centro de la mancha, en comparación con las concentraciones de la biodegradación aerobia, en caso de que se encuentren pozos muy cercanos a la mancha de contaminación, podrían representar un peligro de contaminación mayor. A distancias mayores la mancha anaerobia se verá retardada y no representará un peligro significativo en comparación con la mancha aerobia.

En el cálculo de los niveles de selección para el benceno en la ruta de exposición por ingestión de agua subterránea contaminada, se observó que los parámetros que más influyeron en los valores de los niveles de selección fueron el factor de riesgo, rapidez de ingestión de agua y la duración de la exposición. Cuando se considera un factor de riesgo de 10^{-4} los valores de los niveles de selección quedan por arriba de los niveles máximos permisibles; también es el caso cuando la rapidez de ingestión de agua y la duración de la exposición por ingestión de agua subterránea contaminada aumentan. Para los valores de benceno y tolueno de 0.1 mg/L las concentraciones de admisión son del orden de 1.2 mg/kg-d, considerando el escenario del tiempo promedio de la exposición igual a 70 años y para el grupo poblacional con edades de 1-14 años.

Para el caso de la ruta de exposición por inhalación de vapores orgánicos, los valores de selección para BTEX indican que en el área de la ex-refinería en donde se tienen concentraciones mayores a 12 mg/m^3 en los poros del suelo no son adecuadas para uso de suelo residencial. Para el caso de la ruta de exposición por contacto dérmico, los valores de selección obtenidos para BTEX y PAH, indican que no se prevén impactos importantes en la salud debido a contacto dérmico con suelo contaminado, considerando que el uso del suelo de las áreas contaminadas sean de tipo industrial.

ANEXOS

página

1	Análisis numérico acoplado de los desplazamientos verticales y generación de fracturas por extracción de agua subterránea	1
2	Compuestos orgánicos ligeros comunes en México	25
3	Fundamentos teóricos	42
4	Modelación matemática considerando fracturas	64
5	Hidrogeología del área del estudio	80

ANEXO 1. ANÁLISIS NUMÉRICO ACOPLADO DE LOS DESPLAZAMIENTOS VERTICALES Y GENERACIÓN DE FRACTURAS POR EXTRACCIÓN DE AGUA SUBTERRÁNEA, EN LAS PROXIMIDADES DE LA CIUDAD DE MÉXICO

Aguilar-Pérez, L. Antonio ^{(1)*}, Ortega-Guerrero M. Adrián ^{(1)**}, Lugo-Hubp, José ⁽²⁾
Ortiz-Zamora Dalia del C. ⁽¹⁾.

(1) Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro.

(2) Instituto de Geografía, UNAM, México D.F.

* laap58@cancun.fi-a.unam.mx

** maog@geociencias.unam.mx

RESUMEN

Se presenta un análisis numérico acoplado, de las ecuaciones de flujo de agua subterránea y geomecánicas, para evaluar la deformación vertical del terreno asociado a la extracción de agua subterránea, en escenarios de acuífero libre y acuífero confinado; en este último se analizan las condiciones de formación de fracturas hidrodinámicas. En la parte numérica, se obtiene la solución analítica de una integral que permite obtener los esfuerzos y desplazamientos que se generarían por la extracción de agua subterránea. La zona de estudio se ubica al NE de la Ciudad de México, en la región comprendida por el Cono Volcánico del Pleistoceno, conocido como el Peñón del Marqués, y sus alrededores, donde se encuentra el acuitardo lacustre sobre el cual se ubica la Ciudad de México. En esta zona, se identificó la distribución y características de diferentes fracturas, tanto en el acuífero volcánico como en el acuitardo, que iniciaron su formación hace aproximadamente 1.5 a 2 décadas después de iniciarse la operación de un sistema de nueve pozos (Sistema Peñón). Los datos históricos de elevación del terreno, volúmenes de extracción y de propiedades hidráulicas y geomecánicas, se incorporaron al modelo numérico para realizar un análisis de sensibilidad y obtener la distribución de los parámetros que mejor reproducen la deformación vertical del terreno. Los resultados muestran que la extracción del Sistema Peñón, con un promedio de 527 l/s, ha causado una disminución de la carga hidráulica hasta de 35 metros en casi 40 años; dando lugar a una variación de la elevación del terreno superior a los 6 metros para el acuífero confinado y de 8 metros para el no confinado. Los parámetros más sensibles a la deformación vertical fueron, en orden de importancia, el Coeficiente de Consolidación (Cv), la Transmisividad (T) y el Módulo de Rigidez al Corte (G); mientras que la Conductividad Hidráulica del acuífero confinado (K) es el más sensible a los tiempos críticos de fracturamiento. Los caudales críticos de extracción en el acuífero, de 420

l/s a 470 l/s, se sobrepasaron desde el inicio de la operación del Sistema Peñón, causando la falla mecánica de los materiales del subsuelo para condiciones de confinamiento. Se determinó, también, que es imposible ajustar la deformación con un solo conjunto de valores hidráulicos y geomecánicos; necesariamente se tienen que considerar dos conjuntos de valores, uno para el periodo 1960-1984 y otro para el de 1985-1998. Las simulaciones sugieren que de continuarse con los actuales caudales de bombeo la deformación total vertical del terreno será cercana a los 10 metros para el año 2025.

Palabras clave: Deformación vertical, subsidencia, análisis numérico, fracturamiento, Ciudad de México

ABSTRACT

An integrated numerical analysis, of the groundwater flow and geomechanical equations of the land subsidence due to groundwater extraction, is presented for unconfined and confined piroclastic aquifer scenarios; in the former case a hydrodynamic fracturing analysis is also conducted. An analytical solution for one of the integrals is developed and incorporated into the numerical model to analyze the stress distribution and displacements due to groundwater extraction. A study area with problems of land subsidence and fracturing was selected for the analysis, it is located in the NE part of Mexico City, in a Pleistocene Volcanic Cone, known as the Peñón *El Marques* and surrounded by former lacustrine plains, where Mexico City is built. In this area, the distribution and physical description of fractures were done, in both the unconfined and confined aquifer. Most of these fractures formed about 1.5 to 2 decades after a well field of nine wells started operation (Peñón Well Field). Historical evolution of land elevation, volumes of groundwater extraction, and hydraulic and geomechanical parameters, were incorporated into the numerical model for a sensitivity analysis to get the best fit between observed and modeled results. Results show that an average of 527 l/s groundwater extraction in the well system, for about 40 years, caused a drawdown of 35 m in the hydraulic head of the piroclastic aquifer; causing a land subsidence of 6 m in the confined aquifer area and of 8 m in the unconfined aquifer area. The more sensitive parameters to land subsidence, in order of importance, were the Consolidation Coefficient (C_v), the Transmissivity (T) and the Shear Modulus (G); whereas the Hydraulic Conductivity (K) of the confined aquifer was the more sensitive parameter for the critical time estimation for fracturing. It was calculated that the critical rate of pumping in the volcanic aquifer, between 420 l/s and 470 l/s, was exceeded since the beginning of operation of the well field, causing the mechanical failure of the materials underground for confining conditions. It was not possible to reproduce the vertical deformation of the ground with one set of parameters with time from the numerical simulations; two sets of parameters with time were needed to obtain a best fit, one for the 1960-1984 period, and another for the 1985-1998. Numerical predictions of land subsidence show a total of 10 m by the year 2025, 2 additional meters for the confined aquifer and 4 additional meters for the unconfined aquifer.

Key words: Vertical deformation Integrated análisis, land subsidence, fracturing, Mexico City

INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) depende principalmente del agua subterránea para el abastecimiento de casi 25 millones de habitantes y cerca del 30% de la industria del país (INEGI-INE, 2000). El agua subterránea se extrae de un acuífero granular regional aluvio-piroclástico Terciario y de un acuífero en materiales de origen volcánico del Pleistoceno (Ortega y Farvolden, 1989). Aproximadamente $52 \text{ m}^3/\text{s}$, de un total de $65 \text{ m}^3/\text{s}$ que se extraen para la ZMCM, se extraen de estos acuíferos (NRC-AIC-ANI 1995).

La extracción del agua subterránea en el acuífero granular regional se inició a mitad del siglo XIX y se intensificó en las décadas de 1940 y 1950 causando hundimientos anuales hasta de 0.50 m/año en el centro de la ciudad de México, causando severos daños a edificios coloniales e infraestructura urbana (Carrillo, 1947; Zeevaert, 1953; Marsal y Masari, 1959). Con el fin de reducir la velocidad de los hundimientos en el centro de la ciudad, se descentralizó la explotación a la periferia de la ciudad. Como consecuencia de esta descentralización, el problema de hundimientos y fracturamiento del terreno se concentró en las nuevas áreas de explotación de agua subterránea.

Diferentes autores han estudiado el problema de la consolidación y el fracturamiento en la ciudad de México y sus alrededores. Entre los trabajos clásicos de consolidación se tienen los siguientes Carrillo (1947), Marsal y Mazari, (1959), Zevaert (1953), Rudolph et al (1991), Ortega-Guerrero et al. (1999). Los trabajos sobre la ocurrencia de fracturas están los de Auvinet, G.G. (1981), De Cserna, Z., et al. (1987), Arias, R.A. (1989), Lugo et al. (1991), Lugo et al. (1995), entre otros; mientras que, entre los modelos teóricos de formación de fracturas destacan los de Juárez (1961), Juárez (1975), Juárez y Figueroa (1984), Figueroa (1987), Figueroa (1989), Alberro y Hernández (1990), Juárez-Luna et al. (2002), entre otros.

A pesar de los diferentes estudios existentes y de los problemas que generan la deformación del terreno y la formación de fracturas, no existen hasta donde sabemos en México, investigaciones que analicen conjuntamente la evolución del comportamiento hidráulico y de sus propiedades del acuífero con sus propiedades geomecánicas. Por tal motivo, en una primera etapa, se integraron las ecuaciones de flujo de agua subterránea y geomecánicas para realizar un análisis de la deformación del terreno y de las condiciones de esfuerzo bajo los cuales se pueden formar fracturas, asociadas a la extracción del agua subterránea para el caso de acuífero libre y confinado; en etapas posteriores se considerará el caso de acuífero semi confinado y la instrumentación detallada del subsuelo para medir las propiedades mencionadas con la profundidad y la respuesta transitoria de los acuíferos y acuitardos. Para esta primera etapa, se seleccionó una de las áreas de explotación intensiva de agua subterránea donde los fenómenos de hundimientos y fracturamiento fuesen críticos. Este sitio fue el Peñón del Marqués localizado al sureste de la ciudad de México (Figura 1), donde se identificaron y describieron diversas familias de fracturas, que fueron integradas a un sistema de información geográfica. Adicionalmente, se realizaron simulaciones numéricas para predecir la deformación vertical del terreno hasta el año 2025.

Hidrogeología del Área de Estudio

El área de estudio se ubica en los límites orientales del Distrito Federal con el estado de México, en la Delegación Iztapalapa (Figura 1). Esta área considera al cono volcánico Cuaternario denominado Peñón del Marqués y sus alrededores. La Figura 2a presenta la distribución superficial de Unidades Hidrogeológicas. El Peñón del Marqués constituye un acuífero en rocas volcánicas fracturadas y materiales piroclásticos del Pleistoceno, similar al Cerro de la Estrella y a la Sierra de Santa Catarina. En sus alrededores existe un acuitardo en materiales lacustres originados por los depósitos de material fino principalmente, en las antiguas zonas de lagos. La sección geológica (Figura 2b) muestra la distribución de estos sedimentos lacustres, de acuerdo a la información de los cortes litológicos (EXYCOSA 1993; Consultores en Geología, 1996) estos sedimentos tienen un espesor del orden de 40 m. En el área de los pozos P-110 a P-1132, el acuitardo lacustre sobreyace a un estrato de arenas y gravas, el cual cubre a un segundo acuitardo formado por sedimentos arcillosos, toda esta secuencia se encuentra subyacida por el acuífero regional, compuesto en forma local por materiales piroclásticos y rocas basálticas fracturadas. En esta sección también se observa que en donde no se encuentran estos sedimentos arcillosos aflora el acuífero libre, como en el caso de la zona al pie del Peñón del Marqués y del Cerro de la Estrella.

La sección hidrogeológica (Figura 2c) muestra la distribución de las unidades hidrogeológicas en el subsuelo a partir de la interpretación de cortes litológicos disponibles, (Figura 2b) donde se aprecia que el acuitardo lacustre confina localmente al acuífero en rocas volcánicas y materiales piroclásticos. Entre los pozos P110 y P111 se ubica un acuífero de gravas y arenas con espesor de 20 metros entre dos acuitardos, el superior de 40 metros de espesor y el inferior de 25 metros; los 116 metros inferiores corresponden al acuífero volcánico.

Entre 1957 y 1959 se perforaron un total de nueve pozos (P107 a P115), en el acuífero volcánico del Pleistoceno, a profundidades entre 200 y 250 metros; denominado como Sistema Peñón (Figura 2d). A principios de 1960 se inició la operación de los nueve pozos y después de 1.5 a 20 años inició la aparición de fracturas de diferentes dimensiones sobre el terreno, asociadas a la intensa deformación vertical del terreno, tanto en el acuífero volcánico como en el acuitardo lacustre que le subyace en la antigua zona de lago. La deformación vertical del terreno, en la zona de estudio, ha sido medida periódicamente desde 1985 por la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) del Distrito Federal, en trece bancos de nivel (BN1 a BN13) con la ubicación que se muestra en la Figura 2d.

En la zona del Peñón del Marqués se han realizado diversos estudios de mecánica de suelos, y de actualizaciones de estudios regionales de aguas subterráneas (CNA-GAVM, 1991; DDF, 1988; DDF, 1993; DDF, 1994; DDF, 1995; DDF, 1996a; DDF 1996b; DDF, 1999 y DDF, 2000). Estos estudios aportan información sobre diferentes aspectos de evolución de los hundimientos regionales y de las cargas hidráulicas en el acuífero confinado; así como algunas propiedades mecánicas e hidráulicas de los materiales del subsuelo. Ninguno de los estudios disponibles integra un modelo conceptual del proceso de deformación vertical del terreno y del fracturamiento utilizando un análisis numérico que integre las ecuaciones de flujo y geomecánicas para estudiar los procesos asociados.

MÉTODOS

Identificación de fracturas en campo

Se realizó un recorrido detallado de la zona de estudio para identificar, describir las características y medir los desplazamientos verticales y horizontales de las diferentes fracturas existentes. Las mediciones se realizaron a escala 1:2,000, con apoyo de geoposicionador marca *garmin*.

Sistema de Información Geográfica

La información de campo y distribución de las fracturas se integró a un Sistema de Información Geográfica (SIG) ArcView ©. En este mismo sistema se incluyó la base urbana, localización de pozos, bancos de referencia topográfica disponibles en la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) (Figura 2d).

Evolución histórica de la extracción del agua subterránea y deformación del terreno

La información relacionada con la operación de los nueve pozos, la evolución de los niveles piezométricos, registro de la elevación del terreno con el tiempo, entre otros, se obtuvo de la DGCOH (DDF, 1994; DDF, 1999). De igual manera se consultaron reportes técnicos y publicaciones relacionadas (DDF, 1988 – 2000).

Análisis numérico de la extracción de agua subterránea y de la deformación del terreno

Se desarrolló un modelo numérico en programación FORTRAN77 en el que consideran las ecuaciones de flujo de agua subterránea, para acuífero libre y acuífero confinado, con ecuaciones geomecánicas (Corapcioglu y Bear, 1983; Bear y Corapcioglu, 1981a; Bear y Corapcioglu, 1981b). El caso de acuífero semiconfinado se encuentra en desarrollo. La teoría de formación de fracturas debida a fuerzas de filtración en un acuífero en un radio específico sujeto a bombeo para acuífero confinado de Juárez y Figueroa (1984) fue integrada a este modelo numérico, donde una de las integrales para obtener la distribución de esfuerzos y deformación horizontal, fue resuelta por medio de una solución analítica que se presenta en los fundamentos teóricos, ya que los autores mencionados nunca publicaron su solución, solo presentaron soluciones gráficas. El proceso numérico utilizó información histórica de la deformación del terreno registrada en bancos de nivel y el registro de la evolución de los niveles piezométricos en los pozos. Los parámetros geomecánicos e hidráulicos se obtuvieron de los estudios disponibles y de la literatura científica. Se realizó un análisis de sensibilidad de algunos parámetros hidráulicos y geomecánicos. Una vez que el modelo reprodujo satisfactoriamente los hundimientos del terreno, para el periodo de 1960 a 1998, este fue utilizado para realizar predicciones de la deformación del terreno al año 2025.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Acuífero Libre

Las ecuaciones que relacionan los procesos acoplados de abatimiento del nivel piezométrico con la deformación vertical del terreno, para un acuífero libre o no confinado, en función de caudales variables de extracción están definidas por Corapcioglu y Bear (1983). El abatimiento del nivel frático (S_w) está definido por la siguiente ecuación:

$$S_w = \frac{Q_w}{4\pi T} W(u) \quad (1)$$

donde:

S_w : Abatimiento del nivel frático [L]

Q_w : Caudal de extracción del pozo [LT⁻¹]

T : Transmisividad [L²T⁻¹]

$W(u)$: Función de pozo definida por la siguiente expresión:

$$W(u) = \int_u^{\infty} e^{-u} \frac{du}{u} \quad (2)$$

Donde u es:

$$u = \frac{r^2}{4r \left[\left(\frac{S_y}{T} \right) + \left(\frac{1}{C_v^*} \right) \right]^{-1}} \quad (3)$$

Los otros parámetros se definen como:

r : Distancia horizontal desde el pozo de bombeo al punto de interés [L]

S_y : Capacidad específica del acuífero libre (adimensional).

C_v^* : Coeficiente de consolidación, la cuál es definida por la siguiente expresión (Corapcioglu y Bear, 1983):

$$C_v^* = C_v \left(1 + \frac{2}{S_y}\right) \quad (4)$$

Donde

C_v : Coeficiente de consolidación del acuífero libre [L2T-1], de acuerdo a Freeze y Cherry (1979), también se le denomina difusividad hidráulica y es el cociente de la Transmisividad (T) sobre el coeficiente de almacenamiento (S).

Los términos utilizados para calcular el desplazamiento vertical del terreno en un acuífero libre es (Corapcioglu y Bear, 1983):

$$D_v = \frac{Q_w}{8\pi C_v} \left[\frac{S_y}{2} \left(\frac{C_v^*}{C_v} \right) + \frac{\gamma_w S_y C_v}{2GK} \right] W(u) \quad (5)$$

Donde:

D_v : Subsistencia del terreno o deformación vertical [L]

Q_w : Caudal de extracción

G : Módulo de rigidez al corte [FL-2], el cual se define como el cociente del esfuerzo cortante entre la deformación por cizalla y es diferente de la resistencia al esfuerzo cortante, que es el máximo esfuerzo por corte que un material puede soportar (Goodman, 1990).

K : Conductividad hidráulica [LT-1]

γ_w : Peso específico del agua [N/m³], $\gamma_w = 9,806$ N/m³

Adicionalmente, el desplazamiento horizontal es definido por :

$$D_H = -\frac{Q_w r}{16\pi C_v B} \left[W(u) + \frac{1 - e^{-u}}{u} \right] \left[\left(1 + \frac{S_y}{2}\right) - \frac{S_y \gamma_w C_v}{2GK} \right] \quad (6)$$

donde:

D_H : Desplazamiento horizontal [L]

B: Espesor del acuífero libre [L]

Acuífero Confinado

Para el caso de un acuífero confinado, las ecuaciones que relacionan los procesos acoplados de abatimiento del nivel piezométrico con la deformación vertical del terreno, en función de caudales variables de extracción están definidas por Corapcioglu y Bear (1983). Donde el abatimiento del nivel piezométrico queda también definido por las ecuaciones 1 y 2 y u , para el acuífero confinado es:

$$u = \frac{r^2 S}{4Tt} \quad (7)$$

En donde S es el coeficiente de almacenamiento del acuífero, y t es el tiempo.

El desplazamiento vertical del terreno se obtiene con la siguiente ecuación:

$$Dv = \frac{Q_w}{4\pi C_v} W\left(\frac{r^2}{4C_v t}\right) \quad (8)$$

El desplazamiento horizontal en un acuífero confinado es definido por la expresión:

$$DH = -\frac{Q_w r}{16\pi C_v B} \left[W(u) + \frac{1 - e^{-u}}{2u} \right] \quad (9)$$

Aplicación de criterios de falla en el acuífero por efecto del bombeo

El criterio de formación de fracturas de tensión en acuíferos confinados es propuesto por Juárez y Figueroa (1984). Con base en esta teoría se calcula el tiempo y los caudales críticos de extracción que permitirían la aparición de fracturas en la zona bajo estudio, una vez iniciada la extracción del agua subterránea en el Sistema de Pozos del Peñón.

Juárez y Figueroa (1984) desarrollaron las soluciones de esfuerzos (σ) y desplazamientos (D_H) causados por abatimientos piezométricos ocasionados durante el bombeo del acuífero confinado, las condiciones de frontera que se aplican en este artículo son las propuestas por estos autores, y las ecuaciones utilizadas son:

$$\sigma_x = (1 - K_o) \left(\frac{1}{u_c} \right) \int_0^{u_c} \beta D(\beta) d\beta - u D(u) - (1 - K_o) \left(\frac{q_c'}{q'} \right) \left(u - \frac{1}{2} u_c \right) \quad (10)$$

y

$$D_H = - \left[\int_0^u \beta D(\beta) d\beta - \frac{u}{u_c} \int_0^{u_c} \beta D(\beta) d\beta - \frac{1}{2} \left(\frac{q_c'}{q'} \right) u (u_c - u) \right] \quad (11)$$

donde:

K_o : Coeficiente de empuje en reposo del acuífero definido por Juárez y Figueroa (1984) (adimensional)

q' : Caudal de extracción

q_c' : Caudal de extracción crítica que se produce cuando los esfuerzos cortantes alcanzan el valor del suelo a la resistencia a dicho esfuerzo y por consiguiente se produce la fractura Juárez y Figueroa (1984). El abatimiento crítico es el abatimiento del nivel piezométrico que produce la fractura, y está en función del esfuerzo definido por la ecuación (10). El tiempo crítico, para producir fractura, es denominado como " t_c ", y está en función del valor del abatimiento crítico y caudal de extracción.

En las ecuaciones anteriores la integral de la función $D(u)$ en el caso de flujo transitorio se define por la ecuación siguiente (Juárez y Figueroa, 1984):

$$I = \int_0^u \beta D(\beta) d\beta \quad (12)$$

donde:

$$\beta = x \sqrt{\frac{S}{4Tt}} \quad (13)$$

y la función $D(u)$ en términos de β se define como:

$$D(\beta) = \beta^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} \exp(-\beta^2) - 1 + \operatorname{erf}(\beta) \quad (14)$$

Los autores mencionados no presentan la solución numérica de esta integral, solo presentan soluciones gráficas. Por tal motivo, la integral anterior fue resuelta y programada para obtener los esfuerzos y desplazamientos que se generarían por la extracción de agua subterránea y determinar las condiciones formación de fracturas, para fines del presente artículo.

Solución de la integral (I)

donde:

$$I = \int_{\alpha}^{\beta} \beta D(\beta) d\beta$$

La función error se integro mediante series, aplicando la siguiente ecuación (Lamarsh, 1966):

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{u^{2n-1}}{(2n-1)(n-1)} \quad (15)$$

La derivada del producto de las dos funciones que forman el integrando de "I" en términos de la variable β es igual a:

$$\frac{d}{d\beta} [\beta D(\beta)] = -D'(\beta) \quad (16)$$

donde:

$$D'(\beta) = 1 - 2\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\beta} \exp(-\alpha^2) d\alpha = 1 - \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erfc}(\beta) \quad (17)$$

Por lo que:

$$d[\beta D(\beta)] = -D'(\beta)d\beta \quad (18)$$

Integrando con respecto a β

$$\beta D(\beta) = -\int D'(\beta)d\beta \quad (19)$$

La integral definida constituye la solución requerida:

$$\int_0^u \beta D(\beta)d\beta = -\int_0^u \int_0^u D'(\beta)d\beta d\beta \quad (20)$$

Sustituyendo el valor de $D'(\beta)$ en la anterior expresión:

$$\int_0^u \beta D(\beta)d\beta = -\int_0^u \int_0^u [1 - \operatorname{erf}(\beta)]d\beta d\beta \quad (21)$$

Realizando la primera y segunda integración:

$$\int_0^u \beta D(\beta)d\beta = -\left[\int_0^u \beta d\beta + \int C_3 d\beta - \int_0^u \beta \operatorname{erf}(\beta)d\beta + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\beta)d\beta \right] \quad (22)$$

Realizando las integrales individuales y sustituyendo los límites para u y 0 nos queda la solución final, definida por la siguiente ecuación:

$$\int_0^u \beta D(\beta)d\beta = -\left[\frac{u^2}{2} - \left(\frac{u^2}{2} \operatorname{erf}(u) + \frac{u}{2\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) - \frac{1}{4} \operatorname{erf}(u) \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\exp(u)} + 1 \right) \right] \quad (23)$$

RESULTADOS

Distribución de las fracturas

La Figura 3 muestra la distribución de fracturas en el área del Peñón y sus alrededores. A partir de su ubicación y descripción física, se identificaron tres tipos principales de fracturas, tanto en la zona del acuífero volcánico, como del acuitardo lacustre:

- i) Fracturas en materiales volcánicos, paralelas a las curvas topográficas del Peñón del Marqués. Estas fracturas se encuentran espaciadas entre 20 y 50 metros, con longitudes que varían de 200 a 500 metros. Los desplazamientos verticales medidos son de hasta 0.7 m y los horizontales hasta de 0.10 m.
- ii) Fracturas en el acuitardo lacustre con orientación preferencial NW 30°-45° SE en la porción sureste del Peñón, ocasionalmente coinciden con fracturas que se desarrollan sobre las calles asociadas a tuberías o infraestructura urbana. La longitud de estas fracturas varían entre 20 y 350 m, con espaciamientos variables. Los desplazamiento verticales medidos son hasta de 0.05 m y horizontales de 0.10 m.
- iii) Fracturas en el acuitardo lacustre. Estas fracturas son poco frecuentes y presentan una orientación preferencial NE-SW. La longitud de estas fracturas es de 20 a 50 m, con desplazamientos verticales hasta de 0.05 m y horizontales de 0.06 m.

Extracción de agua subterránea

Los nueve pozos que constituyen el Sistema Peñón (Figura 2c) inició su operación a principios de 1960. Cada pozo extrae un caudal promedio que varía entre 20 y 100 litros por segundo. La extracción promedio en litros por segundo promediada por mes, en cada uno de los pozos se presenta en la Figura 4a, para el periodo 1985-1995. La extracción promedio anual del Sistema Peñón, para el mismo periodo de tiempo, se ilustra en la Figura 4b, donde la extracción total varía entre 490 y 600 litros por segundo, con un promedio de 527 l/s.

Evolución de la carga hidráulica

La Figura 5 muestra la evolución de la carga hidráulica para dos de los nueve pozos del Sistema Peñón, para el periodo disponible de 1960 a 1998. En esta figura se observa una carga hidráulica de 2230 metros en el pozo P115 en 1960 y de 2195 metros en 1998; lo cual muestra un descenso progresivo de la carga hidráulica con el tiempo; en el caso del pozo P110, la pérdida de carga es prácticamente similar para el periodo de observaciones disponible (1985-1995). La variación de la carga hidráulica, para el pozo P115 es de 35 metros en un periodo de casi 38 años, lo que representa un promedio de 0.92 metros por año, para el periodo. Sin embargo, los abatimientos principales se generaron en el periodo de 1986 a 1998, donde se registra un decremento de 15 metros en la carga hidráulica, esto es, un promedio de 1.25 metros/año.

Evolución de la elevación del terreno

La Delegación Iztapalapa cuenta con cerca de 100 puntos de referencia de elevación del terreno; trece de estos sitios (BN1 a BN13) se ubican en el área de estudio (Figura 2c). Los datos de elevación del terreno en los bancos de nivel son registrados por la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) cada dos años para el periodo de 1980 a 1997. La evolución de la deformación vertical del terreno en dos de los sitios se ilustra en la Figura 6; uno de los cuales se encuentra sobre el acuífero en condiciones confinadas (BN13) y otro en condiciones no confinadas (BN7), de acuerdo con la localización de la Figura 2c. El sitio BN13 sufrió una deformación vertical total de casi 6 metros hasta 1998; mientras que el sitio BN7, en la zona lacustre se hundió más de 8 metros, a esa misma fecha. Las tendencias de los hundimientos del terreno, a partir de la década de los años 1980's, muestran que el sitio BN13 sigue un decremento progresivo; mientras que en el sitio ubicado en la zona lacustre (BN7), tienden a estabilizarse. Para el sitio BN7, pueden diferenciarse dos periodos de deformación, uno anterior y otro posterior a 1985, aspecto que se detalla en la sección de resultados del análisis numérico.

Análisis Numérico

Estrategia de simulación

Se seleccionaron dos sitios hidrogeológicamente diferentes para el análisis numérico: Uno donde el acuífero es libre, y otro donde el acuífero se encuentra confinado por el acuitardo lacustre. En el primer caso, el sitio BN7 define la evolución de la deformación vertical del terreno; y en el segundo caso, el sitio BN 13. Los parámetros hidráulicos y geomecánicos utilizados corresponden a los valores reportados en los estudios disponibles realizados en la zona. En el caso de datos no disponibles como los valores de G , E y C_v , se recurrió a rangos de valores, provenientes de la literatura científica (Goodman, 1990; Freeze y Cherry, 1979 y Corapcioglu and Bear, 1983), para materiales similares. El modelo fue alimentado con los diferentes rangos de valores para los parámetros hidráulicos y geomecánicos, incorporando los abatimientos piezométricos medidos en los pozos cercanos. Esto permitió evaluar el efecto de la variación de los diferentes parámetros, en la reproducción de la deformación vertical del terreno, para cada uno de los sitios; y a través de ensayo y error, las aproximaciones más cercanas a los registros de hundimiento. Las simulaciones se realizaron a partir del inicio de la operación de los pozos del Sistema Peñón, considerando la extracción registrada en los mismos. El cálculo para el tiempo de aparición de fracturas y los caudales críticos, se apoyó en dichos resultados, aplicándolo para el caso de acuífero confinado, donde el criterio de esfuerzos debidos a fuerzas horizontales de filtración de Juárez y Figueroa (1984) fue utilizado.

El modelo físico, para cada uno de los sitios fue el siguiente: (1) En el caso del acuífero libre, se consideró un espesor de 250 metros donde se extiende el acuífero en materiales volcánicos, que incluyen depósitos en su mayoría piroclásticos, y lavas muy fracturadas, en menor proporción. Para fines prácticos se consideró un medio equivalente granular; y (2) para el segundo caso, de acuífero confinado, se consideró un espesor total de 205 metros, con cuatro unidades hidrogeológicas: La

primera constituida por un acuitardo lacustre de 40 m de espesor; la segunda, por un acuífero granular de gravas y arenas, con un espesor de 20 metros; la tercera, por otro acuitardo lacustre, de 29 metros de espesor; y la cuarta por un acuífero en materiales volcánicos, principalmente de tipo piroclástico, con un espesor de 116 metros (Figuras 2b y 2c).

Acuífero No Confinado

La simulación de los hundimientos del terreno y los abatimientos del nivel freático en el sitio BN7 se realizó un análisis de sensibilidad de parámetros hidrogeológicos y geomecánicos. De acuerdo con el análisis numérico fue imposible reproducir los hundimientos del terreno para una sola combinación de parámetros posterior a la operación de los nueve pozos del Sistema Peñón. Para ello fue necesario considerar un periodo de deformación previo a 1985 y otro posterior a 1985. El único evento de importancia ocurrido en 1985 y que pudo modificar la deformación del terreno y la magnitud de algunos parámetros hidráulicos y geomecánicos fue el sismo de Septiembre 19 que causó severos daños a la infraestructura urbana, casa habitación y edificios.

La Figura 7a muestra la evolución de la deformación vertical del terreno en función del Módulo de Resistencia al Corte (G). El valor de G se hizo variar en el rango de 400 N/cm^2 , asociado a arcillas (Marsal y Mazari, 1959) hasta valores de $141,467 \text{ N/cm}^2$, asociado a tobas volcánicas (Goodman, 1990); además, se utilizaron valores intermedios de $1,176 \text{ N/cm}^2$ asociado a arcillas lacustres afectadas por bombeo (Marsal y Mazari, 1959) y de $4,400 \text{ N/cm}^2$ asociado a gravas y arenas (Corapcioglu y Bear, 1983). En esta figura se presentan resultados de tres conjuntos de simulaciones; dos de ellas, con conjuntos de valores contrastantes de T y C_v para el acuífero no confinado, que se mantienen constantes a lo largo de las simulaciones, entre 1960 y 1998 (Figura 7a); y un tercer conjunto de simulaciones que representan la mejor reproducción numérica con los datos medidos de deformación del terreno (Figura 7b). Cabe mencionar que para el tercer caso, fue necesario considerar dos periodos de deformación del terreno: uno para el periodo de 1960 a 1984 y otro de 1985 a 1998. Los valores de transmisividad reportados en la zona de estudio (DDF, 1988; DDF, 1994; DDF, 1996) varían entre $T = 0.005 \text{ m}^2/\text{s}$ y $T = 0.04 \text{ m}^2/\text{s}$; este rango de valores es utilizado en las simulaciones numéricas.

En la Figura 7a, los valores de $T = 0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 0.039 \text{ m}^2/\text{s}$, se aproximan a los hundimientos del terreno observados entre 1970 y 1984; pero con una sobre estimación de los hundimientos hasta de 4 y 6 metros para el año de 1998. Por otro lado, los valores de $T = 0.055 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 0.35 \text{ m}^2/\text{s}$, subestiman hasta en 3 m los hundimientos observados. Para ambos conjuntos de simulaciones, la variación de G , hasta en casi tres órdenes de magnitud, no tiene influencia notable en los hundimientos observados. La reproducción numérica de los hundimientos observados en campo (Figura 7b), se obtienen para un valor constante de $G = 4,400 \text{ N/cm}^2$, y valores de $T = 0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 0.039 \text{ m}^2/\text{s}$, en el periodo de 1960 a 1984; y de $T = 0.055 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 0.35 \text{ m}^2/\text{s}$, para el periodo de 1985 a 1998.

El análisis de sensibilidad para el coeficiente de consolidación se presenta en las Figuras 7c y 7d. Este coeficiente se hizo variar entre $C_v = 0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 10 \text{ m}^2/\text{s}$, correspondiente al rango desde

arcillas a arenas (Marsal y Mazari, 1959; Freeze y Cherry, 1979; Bear y Corapcioglu, 1981a y 1981b). Los valores de transmisividad y del módulo de rigidez al corte fueron $T = 0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $G = 4,400 \text{ N/cm}^2$. En la Figura 7c se aprecia que el coeficiente de consolidación entre $C_v = 0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 0.1 \text{ m}^2/\text{s}$ es muy sensible a la magnitud de los hundimientos, mientras que entre $C_v = 1 \text{ m}^2/\text{s}$ y $C_v = 10 \text{ m}^2/\text{s}$ es poco sensible. La reproducción numérica de los hundimientos observados en campo, se muestra en la Figura 7d.

La influencia de la variación de la transmisividad del acuífero en la deformación vertical del terreno se presenta en las Figuras 7e y 7f, donde este parámetro se hace variar a lo largo de las simulaciones entre $T = 0.0015 \text{ m}^2/\text{s}$ y $T = 0.15 \text{ m}^2/\text{s}$. En forma similar al análisis del módulo de rigidez al corte, descrito previamente, se presentan tres conjuntos de simulaciones. En la Figura 7e, se consideran valores constantes para $G = 4,400 \text{ N/cm}^2$ y $C_v = 0.039 \text{ m}^2/\text{s}$; los valores de $T = 0.015 \text{ m}^2/\text{s}$ y $T = 0.0015 \text{ m}^2/\text{s}$ se aproximan a los hundimientos del terreno observados entre 1970 y 1988, pero con una sobre estimación de los hundimientos hasta de 2 y 3 metros para el año de 1998; mientras que el valor de $T = 0.15 \text{ m}^2/\text{s}$ sobre estima en mucho los hundimientos. Por otro lado, un segundo conjunto de valores considera a $G = 4,400 \text{ N/cm}^2$ y $C_v = 0.35 \text{ m}^2/\text{s}$, los cuales subestiman hasta en 4 m los hundimientos observados (Figura 7e). Para ambos conjuntos de simulaciones, la variación de T , es muy sensible para valores de $C_v = 0.039 \text{ m}^2/\text{s}$, pero poco sensible para valores de $C_v = 0.35 \text{ m}^2/\text{s}$ donde no tiene influencia notable en los hundimientos observados. La reproducción numérica de los hundimientos observados en campo se muestra en la Figura 7f.

Acuífero Confinado

Las simulaciones numéricas de evolución de la deformación del terreno y las variaciones de la carga hidráulica en el sitio BN13, permitieron realizar el análisis de sensibilidad de los parámetros mecánicos e hidrogeológicos. En este sitio el acuitardo lacustre se encuentra cubriendo al acuífero granular regional.

Las Figuras 8a y 8b muestran los resultados de las simulaciones numéricas para analizar la sensibilidad de la compresibilidad de la tercer capa (α_3) del acuitardo lacustre, ubicado sobre el acuífero volcánico (Figuras 2b y 2c), con la evolución de la deformación vertical del terreno. La compresibilidad se hace variar hasta cuatro órdenes de magnitud, desde $\alpha_3 = 1\text{E-}09 \text{ m}^2/\text{N}$ hasta $\alpha_3 = 1\text{E-}05 \text{ m}^2/\text{N}$, representativas de arcillas hasta arena (Bear y Corapcioglu, 1981a y 1981b). El otro parámetro considerado en esta parte del análisis fue la conductividad hidráulica de la cuarta capa (K_4) del acuífero volcánico, la cuál fue considerada constante a lo largo de las simulaciones $K_4 = 1.5\text{E-}04 \text{ m/s}$. Las curvas generadas en la Figura 8a muestran la gran sensibilidad de $\alpha_3 = 1\text{E-}05 \text{ m}^2/\text{N}$ y $\alpha_3 = 1\text{E-}06 \text{ m}^2/\text{N}$, que sobre estiman notablemente los hundimientos; mientras que $\alpha_3 = 1\text{E-}08 \text{ m}^2/\text{N}$ y $\alpha_3 = 1\text{E-}09 \text{ m}^2/\text{N}$ generan resultados prácticamente similares, pero subestiman los hundimientos en casi 1 m; el rango de $\alpha_3 = 1\text{E-}07 \text{ m}^2/\text{N}$ es el que mejor se aproxima a los datos observados en el BN13. La reproducción de los datos de campo requirió considerar tres periodos de deformación: uno entre 1960 y 1970, un segundo entre 1971 a 1985 y un tercero de 1986 a 1998. La combinación de parámetros que mejor reproduce las mediciones de la deformación vertical del terreno (Figura 8b) son $\alpha_3 = 2.7\text{E-}07 \text{ m}^2/\text{N}$ y $K_4 = 1.2\text{E-}04 \text{ m/s}$, para el periodo de 1960 a 1970; de $\alpha_3 = 2.5\text{E-}07 \text{ m}^2/\text{N}$

y $K_4 = 1.5E-04$ m/s, para el periodo de 1971 a 1985; y de $\alpha_3 = 2.2E-07$ m²/N y $K_4 = 3.3E-04$ m/s, para el periodo de 1986 a 1998.

Las Figuras 8c y 8d ilustran los resultados del análisis de sensibilidad de la conductividad hidráulica en el acuífero volcánico (K_4) y del acuífero granular (K_2). El valor de K_4 se hizo variar entre $K_4=1.0E-05$ m/s y $K_4=1.0E-02$ m/s; la respuesta de su variación se observa en la Figura 8c, donde $K_4=1.0E-05$ m/s sobre estima la deformación vertical del terreno, y los valores entre $K_4=1.0E-04$ m/s y $K_4=1.0E-03$ m/s subestiman los hundimientos. La reproducción más cercana se obtiene para un conjunto de valores de $K_4=1.2E-04$ m/s en el periodo 1960-1984, y de $K_4=3.3E-04$ m/s para el periodo 1985-1998.

Predicciones numéricas de la deformación vertical del terreno

Con la distribución de parámetros hidráulicos y geomecánicos que mejor reprodujeron la deformación vertical registrada en la zona, se realizaron simulaciones hasta el año 2025 a manera de predicción de la deformación vertical del terreno en los sitios analizados. La predicción considera un abatimiento progresivo de la carga hidráulica en el acuífero, tal como la mostrada en la última década del siglo XX.

En el caso del sitio BN7, donde el acuífero es libre, la elevación del terreno alcanzaría un poco más de 2227 metros para el año 2025 (Figura 9); es decir más de dos metros adicionales a los observados en 1998, y un total acumulado de casi 10 metros, considerados desde principios del siglo XX.

En el sitio BN13, en condiciones de confinamiento, el terreno sufriría una deformación vertical, en el año 2025, que lo ubicaría a una elevación ligeramente mayor a los 2230 m (Figura 9); esto es casi 4 m de deformación vertical adicional a la de 1998 y un total acumulado de también casi 10 m en total contados desde la década de los años 1930's.

Análisis de la Generación de Fracturas Hidrodinámicas

La distribución de esfuerzos y desplazamientos del acuífero confinado, causados por los abatimientos piezométricos debidos al bombeo, se calcularon en esta parte del análisis; donde se determina el tiempo crítico o tiempo en el que se genera la fractura (t_c) y el caudal crítico (q_c) de extracción. Los parámetros hidráulicos y geomecánicos utilizados para aplicar el criterio de fracturas debidas a fuerzas horizontales de filtración (Juárez y Figueroa, 1984) , fueron las siguientes: Coeficiente para calcular la resistencia al esfuerzo cortante en suelos coesivos y granulares entre $a=0.2$ y $a=0.6$; Módulo de Poisson, $\mu=0.3$; espesor del acuífero confinado, $B=120$ m; Módulo de elasticidad, $E=143,640,000$ N/m²; abatimiento del nivel piezométrico, entre $S_w=7$ m y $S_w=40$; conductividad hidráulica, entre $K=8.0E-04$ m/s y $K=1.3E-04$ m/s; caudal de extracción del sistema de pozos, $Q=527$ l/s; Coeficiente de almacenamiento, $S=0.004$; Coeficiente de compresibilidad, entre $\alpha=2.125E-10$ m²/N y $\alpha=1.0E-09$ m²/N; peso específico del agua, $\gamma_w=9806$ N/m³.

Los resultados del modelo indican que el esfuerzo vertical (σ_z) es de compresión en todos los casos analizados, mientras que los esfuerzos normales a la dirección de flujo (σ_x) y perpendiculares a esta (σ_y), son de tensión en todos los casos, siendo siempre (σ_x) > (σ_y). La Figura 10a muestra la relación entre el abatimiento del nivel piezométrico y el tiempo crítico para la falla mecánica del material que conforma el acuífero, de acuerdo con los criterios de (Juárez y Figueroa, 1984), considerando cuatro diferentes valores de conductividad hidráulica del acuífero volcánico comprendidos entre 1.0E-04 m/s y 1.0E-05 m/s, donde el Caudal Crítico (q_c) es de 474 l/s. Esta gráfica muestra una gran sensibilidad del valor de K_4 al tiempo para la formación de la fractura. Situación que no ocurre con la compresibilidad del acuífero α_4 que es prácticamente similar a pesar de existir variaciones de cuatro órdenes de magnitud, entre $\alpha_4 = 1.0E-11 \text{ m}^2/\text{N}$ y $\alpha_4 = 1.0E-07 \text{ m}^2/\text{N}$ (Figura 10b).

De acuerdo con la información proporcionada por personal de la Delegación Iztapalapa, donde la formación de fracturas inicia entre 15 y 20 años después de iniciado el bombeo de los nueve pozos del Sistema Peñón, los resultados de la Figura 10a, indicarían que para una Conductividad Hidráulica de 1.0E-04 m/s, los tiempos críticos entre 15 y 20 años ocurrirían con abatimientos de 6 y 10 metros en el acuífero, lo cual sería consistente con los abatimientos registrados en los pozos del Sistema Peñón para los años entre 1975 y 1980 (Figura 10a). Una Conductividad Hidráulica mayor representaría tiempos críticos más cortos para la generación de la fractura en la interfase acuífero-acuitardo. En la Figura 8d, la Conductividad Hidráulica que mejor reprodujo la deformación vertical del terreno para el periodo 1975-1980 fue de $K_4 = 2.5E-04 \text{ m/s}$, que teóricamente reduciría significativamente el tiempo de falla del acuitardo ubicado entre 60 y 89 metros de profundidad, mas el tiempo que tardaría esta fractura en extenderse, desde esa profundidad a la superficie del terreno; por lo que, los resultados numéricos son consistentes con los abatimientos del nivel piezométrico y los tiempos en que se reportó la aparición de fracturas.

Adicionalmente, dado que el caudal crítico calculado de 474 l/s, es inferior al valor promedio de extracción del Sistema Peñón de 527 l/s, es evidente que desde el principio de operación de los nuevos pozos (Figura 4b) se generaron las condiciones para generar la falla de los materiales del subsuelo y generar sistemas de fracturas cada vez mayores.

Los resultados presentados anteriormente muestran que este tipo de análisis hidráulico y geomecánico puede ser utilizado en diseño de sistemas de pozos, cuya operación reduzca la posibilidad de generar la formación de fracturas, y los riesgos e inconvenientes que estos representan.

CONCLUSIONES

La operación de un sistema de nueve pozos para abastecimiento de agua potable, desde principios de 1960, extrajo un promedio de 570 l/s, causando la disminución de la carga hidráulica en el acuífero de 35 metros y la deformación vertical del terreno entre 6 y 8 metros en un periodo de casi 40 años, para los acuíferos confinado y libre respectivamente. Aproximadamente, entre 15 y 20 años después de iniciado el bombeo, se inició la formación de diferentes familias de fracturas, tanto en la zona donde dominan los materiales volcánicos del Peñón del Marqués, como en la zona lacustre. La deformación vertical del terreno presenta dos tendencias principales, una en el periodo de 1960

a 1984 y otra de 1985 a 1998. El único evento geológico importante que pudo haber afectado la tendencia previa fue la del sismo ocurrido en 1985 que impactó severamente a los habitantes de la Ciudad de México y a la infraestructura urbana.

Se identificaron tres tipos principales de fracturas, tanto en la zona del acuífero volcánico, como del acuitardo lacustre: i) Fracturas en materiales volcánicos, paralelas a las curvas topográficas del Peñón del Marqués, espaciadas cada 20-50 metros, con longitudes de 200 a 500 metros y desplazamientos verticales de hasta 0.7 m y horizontales de 0.10 m; ii) Fracturas en el acuitardo lacustre con orientación preferencial NW 30°-45°SE en la porción sureste del Peñón, con longitudes entre 20 y 350 m y espaciamientos variables, desplazamiento verticales hasta de 0.05 m y horizontales de 0.10 m; y iii) Fracturas en el acuitardo lacustre, poco frecuentes y con orientación NE-SW, con longitudes de 20 a 50 m, los desplazamientos verticales hasta de 0.05 m y horizontales de 0.06 m.

Los resultados del análisis numérico de la deformación vertical del terreno asociados a la extracción del agua subterránea muestran que para el acuífero volcánico los parámetros más sensibles, en orden de importancia, son el Coeficiente de Consolidación (C_v), la transmisividad (T) y el Módulo de Rigidez al Corte (G). Se obtuvo también que, es imposible ajustar la deformación con un solo conjunto de valores hidráulicos y geomecánicos. Necesariamente se tienen que considerar dos conjuntos de valores, uno para el periodo 1960-1984 y otro para el de 1985-1997. La combinación de parámetros que mejor reproduce las deformaciones del terreno para el periodo 1960-1984 son: $C_v=0.039 \text{ m}^2/\text{s}$, $T=0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ y $G=4,400 \text{ N}/\text{cm}^2$, y para el periodo 1985-1998 son: $C_v=0.35 \text{ m}^2/\text{s}$, $T=0.055 \text{ m}^2/\text{s}$ y $G=4,400 \text{ N}/\text{cm}^2$. Esto indica un incremento de C_v y T de casi un orden de magnitud para el segundo periodo de deformación.

Para el acuífero que subyace a los depósitos lacustres el parámetro más sensible es su conductividad hidráulica (K_4) y la compresibilidad del acuitardo (α_3). Para este caso la combinación de parámetros fue de $\alpha_3=1.5\text{E}-07 \text{ m}^2/\text{N}$ y $K_4=1.5\text{E}-04 \text{ m}/\text{s}$ para el periodo de 1960 a 1984; y de $\alpha_3=9.0\text{E}-08 \text{ m}^2/\text{N}$, $K_4=5.0\text{E}-04 \text{ m}/\text{s}$, para el periodo 1985-1998.

Considerando los parámetros que mejor reprodujeron los abatimientos y deformación del terreno, se realizó una predicción hasta el año 2025. Los resultados muestran una deformación adicional de 2 metros, para el acuífero volcánico y de 4 metros en la zona lacustre, considerando una reducción progresiva de la carga hidráulica de 1.25 metros anuales, como la mostrada en el periodo de 1985 a 1998. La deformación total para el año 2025 será de 10 metros en ambos casos. Los parámetros críticos para la formación de fracturas, en la interfase acuífero-acuitardo fueron para un caudales críticos entre $q_c=420 \text{ l}/\text{s}$ y $q_c=474 \text{ l}/\text{s}$, y un abatimiento crítico de $s_c=6$ a $s_c=10$ metros; lo que da un tiempo crítico para la falla del acuitardo menor a 10 años.

En términos de riesgo, la dinámica de estas fracturas ha generado la afectación de casas habitación, edificios públicos e infraestructura urbana, causando pérdidas y daños que suman millones de pesos; y que generan una necesidad permanente de inversión en reparaciones. El estado de muchos edificios es cada vez más precaria y requieren de reforzamiento continuo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) del Departamento del Distrito Federal el acceso a los informes y documentos disponibles en sus archivos y a la Delegación Iztapalapa. Se hace extensivo el agradecimiento a José Luis Sánchez Palacios, por su apoyo en el mapeo de fracturas, a Francisco Urrutia por el manejo del SIG. En particular se agradece al CONACYT y al Centro de Geociencias de la UNAM las becas doctorales para Luis A. Aguilar Pérez y Dalia Ortiz Zamora.

REFERENCIAS

- Alberro, J. Y Hernández, R. (1990). *Génesis de las grietas de tensión en el valle de México*. Simposio El subsuelo de la Ciudad de México y su relación con la ingeniería de cimentaciones. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos. México, D.F. México.
- Arias, R.A. (1989). *Agrietamiento del subsuelo en el valle de México*. Tesis de Maestría en Ingeniería. División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. México.
- Auvinet, G.G. (1981). *Agrietamiento de las arcillas del valle de México*. Instituto de Ingeniería, UNAM. Estudio elaborado para la Comisión del Lago de Texcoco.
- Bear, J. and Corapcioglu, M.Y. (1981a). *Mathematical model for regional land subsidence due to pumping 1. Integrated aquifer subsidence equations based on vertical displacements only*. Water Resources Research, vol. 17, no. 4, pags. 937-946. American Geophysical Union. EEUUA.
- Bear, J. and Corapcioglu, M.Y. (1981b). *Mathematical model for regional land subsidence due to pumping 2. Integrated aquifer subsidence equations for vertical and horizontal displacements*. Water Resources Research, vol. 17, no. 4, pags. 947-958. American Geophysical Union. EEUUA.
- Carrillo, N. (1947) Influence of Artesian Wells in the Sinking of Mexico City. Comisión Impulsora y Coordinadora de la Investigación Científica, Anuario 47. In: Volumen Nabor Carrillo, pp. 7-14, Secretaría de Hacienda y Crédito Público, México, 1969.
- Comisión Nacional del Agua, Gerencia del Valle de México (CNA-GAVM). (1991). *Boletín de Mecánica de suelos*. Vol. 10. México, D.F.
- Consultores en Geología S.A. de C.V. (1996). *Proyecto de localización, diseño. Diagnóstico, programas de rehabilitación de pozos y dictámenes geohidrológicos*. Trabajo realizado para la DGCOH. Contrato número 033-1-11463. México, D.F. México.

Corapcioglu, M.Y. and Bear, J. (1983). *A mathematical model for regional land subsidence due to pumping 3. Integrated equations for a phreatic aquifer*. Water Resources Research, vol. 19, no. 4, pags. 895-908. American Geophysical Union. EEUUA.

De Cserna, Z., de la Fuente, M.D., Palacios, N.M., Triay, L., Mitre, S.L.M. y Mota, R.P. (1987). *Estructura geológica, gravimetría, sismicidad y relaciones neotectónicas regionales de la cuenca de México*. Boletín no. 104 del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1988). *Piezometría y balance geohidrológico del valle de México. Año 1988*. Realizado por Lesser y Asoc. S.A. de C.V., Contrato 8-33-1-0319.

Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1993). *Estudio de reinterpretación de pruebas de bombeo realizadas en el D. F.* Estudio realizado por EXYCO SA, México DF.

Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1994). *Fichas de la nivelación de bancos de nivel implantados por la DGCOH en la ciudad de México y área metropolitana*.

Departamento del Distrito Federal, Delegación Iztapalapa (DDF-DI) (1995). *Estudio de mecánica de suelos en la zona del Peñón del Marqués*. Realizado por Estudios e Ingeniería GR. México DF.

Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1996a). *Proyecto de localización, diseño. Diagnóstico, programas de rehabilitación de pozos y dictámenes geohidrológicos*. Trabajo realizado por Consultores en Geología S.A. de C.V. Contrato número 033-1-11463. México, D.F. México.

Departamento del Distrito Federal. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1996b). *Mediciones en la red de pozos piloto de la DGCOH en la zona metropolitana de la ciudad de México. Piezometría 1996*. Realizado por Lesser y Asoc.S.A. de C.V., Contrato 6-004-1-0442.

Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (1999). *Fichas de la nivelación de bancos de nivel implantados por la DGCOH en la ciudad de México y área metropolitana*.

Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DDF-DGCOH). (2000). *Piezometría del valle de México. Estudio de mediciones en la red de pozos piloto para la parte sur de la cuenca del valle de México y actualización de balance*

hidrogeológico. Contrato 0-07-CO-04-1-0328. Elaborado por Lesser y Asociados S.A. de C.V., México DF.

EXYCOSA . (1993). *Estudio de reinterpretación de pruebas de bombeo realizadas en el D. F.* Estudio realizado para la DGCOH.

Figueroa, V.G.E. (1987). *Structural stability problems of wells and aquifers; Workshop on leaky aquifer mechanics*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geofísica. México, D.F.

Figueroa, V.G.E. (1989). *Mecanismos de producción de grietas inducidos por la explotación del agua subterránea*. Alternativas tecnológicas 29. Academia Mexicana de Ingeniería. México, D.F.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, Nueva Jersey. EEUUA.

Goodman, R.E. (1990). *Introduction to rock mechanics*. John Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática y el Instituto de Ecología (INEGI-INE) (2000) *Indicadores de Desarrollo Sustentable en México*, 5 de Junio de 2000.

Juárez, B.E. (1961). *Mecanismo de las grietas de tensión en el valle de México*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, México, D.F. México.

Juárez, B.E. (1975). *Constitutive relationships for soils*. Symp. On recent Developments in the analysis of soil behaviour and their application to geotechnical structures. Univ. Of New South Wales, Kensington, N.S.W. pp. 231-257.

Juárez, B.E. and Figueroa, V.G.E. (1984). *Stresses and displacements in an aquifer due to seepage forces (one-dimensional case)*. *Journal of Hydrology*, 73(1984). 259-288. Elsevier Science Publishers. Amsterdam, Holanda.

Juárez-Luna, G., Rangel, N.J.L., Ayala, M.A.G. y Romo, O.M.P. (2002). *Modelo del fracturamiento en las arcillas del Valle de México*. Memorias de la XXI Reunión nacional de mecánica de suelos. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, A.C. Querétaro, Qro.

Lamarsh, J.R. (1966). *Introduction to nuclear reactors theory*. Addison Wesley. Massachussets, Ontario, Canadá.

Lugo, H.J., Pérez, V.A. y Rojas, S.M. (1991). *Formación de grietas en la margen del antiguo lago al oriente de la cuenca de México*. *Geofísica Internacional*, vol. no. 2., pags. 87-95.

Lugo, H.J., Zamorano, O.J.J., Ortega, G.M.A., Echavarría, L.A., Zermeño, O.V., Salas, G.O., Mondragón, Y.D.E. y González, E.Y. (1995). *Informe sobre la geomorfología del cerro del Peñón del Marqués, en relación con los riesgos, y el agrietamiento en la periferia del mismo, Delegación Iztapalapa, D.F.* Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.

Marsal, R. J. y Marsari, M. (1959). *El subsuelo de la ciudad de México.* Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería, México, D.F.

National Research Council, Académia de la Investigación Científica and Academia Nacional de Ingeniería (NRC-AIC-ANI) (1995) Mexico City's water supply, National Academic Press, Washington DC

Ortega-Guerrero M-A and Farvolden R-N (1989) Computer analysis of regional groundwater flow and boundary conditions in the Basin of Mexico. *Journal of Hidrology* 110:271-294

Ortega-Guerrero M-A, Rudolph D-L and Cherry J-A (1999) Analysis of long-term land subsidence near Mexico City: Field investigations and predictive modeling. *Water Resources Research* 25(11):3327-3341

Rudolph, D.L. and Frind, E.O. (1991). Hydraulic response of highly compressible aquitards during consolidation. *Water Resources Research*, vol. 27, no. 1, pags. 17-30. American Geophysical Union. EEUUA.

LISTA DE FIGURAS

1. Localización del área de estudio
2.
 - a. Distribución de unidades hidrogeológicas
 - b. Sección geológica
 - c. Sección hidrogeológica
 - d. Localización de pozos y bancos de nivel
3. Ubicación y distribución de las diferentes familias de fracturas en el Peñón del Marqués y sus alrededores
4.
 - a. Evolución de la extracción de agua subterránea en el sistema de nueve pozos (Sistema Peñón)
 - b. Evolución promedio de la extracción en el Sistema Peñón
5. Evolución de la carga hidráulica en el acuífero volcánico en los pozos P110 y P115.
6. Evolución de la deformación vertical del terreno en los bancos de nivel BN7 (Acuífero libre) y BN13 (Acuífero confinado)
7.
 - a. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre. Análisis de sensibilidad del Módulo de Rigidez al Corte G (N/cm^2) contra la deformación vertical del terreno.
 - b. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre: Reproducción de la deformación vertical del terreno con G (N/cm^2).
 - c. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre: Análisis de sensibilidad del Coeficiente de Consolidación C_v (m^2/s) contra la deformación vertical del terreno.
 - d. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre: Reproducción de la deformación vertical con C_v (m^2/s).
 - e. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre. Análisis de sensibilidad de la Transmisividad T (m^2/s) contra la deformación vertical del terreno.
 - f. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero libre: Reproducción de la deformación vertical con T (m^2/s).
8.
 - a. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero confinado. Análisis de sensibilidad de la Compresibilidad α_3 (m^2/N) contra la deformación vertical del terreno.
 - b. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero confinado. Reproducción de la deformación vertical con α_3 (m^2/N).
 - c. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero confinado. Análisis de sensibilidad de la Conductividad Hidráulica K_4 (m/s) contra la deformación vertical del terreno.
 - d. Resultados de las simulaciones numéricas para el caso de acuífero confinado. Reproducción de la deformación vertical con K_4 (m/s).
9. Predicciones numéricas de la deformación vertical del terreno al año 2025.
10.
 - a. Generación de fracturas hidrodinámicas: Efecto de la conductividad hidráulica K_4 (m/s) sobre el Tiempo Crítico t_c (años).
 - b. Generación de fracturas hidrodinámicas: Efecto de la Compresibilidad α_4 (m^2/N) sobre el Tiempo Crítico t_c (años).

TABLA 1. EQUIVALENCIA DE NUMERACIÓN BANCOS DE NIVEL DE LA DGCOH CON LOS UTILIZADOS EN ESTE DOCUMENTO

BANCOS DE NIVEL

DDF-DGCOH	ESTE ESTUDIO
M(S04E07)02	BN1
P(S04E07)01	BN2
M(S04E07)01	BN3
P(S05E08)03	BN4
P(S05E07)07	BN5
P(S05E07)03	BN6
M(S04E07)04	BN7
P(S05E08)02	BN8
P(S04E08)02	BN9
P(S05E07)01	BN10
P(S05E08)02	BN11
P(S04E08)01	BN12
M(S05E08)02	BN13

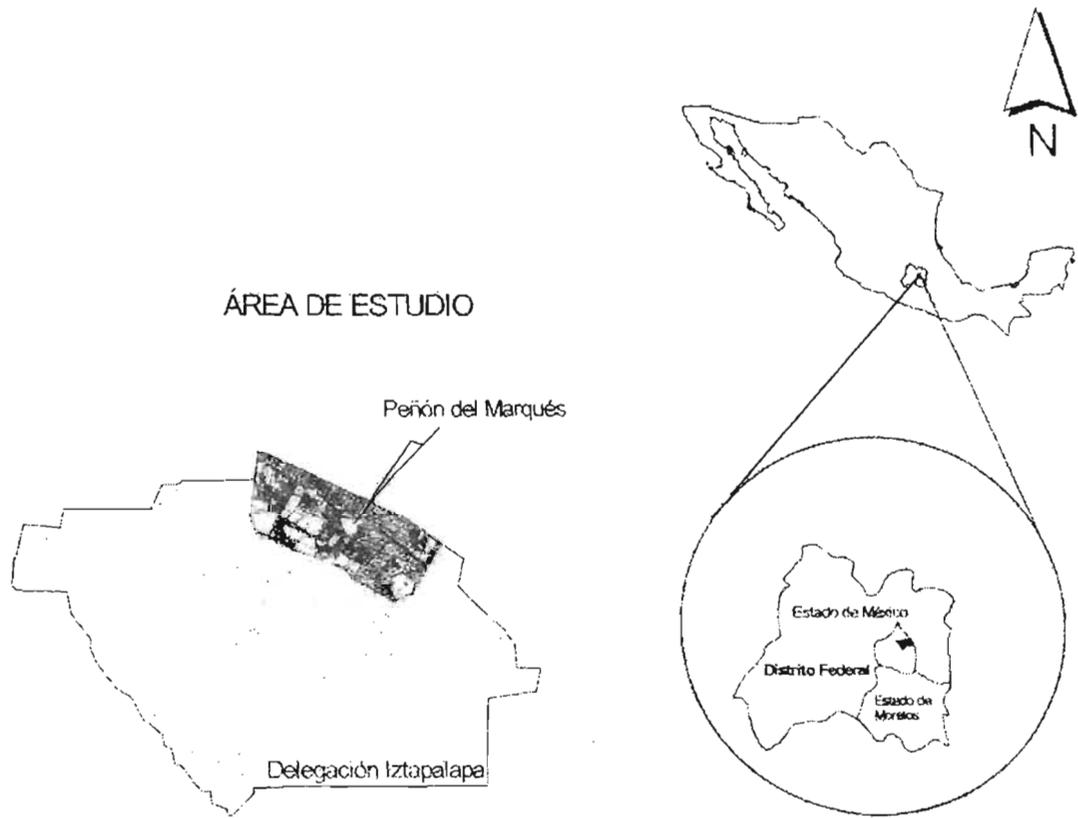


Figura 1

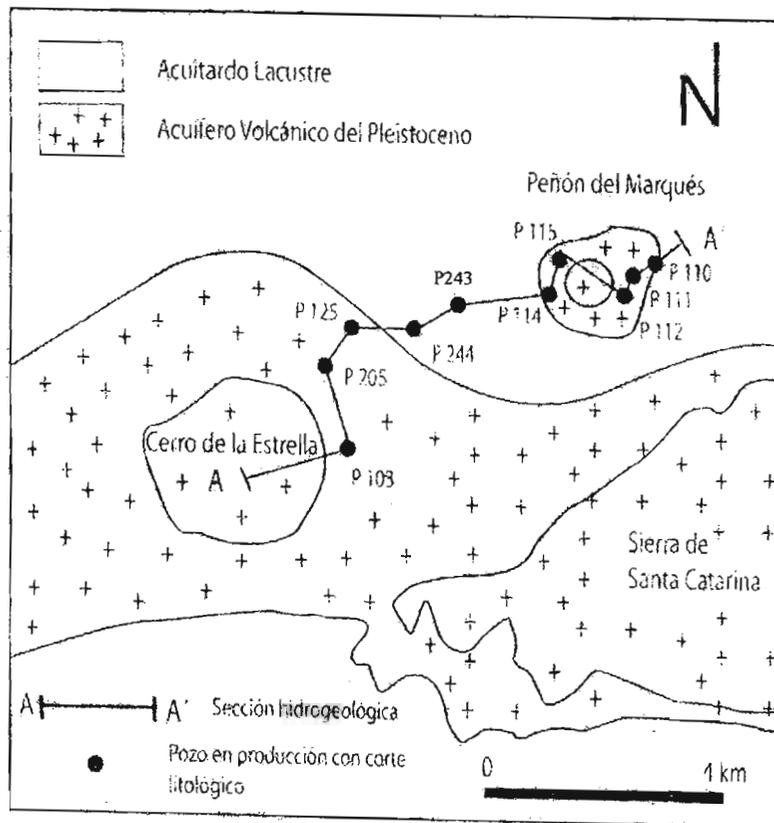


Figura 2a

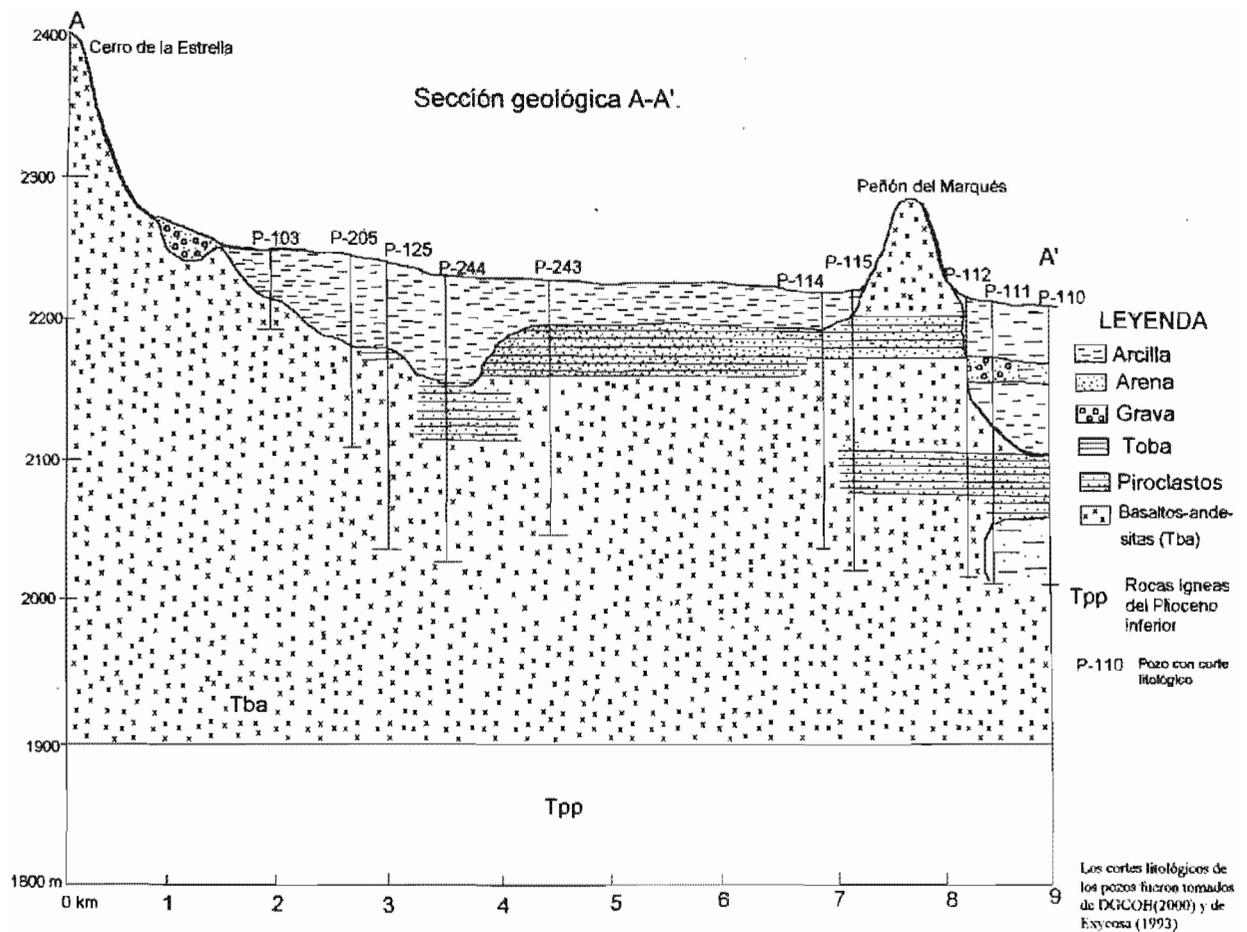


Figura 2b

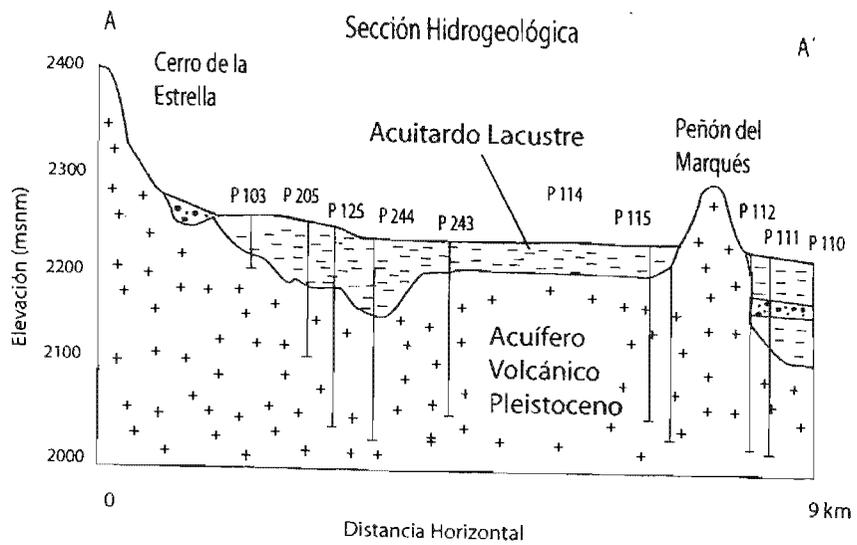


Figura 2c

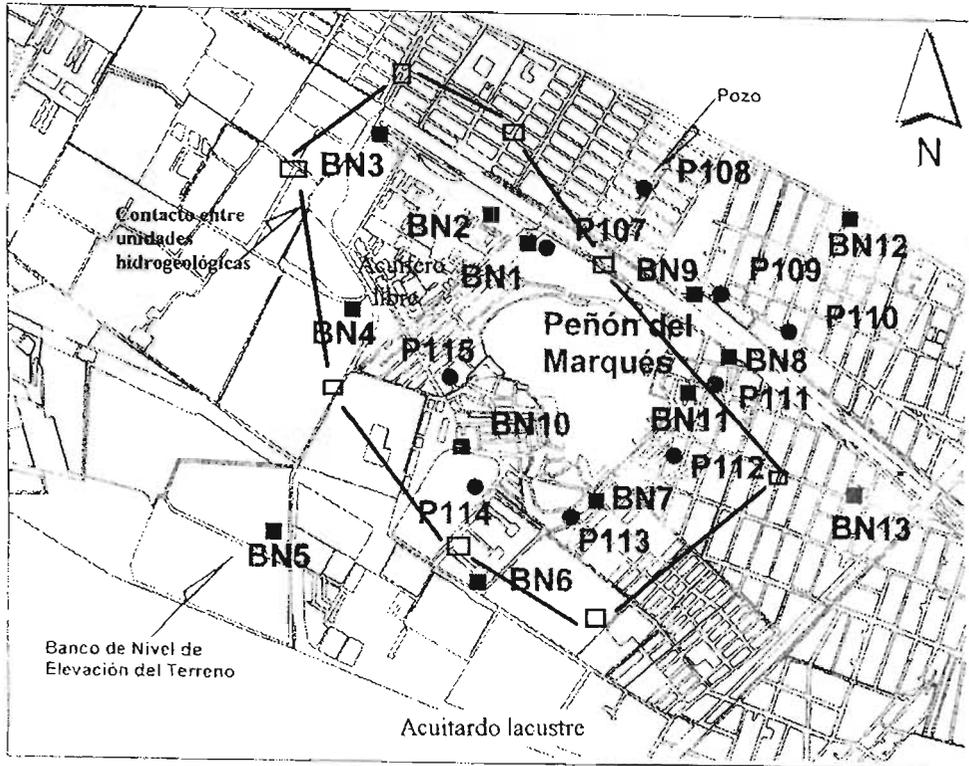


Figura 2d

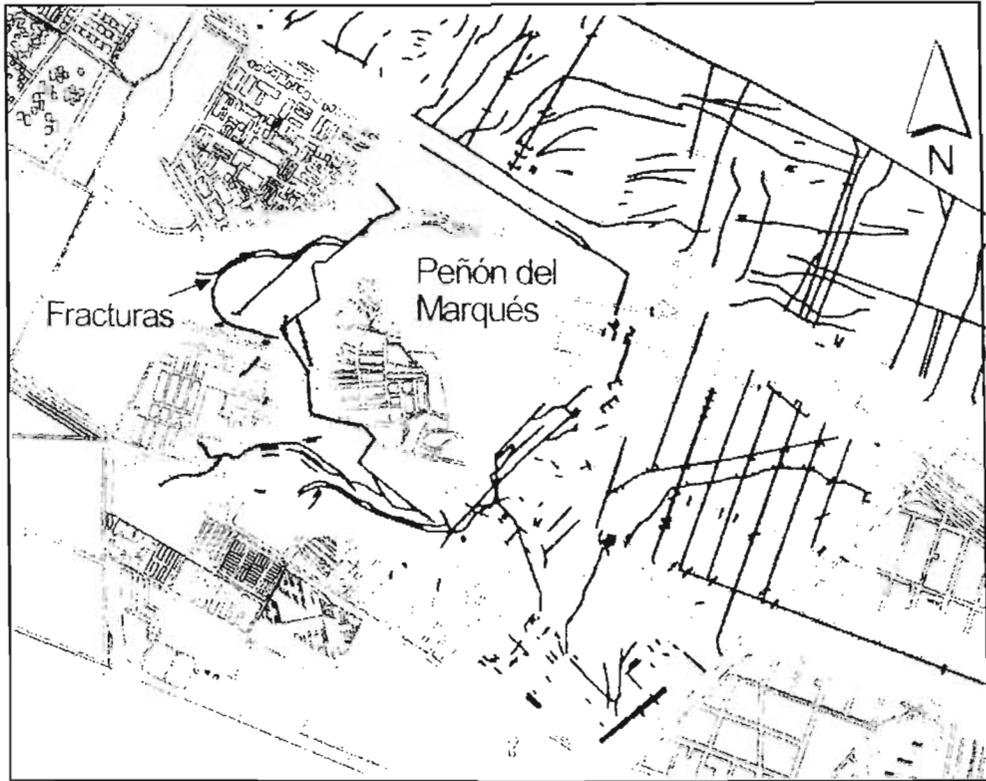


Figura 3

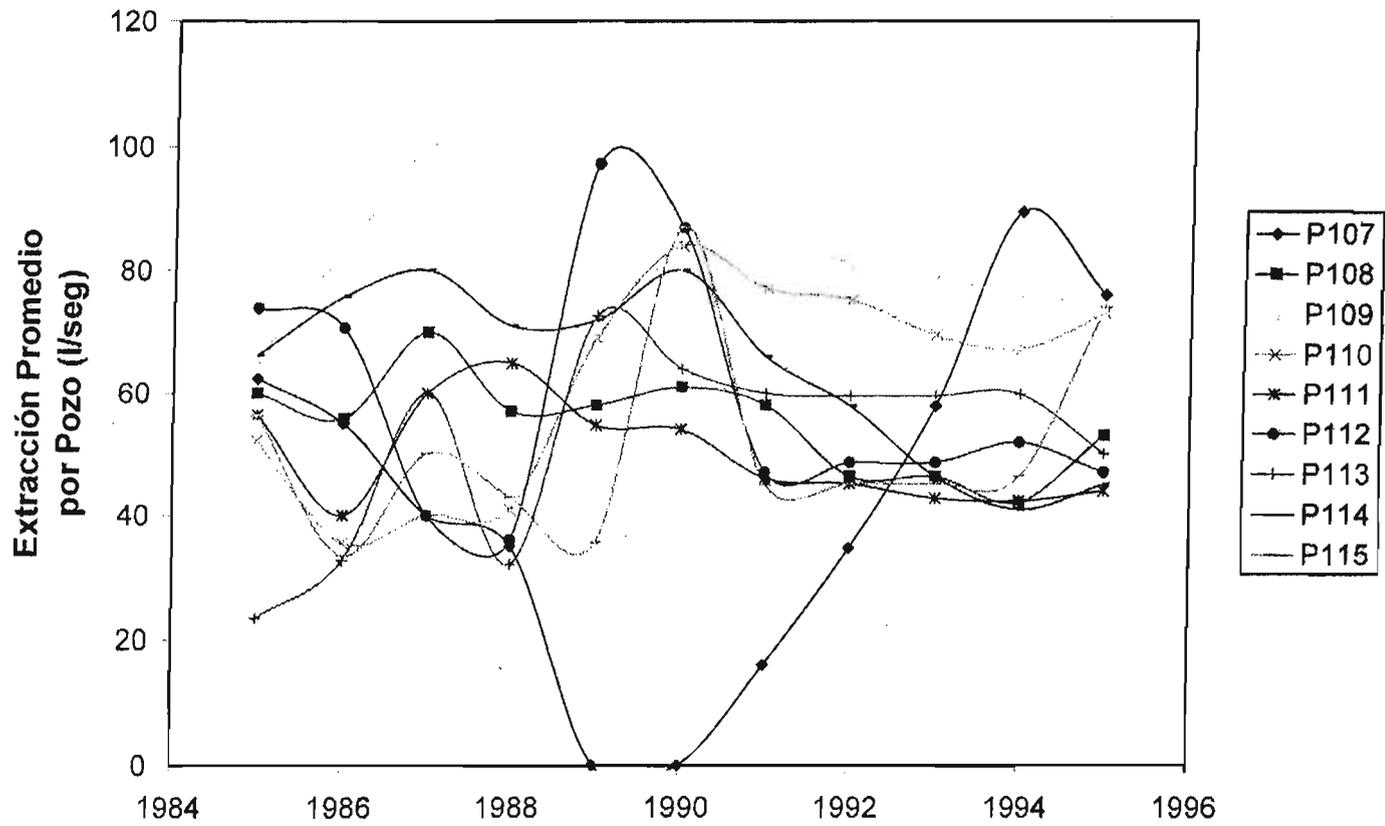


Figura 4a

Año

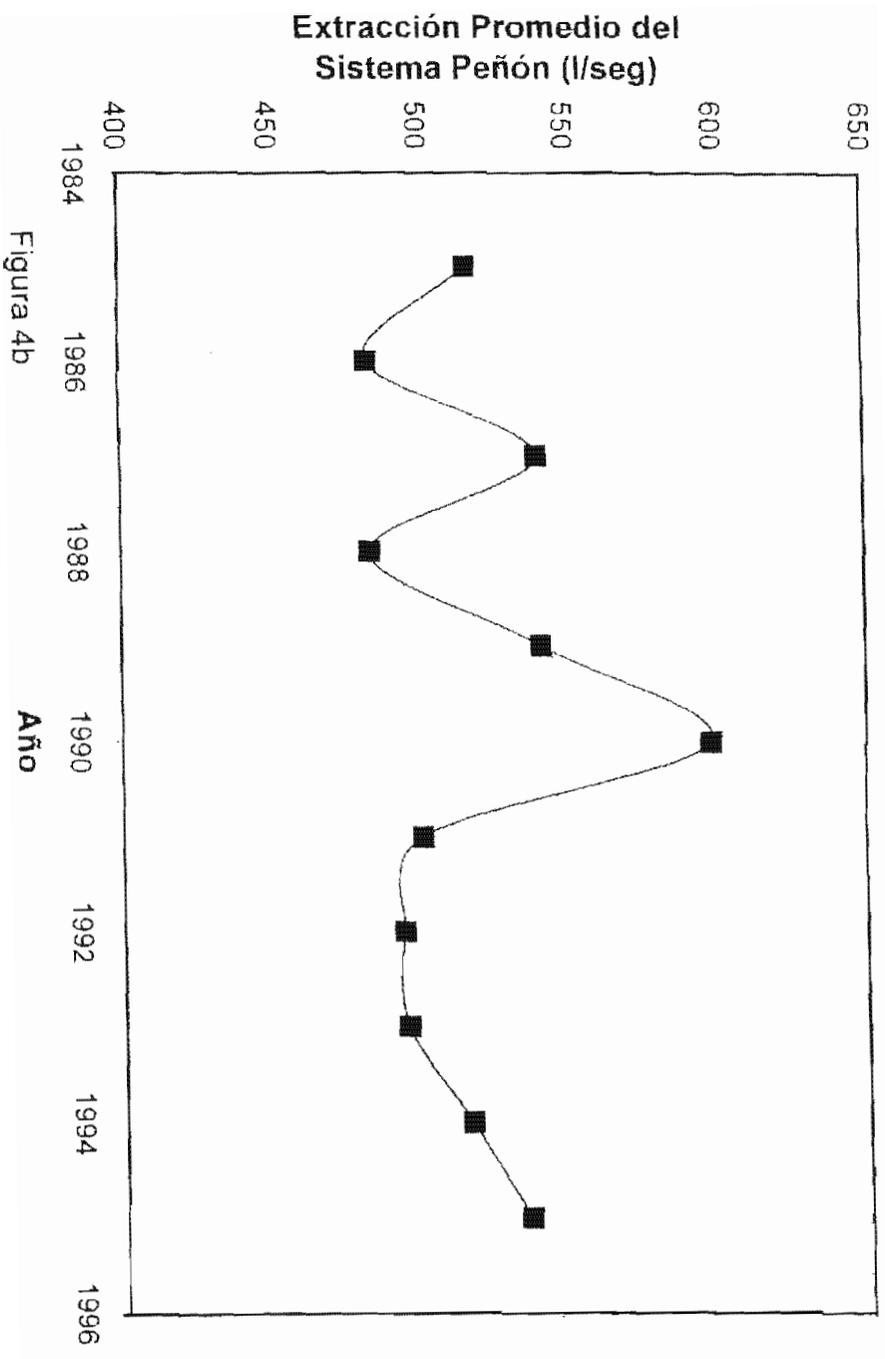


Figura 4b

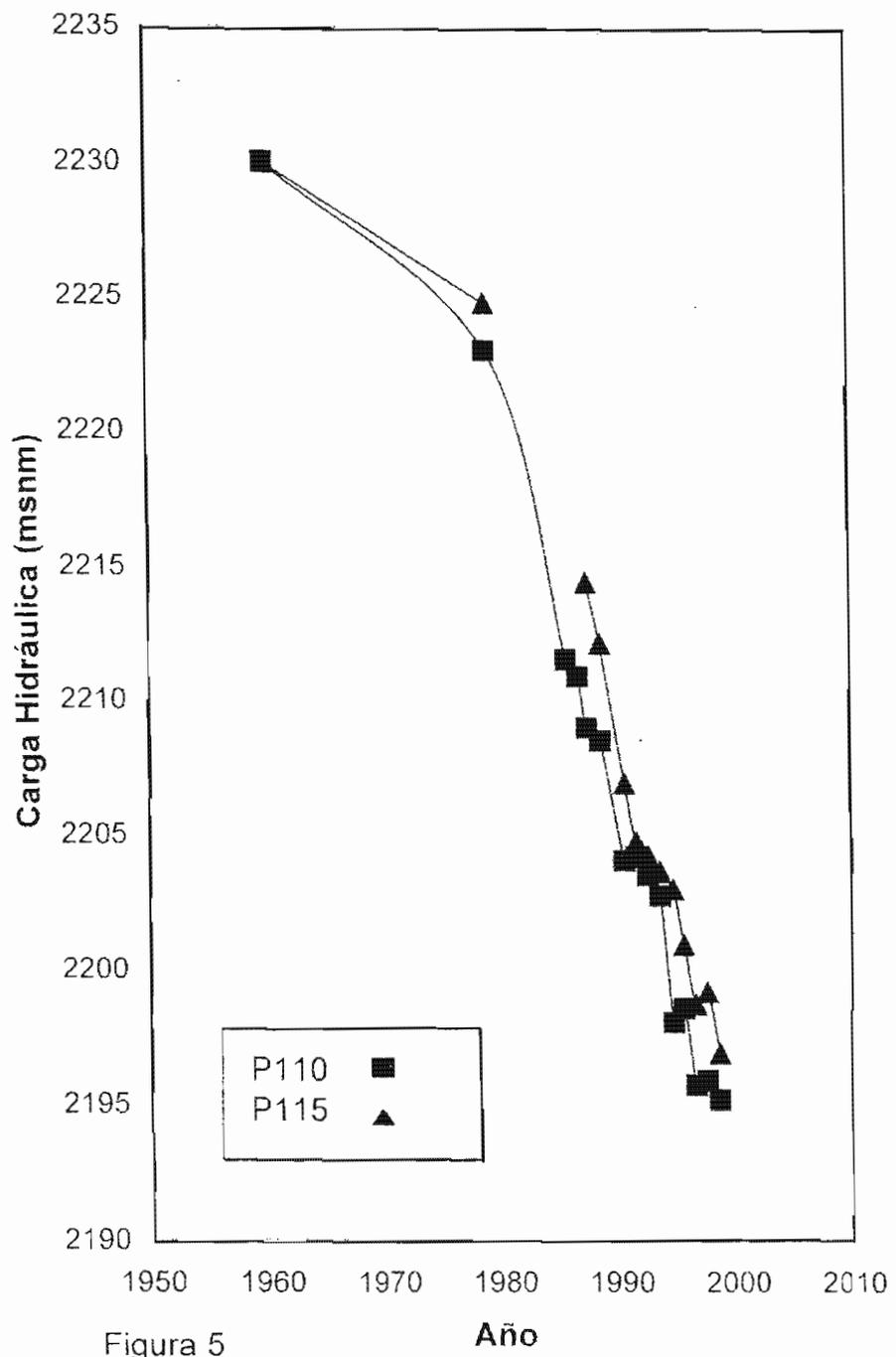


Figura 5

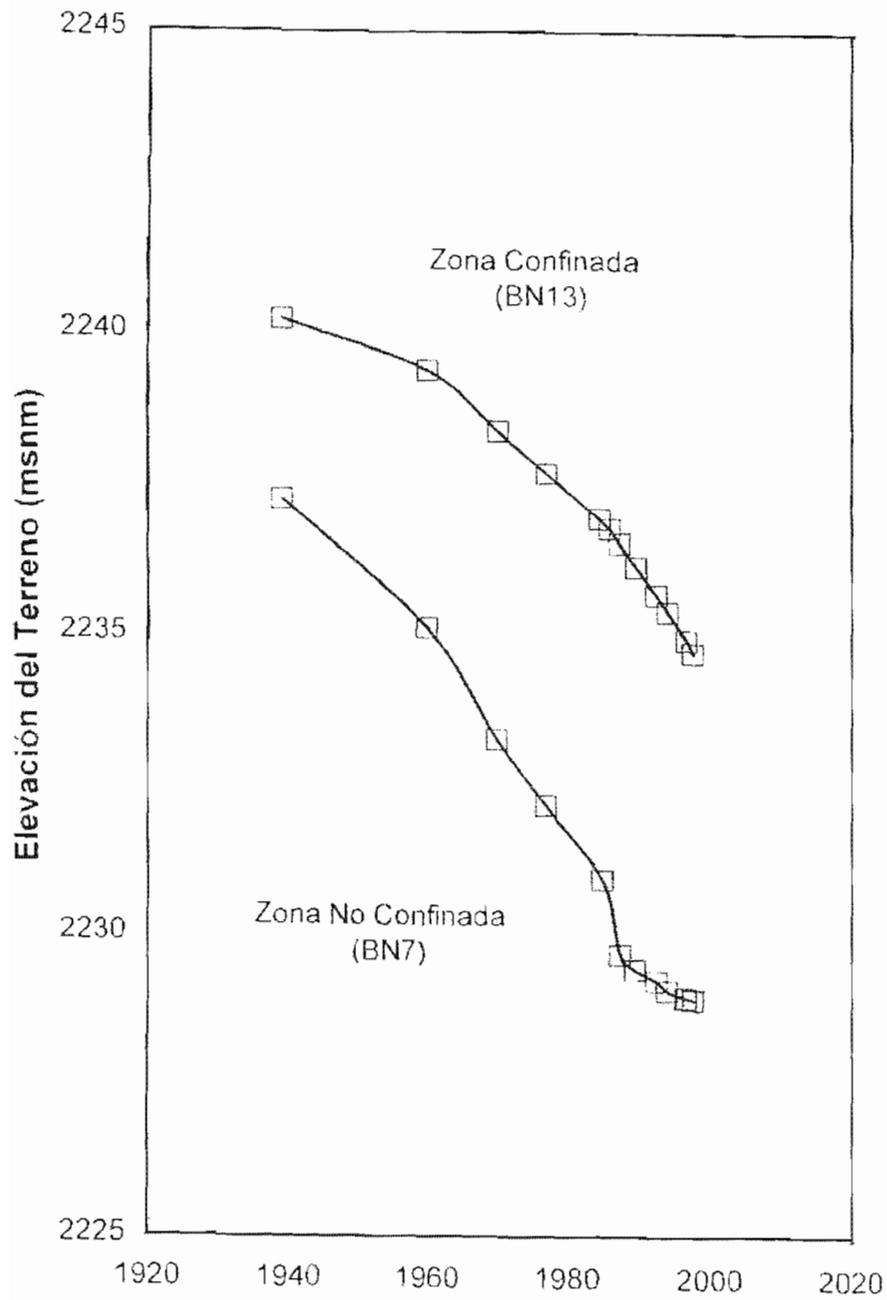
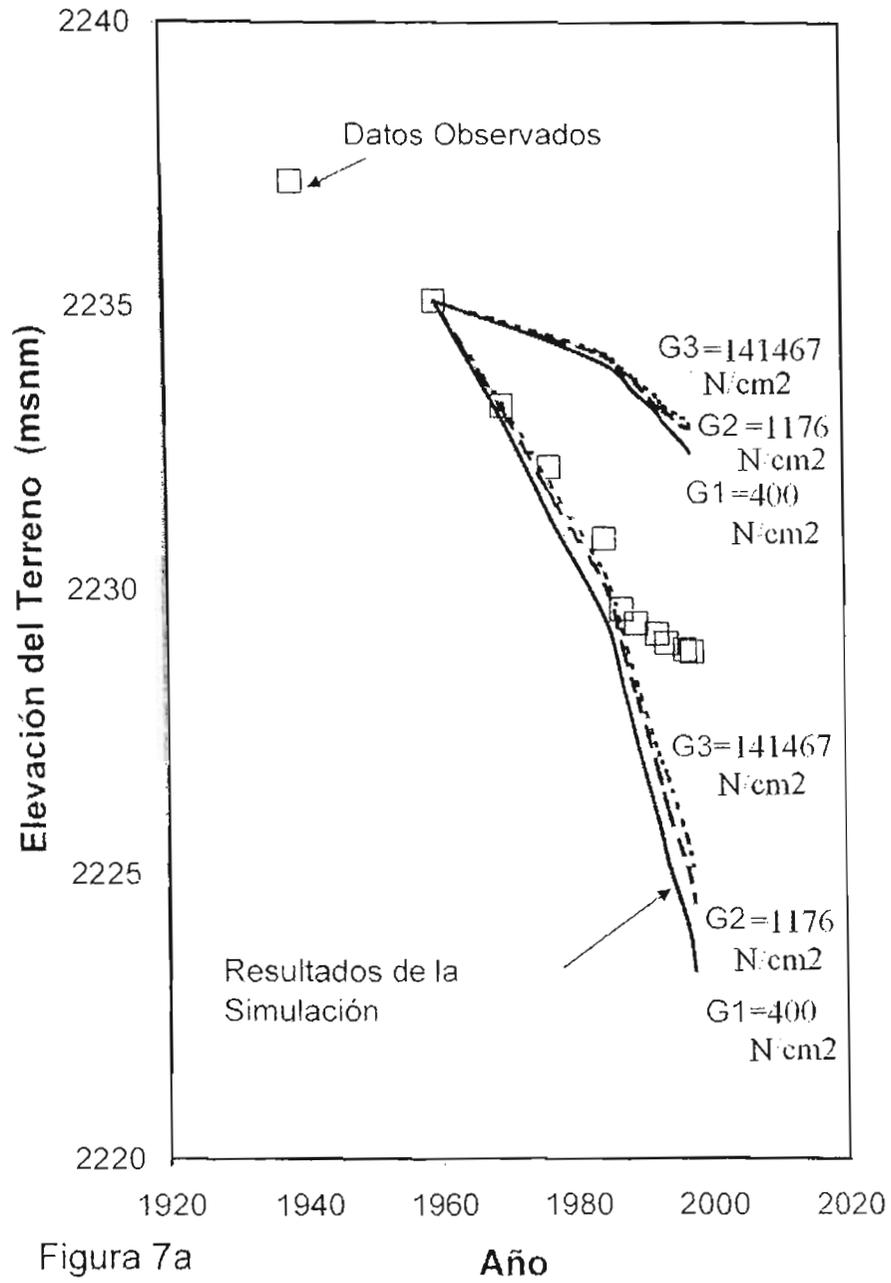


Figura 6

Año



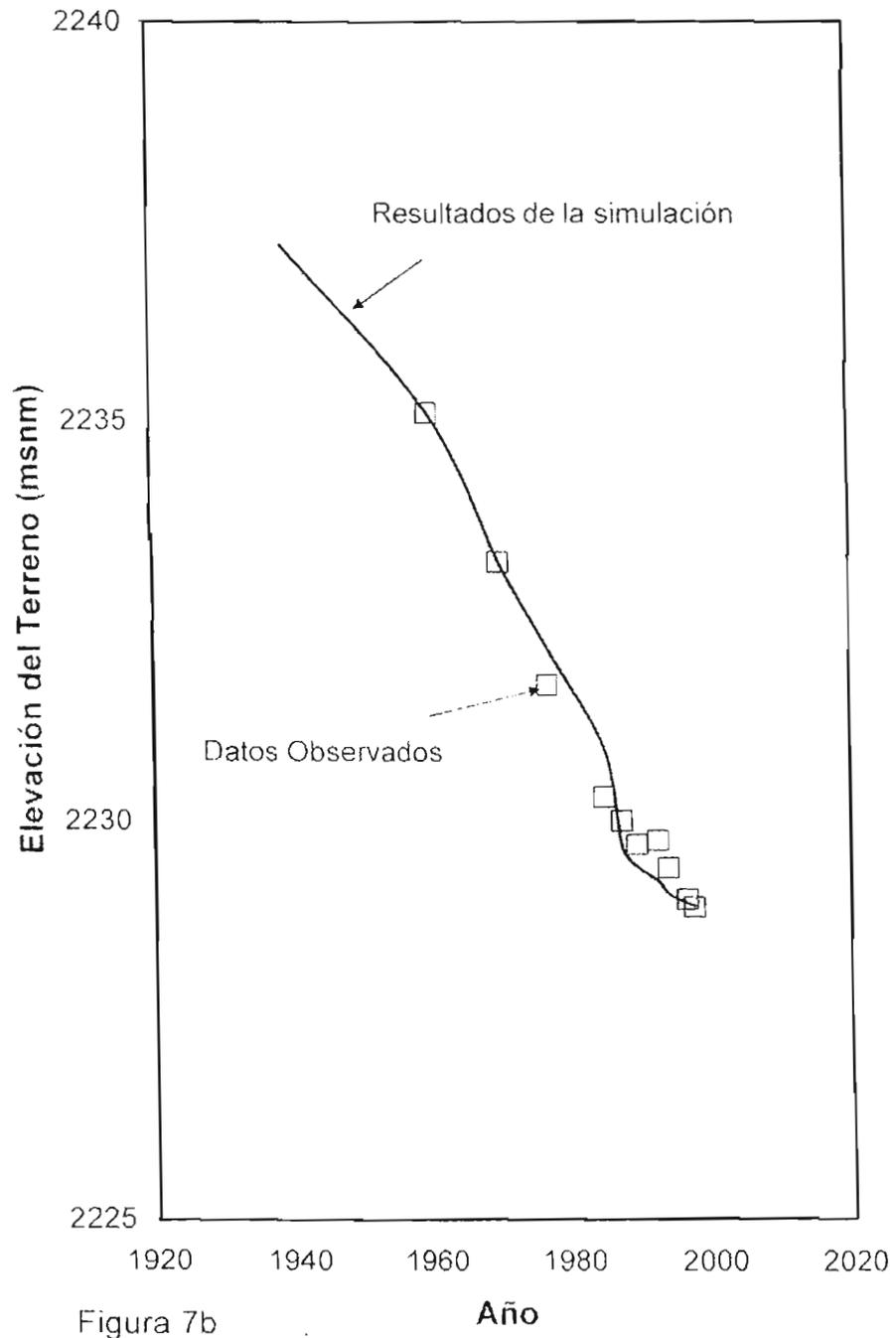


Figura 7b

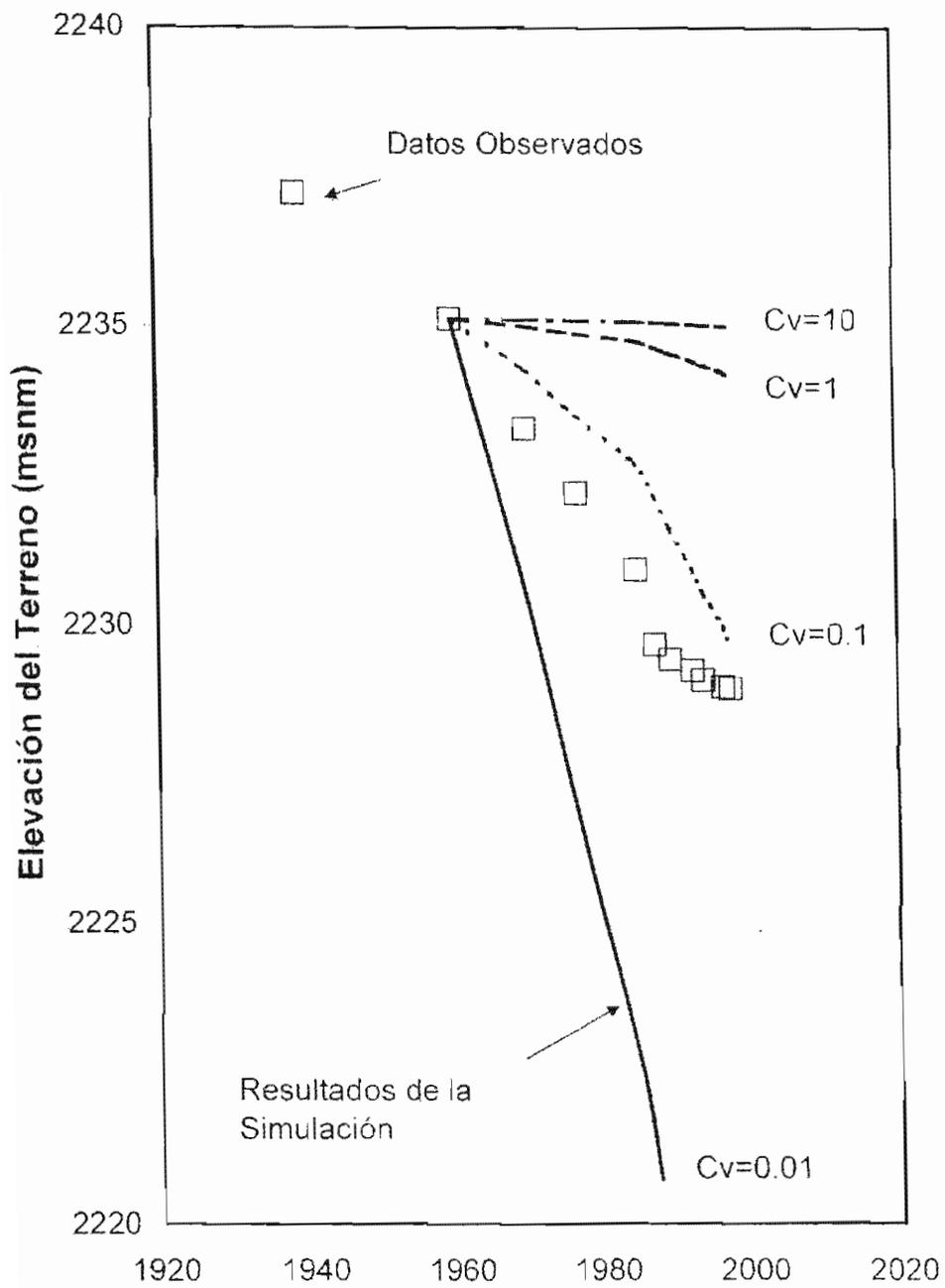


Figura 7c

Año

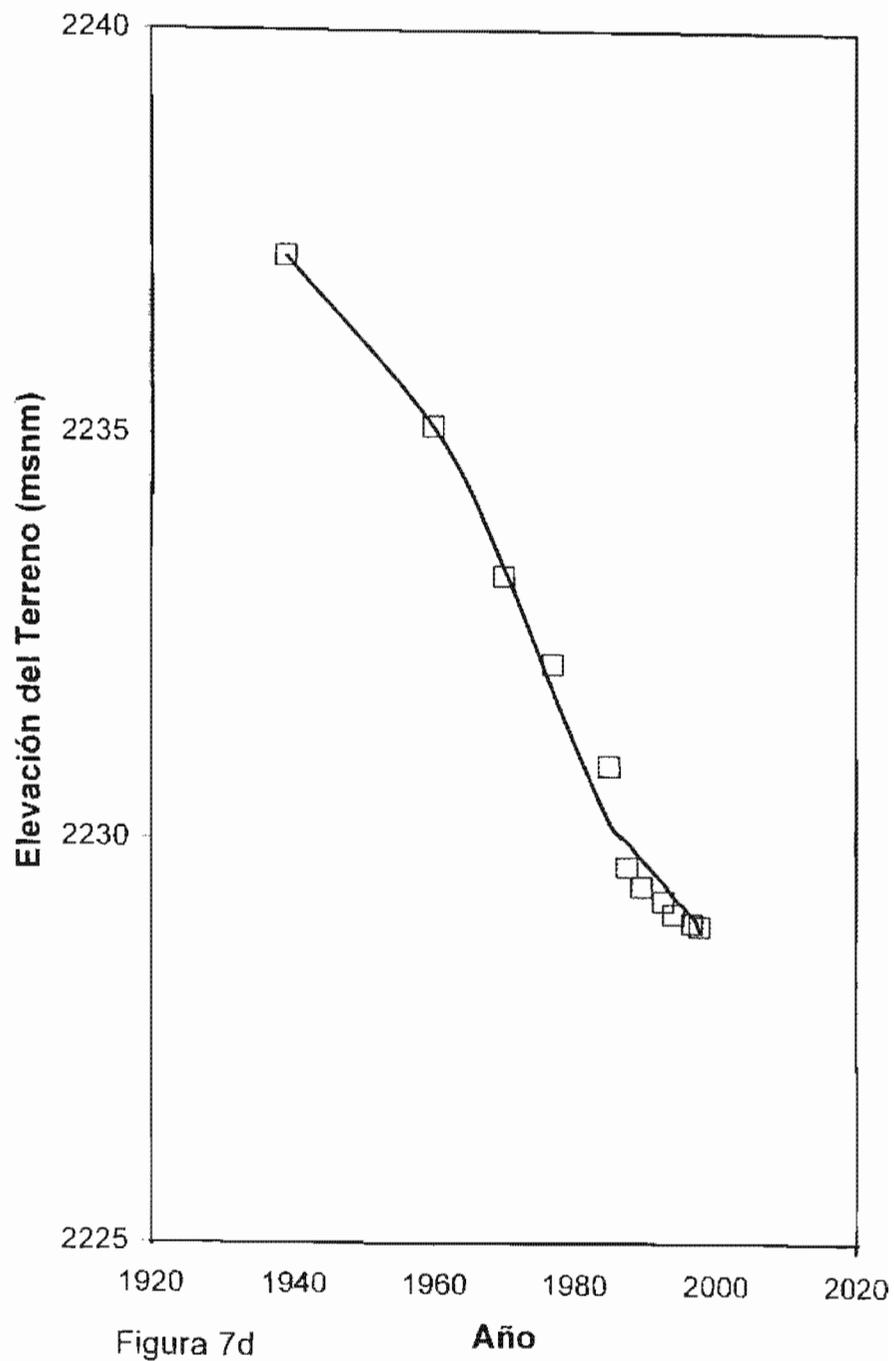


Figura 7d

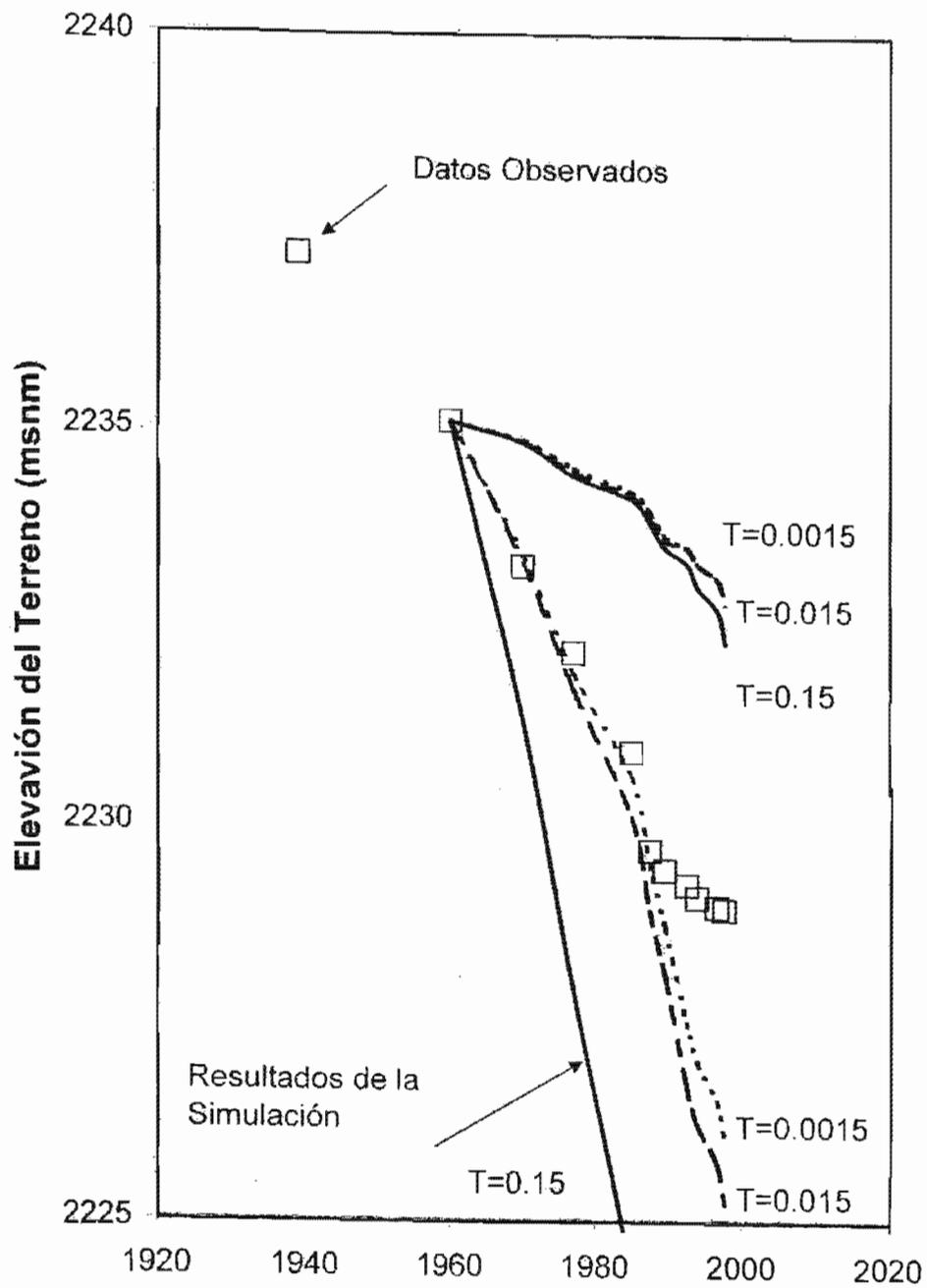


Figura 7e

Año

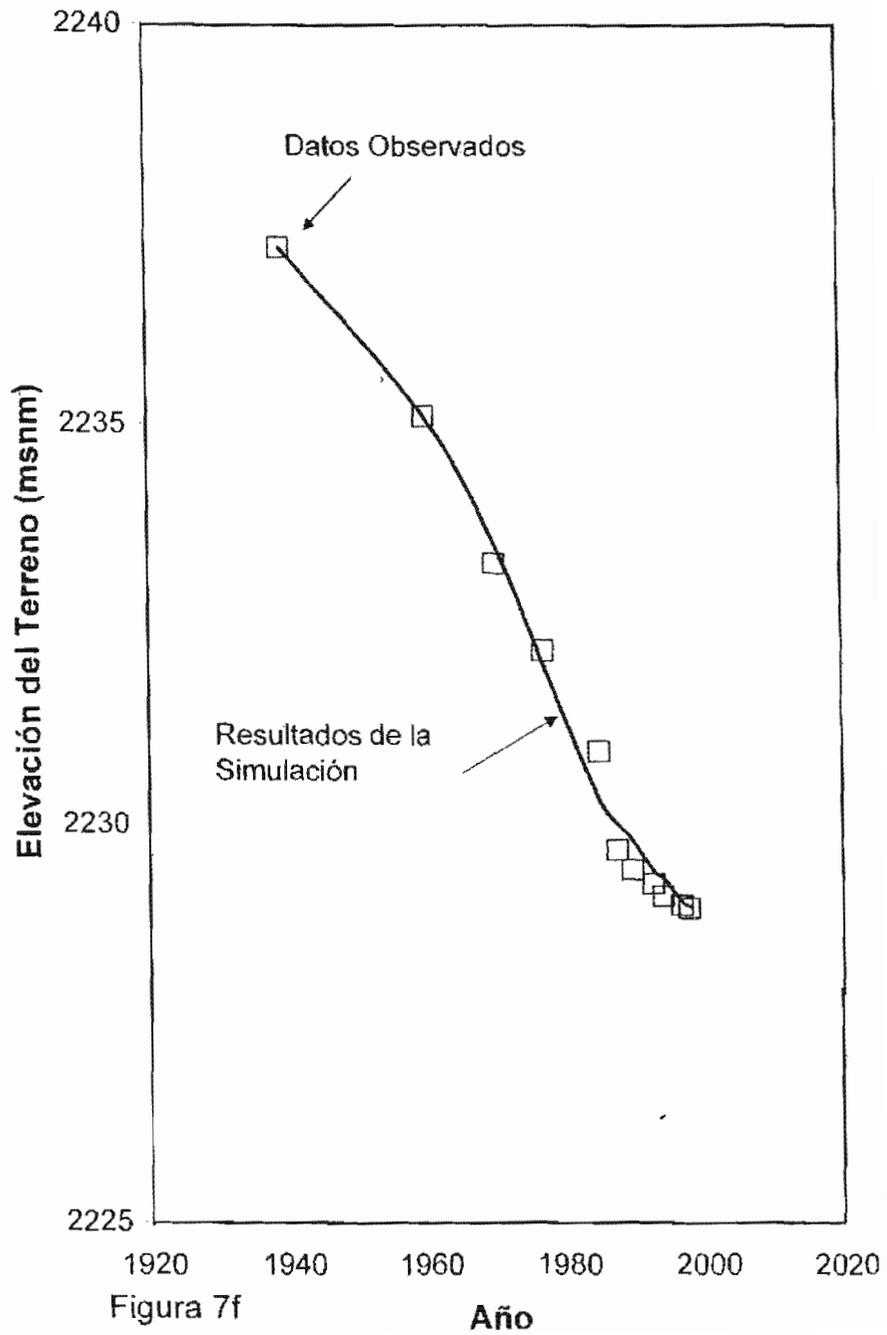


Figura 7f

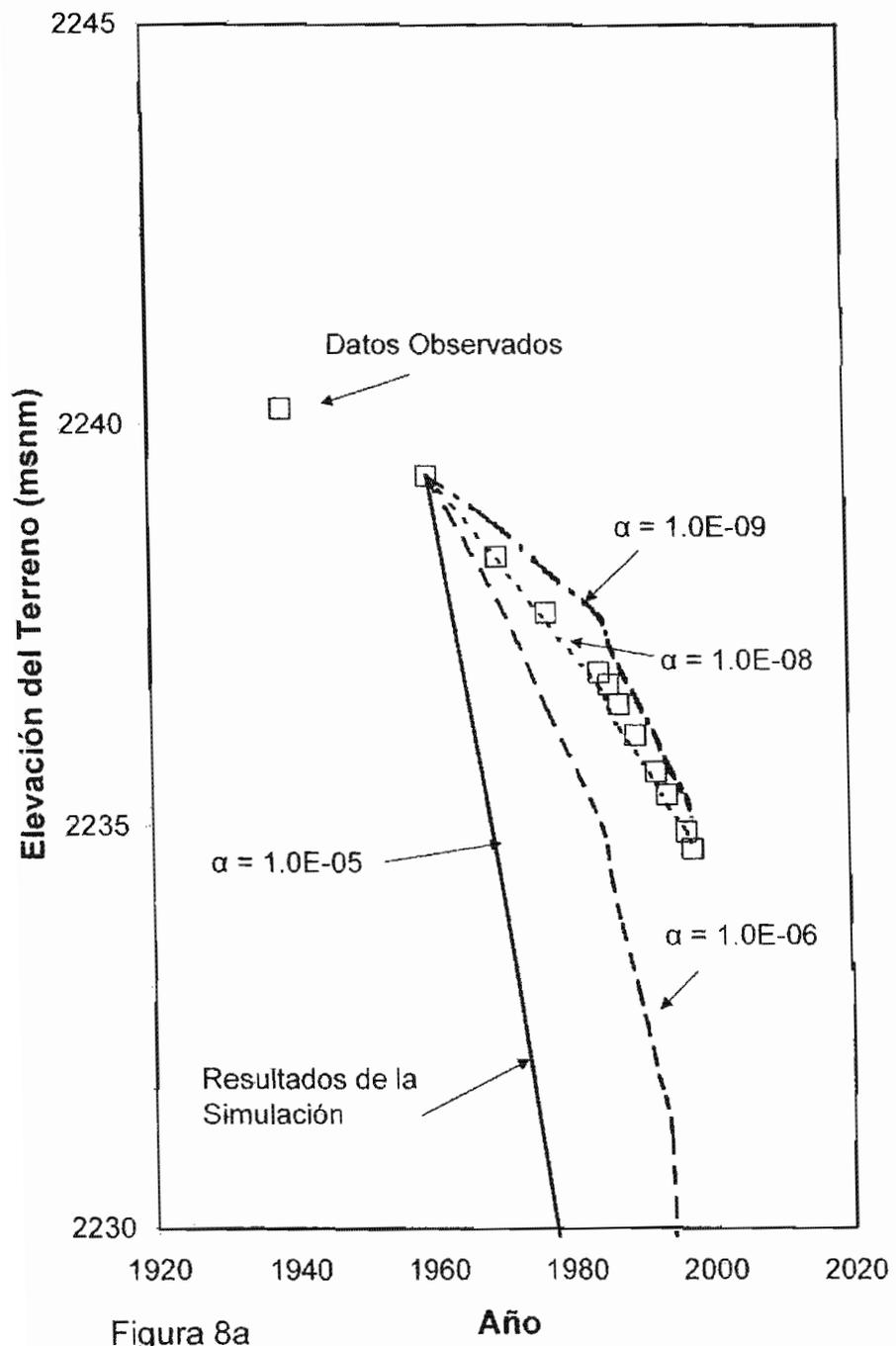


Figura 8a

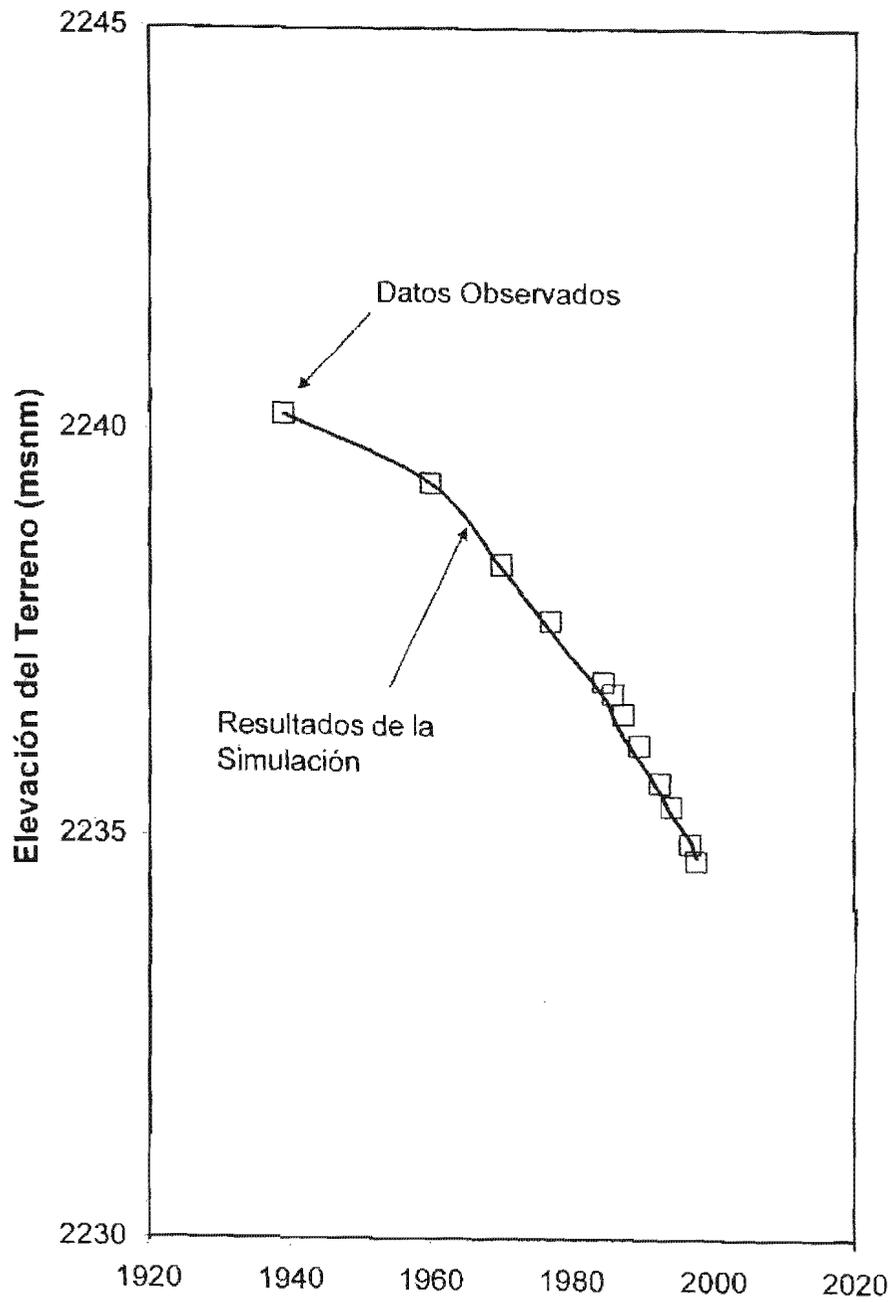


Figura 8b

Año

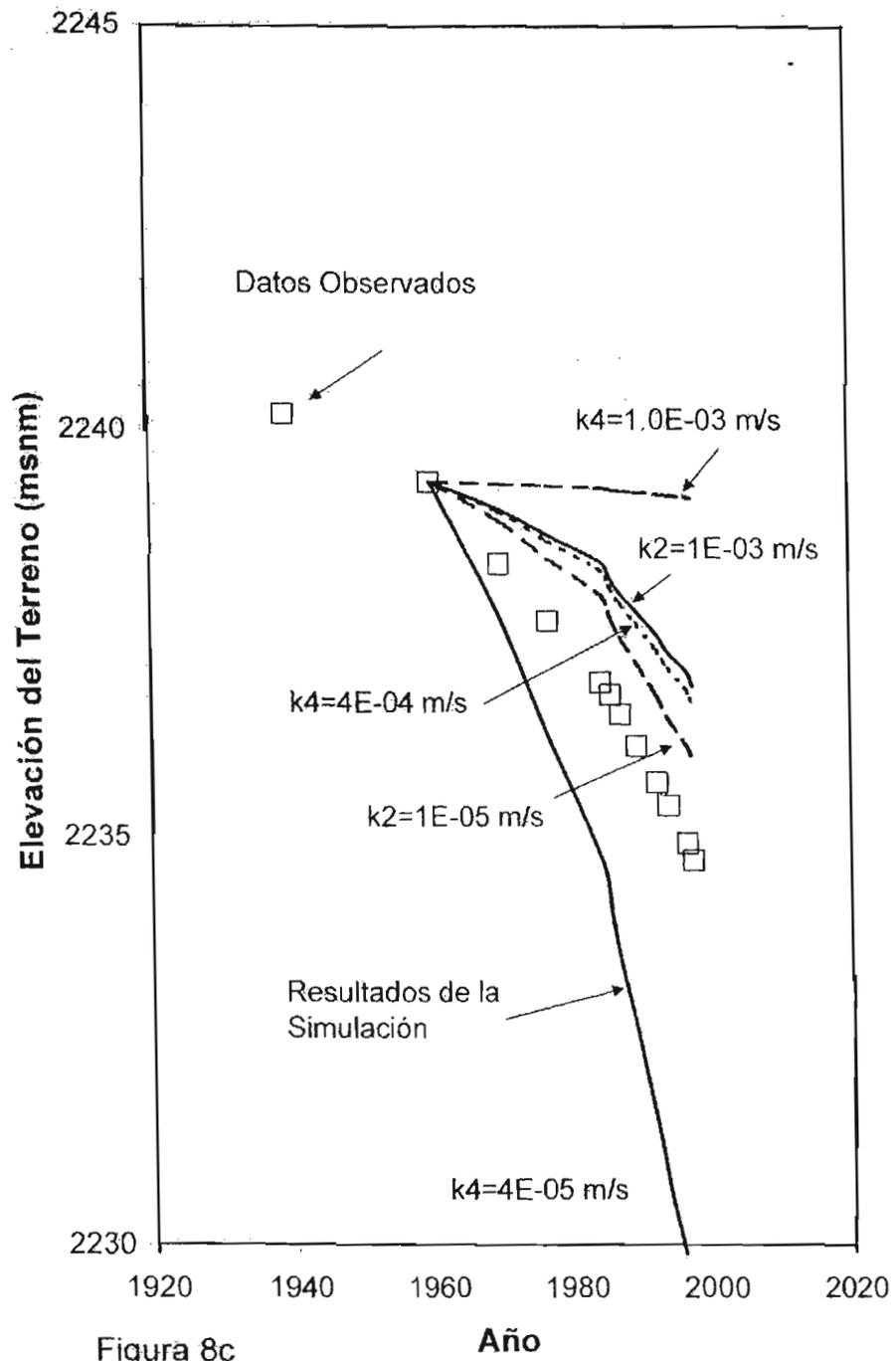


Figura 8c

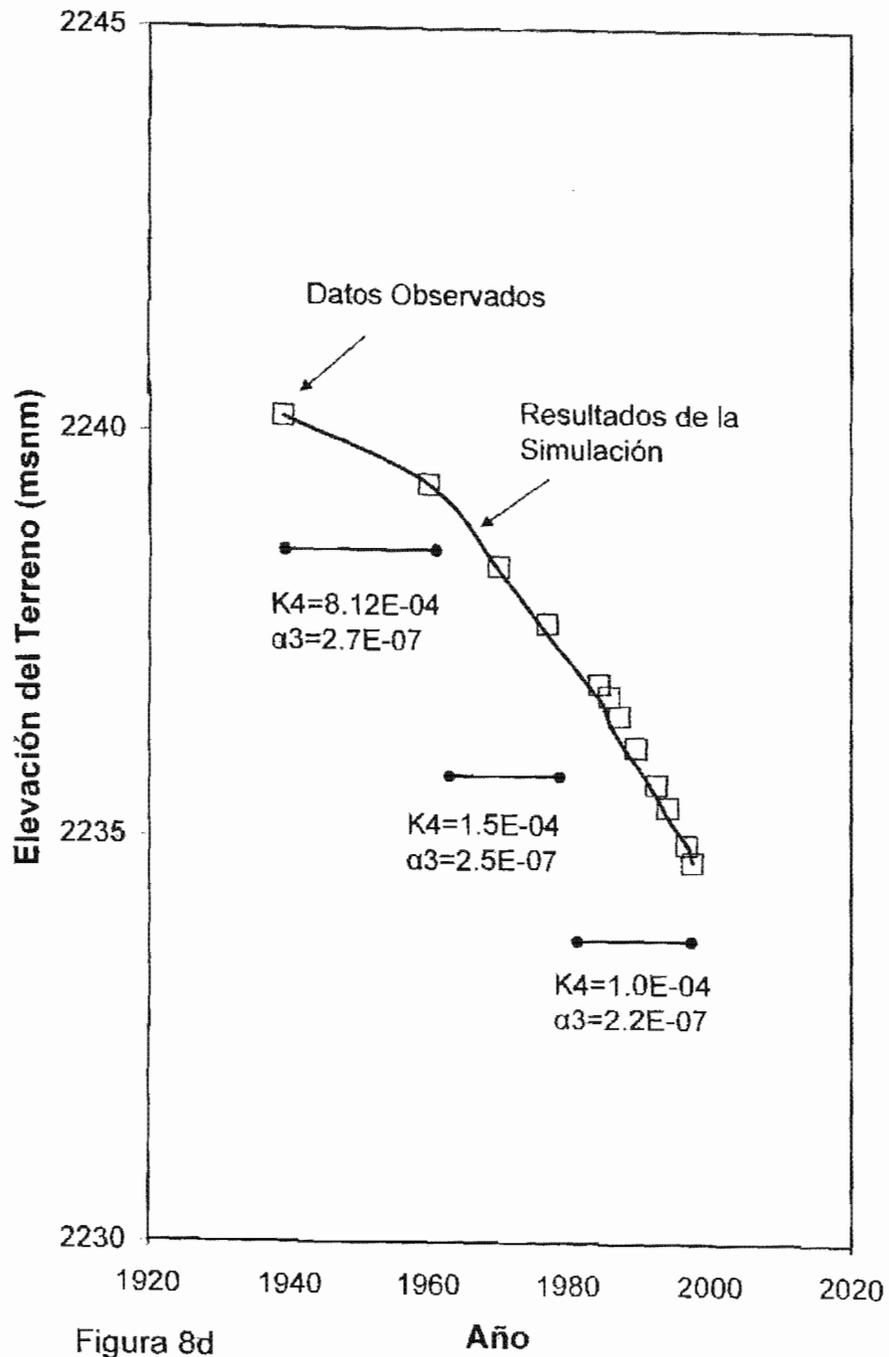


Figura 8d

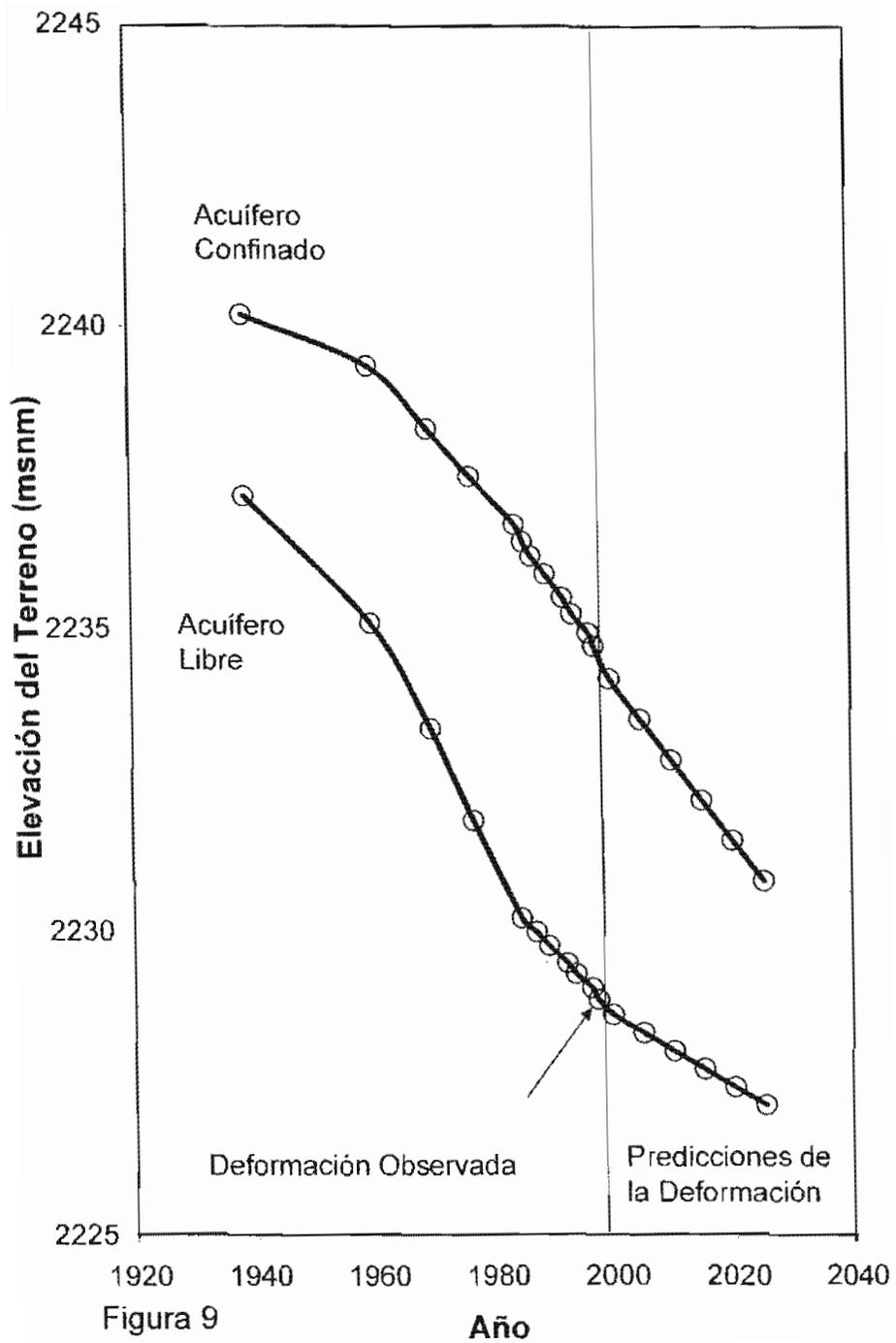
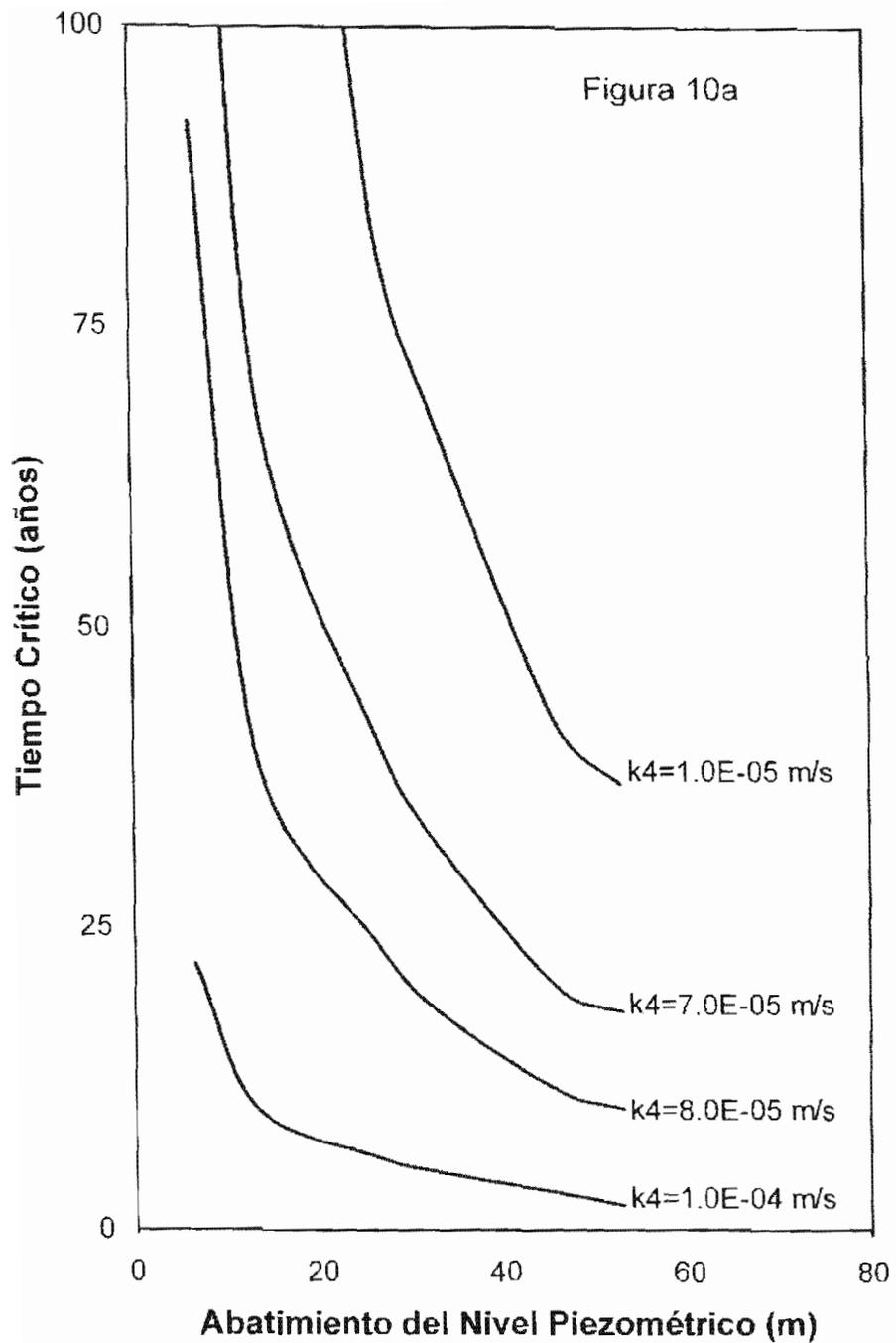
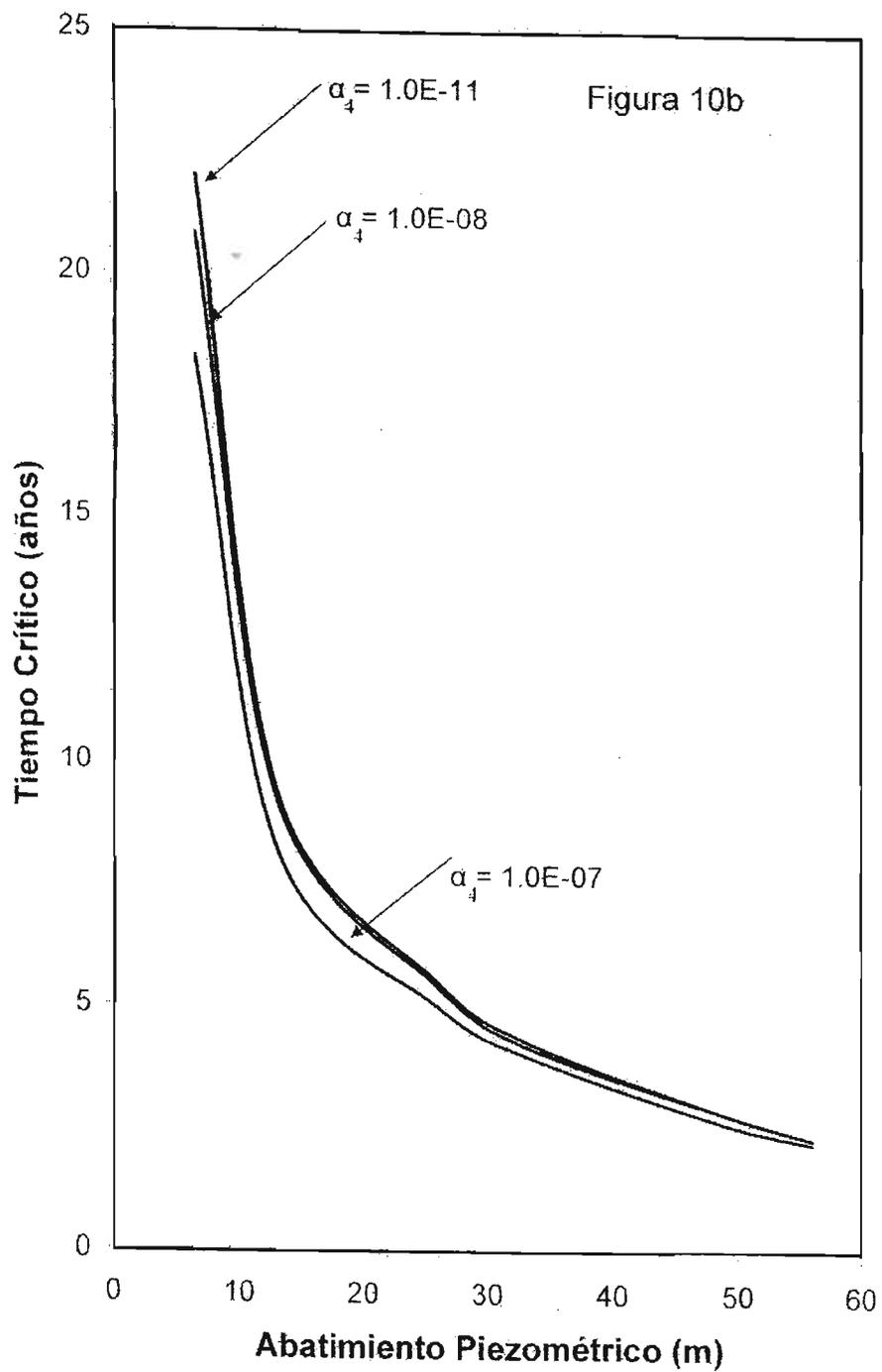


Figura 9





ANEXO 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS LIGEROS DE FASE NO-ACUOSA MÁS COMUNES EN MÉXICO

2.1 Introducción

En este Anexo se identifican los compuestos orgánicos de fase no-acuosa ligeros más comunes en México, particularmente los derivados de la industria del petróleo. Se describen las características físicas, químicas y toxicológicas de estos compuestos orgánicos.

El inicio del uso del petróleo en México registrado históricamente, se remonta hacia el período Preclásico que abarca los años de 1500 - 200 a.c. En este período las culturas de Remojadas, Alvarado y Viejón, que florecieron en el centro del Estado de Veracruz, fabricaban alfarería y figurillas de barro las cuales pintaban con chapopote (MNA, 1998). Posteriormente en el Preclásico tardío - Clásico temprano (100 a 300 d.c.), los Huastecos utilizaron el chapopote para decorar figurillas de barro cremoso (México Desconocido, 1994) y a mediados-finales del período Clásico y principios del Postclásico aproximadamente del año 600 a 900 d.c., los Totonacas utilizaban intensamente el chapopote para diversos fines, entre estos la pintura de cerámica. Las culturas indígenas del Golfo de México y principalmente en lo que ahora es el estado de Veracruz, han utilizado una de las formas del petróleo oxidado llamada "Chapopotli" que significa "grasa que humea", esta palabra constituye un mexicanismo y en "español" se ha denominado chapopote y las formas en que lo utilizaron son las siguientes: (Covarrubias, 1957; MNA, 1973; Davies, 1973; León-López, 1974; PEMEX, 1989; Chenaut, 1996).

- Elaboración de goma de mascar;
- Fabricación de artículos de cerámica. Como ejemplo se mencionan las figuras de cabezas humanas con adornos en forma de cresta, en las cuales la cresta y las pupilas están pintadas con chapopote
- Para usos medicinales;
- Como material cementante e impermeabilizante en construcciones y embarcaciones;
- Para fines rituales como incienso;
- Como iluminante (de donde viene su nombre).

Después de que las culturas del Golfo de México iniciaron el uso del petróleo oxidado o chapopote otras culturas también lo utilizaron principalmente en la construcción de cimentaciones, como la azteca en el centro de México.

Durante la época colonial realmente no se realizó una explotación sistematizada del petróleo que afloraba en las chapopoteras, y no fue sino hasta el año de 1862 en el Cerro del Tepeyac, donde el ingeniero Antonio del Castillo de la perforación de un pozo obtuvo agua mezclada con petróleo, el cual se utilizó para iluminación. En 1881, el Sr. Arthur Autrey un estadounidense de origen irlandés nacionalizado mexicano, fue la primera persona que, en forma sistemática y con tecnologías industriales, empezó a transformar el petróleo y a comercializarlo al comprar una mina de petróleo en donde instaló una refinería llamada "La Constancia" en Cantón de Papantla, Veracruz.

Posteriormente, entre 1910 y 1920, se empezaron a utilizar en México los conocimientos geológicos y geofísicos de profesionistas que aplicaron estas técnicas a la exploración petrolera en México (PEMEX, 1988a, 1988b, 1988c y 1989).

Desde principios de siglo hasta el 18 de marzo de 1938 fecha de la expropiación del petróleo por el entonces presidente Lázaro Cárdenas, inversionistas extranjeros desarrollaron y explotaron el petróleo mexicano. A partir de 1938 hasta la fecha la historia de la transformación del petróleo y del gas natural en la república Mexicana se ha caracterizado principalmente por cubrir las necesidades del mercado nacional. (León-López, 1974; IMP, 1975; PEMEX, 1988b, 1988c y 1989).

En la actualidad, México es considerado el segundo de los principales países productores de petróleo crudo en América y el séptimo a nivel mundial (PEMEX, 1996a, 1997; INEGI, 1997a, b, c). Tomando en cuenta lo expuesto anteriormente no es difícil comprender que desde tiempos prehispánicos México es considerado un país petrolero por excelencia y de que aún en la actualidad, los compuestos orgánicos derivados del petróleo son los principales compuestos orgánicos industriales producidos y manejados en México. Sin embargo, uno de los aspectos importantes que hay que considerar dentro del esquema del uso y aplicaciones de los compuestos derivados del petróleo es la generación implícita de residuos y sustancias peligrosas y su impacto al ser humano y al ambiente, especialmente en uno de los recursos más preciados en nuestro país, el agua subterránea.

Como ya fue mencionado, en México los hidrocarburos derivados del petróleo constituyen una parte esencial en la industria mexicana, especialmente los hidrocarburos aromáticos, ya que muchos de estos compuestos se usan en industrias tales como la automotriz; como solventes (tolueno, xileno y derivados bencénicos) y desengrasantes en la industria química; metalmecánica; como base de pinturas, resinas; para fabricación de gasolinas y diesel, etc. Sin embargo, desde el punto de vista impacto ambiental y al ser humano, los hidrocarburos aromáticos pueden ocasionar serios problemas ambientales e incluso al ser humano, ya que varios de ellos son cancerígenos y peligrosos (Plunkett, 1979; API, 1980a, b; Howard y otros, 1990).

Es muy importante considerar en forma apropiada el impacto al subsuelo de la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo ya que de lo contrario se pueden repetir sucesos como el ocurrido el 22 de abril de 1992, en la ciudad de Guadalajara, Jalisco. Este siniestro ocurrió, debido principalmente a la contaminación del subsuelo por hidrocarburos aromáticos contenidos en las gasolinas y diesel. La zona afectada abarcó un área de 13 kilómetros de largo por 100 m de ancho, en la cual la destrucción fue total, matando seres humanos y destruyendo bienes materiales como viviendas, automóviles, obras de infraestructura civil, etc. (Caldwell y otros, 1993, 1994).

2.2 Compuestos orgánicos de fase no-acuosa ligeros más comunes en México

En esta sección se describen los diferentes tipos de compuestos orgánicos ligeros de fase no-acuosa y los productos derivados de ellos provenientes de la industria del petróleo en nuestro país. Se

mencionan los volúmenes, tanto de los productos como de los residuos peligrosos de la industria petrolera, también se describen las características físicas, químicas y toxicológicas de dichos compuestos, poniendo énfasis en los encontrados en las gasolinas.

2.2.1 Compuestos orgánicos ligeros de fase no-acuosa más comunes en México derivados de la industria del petróleo

El uso de los compuestos químicos orgánicos fabricados por el hombre en la actualidad abarca prácticamente todas las ramas de la industria moderna. Sin embargo, en forma particular la aplicación de dichos compuestos se ha incrementado desde la segunda guerra mundial. La manufactura y variedad de los compuestos orgánicos fabricados por el hombre es inmensa ya que, desde 1828, año en que el químico alemán Friedrich Wöler sintetizó la urea -el primer compuesto orgánico preparado fuera de una célula viva a partir del cianato de amonio-, hasta la fecha se conocen más de 3,000,000 (tres millones) de compuestos orgánicos de los cuales alrededor de 40,000 son los más usados en la actualidad, y se estima que cada año se producen varios miles de nuevos compuestos (Barker, 1989; Choppin y otros, 1990; Solomons, 1992). En México, tan solo la industria del petróleo incluyendo exploración, refinación y petroquímica produce más de 680 diferentes compuestos derivados del petróleo (INEGI, 1994a, b; PEMEX, 1996b, 1997).

Antes de mencionar los diferentes tipos de compuestos orgánicos más ligeros que el agua (COMLA) más comunes en México, será necesario identificar el giro industrial al que corresponde la industria petrolera, tanto en México como en otros países.

De acuerdo a estudios a nivel internacional (Batstone y otros, 1989), la industria petrolera se clasifica dentro de las industrias generadoras de energía en donde se mencionan las actividades de extracción y refinación de productos derivados del petróleo. En nuestro país la industria petrolera se encuentra clasificada dentro del sector de la “Minería y extracción del petróleo”, cuyas actividades incluyen la extracción, refinación y producción de petroquímicos. La industria petrolera en México (sin contar las instalaciones de elaboración de lubricantes y asfalto), en 1989, contaba con 33 unidades industriales, mientras que en 1994 dicha industria contaba con 24 unidades, en donde se refinaban y procesaban los hidrocarburos derivados del petróleo (INEGI 1989, 1994a,b), de acuerdo con los Censos Industriales XIII y XIV (Tabla A2.1), en la actualidad entre refinerías y centros de almacenamiento y distribución existen más de 120 en nuestro país (PEMEX Refinación, 2002).

TABLA A2.1. NÚMERO DE ESTABLECIMIENTOS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO (INEGI 1989, 1994a,b)

Rama y clase de actividad	Establecimientos	Personal ocupado total promedio
Fabricación de productos petroquímicos básicos	18	19,311
Refinación de Petróleo	6	19,818

Elaboración de aceites lubricantes y aditivos	112	5,165
Fabricación de materiales a base de asfalto	84	2,85
Total	220	47,144

Los hidrocarburos derivados del petróleo producidos en la República Mexicana abarcan cinco grupos principales:

i) **Petróleo Crudo.** Se clasifica de acuerdo a su densidad API en pesado (densidad API $\leq 27^\circ$) o ligero (densidad API $> 27^\circ$). El petróleo crudo excluye la producción de condensados y la de líquidos del gas natural obtenidos en plantas de extracción de licuables. PEMEX produce tres tipos de petróleo crudo denominadas (PEMEX, 1996a, b):

- Maya. Crudo pesado con densidad API 22° y 3.3% de azufre en peso.
- Istmo. Crudo ligero con densidad API 33.6° y 1.3% de azufre en peso.
- Olmeca. Crudo muy ligero con densidad API 39.3° y 0.8% de azufre en peso.

ii) **Petroquímicos básicos.** Son los productos químicos elaborados por la nación, por conducto de Petróleos Mexicanos o de organismos o empresas subsidiarias de dicha institución o asociadas a la misma, creadas por el Estado, en las que no pueden tener participación de ninguna especie la iniciativa privada. Estos productos son ocho y comprenden los siguientes compuestos: Butano, etano, heptano, hexano, materia prima para negro de humo, naftas, pentanos y propano. (PEMEX, 1996a, b, 1997)

iii) **Petroquímicos secundarios.** Son los productos petroquímicos cuya elaboración requiere permiso de la Secretaría de Energía. PEMEX produce 13 compuestos petroquímicos secundarios y son los siguientes: Acetileno, amoníaco, benceno, butadieno, butilenos, etileno, metanol, n-parafinas, ortoxileno, paraxileno, propileno, tolueno y xilenos. La iniciativa privada produce más de 600 diferentes productos petroquímicos secundarios (PEMEX, 1996a, b, 1997).

iv) **Petroquímicos no controlados.** Estos compuestos pueden ser elaborados indistintamente por el sector público o privado sin requerir autorización alguna por parte de la Secretaría de Energía. Estos compuestos son los más numerosos. PEMEX produce 35.

v) **Productos de refinación.** Incluyen los siguientes productos: Gas "LPG" o licuado, gas seco, gasolinas, turbosinas y combustible para aeronaves, kerosenos, diesel, gasóleo industrial, combustóleo, asfaltos, aceites lubricantes, grasas, parafinas, otros como aeroflex 1-2, coque, gasóleo de vacío a exportación, extracto furfural y fondos de alto vacío (INEGI, 1994a, b, 1997a, b, c; PEMEX, 1996a, b, 1997).

2.2.2. Generación y descripción de volúmenes de productos derivados del petróleo.

En las figuras A2.1, A2.2, A2.3 y A2.4, se observa la producción de hidrocarburos en México, la elaboración de productos petroquímicos y los productos derivados del petróleo elaborados en las refinerías (INEGI 1989, 1994a, b y 1997a, b, c; PEMEX, 1994a, 1995, 1996a, 1997 y 1998).

La Figura A2.1, muestra la producción de hidrocarburos en México por PEMEX Exploración y Producción, correspondiente al período 1984 - 1995. En dicha figura se observa que, con excepción de los años 1988 a 1990, se ha mantenido en un volumen de producción de 1280 a 1330 millones de barriles/año. Para el período de 1988 a 1990, se tuvo una producción inferior a 1270 millones de barriles/año, siendo el punto más bajo la producción de 1988 con un volumen de 1248 millones de barriles (PEMEX, 1996a, 1997; INEGI, 1997a, b, c).

La elaboración de productos petroquímicos como puede observarse en la Figura A2.2, para el período de 1984 - 1995, ha tenido un incremento lineal de aproximadamente 800,000 toneladas/año, con excepción del año de 1993, en el cual se tuvo una disminución de -1.554 millones de toneladas con respecto a la producción del año anterior.

En cuanto a los productos derivados del petróleo elaborados en las refinerías, se han dividido en dos de acuerdo a su nivel de producción. La Figura A.2.3, muestra los asfaltos, grasas, gasóleo industrial, otros (aeroflex 1-2, coque, gasóleo de vacío a exportación, extracto furfural y fondos de alto vacío), parafinas, querosenos y lubricantes con un volumen de producción menor a 15 millones de barriles/año (mmb/a). La Figura anterior muestra que el volumen de producción para cada compuesto se ha mantenido aproximadamente constante con excepción de la producción de asfaltos y productos como aeroflex 1-2 en los cuales se han tenido variaciones importantes en los años 1993 y 1994. En este grupo la producción mayor corresponde a asfaltos con un volumen promedio de 10 mmb/a para el período de 1991 a 1996.

La Figura A.2.4, muestra la producción de productos derivados del petróleo elaborados en las refinerías con volumen de producción superior a los 15 millones de barriles/año. Se observa que la mayor producción corresponde a las gasolinas con una producción promedio para el período de 1991 a 1996 de 150 mmb/a y en segundo lugar al diesel con una producción promedio para el mismo período de 100 mmb/a para el mismo período.

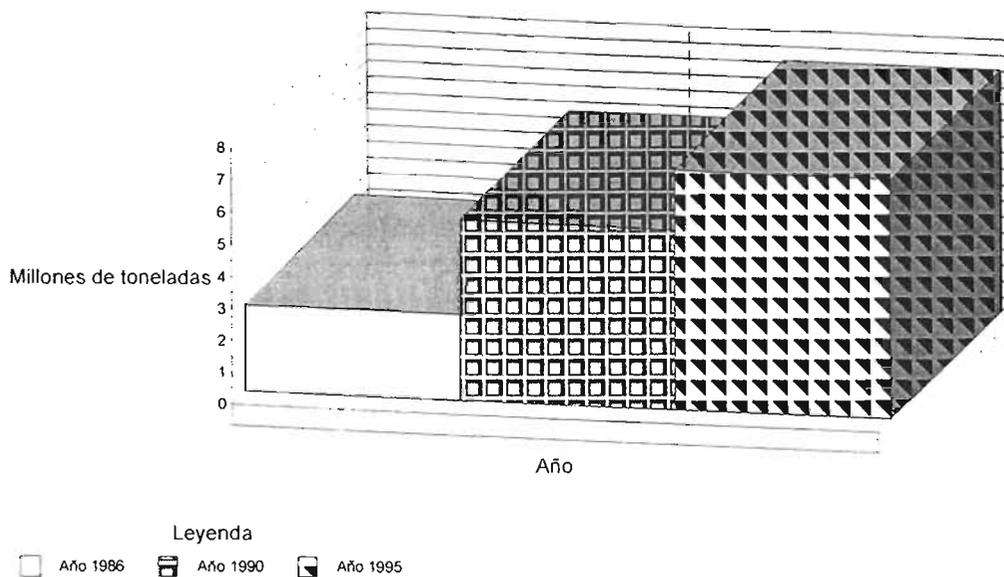
2.2.2.2 Generación de residuos peligrosos. Industria petrolera.

Las estimaciones sobre la generación de residuos industriales en nuestro país son de 164,250,000 toneladas para el año de 1992. De la cifra anterior se estima que para dicho año se generaron aproximadamente 5,292,500 toneladas de residuos potencialmente peligrosos lo cual implica que aproximadamente un 3.2 % del total de residuos industriales generados en México corresponden a residuos peligrosos (INE, 1993; Rivero y otros, 1997).

Sin embargo, la generación de residuos peligrosos en México se ha incrementado año con año, En 1986 se generaron 2.737 millones de toneladas; para 1990, 5.657 millones de toneladas y para 1995, se generaron de 7 a 7.5 millones de toneladas de residuos peligrosos. Se estima que aproximadamente el 90 % de los residuos generados no recibe el tratamiento y/o disposición adecuada (Díaz-Barriga, 1995). La Figura A2.5 muestra las estadísticas anteriores. Esta gráfica muestra que la tendencia de generación de residuos peligrosos en México es contraria a la tendencia de generación de residuos industriales en otros países, como es el caso de EEUUA, en donde el

volumen de generación de residuos industriales y, especialmente de los peligrosos, ha disminuido con la aplicación de técnicas de minimización de residuos industriales, mayor uso de tecnologías limpias y la filosofía del desarrollo sustentable (USEPA, 1986; Dupont, 1990).

Figura A2.5 Generación de residuos peligrosos en México. Datos tomados de Díaz-Barriga, 1995



El tipo de residuos peligrosos que se generan con mayor frecuencia en México son los que se presentan en la Tabla A2.2 (INE, 1993; Rivero y otros, 1997):

TABLA A2.2 . TIPO DE RESIDUOS GENERADOS EN MÉXICO.
(INE, 1993; Rivero y otros, 1997)

Residuos peligrosos	Porcentaje (%)
Solventes	362
Aceites y grasas	1289
Pinturas y barnices	771
Soldadura plomo-estaño	563

Resinas	445
Ácidos y bases	272
<i>Derivados del petróleo</i>	246
Metales pesados	201
Adhesivos	169
Freón	115
Lodos	115
Silicón	54
Tintas	35
Plásticos	26
Otros	2079

De la tabla anterior se observa que un 2.46% del total de residuos peligrosos generados en México provienen del petróleo, lo cual quiere decir que, según dicha información, unas 130,195.5 t/año corresponden a residuos provenientes de la industria petrolera. El tipo de residuos industriales y peligrosos generados en la industria petrolera abarca los siguientes materiales: lodos aceitosos, plomizos, blancos y biológicos; catalizadores gastados; asbestos; residuos sólidos que contienen azufre; suelos/roca y aguas contaminados con petróleo o derivados de éste; materiales usados como filtros, aislantes y aceites; material contaminado con bifenilos policlorados. (ARPEL, 1992; Olivares, 1995; Aguilar-Pérez y otros, 1997a, b;). La norma oficial mexicana NOM-052-ECOL/93, clasifica a ocho diferentes tipos de residuos industriales provenientes de la industria petroquímica como peligrosos. La Tabla A2.3 muestra el proceso industrial donde se generan, el tipo de residuos peligrosos producidos y las características que lo hacen peligroso.

TABLA A2.3. PROCESOS INDUSTRIALES Y RESIDUOS PELIGROSOS GENERADOS
Datos tomados de NOM-052-ECOL/93

Proceso industrial	Residuo peligroso	Clave CRETIB de peligrosidad
Producción de acrilonitrilo	Polímero y catalizador gastado de la purga de la torre de apagado	T
Producción de butadieno	Residuos de la deshidrogenación del n-butano	T
Producción de derivados clorados	Clorados intermedios provenientes del fondo de la columna redestiladora de monómero de cloruro de vinilo	C, T, I

Producción de acetaldehído	Crotonaldehído residual del corte lateral de la torre de destilación del proceso vía oxígeno	C, T, I
Producción de acetaldehído	Cloracetaldehído proveniente del fondo de la torre purificadora y torre lateral del proceso vía aire	C, T
Producción de estireno-etilbenceno	Catalizador con óxidos de hierro, cromo y potasio provenientes del reactor de deshidrogenación	T
Producción de percloroetileno	Derivados hexaclorados provenientes de los fondos de la columna de recuperación de percloroetileno	T
Tratamiento primario de efluentes	Lodos de los separadores API y cárcamos	T, I

Como ya ha sido observado en la literatura mexicana, se tienen muy pocos datos publicados sobre inventario, generación y estadísticas de residuos peligrosos provenientes de la industria petrolera, y de la industria en general. Sin embargo, existen modelos para estimar las tasas de producción de residuos peligrosos de alguna industria en particular tomando en cuenta los siguientes criterios:

- Residuos generados por unidad de producción. (Niessen, 1977).
- Número de empleados involucrados en la producción. (Jauge, 1992).
- Valor económico de la producción.
- Número de habitantes de un país.
- Del PNB de un país. (OECD, 1985).
- Relación volumen de producción-cantidad generada de residuos, basada en inventarios.

Si se toma el criterio de Jauge (1992), de la estimación de la generación de residuos industriales peligrosos de acuerdo al número de empleados involucrados en la producción, se tienen valores de 0.25 a 3.07 ton/año/empleado dependiendo del giro industrial de que se trate. Para la industria química de producción se tiene un índice de generación de 2.57 ton/año/empleado.

Como puede observarse de la Tabla A2.1, para 1994, un total de 47,144 empleados laboraban en la industria del petróleo y de sus derivados. Tomando en cuenta un índice de generación de 2.57 ton/año/empleado se considera que se produce un total de 121,160 toneladas de residuos peligrosos provenientes de la industria del petróleo.

De acuerdo a información basada en inventarios de residuos industriales, proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo, para 1990 se generaron 558,141.77 toneladas, de los cuales el 53.43% son peligrosos, es decir, 298,202.56 toneladas de residuos peligrosos de PEMEX (incluyendo los de Refinación y Petroquímica).

En relación a la industria de elaboración de aceites lubricantes y aditivos, la cual genera también un volumen importante de residuos peligrosos, para 1994, se tuvo una producción anual aproximada de aceites lubricantes nuevos de 690 millones de litros. Esta producción generó un volumen de 450 millones de litros de lubricante usado. Se estima que aproximadamente unos 400 millones de litros de aceite usado impactaron el medio ambiente, ya que se incineraron en forma inadecuada y se vertieron al subsuelo en minas, talleres, drenajes, etc., con la consecuente contaminación de suelos/roca, aguas subterráneas, ríos, lagos y mares (Comisión Nacional del Petróleo, Gas y Petroquímica, 1994; Flores-López, 1995).

Resumiendo, la tabla A2.4 muestra los datos estimados sobre generación de residuos peligrosos provenientes de la industria petrolera en México.

TABLA A2.4. GENERACIÓN ESTIMADA DE RESIDUOS PELIGROSOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA.

Año	Fuente	Método de obtención	Residuos Peligrosos de la industria petrolera (toneladas)
1992-1993	INE (1993); Rivero y otros (1997)	Cálculo a partir del porcentaje del tipo de residuos industriales/peligrosos	130,195.5
1990	Jauge (1992); INEGI (1994a, b).	Cálculo a partir del número de trabajadores y del índice de generación	121,16
1990	IMP (1993)	Inventario	298,202.56

Como puede observarse de la tabla anterior y de las estadísticas presentadas, se puede concluir lo siguiente:

- No existen suficientes datos estadísticos que permitan describir en forma exacta y confiablemente el volumen de residuos peligrosos generados de la industria del petróleo y sus derivados, por lo que su monitoreo en cuanto a reducción aplicando técnicas de minimización de residuos por lo menos hasta 1995, no es posible.
- Diferentes métodos de estimación de residuos peligrosos proporcionan diferentes datos sobre el volumen de generación de residuos peligrosos.
- Los datos sobre generación de residuos peligrosos provenientes de la industria petrolera con base en inventarios son 2.3 veces superiores a los obtenidos con modelos de estimación, como por ejemplo, el que considera el número de trabajadores y el índice de generación por trabajador/año.
- Los datos que probablemente reflejan más los volúmenes de residuos peligrosos generados son los basados en inventarios de residuos industriales; sin embargo, estos no se encuentran publicados y/o accesibles al público o a la comunidad científica para su análisis.

2.2.2.1 Generación de residuos peligrosos en el área metropolitana de la Ciudad de México

No se tiene información precisa sobre la generación de residuos industriales y particularmente peligrosos en el área metropolitana de la Ciudad de México. Sin embargo, con base a estimaciones se calcula que aproximadamente se generaron 1,839,000 toneladas de residuos peligrosos para el año de 1994 en el área de la Ciudad de México. La zona centro del país formada por los Estados de Guanajuato, Michoacán, Morelos, Puebla, Querétaro, Estado de México, Tlaxcala y Distrito Federal, produce el 65% de los residuos peligrosos generados en toda la República Mexicana. En esta misma área se concentra el 40% de la población, se obtiene el 55% del PIB y abarca solo el 7% del territorio nacional (Flores y otros, 1997).

Si se aplica el criterio del cálculo de residuos peligrosos a partir del número de trabajadores y del índice de generación de residuos peligrosos a partir de instalaciones donde se producen sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y de plástico, con base en la información presentada en la Tabla A2.1, se ocupan en promedio 173,833 trabajadores/año en el área del Estado de México y del Distrito Federal. Tomando en cuenta un índice de generación de 2.57 ton/año/empleado, esta zona produce un total de 446,750.81 toneladas de residuos peligrosos provenientes de la industria del petróleo, esta cifra representa aproximadamente el 24.29% del total de los residuos peligrosos generados en la cuenca del Valle de México.

TABLA A2.5. UNIDADES ECONÓMICAS Y PERSONAL OCUPADO EN INSTALACIONES EN DONDE SE MANEJAN PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO EN EL ÁREA DE LA CIUDAD DE MÉXICO. Fuente de información: INEGI (1994b, 1996, 1997b, 1997c)

Actividad	Unidades económicas	Personal ocupado promedio	Localidad
Sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y de plástico	1,125	76,619	Estado de México
Sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y de plástico	1,805	97,214	D.F.
Total	2,93	173,833	

A.2.2.3 Características físicas, químicas y toxicológicas de los compuestos orgánicos ligeros producidos en México

En esta sección se describirá en forma breve los grupos que componen a los hidrocarburos mencionando sus características principales y su fórmula química general, después se describirán las características físico-químicas de los productos químicos derivados de la industria del petróleo

en nuestro país y al final de esta sección se mencionan las características toxicológicas y de peligrosidad de productos químicos derivados de la industria del petróleo producidos en México.

Compuestos químicos que forman las gasolinas

Las gasolinas son una mezcla de varios cientos de hidrocarburos que se obtienen mediante la refinación del petróleo y producen energía mediante su combustión. En México, las gasolinas contienen más de 200 hidrocarburos y otros compuestos químicos con cadenas de menos de 12 carbonos que comprenden seis familias (Orellana, 1963; Gross, 1973; API, 1985; Dunmyer y Bailey, 1989; IMP, 1993):

- Parafinas o alcanos. Compuestos lineales poco reactivos, los alcanos ligeros aumentan la volatilidad de la gasolina
- Isoparafinas. Compuestos ramificados que aumentan el octano
- Olefinas o alquenos. Compuestos con enlaces dobles, muy reactivos en la formación del ozono. A esta familia pertenece el 1,3 butadieno el cual es más cancerígeno que el benceno y el formaldehído.
- Aromáticos. Compuestos cíclicos no-saturados, su uso en las gasolinas aumenta el octano. La base de esta familia la constituye el benceno, compuesto considerado tóxico. Esta familia desde el punto de vista de impacto al subsuelo se considera la más importante.
- Éteres y alcoholes. Compuestos oxigenados, mejoran la combustión y el octano, el más usado en las gasolinas es el éter metil terbutílico (Methyl Tert-Butyl Ether, MTBE) y el etanol; sin embargo, incrementan la emisión de formaldehído a la atmósfera como producto de combustión.
- Otros. Como antidetonantes (tetraetilo de plomo), aditivos-detergentes-dispersantes, azufre, oxígeno, dibromuro de etileno (ethylene dibromide) y fósforo.

El diesel pertenece al grupo de los productos de destilación fraccionaria del petróleo denominados medianos. A este mismo grupo pertenecen también el queroseno, combustibles para aviones de propulsión, y los combustibles ligeros. Los productos de destilación medianos pueden contener hasta 500 diferentes compuestos, principalmente hidrocarburos con cadenas de 12 a 14 carbonos. Estos compuestos en general son más densos, menos volátiles, menos móviles, con contenidos menores de hidrocarburos monoaromáticos (BTEX, por benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y con solubilidades menores que las gasolinas (API, 1989).

A.2.2.3.2 Características físicas y químicas de los compuestos orgánicos

Como parte de los estudios para determinar el impacto al subsuelo por contaminación de productos orgánicos es muy importante conocer y determinar las propiedades físicas y químicas de los compuestos en cuestión ya que la estructura físico-química de estos compuestos determina en gran medida la naturaleza y el comportamiento de los mismos en el medio ambiente (North, 1985).

Presión de vapor

Para el caso de la presión de vapor para los compuestos fabricados en México derivados de la industria petrolera se tienen valores desde 0.0878 mm Hg (etilenglicol) hasta 4250 mm Hg (diclorodifluorometano).

Solubilidad en agua

Algunos autores (Kramer y Hayes, 1987; API, 1989) han demostrado que las solubilidades de los diferentes compuestos que forman el diesel y las gasolinas (o cualquier otra mezcla de hidrocarburos) no es necesariamente la solubilidad de los mismos compuestos cuando se encuentran sin mezclarse. Es decir, la solubilidad del benceno por ejemplo, cuando está sin mezclarse es de 1791 mg/L y cuando esta mezclado con otros compuestos en la gasolina, tiene una solubilidad del orden de 30 a 70 mg/L. Lo anterior implica que a fin de caracterizar y predecir matemáticamente de forma realista la migración de las mezclas de hidrocarburos es necesario tomar en cuenta el conjunto y no en forma separada la migración en el subsuelo de dichos compuestos ligeros.

Para el caso de la solubilidad en agua para los compuestos fabricados en México derivados de la industria petrolera se tienen valores desde 0.735 mg/L (butadieno) hasta 1,080,000 mg/L (metilamina).

Constante de Henry

Para el caso de la constante de la ley de Henry para los compuestos fabricados en México derivados de la industria petrolera se tienen valores de 1×10^{-9} atm-m³/mol (ácido acético a un pH de 7) hasta 2.76 atm-m³/mol (heptano).

Peso específico (density, unit weight, specific weight).

Para el caso del peso específico para los compuestos fabricados en México derivados de la industria petrolera se tienen valores de 0.3580 g/cm³ (etano) hasta 3.0 g/cm³ (clorodifluorometano). Pero la mayoría de los compuestos químicos producidos por la industria petrolera tienen pesos específicos relativos menores que 1.0, por lo que se denominan compuestos orgánicos ligeros.

Punto de ebullición

Para el caso del punto de ebullición para los compuestos fabricados en México derivados de la industria petrolera se tienen valores desde -103.7 °C (etileno) hasta mayor de 588 °C (combustóleo número 6).

A.2.2.3.3 Características toxicológicas de los hidrocarburos derivados del petróleo

Las características toxicológicas y de peligrosidad de los productos básicos, secundarios y no-controlados producidos por PEMEX y la iniciativa privada, aproximadamente el 10% de estos compuestos son cancerígenos, 60% son peligrosos, y el 10 - 15 % producen irritación ya sea en la piel o sistema respiratorio, producen quemaduras o son asfixiantes.

Lo anterior implica que no solo la mayoría de los residuos industriales generados por la industria petrolera son peligrosos, también la mayoría de las materias primas, productos secundarios y productos finales son peligrosos y/o tóxicos en alguna medida. Por lo anterior, una de las conclusiones es que en nuestro país es importante dedicar más recursos, tanto humanos como materiales, al estudio del impacto al subsuelo de la generación y manejo de los productos derivados de la industria del petróleo, ya que si bien es una de las principales industrias en México, es también por los tipos de productos que maneja una de las que potencialmente podrían tener un mayor impacto en la contaminación al subsuelo y, particularmente, en uno de nuestros más preciados recursos naturales, el agua subterránea.

REFERENCIAS

Aguilar Pérez, L.A., Reyes, J. y Arenas, J. (1997a). *Estudio y reporte sobre el tratamiento y disposición de los lodos biológicos generados en el Complejo Petroquímico la Cangrejera, Coatzacoalcos, Ver.*, Abril-Mayo de 1997. Reporte interno del Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Protección Ambiental para PEMEX Petroquímica. México, D.F. México.

Aguilar Pérez, L.A., Reyes, J. y Arenas, J. (1997b). *Estudio y reporte para investigar las posibilidades de reuso/reciclaje o recuperación como agregados en obras de construcción diversas de siete diferentes residuos industriales generados en la Petroquímica Cangrejera, tal como catalizadores gastados, materiales usados como filtros, aislantes, etc.* Mayo-Junio de 1997. Reporte interno del Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Protección Ambiental para PEMEX Petroquímica. México, D.F. México.

API, American Petroleum Institute. (1980a). *Benzene, Xylene, and Toluene in aquatic systems: A review.* Washington, D.C., USA.

API, American Petroleum Institute. (1980b). *Acute toxicity tests. Heavy oil no. 6.* Washington, D.C., EEUUA.

API, American Petroleum Institute. (1985). *Gasoline for your car. Questions and answers.* Segunda edición. Washington, D.C., EEUUA.

API, American Petroleum Institute. (1989). *A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases.* API Publication number 1628, segunda edición. Washington, D.C., EEUUA.

ARPEL. (1992). *Guía para el manejo de residuos sólidos de refinerías de petróleo*. Comité Ambiental. Secretaría General. Calgary, Alberta, Canadá.

Barker, J.F. (1989). *Organic contaminant transport processes in groundwater - our current understanding and research needs*. Groundwater Research Center. University of Waterloo, Ontario Canadá.

Batstone, R., Smith, J. y Wilson, D. (1989). *The safe disposal of hazardous wastes. The special needs and problems of developing countries*. The World Bank and World Health Organization (WHO) and United Nations Environment Programme (UNEP). Technical Paper Number 98, vol. I. Wilson Editores, Washington, D.C. EEUUA.

Caldwell, M., Aguilar- Pérez, L.A, Champion, T. y Poggi, V. H. (1993, 1994). *Cuatro estudios sobre caracterización y remediación de las zonas contaminadas con hidrocarburos aromáticos en la calle de Gante, Sector Reforma, en la Ciudad de Guadalajara, Jalisco*. Estudio de consultoría de una empresa de ingeniería ambiental americana, para un cliente mexicano. Por razones de confidencialidad no se pueden citar los nombres de la empresa consultora ni del cliente. Guadalajara, Jalisco, México.

Comisión Nacional del Petróleo, Gas y Petroquímica. (1994). *La industria de lubricantes en México. México, D.F.*

Covarrubias, Miguel. (1957). *Indian art of Mexico and Central America*. Nueva York.EEUUA.

Chenaut, V. (1996). *Procesos Rurales e historia regional. Sierra y Costa Totonacas de Veracruz*. Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social. SEP. México, D.F. México

Choppin, G.R., Jaffe, B., Summerlin, L., y Jackson, L. (1990). *Química*. Publicaciones Cultural. México. D.F. México.

Davies, Nigel. (1973). *The Aztecs: A history*. Londres, Inglaterra. Macmillan.

Díaz-Barriga, F. (1995). *Los residuos peligrosos en México. Evaluación del riesgo para la salud*. Laboratorio de Toxicología Ambiental, Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Artículo publicado en Salud Pública de México.

Dunmyer, J. y Bailey, H.O. (1989). *Gasoline blending - getting the job done correctly*. National Petroleum Refiners Association (NPRA). Annual meeting March 19-21. San Francisco, California. EEUUA.

DUPONT. (1990). *Minimizing waste. An action Plan*. E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. EEUUA.

Flores-López, J. (1995). *Lubricantes usados. Residuos Peligrosos en México*. Publicación del INE-SEMARNAP. Editores: Garfias y Ayala, F.J., Barojas Weber, L. México, D.F. México.

Flores, C.S.A., Prieto, V.R. y Cervantes, G.M. (1997). *Selección de sitios para la disposición final de residuos peligrosos en la Ciudad de México*. Conferencia impartida en la Academia Mexicana de Ingeniería. México, D.F. México.

Gross, G.P. (1973). *Gasoline composition and vehicle exhaust gas polynuclear aromatic content*. Esso Research and Engineering Company. Prepared for the Environmental Protection Agency. Distributed by National Technical Information Service (NTIS). US Department of Commerce. Springfield, Va. EEUUA.

Howard, P.H., Sage, G.W., Jarvis, W. F. y Gray, D.A. (1990). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume II, Solvents*. Lewis Publishers. EEUUA.

IMP, Instituto Mexicano del Petróleo. (1975). *Plantas de procesos de refinación y petroquímica de Petróleos Mexicanos*. Subdirección de Promoción Industrial y Asistencia Técnica. Publicación del IMP, México, D.F. México.

IMP, Instituto Mexicano del Petróleo. (1993). *Información sobre las gasolinas de México*. Subdirección de Protección Ambiental. México, D.F. México.

INE, Instituto Nacional de Ecología. (1993). *Estadísticas sobre residuos industriales en México*. Dirección General de Normatividad Ambiental. México, D.F. México

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1989). *XIII Censo Industrial. Subsector 35. Sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y plástico*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1994a). *XIV Censo Industrial. Subsector 35. Sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y plástico*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1994b). *XIV Censo Industrial. XI Censo Comercial y XI Censo de Servicios*. Censos económicos del Distrito Federal. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1996). *Anuario estadístico del Distrito Federal*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997a). *El sector energético en México*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997b). *Anuario estadístico del Estado de México*. México, D.F. México.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1997c). *Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos*. México, D.F. México.

Jauge, P.P. (1992). *Diagnóstico de desechos*. Vol. 1. Memorias de la I reunión Anual del PUMA, UNAM. México, D.F. México.

Kramer, W.H., y Hayes, T.J. (1987). *Water soluble phase of gasoline: Results of a laboratory mixing experiment*. New Jersey Geological Survey. Technical memo 87-5. Trenton, Nueva Jersey, EEUA..

León-López, E.G.(1974). *La ingeniería en México*. Libro número 134. Colección SEPSetentas. Secretaría de Educación Pública. México, D.F. México.

México Desconocido. (1994). *El mundo Huasteco y Totonaco*. Edición especial número 19. México, D.F. México.

MNA, Museo Nacional de Antropología. (1973). *Enciclopedia de los museos*. Colección dirigida por Carlo Ludovico Ragghianti. Editorial Argos. Barcelona, España.

MNA, Museo Nacional de Antropología. (1998). *Exposición de las culturas del Golfo de México*. México, D.F. México.

Niessen, W.R. (1977). *Estimation of solid-waste production rates*. Handbook of solid waste management. EEUA.

NOM-052-ECOL/1993. *Características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de octubre de 1993. Norma Oficial Mexicana. México, D.F. México.

North, F.K. (1985). *Petroleum Geology*. Allen & Unwin. Boston, MA. EEUA.

Olivares Páez, J.M. (1995). *Tratamiento y disposición final de residuos en PEMEX-Refinación. Residuos Peligrosos en México*. Publicación del INE-SEMARNAP. Editores: Garfias y Ayala, F.J., Barojas Weber, L. México, D.F. México.

Orellana, W.M.A. (1963). *Las Gasolinas de México*. Refinería Madero. Departamento de Elaboración. Petróleos Mexicanos. México, D.F. México.

OECD, Organization for Economic Co-operation and Development. (1985). *Report on Hazardous Waste Production*. No. OECD/ENV/WHO/85.17.

- Petróleos Mexicanos. (1988a). *El petróleo*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1988b). *El petróleo de México*. Tomos I, II y III. Gobierno de México. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1988c). Gerencia de Información y Relaciones Públicas. *La industria petrolera en México. Cronología 1857-1988*. Gloria Villegas Moreno, Coordinadora General. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1989). Subdirección de transformación industrial. *La transformación industrial del petróleo en México*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1991). *Sistemas de tuberías en plantas industriales*. Norma técnica número 2.425.01. Segunda edición. Norma para proyectos de obras. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1994a, 1995, 1996a y 1997). *Anuario Estadístico*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1994b). *Seminario sobre la calidad de los combustibles en México*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1996b). Refinación, Subdirección de Producción. Gerencia de control de producción. Unidad de Control químico. *Especificaciones de productos petrolíferos*. México, D.F. México.
- Petróleos Mexicanos. (1998). Unidad de Planeación Corporativa. *Memoria de labores 1997*. México, D.F. México.
- PEMEX, Refinación. (2002). *Comunicación personal*. México, D.F.
- Plunkett, E.R. (1979). *Handbook of industrial toxicology*. Chemical Publishing Co. EEUA.
- Rivero, S. O., Ponciano, G. R. y González, M. S. (editores). (1997). *Los residuos peligrosos en México*. Programa Universitario de Medio Ambiente. México, D.F. México.
- Solomons, T. W. G. (1992). *Organic Chemistry*. Quinta edición. John Wiley & Sons, Inc. EEUA.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (1986). *Minimization of hazardous waste*. United States of America. Report no. 530-SW-86-033. Washington, D.C. EEUA.

Figura A2.1 Producción de hidrocarburos en México

PEMEX Exploración y Producción

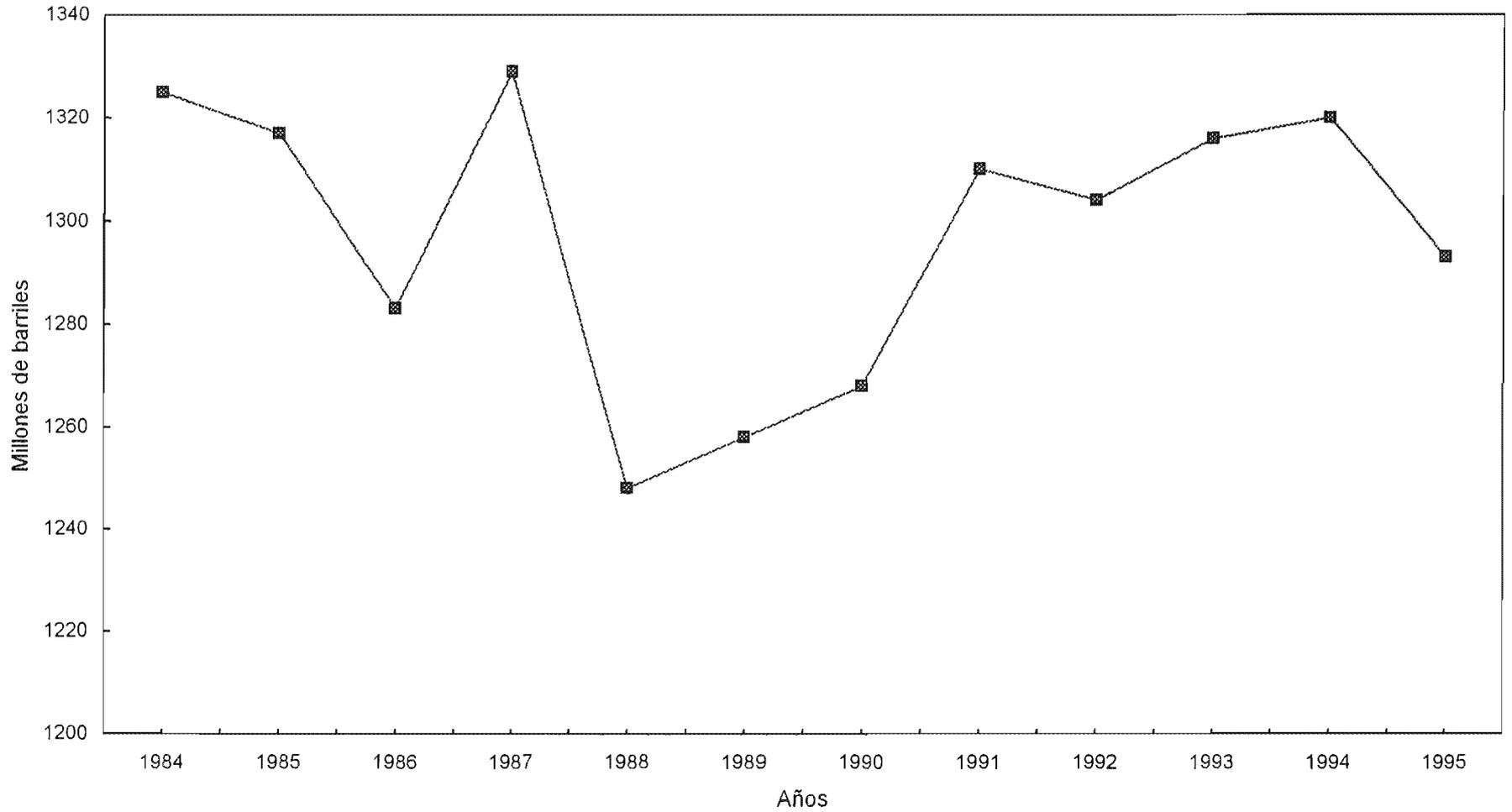


Figura A2.2 Elaboración de productos petroquímicos
Miles de toneladas

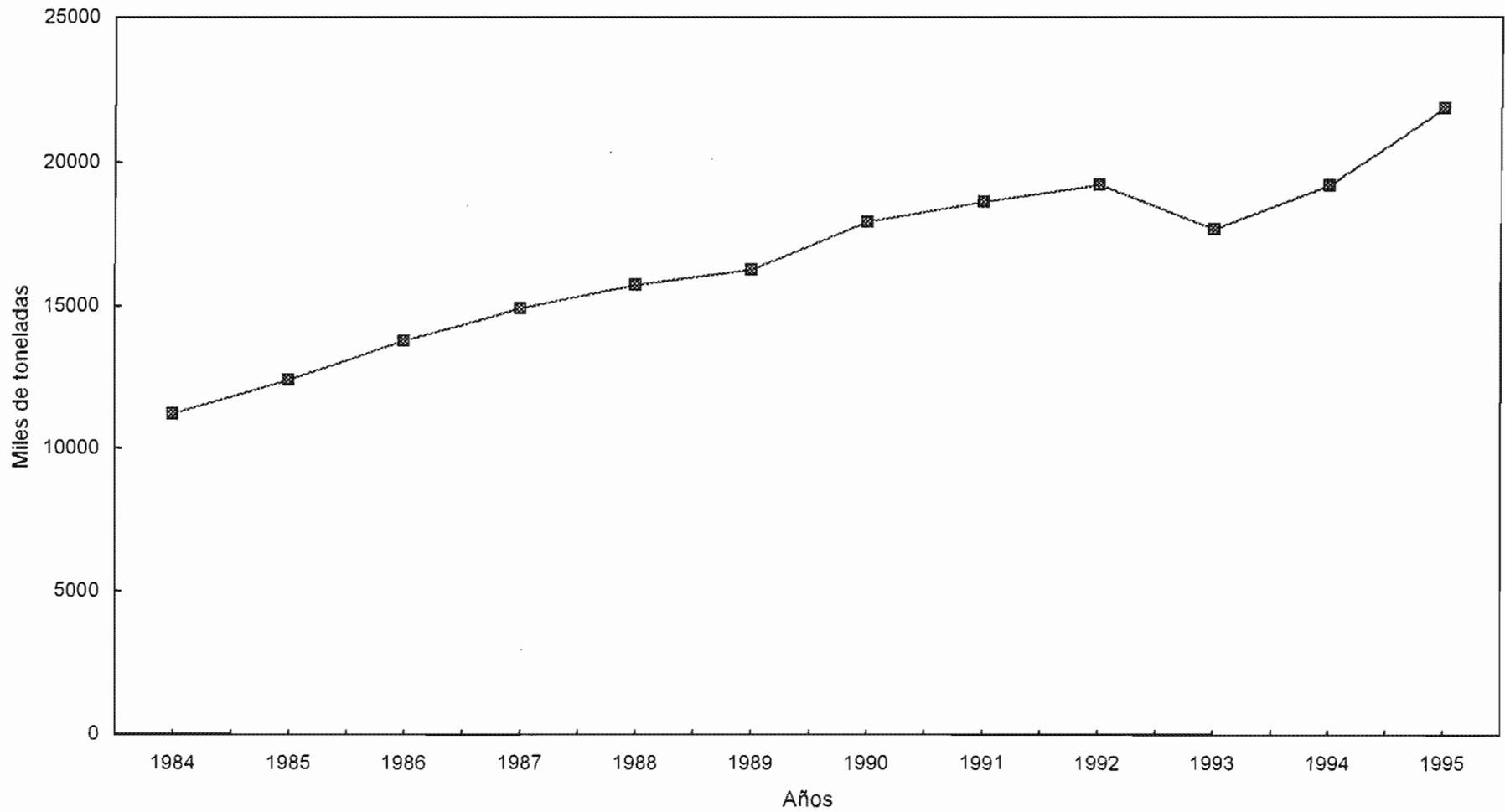


Figura A.2.3 Productos derivados del petróleo
PEMEX Refinación

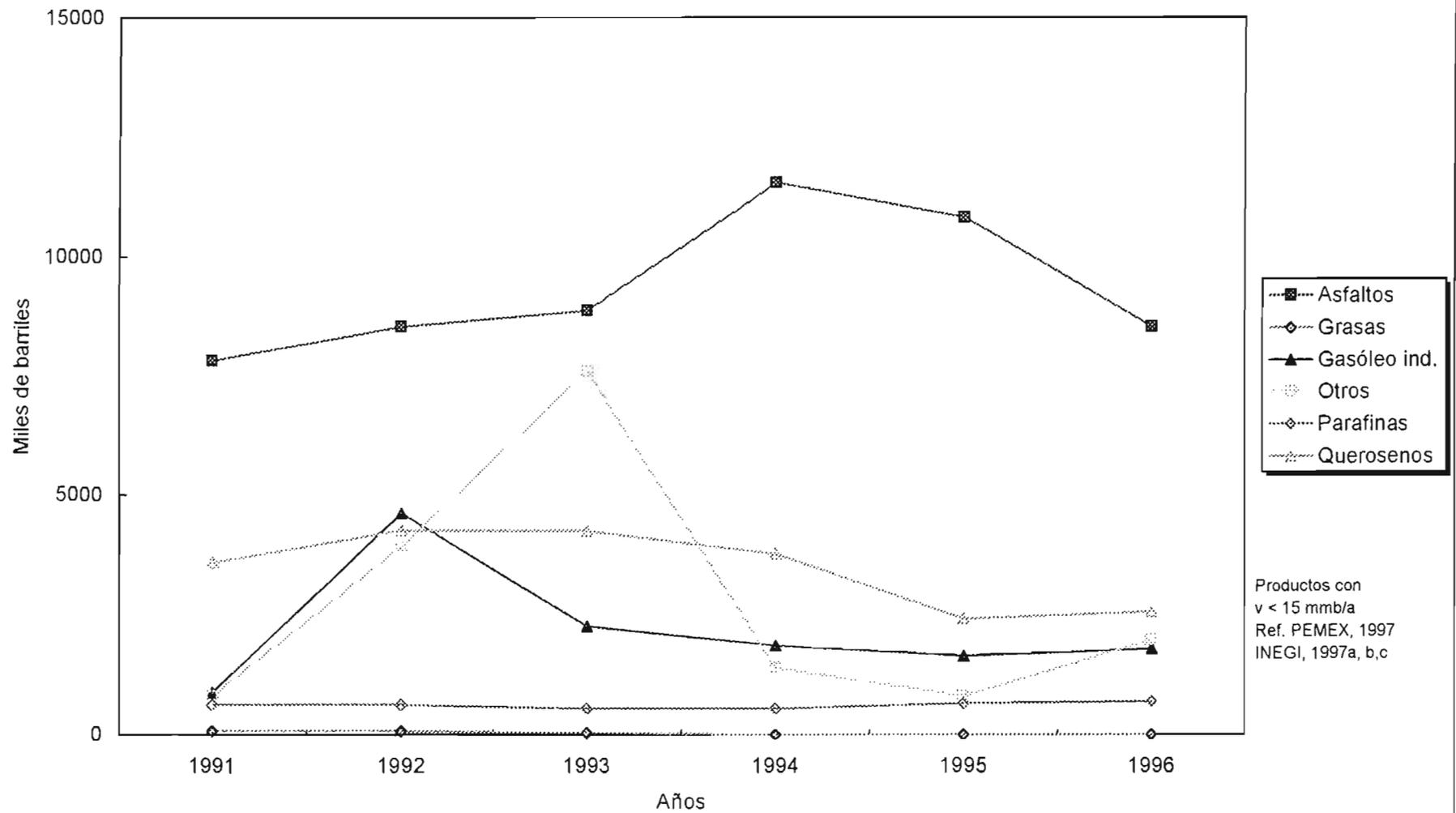
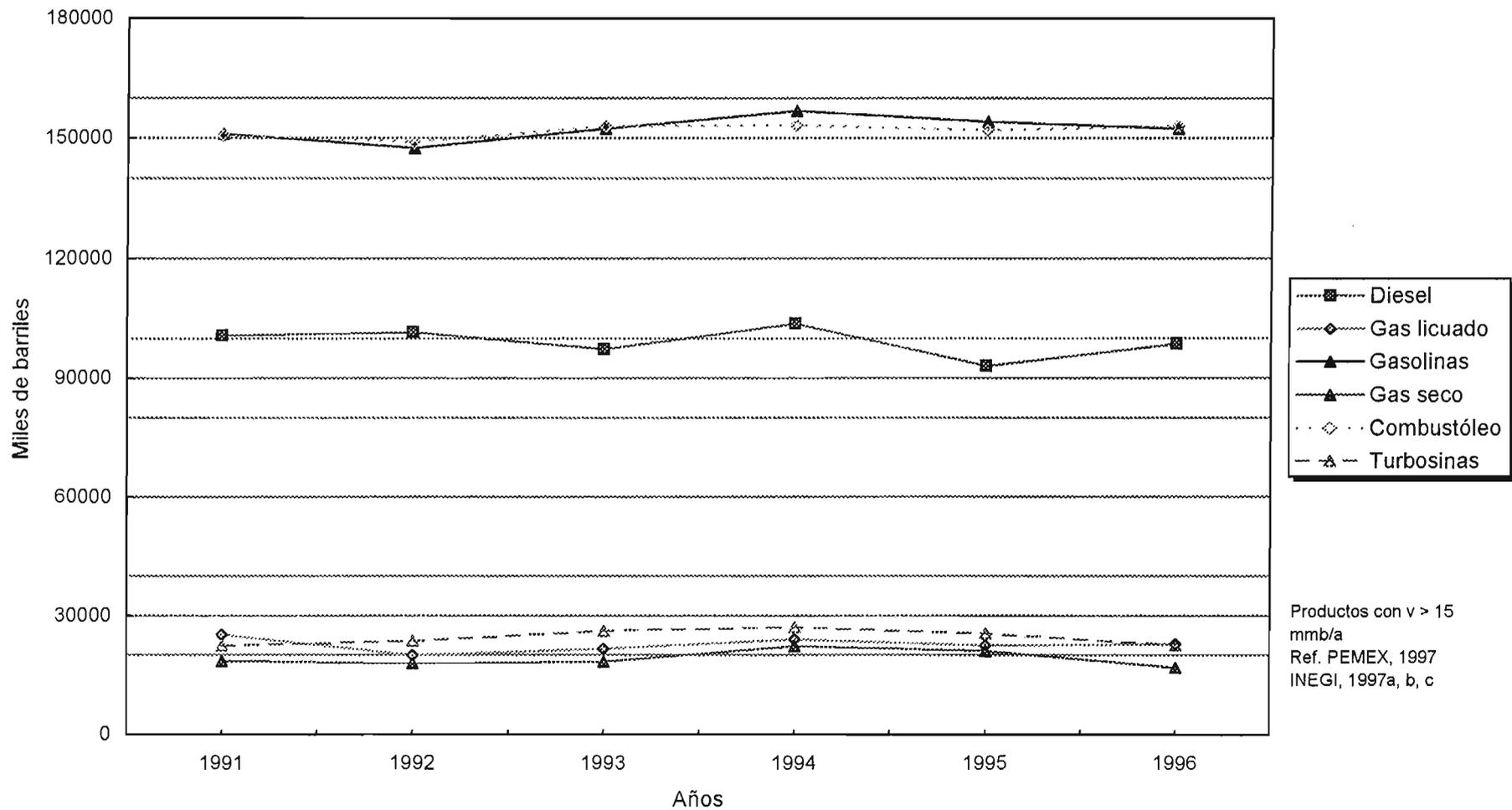


Figura A.2.4 Productos derivados del petróleo
PEMEX Refinación



ANEXO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para entender la forma en que los compuestos orgánicos inmiscibles se comportan en el subsuelo es necesario tomar en cuenta el tipo y composición del medio poroso por el que se desplazan, así como la composición química de los fluidos en consideración, las teorías actuales consideran la migración de compuestos orgánicos en: medios porosos y homogéneos; fisurados y medios porosos fisurados o de doble porosidad.

3.1 Transporte de la fase disuelta

Cuando la migración de la fase libre del compuesto orgánico se extiende y llega al grado de saturación residual entonces se forma una zona de solución cuya concentración inicial corresponde al valor de solubilidad del compuesto orgánico en cuestión. En este momento se forma la fase disuelta del fluido no-miscible en el agua. En la zona no-saturada el fluido no-miscible que queda atrapado debido a la saturación residual esta expuesto a la acción del agua superficial que percola y puede disolverlo y acarrearlo en solución hasta el nivel de aguas subterráneas. Los mecanismos principales de transporte de solutos en medios porosos permeables son la advección y dispersión y en medios porosos de baja permeabilidad predomina la difusión molecular (Freeze y Cherry, 1979; Schwille, 1984; Fetter, 1993).

Kramer y Hayes, (1987) y API (1989) demostraron que las solubilidades de los diferentes compuestos que forman el diesel y las gasolinas (o cualquier otra mezcla de hidrocarburos) no es necesariamente la solubilidad de los mismos compuestos cuando se encuentran sin mezclarse. Por ejemplo, la solubilidad del benceno, cuando está sin mezclarse es de 1791 mg/L y cuando esta mezclado con otros compuestos en la gasolina, tiene una solubilidad del orden de 30 a 70 mg/L. Lo anterior implica que a fin de caracterizar y predecir matemáticamente de forma realista la migración de las mezclas de hidrocarburos es necesario tomar en cuenta el conjunto y no en forma separada la migración en el subsuelo de dichos compuestos ligeros. La presencia de compuestos oxigenados también altera la solubilidad de los hidrocarburos.

Efecto de los compuestos orgánicos en presencia de compuestos oxigenantes en las gasolinas.

Entre los compuestos comunes en las gasolinas están los éteres y alcoholes. Estos compuestos oxigenados, mejoran la combustión, reducen la concentración atmosférica de monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃) y aumentan el octano en las gasolinas, los más usados son el éter metil terbutílico (Methyl Tert-Butyl Ether, MTBE), el metanol y el etanol, sin embargo, estos compuestos incrementan la emisión de formaldehído a la atmósfera como producto de combustión, y como ya fue mencionado este compuesto es cancerígeno.

Un efecto que en particular concierne a lo expuesto en este Anexo, es el efecto de los compuestos oxigenados presentes en las gasolinas en la solubilidad de los compuestos aromáticos. Poulsen y otros (1992), Barker y otros (1996) y Zogorski y otros (1996) determinaron que la solubilidad de los monoaromáticos presentes en las gasolinas se incrementa sustancialmente en presencia de un

cosolvente o compuesto oxigenado. Los compuestos oxigenados estudiados incluyen metanol y MTBE. Este efecto tiene severas implicaciones en el impacto a acuíferos ya que los BTEX o monoaromáticos siendo uno de los compuestos más tóxicos presentes en las gasolinas tenderán a particionarse en fase acuosa y por lo tanto infiltrarse con más facilidad hacia el sistema de aguas subterráneas. El otro aspecto es de que la presencia de estos compuestos oxigenados en el agua subterránea complica el uso de sistemas de remediación intrínseca ya que en el caso del MTBE, este compuesto es más persistente y móvil que los BTEX en el agua subterránea (Barker y otros, 1996).

3.2 Transporte de solutos en la zona no-saturada y en la zona saturada.

Las ecuaciones que describen los mecanismos de transporte en la zona no-saturada incluyen como ya fue mencionado al principio de esta sección: advección y dispersión en medios porosos permeables y en medios porosos de baja permeabilidad predomina la difusión molecular. Adicionalmente, se pueden presentar reacciones de transformación biológicas y abióticas, tal como biodegradación o precipitación química.

La ecuación de transporte de solutos para la zona no-saturada es la siguiente (Simunek y otros, 1992):

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \frac{\partial(q_i C)}{\partial x_i} + \mu_w \theta C + \mu_s \rho S + \gamma_w \theta + \gamma_s \rho - S_u C_s \quad (1)$$

donde:

C: Concentración del soluto [ML⁻³]

θ: Contenido de agua volumétrico [L³L⁻³]

ρ: Densidad aparente del suelo (soil bulk density) [ML⁻³]

t: Tiempo [T]

S: Concentración adsorbida

D_{ij}: Tensor del coeficiente de dispersión [L²T⁻¹]

x_{ij}: Coordenadas espaciales [L]

q_i: Componente i-esimo del flujo volumétrico [LT⁻¹]

μ_w: Constante de primer orden para solutos en la fase líquida [T⁻¹]

μ_s: Constante de primer orden para solutos en la fase sólida [T⁻¹]

γ_w: Constante de orden cero para la fase líquida [ML⁻³T⁻¹]

γ_s: Constante de orden cero para la fase sólida [T⁻¹]

S_u: Término de sumidero

C_s: Concentración del término sumidero

Las constantes de primer orden y de orden cero se pueden utilizar para representar una variedad de reacciones de transformación incluyendo: biodegradación, volatilización, precipitación y decaimiento radiactivo.

La ecuación de Transporte de solutos para la zona saturada utilizando la convención de Einstein es la siguiente (Bear, 1988):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v_i}{R} \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{D_{ij}}{R} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) + \lambda C = \pm \frac{S_u}{\theta} \quad (2)$$

donde:

C: Concentración del soluto [ML⁻³]

t: Tiempo [T]

D_{ij}: Tensor del coeficiente de dispersión [L²T⁻¹]

x_{i,j}: Coordenadas espaciales [L]

v_i: Velocidad lineal promedio del agua subterránea

S_u: Término de sumidero

θ: Porosidad del medio [adimensional]

R: Factor de retardación

λ: Constante de biodegradación del compuesto orgánico

La velocidad lineal promedio del agua subterránea (v_i) se define por la siguiente ecuación:

$$v_i = - \frac{K_{ij}}{\theta} \frac{\partial h}{\partial x_j} \quad (3)$$

La movilidad de las sustancias disueltas puede ser retardada por procesos de adsorción/desorción ya sea en la materia sólida o en materia orgánica contenida en el suelo. En términos generales las moléculas más polares tienden a ser adsorbidas por minerales arcillosos, mientras que los compuestos débilmente polares tienden a ser adsorbidos por la materia orgánica. El factor de retardo (R) se define por medio de la siguiente relación:

$$R = 1 + \frac{P_b}{\theta} K_d \quad (4)$$

donde:

ρ_b : Es la densidad del medio poroso [ML^{-3}]

K_d : Es el coeficiente de partición del soluto entre la fase líquida y sólida del medio poroso [L^3M]

El coeficiente de partición del soluto entre la fase líquida y sólida del medio poroso de acuerdo a varios autores es proporcional a la fracción de materia orgánica (f_{oc}) del suelo (Karickhoff y otros, 1979):

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (5)$$

donde:

K_{oc} : Coeficiente de partición del suelo orgánico

La alta volatilidad de los componentes de la gasolina causa una evaporación de las sustancias y la migración en la zona no-saturada. Alrededor de las manchas o plumas de gasolina se forma una especie de halo o envolvente de gas en donde las concentraciones decrecen hacia la periferia de dicha envolvente. Sin embargo, la densidad relativa de esta fase gaseosa con respecto al aire es normalmente mayor que la unidad y por consiguiente los vapores tienden a desplazarse hacia abajo hasta llegar a la zona capilar (Schwille, 1984).

Una vez formada la fase de vapor en la zona no-saturada los gases tienden a desplazarse hacia zonas con menor concentración por medio de la difusión molecular, e incluso llegar hasta la superficie. Esto genera una aureola aun más grande alrededor de la mancha principal del fluido no-miscible. Sin embargo, al expandirse la zona impactada en el subsuelo por la fase gaseosa y por la difusión molecular de dichos gases consecuentemente aumenta el área de contacto entre el fluido orgánico y sus diferentes fases y el agua superficial que se infiltra hacia el subsuelo y por lo tanto aumenta el peligro de contaminación del sistema de aguas subterráneas (Schwille, 1984, Fetter, 1993).

3.3 Partición entre aire-agua. Ley de Henry.

La presión de vapor (P^o) para los compuestos orgánicos, la cual se define como la presión del vapor de un compuesto en equilibrio con su fase condensada pura, ya sea que ésta se encuentre en estado líquido o sólido (Schwarzenbach y otros, 1993), en general no será la misma para un compuesto orgánico simple o uno complejo, por ejemplo, para las gasolinas las presiones de vapor de cada componente serán menores que las presiones de vapor de los compuestos simples (MacKay, 1990).

Se ha observado que cuando los valores de las fracciones molares son bajas, las presiones parciales son linealmente dependientes de la fracción molar, pero la constante de proporcionalidad es diferente de la constante en la Ley de Raoult. Esta relación lineal se expresa de la siguiente manera:

$$p_i = K_H x_i \quad (6)$$

donde:

p : Es la presión de vapor parcial del componente i [atm]

K_H : Constante de la ley de Henry (atm) en función de la temperatura

x_i : Fracción molar del componente i , el cual debe estar cercano a cero

A la expresión anterior se le denomina Ley de Henry y la constante K_H se le denomina constante de la ley de Henry. Lo que establece esta ley es que existe una relación lineal entre la presión de vapor de un soluto cuando esta es mayor que la solución acuosa y la concentración en solución.

La constante K_H se define como la relación de la concentración de un compuesto químico en la fase gaseosa (o presión parcial de vapor) entre la concentración de dicho compuesto en el líquido. La definición anterior implica, que K_H es un coeficiente de partición de un compuesto químico entre la fase gaseosa y el agua cuando las dos fases están en contacto (Schwarzenbach y otros, 1993). Cuando la presión de vapor es relativamente alta con respecto a su solubilidad en agua, la constante de la ley de Henry, también es alta y la sustancia química en cuestión se evaporara preferentemente al aire, por lo que un alto valor de K_H para un contaminante podría sugerir que la inhalación sería la vía de exposición (ATSDR, 1992). K_H se usa también para calcular la rapidez de evaporación de un compuesto en contacto con el agua. Si K_H se expresa como una constante adimensional entonces relaciona directamente la concentración química en la fase gaseosa con la concentración en la fase líquida. Cuando K_H se expresa como una constante con dimensiones $[FL^{-2}L^3M]$, entonces nos da información sobre la partición de un compuesto en particular entre la fase gaseosa y la fase líquida. K_H se expresa normalmente en $[atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$, $[atm \cdot L \cdot mol^{-1}]$, $[Kpa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}]$, o adimensional.

Para mezclas ideales, la constante de la ley de Henry es igual a la presión de vapor del componente puro, para el caso de mezclas no-ideales, la constante de la ley de Henry difiere del valor de la presión de vapor del componente puro (MacKay, 1990).

3.4 Transporte en medios fisurados

Desde principios de la década de los 60's se reconoció el hecho de que en un medio poroso fisurado las fracturas son muy importantes para el flujo de agua y el transporte de contaminantes en el subsuelo, aún en medios porosos de baja permeabilidad como arcillas, lutitas o rocas ígneas, ya que normalmente la permeabilidad del sistema de fracturas es mayor en comparación con la permeabilidad de la matriz porosa. La continuidad de las fracturas y la apertura de estas son características muy importantes que considerar para determinar los tiempos de migración de contaminantes en el subsuelo (Barenblatt y otros, 1960; Gale, 1979; Tang y otros, 1981).

En medios porosos fisurados de baja permeabilidad y de alta porosidad como es el caso de arcillas fisuradas, las fracturas constituirán las rutas preferenciales de transporte de contaminantes, mientras

que la matriz porosa proveerá el espacio en donde tenderán a almacenarse los contaminantes. Se ha observado que el proceso de difusión del fluido que ocupa las fracturas hacia el fluido prácticamente inmóvil que ocupa los poros de la matriz es un mecanismo importante de transporte de masa, sobre todo en medios porosos fisurados con valores altos de porosidad en la matriz. La difusión molecular será menor en granitos fisurados (porosidades de 0 -10%), en comparación con medios porosos constituidos por arcillas fisuradas (porosidades de 40 - 70%) en donde la porosidad de las arcillas es mayor (Germain y Frind, 1989).

3.5 Efecto de la biodegradación de hidrocarburos

Al ingresar al subsuelo los compuestos orgánicos pueden estar presentes en diferentes fases y ser afectados por procesos químicos, biológicos y físicos en cada fase. Los procesos principales que afectan a la fase disuelta incluyen la advección, dispersión, sorción, transformaciones biológicas y químicas y cerca del nivel de aguas fráticas (o piezométricas) volatilización. Todos éstos mecanismos con excepción de la advección tienden a disminuir las concentraciones de los hidrocarburos en fase acuosa y por lo tanto son llamados procesos de atenuación natural por varios autores (Barker y otros, 1987; MacQuarrie y otros, 1990).

Uno de los principales procesos de atenuación natural de acuerdo a evidencias en laboratorio y en campo, es la biodegradación de los compuestos orgánicos disueltos en el agua subterránea, este proceso es el único de los mencionados en el párrafo anterior que remueve masa de los contaminantes del sistema de aguas subterráneas (MacQuarrie y otros, 1990). Los compuestos orgánicos en fase acuosa son sujetos a biotransformaciones por microorganismos presentes en el suelo (Schwille, 1984; Barker y otros, 1987 y 1989). Los procesos de biodegradación de compuestos orgánicos en el subsuelo son muy importantes, e incluyen procesos biológicos y químicos.

Aparentemente los primeros estudios sobre la presencia y actividad de microorganismos en el subsuelo se iniciaron hacia finales de la década de 1940 (Monod, 1949), y todavía hasta finales de los setentas se creía que las poblaciones de microbios disminuían rápidamente con la profundidad y por lo tanto la vida microbiana estaba limitada a los primeros metros de suelo (Alexander, 1977).

Sin embargo, a mediados de la década de 1980, se comprobó que existían poblaciones microbianas en el subsuelo e incluso a grandes profundidades y de que dicha actividad microbiana es muy importante en los procesos de migración de compuestos orgánicos en el subsuelo (Bitton y Gerba, 1984). Con estos descubrimientos se intensificó el estudio de la actividad microbiana en el subsuelo y su efecto en los procesos de flujo y transporte de todo tipo de compuestos orgánicos, proponiéndose diferentes teorías entre la interacción de los principales elementos en la biodegradación de compuestos orgánicos en el subsuelo. Los elementos fundamentales que intervienen en la biodegradación son:

- Sustrato o donador de electrones (sustancia química contaminante);
- Compuesto que acepta electrones (oxígeno, nitratos, fósforo, hierro, etc.) y
- Población microbiana.

El desarrollo de éstas teorías ha sido un esfuerzo interdisciplinario que ha incluido diferentes especialidades tanto a las ciencias de la tierra como las ciencias básicas (Borden y Bedient, 1986).

La tendencia sobre estudios de biodegradación a mediados de la década de 1980, fue considerar en forma particular el compuesto en cuestión y la fase en que se encuentra, así como las características hidrogeológicas del sitio bajo estudio. Es decir la biodegradación del petróleo no será la misma cuando éste, se encuentra como fase libre en la zona no-saturada, en comparación con la fase disuelta ya sea en la zona no-saturada o saturada (Schwille, 1984).

Barker y otros, (1987 y 1989) y MacQuarrie y otros (1990), en estudios sobre el proceso de biodegradación de compuestos orgánicos ligeros en laboratorio; pruebas de campo y resultados de modelación matemática en acuíferos arenosos, concluyen que la persistencia en el subsuelo de los hidrocarburos monoaromáticos esta en función de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua subterránea. Las zonas del acuífero donde disminuye la rapidez de pérdida de masa con el tiempo, coinciden con zonas en donde se tienen capas anóxicas. Estos autores notaron que los mecanismos de advección y dispersión controlan la mezcla de aguas oxigenadas en contacto con aguas contaminadas con BTEX y por lo tanto la rapidez de biodegradación.

Como ya fue mencionado en el párrafo anterior se han propuesto diferentes teorías para describir el proceso de biodegradación de compuestos orgánicos en el subsuelo. Estas teorías se pueden dividir en dos tipos:

- Modelo de reacción instantánea
- Modelo cinético de Monod, también denominado modelo cinético de Michaelis-Menten

3.5.1 Modelo de reacción instantánea

Borden y Bedient (1986) y Borden y otros (1986) propusieron este modelo en donde suponen que la biodegradación de los compuestos orgánicos del tipo de los hidrocarburos ocurre instantáneamente en presencia de oxígeno, la biodegradación es instantánea en relación con los tiempos de flujo y transporte de agua subterránea. Estos autores concluyeron lo anterior con base en los resultados de modelación matemática unidimensional, los cuales indicaron que la transferencia de masa entre el agua subterránea oxigenada no-contaminada y la mancha de hidrocarburos limita la rapidez de pérdida de masa.

Los parámetros que Borden y Bedient (1986) utilizaron en el análisis de sensibilidad fueron:

- Constante media de saturación de los hidrocarburos (K_h),
- Constante media de saturación del oxígeno (K_o),
- Rapidez de utilización del carbón orgánico (k),
- Coeficiente de rendimiento microbiano (Y), y
- Relación de oxígeno a hidrocarburos consumidos (F).

En las expresiones (7) y (8), $H(t)$, $H(t+1)$, $O(t)$ y $O(t+1)$ son las concentraciones de hidrocarburos y oxígeno para los tiempos t y $t+1$, respectivamente.

Según estos autores los parámetros anteriores no influenciaron o (influenciaron muy poco) la distribución de hidrocarburos en el cuerpo de la mancha de contaminación o en el tiempo de arribo de los hidrocarburos. La velocidad del agua subterránea de acuerdo a estos análisis tuvo un mayor efecto en la distribución de las concentraciones transitorias, y en especial cerca de la fuente.

Matemáticamente Borden y Bedient (1986) expresaron de la siguiente manera, en forma de diferencias finitas explicitas, el supuesto de reacción instantánea:

$$H(t+1)=H(t)-\frac{O(t)}{F} \quad O(t+1)=0 \quad (7)$$

cuando:

$$H(t) > O(t)/F; \text{ y}$$

$$O(t+1)=O(t)-H(t)F \quad H(t+1)=0 \quad (8)$$

cuando:

$$O(t) > H(t)F$$

La biodegradación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta C_R = -\frac{O}{F} \quad (9)$$

donde:

ΔC_R : Es el cambio en la concentración del contaminante debida a la biodegradación.

Borden y Bedient (1986) concluyen que cuando las velocidades de agua subterránea son muy altas o para el caso de compuestos orgánicos poco biodegradables, el modelo de reacción instantánea no constituye la mejor opción.

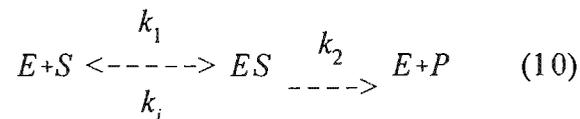
3.5.2 Modelo Cinético de Monod

En 1913, Michaelis y Menten formularon una teoría acerca de la cinética de las reacciones con enzimas, esta teoría explica las propiedades cinéticas de muchas (pero no todas) las enzimas. Una característica importante del modelo de Michaelis y Menten, es que se necesita un complejo específico compuesto por enzimas-sustrato (denominado ES) como un intermediario en la catálisis. Lo que Michaelis y Menten notaron al variar la concentración del sustrato (S) y la rapidez de reacción de una enzima, fue lo siguiente:

- A bajos valores del sustrato “S”, la velocidad de reacción (V) es proporcional a S, y por lo tanto la rapidez de reacción es de primer orden con respecto al sustrato
- Si el sustrato “S” se incrementa, la rapidez de la reacción no es proporcional a S, siendo esta de orden mixto. Si S sigue incrementandose la rapidez de la reacción se vuelve una constante e independiente de S. En este rango la reacción es de orden cero y la enzima se satura con el sustrato.

Michaelis y Menten notaron que todas las enzimas muestran este efecto de saturación, pero varían ampliamente con respecto a la cantidad de sustrato requerido para producir la saturación.

El mecanismo anterior se describe químicamente de la siguiente manera:



donde:

E: Enzima (catalizador)

S: Sustrato (sustancia que reacciona)

ES: Complejo intermediario enzima-sustrato

P: Producto

k_1 , k_i , k_2 : Constantes elementales de rapidez de reacción

Monod (1949) considerando las observaciones de Michaelis y Menten realizadas en 1913, formuló las ecuaciones diferenciales que describen la utilización de un sustrato y el crecimiento resultante de una población microbiana suspendidos en un líquido a temperatura constante. Sin embargo, en 1954 Longmuir fue el primero que utilizó las ecuaciones de Monod para modelar la limitación de oxígeno en el crecimiento de una población microbiana en el subsuelo.

Las ecuaciones de Monod que describen las relaciones entre remoción de sustrato, oxígeno y el crecimiento de una población microbiana son (Borden y Bedient, 1986):

$$\frac{dH}{dt} = -M_t k \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (11)$$

$$\frac{dM_t}{dt} = M_t k Y \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) + k_c Y C - b M_t \quad (12)$$

$$\frac{dO}{dt} = -M_t k F \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (13)$$

donde:

- H: Concentración del hidrocarburo (mg/L)
- t: Tiempo (días)
- O: Concentración de oxígeno (M_O/L^3 , mg/L)
- Mt: Concentración microbiana total (M_M/L^3 , mg/L)
- k: Rapidez máxima de utilización de hidrocarburos por unidad de masa de micro-organismos (días/mg)
- Y: Coeficiente de rendimiento microbiano (g de células/g hidrocarburos)
- K_h : Constante media de saturación de los hidrocarburos (mg/L)
- K_o : Constante media de saturación del oxígeno (M_O/L^3 , mg/L)
- k_c : Rapidez de decaimiento de primer orden del carbón orgánico natural (días)
- C: Concentración de carbón orgánico natural (mg/L)
- b: Rapidez de decaimiento microbiano (días)
- F: Relación de oxígeno a hidrocarburos consumidos (adimensional)

Las ecuaciones (5) a (7), se han utilizado extensivamente, particularmente en las décadas de 1980 y 1990, para simular la biodegradación de diferentes compuestos orgánicos en el subsuelo. Dichas ecuaciones se combinan con las ecuaciones de flujo y transporte de compuestos orgánicos para la zona no-saturada y saturada. Existen numerosas técnicas matemáticas, particularmente numéricas, para resolver en forma conjunta las ecuaciones de Monod y las de transporte de orgánicos, MacQuarry y otros (1990) describen en forma más detallada las diferentes técnicas numéricas para resolver estas ecuaciones.

MacQuarry y otros (1990), aplicaron las ecuaciones (5) a (7) para simular la biodegradación de tolueno, oxígeno disuelto y el comportamiento de la población microbiana. Estos autores con base en resultados de modelación matemática para el caso de medios geológicos heterogéneos, concluyeron que la velocidad aparente, posición y rapidez de dispersión de una mancha de compuestos orgánicos en el subsuelo, depende principalmente de los parámetros de transporte locales tal como la velocidad del agua subterránea de estratos o discontinuidades individuales.

Chen y otros (1992), con base en resultados de modelación matemática unidimensional comparados con resultados de laboratorio, concluyen que los parámetros cinéticos de biodegradación más importantes son: la concentración de la biomasa activa inicial; la rapidez de utilización máxima del sustrato en cuestión y el coeficiente de saturación media.

3.5.3 Efecto de los procesos de adsorción-desorción en la biodegradación de compuestos orgánicos.

El efecto de los procesos de adsorción-desorción de compuestos orgánicos en la biodegradación de éstos, en el subsuelo ha sido notado y estudiado desde la década de 1980 (Borden y Bedient, 1986). Diversos autores han encontrado que el efecto de la adsorción de compuestos orgánicos en la matriz sólida del suelo/roca afecta sensiblemente a los procesos de biotransformación de dichos compuestos, Borden y Bedient, (1986), encontraron que la adsorción favorece a la biodegradación, sin embargo, MacQuarry y otros, (1990) con base en resultados de modelación matemática y experimentos de laboratorio determinaron que la fase adsorbida de los compuestos orgánicos en el subsuelo no se encuentra disponible para la biodegradación y por lo tanto reduce la pérdida de masa con el tiempo. Resultados similares a los encontrados por estos autores, fueron notados por otros autores como Steen y otros (1980) y Ogram y otros (1985).

Bjerg y otros, (1996), con base en resultados de laboratorio en condiciones aerobias para siete diferentes tipos de hidrocarburos aromáticos determinaron que la adsorción afectó el transporte de dichos compuestos y que es muy importante tomar en cuenta el retardo por adsorción en la simulación de los procesos de biodegradación. Fry e Istok, (1994), concluyen que cuando la desorción de compuestos orgánicos de la fase sólida a la fase líquida en un sistema acuífero es muy lenta, la técnica de bioremediación in situ no constituye la mejor opción, por lo que recomiendan determinar los coeficientes de desorción para los compuestos orgánicos en cuestión antes de implementarla. Para el caso de las arcillas lacustres fisuradas que cubren al acuífero regional de la zona metropolitana de la ciudad de México se estima que los procesos de adsorción-desorción son muy importantes ya que se tienen contenidos de carbón orgánico (f_{oc}) entre 1 a 8% (Pitre, 1994), por lo que deberán de tomarse en cuenta para la simulación de los procesos de biodegradación de compuestos orgánicos. Esto implica que si los procesos de adsorción son importantes entonces la biodegradación no será tan efectiva y por consecuencia los hidrocarburos migraran y afectarán más área del acuífero en cuestión.

3.5.4 Biodegradación anaerobia.

En cuerpos acuáticos no contaminados y cerca de la superficie terrestre existen condiciones de oxidación, debido a que se mezclan con el oxígeno de la atmósfera. Sin embargo, en los sistemas de aguas subterráneas el oxígeno disuelto tiende a agotarse y por lo tanto a presentarse condiciones reductoras (Freeze y Cherry, 1979). A fin de que los compuestos inorgánicos sufran reacciones de reducción, otros compuestos que generalmente son orgánicos se oxidan. Estas reacciones de oxidación-reducción (redox) son catalizadas por bacterias y/o enzimas aisladas que derivan su energía al facilitar los procesos de transferencia de electrones.

Debido a que la solubilidad del oxígeno (O_2) es baja (9-11 mg/L) y a que la recarga de aguas oxigenadas en el subsuelo es limitada, la oxidación de una parte de los compuestos orgánicos en el subsuelo, agota el oxígeno disuelto en el agua subterránea. Lo anterior no implica que se suspenda la oxidación de compuestos orgánicos, ya que existen en condiciones anaerobias otros agentes oxidantes (Freeze y Cherry, 1979; Essaid y otros, 1995). Lo anterior implica que dependiendo de la disponibilidad de los compuestos que acepten electrones en el subsuelo, se presentará la secuencia del proceso de biodegradación. Con base en el cálculo de reacciones termodinámicas y potencial redox algunos autores (Baedecker y Back, 1979) han obtenido la siguiente secuencia:

- 1) Biodegradación aerobia en presencia de oxígeno
- 2) Denitrificación
- 3) Reducción de manganeso y hierro
- 4) Reducción de sulfatos
- 5) Metanogénesis.

Freeze y Cherry (1979) describen con mayor detalle las reacciones (2) a (5) y Stumm y Morgan (1981) describen las características geoquímicas y termodinámicas de dichas relaciones.

Bouwer y McCarty (1984) mencionan que la descomposición anaerobia de los compuestos orgánicos se puede describir matemáticamente por medio de una variación de la teoría cinética de Monod. Esta teoría la aplican en la actualidad varios códigos matemáticos como por ejemplo el desarrollado por DAEM (1997). La ecuación resuelta es la siguiente:

$$\lambda_{wp} = M_{an} A_{uv} \frac{C_{wp}}{K_{wan} + C_{wp}} \quad (14)$$

donde:

M_{an} : Concentración microbiana anaerobia total [ML^{-3}]

A_{uw} : Rapidez de utilización máxima de la especie w por unidad de masa de microorganismos anaerobios [T^{-1}]

K_{wan} : Es la constante de saturación media de la especie w por decaimiento anaerobio [ML^{-3}]

C_{wp} : Concentración de la especie w [ML^{-3}]

Existen en la literatura bastantes estudios que mencionan la importancia de los procesos anaerobios en la biodegradación de compuestos orgánicos y particularmente de hidrocarburos derivados del petróleo. Essaid y otros (1995) en un estudio de un derrame de 11,000 barriles (1.7 millones de litros) de petróleo crudo ocurrido en los suburbios de la ciudad de Bemidji, Minesota, EEUUA en 1979, determinaron que alrededor de un 46% del carbón orgánico total disuelto en el agua subterránea fue biodegradado. La biodegradación aerobia degradó alrededor de un 40% y los procesos de biodegradación anaerobia el restante 60%. Los procesos anaerobios ocurridos en este sitio en particular fueron reducción de manganeso y hierro y metanogénesis, siendo éste último el más importante.

Acton y Barker (1992), con base en experimentos de laboratorio y de campo en condiciones anaerobias concluyen que la biodegradación de hidrocarburos aromáticos en estas condiciones es muy importante y además selectiva, mencionan por ejemplo, que la rapidez de biodegradación del tolueno fue más rápida en comparación con la del benceno y del clorobenceno.

Vroblesky y Chapelle (1994), con base en el análisis de concentraciones de hidrógeno disuelto y concentraciones de hidrocarburos derivados del petróleo en un acuífero somero, concluyeron que los procesos terminales de aceptación de electrones (PTAE) anaerobios son dinámicos y cambian en función del tiempo y del espacio en zonas contaminadas, por lo tanto la rapidez de biodegradación de los compuestos orgánicos varía también en función del tiempo y espacio. Estos autores proponen la determinación de los procesos terminales de aceptación de electrones que ocurren en el sitio en cuestión, identificando los más eficientes para biodegradar a los compuestos orgánicos contaminantes para estimular en forma ingenieril dichos procesos.

3.6 ANÁLISIS DE RIESGO

La determinación de la concentración de exposición de una población humana en particular, a una sustancia química nociva, se obtiene mediante la estimación de la magnitud, frecuencia, duración e identificación de la(s) ruta(s) de exposición de dicha población humana a la sustancia química en cuestión, debido a problemas de contaminación del ambiente.

3.6.1 Caracterización del ambiente de exposición

La caracterización del ambiente de exposición consiste en determinar las condiciones ambientales del sitio en cuestión y las poblaciones potencialmente expuestas a los contaminantes que han sido liberados al ambiente. Las condiciones ambientales implican las características, geológicas, hidrogeológicas y climatológicas del sitio de interés. Las características geológicas e hidrogeológicas

del sitio localizado al surponiente del Aula Magna de la ex-refinería Azcapotzalco se describieron en el capítulo 2.

Una vez que se han determinado las condiciones del sitio, se identifican las trayectorias de exposición para los diferentes compuestos químicos presentes en el sitio en cuestión.

3.6.2 Identificación de las trayectorias de exposición

Con el objeto de determinar las trayectorias de exposición es necesario llevar a cabo las siguientes actividades:

- Determinación de la fuente y mecanismo de exposición. Para el caso de la ex-refinería Azcapotzalco en el área localizada al surponiente del Aula Magna se identificaron tres grupos de hidrocarburos, presentes en el suelo: Los aromáticos polinucleares (PAH's), hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) e hidrocarburos de aceite mineral (DMT, 1998).
- Medio de retención y/o transporte.
- Punto de exposición.
- Ruta de exposición. Para el caso de la ex-refinería Azcapotzalco las rutas de exposición identificadas son: ingestión de agua subterránea contaminada, contacto dérmico por suelo contaminado e inhalación de vapores provenientes del suelo.

3.6.3 Cuantificación de la exposición

La obtención de la exposición de una población potencialmente afectada a un compuesto químico en particular, debe ser en forma cuantitativa y de acuerdo a lo especificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA, 1989a), se debe de obtener la exposición máxima razonable (RME). Este enunciado constituye la base de los métodos deterministas o conservadores.

Las ecuaciones (15) - (19), que se describen en la sección (3.6.4) nos permiten determinar la exposición en forma cuantitativa y se obtuvieron de la USEPA (1989a) y de la ASTM (1995).

Con el objeto de determinar en forma numérica la exposición es necesario considerar tres tipos de variables, dichas variables pueden depender del compuesto químico y del medio en particular tal como las concentraciones del compuesto químico en particular ya sea en el aire, suelo y agua; otro tipo de variables que hay que tomar en cuenta describen a la población expuesta tal como la rapidez de contacto entre la población y el compuesto químico, la frecuencia y duración de la exposición. Finalmente se tienen las variables para evaluar la exposición tal como el periodo sobre el cual se promedia la exposición de una población a una sustancia química denominado tiempo promedio.

Concentración del compuesto químico

Esta variable depende del compuesto químico en particular y del medio en cuestión y para el caso de la ex-refinería Azcapotzalco pueden ser las concentraciones de los hidrocarburos en el agua subterránea, en el aire del suelo y en la matriz del suelo. Las unidades de C son para el caso de un acuífero contaminado se expresan normalmente en mg/L. De acuerdo a lo establecido por la USEPA (1989a) se utiliza el límite superior de confianza, dicho límite según Gilbert (1987) equivale al 95% del promedio aritmético de los valores encontrados/calculados de la concentración del químico en particular en el ambiente contaminado.

Variables que describen a la población expuesta

Estas variables son las siguientes:

- Rapidez de contacto (CR). Es la cantidad del medio contaminado que ha sido contactado por unidad de tiempo o evento de exposición y se expresa en L/día
- Frecuencia de la exposición (EF). Se expresa en días/año
- Duración de la exposición (ED). Se expresa en años
- Peso corporal (BW). Se expresa en kg.

Variables para evaluar la exposición

Tiempo promedio (AT). Se define como el periodo sobre el cual se promedia la exposición de una población a una sustancia química y se expresa en días.

3.6.4 ESTIMACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ADMISIÓN

Se utilizaron dos metodologías para estimar las concentraciones de admisión: la de niveles de selección con base a riesgo (ASTM, 1995) y la de concentraciones de toma (USEPA, 1989a). A continuación se describen dichas metodologías.

Niveles de selección

Los niveles de selección consideran los efectos cancerígenos y los no-cancerígenos de los contaminantes en cuestión.

Ruta de exposición ingestión de agua potable subterránea.

Ecuaciones para determinar los niveles de selección con base a riesgo de los efectos cancerígenos.

El nivel de selección de un compuesto químico para evitar la ingestión de agua subterránea contaminada con hidrocarburos se calcula de la siguiente manera (ASTM, 1995):

$$RBSL_w \left[\frac{mg}{L-H_2O} \right] = \frac{TR \times BW \times AT_c \times 365 \text{ días/año}}{SF_o \times IR_w \times EF \times ED} \quad (15)$$

donde:

RBSL_w: Nivel de selección con base a riesgo para la ruta de ingestión de agua subterránea contaminada (mg/L)

TR: Riesgo de contraer cáncer en los individuos objetivo durante una vida (adimensional)

BW: Peso de un adulto (kg)

AT_c: Tiempo promedio para los compuestos cancerígenos (años)

SF_o: Factor de pendiente para el cáncer oral (mg/kg-día)⁻¹

IR_w: Rapidez de ingestión diaria de agua (L/día)

EF: Frecuencia de exposición (días/año)

ED: Duración de la exposición (años)

Ecuaciones para determinar los niveles de selección con base en el riesgo de los efectos no-cancerígenos.

El nivel de selección de un compuesto químico para evitar la ingestión de agua subterránea contaminada con hidrocarburos se calcula de la siguiente manera (ASTM, 1995):

$$RBSL_w \left[\frac{mg}{L-H_2O} \right] = \frac{THQ \times RfD_o \times BW \times AT_n \times 365 \text{ días/año}}{IR_w \times EF \times ED} \quad (16)$$

donde:

THQ: Cociente de peligro objetivo para los constituyentes individuales (adimensional)

RfD_o: Dosis de referencia crónica oral (mg/kg-día)

AT_n: Tiempo promedio para los compuestos no-cancerígenos (años)

Concentraciones de admisión por efecto de ingestión de agua subterránea

El método de las concentraciones de toma propuesto por la USEPA (1989a) para el caso de la ingestión de agua subterránea contaminada por hidrocarburos se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$AD \left[\frac{mg}{kg-día} \right] = \frac{CW \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (17)$$

donde:

AD: Concentración de admisión (mg/kg-día)

CW: Concentración del compuesto químico en el agua subterránea (mg/L)

3.6.5 Ruta de exposición por inhalación

En esta ruta de exposición se considera la inhalación de vapores provenientes del subsuelo o suelo contaminado con hidrocarburos volátiles. Se utilizó la siguiente ecuación (USEPA, 1989a):

$$I_a \left(\frac{mg}{kg-día} \right) = \frac{CA \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (18)$$

donde:

CA: Concentración de hidrocarburos en el aire (mg/m³)

IR: Rapidez de inhalación (m³/hr)

ET: Tiempo de exposición (hr/día)

3.6.6 Ruta de exposición por contacto dérmico

En esta ruta de exposición se considera el contacto dérmico por suelo contaminado con hidrocarburos derivados del petróleo, para calcular la exposición como dosis adsorbida (I_d) se utilizó la siguiente ecuación:

$$I_d = \frac{C C_f S_a F_d E_f E_d}{B_w A_t} \quad (19)$$

donde:

I_d: exposición como dosis adsorbida por contacto dérmico (mg/kg-día)

C: concentración del hidrocarburo en el suelo (mg/kg)

C_f: Factor de conversión (kg/mg)

S_a: Área superficial de la piel disponible para contacto (cm²/evento de exposición)

A_f: Factor de adherencia suelo-piel (mg/cm²)

F_d: Factor de adsorción para la ruta de exposición de contacto dérmico (USEPA, 1990)

E_f : Frecuencia de la exposición (no. de eventos de exposición/año, días/año)

E_d : Duración de la exposición (años)

El parámetro S_a se calculó considerando el área superficial total de la piel (S_t) y la fracción de la piel expuesta al químico en cuestión (F_e). El valor de F_e se estimó considerando que durante la exposición principalmente la cabeza y las manos quedan expuestas al químico en cuestión (USEPA, 1989b), mientras que el área superficial de la piel disponible para contacto se calculó por medio de la siguiente expresión (USEPA, 1989a):

$$S_t = 0.0239 H^{0.417} W^{0.517} \quad (20)$$

donde:

H: Altura de las poblaciones con riesgo de exposición (cm)

W: Peso de las poblaciones con riesgo de exposición (kg)

REFERENCIAS

Acton, D.W. y Barker, J.F. (1992). *In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters*. Journal on Contaminant Hydrogeology. Vol. 9. Pags. 325-352. Amsterdam, Holanda.

Alexander, M.A. (1977). *Introduction to soil microbiology*. New York, EEUUA. John Wiley and Sons, Inc.

API, American Petroleum Institute. (1989). *A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases*. API Publication number 1628, second edition. Washington, D.C., USA.

ASTM, American Society for Testing and Materials. (1995). *Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. Guía número ASTM-E-1739. PA, EEUUA.

ATSDR. (1992). *Health assessment guidance manual*. USA.

Baedecker, M.J. y Back, W. (1979). *Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill*. Ground Water vol. 17, pags. 429-437.

Barenblatt, G.I., Zheltov, I.P., and Kocina, I.N. (1960). *Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks (strata)*. J. Appl. Math. Mech. Engl. Transl., 24, 1286-1303.

Barker, J.F., Patrick, G.C., and Major, D. (1987). *Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*. Ground Water Monitoring Review. Vol. 7(4)1987, pp. 64-71.

Barker, J.F. (1989). *Organic contaminant transport processes in groundwater - our current understanding and research needs*. Groundwater Research Center. University of Waterloo, Ontario Canada.

Barker, J.F., Schirmer, M. and Hubbard, C.E. (1996). *The longer term fate of MTBE in the Borden aquifer*. Proc. Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Remediation. Nov. 13-15, 1996. Houston, Texas. Sponsored by NGWA, API.

Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, Inc. New York. USA.

Bitton, G. y Gerba, C.P. (1984). *Groundwater pollution microbiology*. 377 pags. Nueva York, EEUUA. John Wiley.

Bjerg, P.L., Brun, A., Nielsen, P.H. y Christensen, T.H. (1996). *Application of a model accounting for kinetic sorption and degradation to in situ microcosm observations on the fate of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer*. Water Resources Research, vol. 32, no. 6. Pags. 1831 - 1841. EEUUA.

Borden, R.C. y Bedient, P.B. (1986). *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 1. Theoretical development*. Water Resources Research, vol. 22, no. 13. Pags. 1973 - 1982. EEUUA.

Borden, R.C., Bedient, P.B., Lee, M.D., Ward, C.H. y Wilson, J.T. (1986). *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 2. Field Application*. Water Resources Research, vol. 22, no. 13. Pags. 1983 - 1990. EEUUA.

Bouwer, E.J. y McCarty, P.L. (1984). *Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface*. Ground Water, vol. 22, No. 4. 433-440.

Chen, Y.M., Abriola, L.M., Alvarez, P.J.J., Anid, P.J. y Vogel, T.M. (1992). *Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparisons with experimental measurements*. Water Resources Research, vol. 28, no. 7. Pags. 1833 - 1847. EEUUA.

DAEM, Draper Aden Environmental Modeling, Inc. (1997). *A numerical model to simulate flow and transport in the saturated and unsaturated zones in 2-D or 3-D*. Technical documentation & User guide. Blacksburg, Virginia, EEUUA.

DMT. Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH. (1998). *Diagnóstico de la contaminación en suelo, subsuelo, manto acuífero somero y profundo de La totalidad de la superficie de la Ex-refinería 18 de Marzo, incluyendo la nueva terminal de almacenamiento y distribución y la 1ª etapa*

del parque ecológico, para la elaboración del estudio de riesgo a la salud y medio ambiente y propuesta de alternativas de saneamiento. COAMEXA S. de R.L. de CV/RwThV/DMT. Noviembre de 1998.

Essaid, H.I., Bekins, B.A., Godsy, E.M., Warren, E., Baedecker, M.J. y Cozzarelli, I.M. (1995). *Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site.* Water Resources Research, vol. 31, no. 12, pags.3309-3327. EEUUA.

Fetter, C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology.* Macmillan Publishing Company.

Freeze, R.A., y Cherry, J.A. (1979). *Groundwater.* Prentice Hall.

Fry, V.A. e Istok, J.D. (1994). *Effects of rate limited desorption on the feasibility of in situ bioremediation.* Water Resources Research, vol. 30, no. 8. Pags. 2413 - 2422. EEUUA

Gale, J.E. (1979). *Assesing the permeability characteristics of fractured rock.* Conference on Recent Trends in Hydrogeology. Lawrence Berkeley Lab., Berkeley, California, USA.

Germain, D. and Frind, E.O. (1989). *Modelling of contaminant migration in fracture networks: Effects of matrix diffusion.* Proceedings Intl. Symposium on contaminant transport in groundwater. Stuttgart, Germany.

Gilbert, R.O. (1987). *Statistical methods for environmental pollution monitoring.* Van Nostrand Reinhold. Nueva York. EEUUA.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S. Scott, T.A. (1979). *Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.* Water Research vol 13, pages 241-248. Pergamon Press Ltd.

Kramer, W.H., and Hayes, T.J. (1987). *Water soluble phase of gasoline: Results of a laboratory mixing experiment.* New Jersey Geological Survey. Technical memo 87-5. Trenton, New Jersey.

Mackay, D. (1990). *Transport and fate of organic contaminants in the subsurface.* Course notes. Waterloo Centre for Groundwater Research. University of Waterloo, Ontario, Canadá.

MacQuarrie, K.T.B., Sudicky, E.A. y Frind, E.O. (1990). *Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater. 1. Numerical formulation in principal directions.* Water Resources Research. vol. 26, no. 2, pages 207-222. EEUUA

Monod, J. (1949). *Growth of bacterial cultures.* Annu. Rev. Microbiol., 3, 371-394.

Ogram, A.V., Jessup, R.E., Ou, L.T. y Rao, P.S.C. (1985). *Effect of sorption on biological degradation rates of (2, 4-Dichlorophenoxy)acetic acid in soils.* App. Environ Microbiol. 49(3), 582-587.

- Pitre, C.V. (1994). *Analysis of induced recharge from a waste water canal through fractured clays in Mexico City*. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá.
- Poulsen, M., Lemon, L. and Barker, J.F. (1992). *Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures*. Environmental Science and Technology. Vol. 26, no. 12. pp. 2483-2289.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M. (1993). *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Schwille, F. (1984). *Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone*. In Pollutants in porous media. Edited by B. Yaron, G. Dagen and J. Goldschmid, 27-48. Berlin: Springer-Verlag.
- Simunek, J., Vogel, T, and van Genuchten, M.Th. (1992). *The SWMS-2D code for simulating water flow and solute transport in 2D variably saturated media*. Ver. 1.1. US Salinity Laboratory. Agricultural Research Service and US D. Of Agriculture.
- Steen, W.C., Paris, D.F., y Baughman, G.L . (1980). *Effects of sediment sorption on microbial degradation of toxic substances*. Contaminants and sediments, vol 1, pp. 477-482. Ann Arbor, Mich. EEUUA.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience. 780. Pp.EEUUA. Steen y otros (1980)
- Tang, D.H., Frind, E.O., and Sudicky, E.A. (1981). *Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a single fracture*. Water Resources Res. 17(3), pags. 555-564.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1989a). *Risk assessment guidance for superfund, vol. 1, Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final*. Reporte número EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1989b). *Exposure Factors Handbook*. Reporte número EPA/600/8-89/043. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1990). *Guidance on remedial actions for superfund sites with PCB contamination*. Reporte número EPA/540/G-90/007. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, D.C. EEUUA.
- Vroblesky, D.A. y Chapelle, F.H. (1994). *Temporal and spatial changes of terminal electron accepting processes in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation*. Water Resources Research, vol. 30, no. 5. Pags. 1561 - 1570. EEUUA

Zogorski, J.S., Morduchowitz, A., Baehr, A.L., Bauman, B.J., Conrad, D.L., Drew, R.T., Korte, N.E., Lapham, W.W., and Pankow, J.F. (1996). *Fuel oxygenates and water quality: current understanding of sources, occurrence in natural waters, environmental behavior, fate and significance*. Interagency Oxygenated Fuel Assessment. Coordinated by Office of Science and Technology Policy. Executive Office of the President. Washington, D.C. 20500. USA.

ANEXO 4. MODELACIÓN MATEMÁTICA CONSIDERANDO LA PRESENCIA DE FRACTURAS

En el Anexo A, se documenta la presencia de fracturas en una zona localizada al nororiente la ciudad de México, estas fracturas afectan al acuitardo que sobreyace al acuífero de la ciudad de México. En este Anexo se estudia el efecto de la presencia de fracturas verticales en el acuitardo, en el transporte de gasolinas en diferentes situaciones. Para simular el flujo y transporte de gasolinas se utilizaron dos programas: el programa FRACDENS desarrollado por la Universidad de Waterloo (Shikaze y otros, 1994) y el programa desarrollado por DAEM (1997), con capacidad para modelar una malla de elementos finitos hasta de 5000 nodos.

En la sección siguiente se describe la metodología empleada para realizar la modelación de biodegradación de compuestos monoaromáticos en arcillas fisuradas.

4.1.1 Cálculo de conductividades hidráulicas

Para simular el flujo en arcillas fisuradas se consideró el medio fisurado como un medio poroso continuo equivalente (de Marsily, 1986). El cálculo de las conductividades hidráulicas equivalentes en este tipo de medios se obtuvo mediante las siguientes ecuaciones (Freeze y Cherry, 1979):

$$K_p = \frac{d}{\sum_{i=1}^n \frac{d_i}{K_i}} \quad (1)$$

donde:

K_p : Conductividad hidráulica perpendicular a la principal dirección de anisotropía en el medio poroso [LT^{-1}]

d : Espesor del sistema anisotrópico [L]

d_i : Espesor de la capa i , con conductividad hidráulica i [L]

K_i : Conductividad hidráulica del estrato i [L]

La conductividad hidráulica equivalente paralela al sistema anisotrópico (K_{pl}) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$K_{pl} = \sum_{i=1}^n \frac{K_i d_i}{d} \quad (2)$$

En referencia al medio poroso de baja permeabilidad y doble porosidad mostrado en la Figura A4.1 Se consideraron dos tipos de conductividades hidráulicas: la de la fractura (K_f) y la del medio poroso no fisurado (K_{gm}). La conductividad hidráulica de la fractura se calculó mediante la siguiente expresión (Whiterspoon y otros, 1980):

$$K_f = (2b)^2 \frac{\rho g}{12\mu} \quad (3)$$

donde:

2b: Apertura de la fractura [L]

ρ : Densidad del fluido que pasa por la fractura [ML^{-3}]

g: Aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2)

μ : Viscosidad dinámica del fluido que pasa por la fractura [$ML^{-1}T^{-1}$]

Con los valores de $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3 = 1 \text{ g/cm}^3$ y de $\mu_w = 0,03374 \text{ kg/ms}$ se obtuvo un valor para las fracturas de $K_f = 6.05 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. El valor de la conductividad hidráulica del medio poroso no fisurado se consideró de $1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$. Con estos valores y aplicando las ecuaciones (1) a (3) y las dimensiones mostradas en la Figura A4.1, se obtuvieron las conductividades hidráulicas equivalentes mostradas en la siguiente Tabla A4.1.

TABLA A4.1 CONDUCTIVIDADES HIDRÁULICAS EQUIVALENTES PARA LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE FLUJO Y TRANSPORTE.

Suelo	Kh (m/s)	Kh(m/d)	Kv(m/s)	Kv (m/d)
Arcilla con fracturas horizontales no-saturada	2.67×10^{-6}	0.23	8×10^{-8}	0.00086
Arcilla con fracturas horizontales saturada	2.67×10^{-6}	0.23	8×10^{-8}	0.00086
Arcilla con fracturas verticales saturada	8×10^{-8}	0.00086	2.84×10^{-5}	2.3
Arena-grava	7.4×10^{-4}	64	8×10^{-7}	0.0086

4.1.2 Determinación de condiciones de frontera

Se consideraron tres posibles condiciones de frontera superiores para flujo las cuales fueron analizadas por medio del programa denominado FRACDENS, la teoría que respalda a este programa fue desarrollada por Sudicky y McLaren (1991) y Shikaze y otros (1994).

La Figura A4.1 muestra un caso típico de arcillas fracturadas en la cuenca de la cuenca de México, en donde se nota la presencia de fracturas horizontales cerca de la superficie hasta una profundidad de 5 m, así también se observa la presencia de fracturas verticales de 50×10^{-6} m de apertura y con espaciamientos de 2 m. La profundidad de las fracturas verticales es del orden de 25-30 m (Ortega, 1993, Rudolph y otros, 1991). Se considera que la sección vertical mostrada en esta Figura, representa un caso genérico de los sedimentos arcillosos que sobreyacen al acuífero en la zona de la ciudad de México.

Se incluye en la Figura A4.1, un derrame de gasolinas a partir de un tanque de almacenamiento subterráneo. En cuanto a las condiciones de frontera se consideran tres posibles casos en gasolineras en la zona metropolitana del Distrito Federal:

1) Caso en que se tiene recubrimiento asfáltico no fracturado y por lo tanto no hay infiltración de agua superficial al subsuelo. En estas condiciones predomina el flujo horizontal cerca de la superficie y se considera que la condición de frontera superior para flujo es de segundo tipo o Neuman en que $q=0$ (Figuras A4.2 y A4.3).

2) Caso en que no se tiene recubrimiento asfáltico, o éste se encuentra muy fracturado y/o dañado y por lo tanto hay infiltración de agua superficial al subsuelo. En estas condiciones predomina el flujo vertical y se considera que la condición de frontera superior para flujo es de segundo tipo o Neuman en que $q>0$ y existe un gradiente hidráulico vertical (Figuras A4.4 y A4.5).

3) Caso en que el recubrimiento asfáltico se empieza a fracturar ya sea por extracción de agua subterránea (Zona de Ejército de Oriente, Delegación Iztapalapa por ejemplo) o por esfuerzos inducidos por fuerzas no-hidrodinámicas tal como sismos, tráfico vehicular, etc. En estas condiciones se tiene la infiltración de agua superficial principalmente en las fracturas y el flujo de agua subterránea cerca de la superficie es horizontal y vertical.

La Tabla A4.2, muestra los parámetros hidráulicos de la simulación numérica.

TABLA A4.2. PARÁMETROS DE LA SIMULACIÓN NUMÉRICA.

Parámetro	Medio Poroso	Fracturas	Fluido
Permeabilidad (m ²)	1×10^{-15}		
Dispersividad (m)	0.1	0.1	
Porosidad (adim)	0.3		
Compresibilidad (m ² /kg)	1×10^{-21}		
Factor de retardo (adim)	1 y 30	1	
Tortuosidad	0.1		
Espaciamiento (m)		2 vert.; 1 horizont.	

Apertura (m)		5×10^{-4}	
Viscosidad			35,470.7
Coef. de difusión de la solución libre (m ² /s)			3.1535×10^{-2}
Densidad máxima (kg/m ³)			800

El factor de retardo se calculó de acuerdo a la siguiente expresión (Freeze and Cherry, 1979):

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \quad (4)$$

donde:

R: Factor de retardo [adim]

ρ_b : Densidad aparente del medio poroso (bulk mass density) [ML⁻³]. Para un suelo arcilloso se consideró un valor de 1.3 g/cm³

n: porosidad [adim]. Se consideraron valores de 0.3 a 0.5 para un suelo arcilloso

K_d: Factor de distribución del contaminante entre las fases disuelta y adsorbida por el medio poroso [L³M⁻¹], este parámetro de transporte se obtuvo mediante la siguiente relación:

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (5)$$

donde:

f_{oc}: Contenido de materia orgánica del suelo expresado como una fracción del peso del suelo. [adim]. Se consideraron valores entre 1 a 8% para las arcillas de la cuenca de México para un sitio cercano a un canal de aguas negras (Pitre, 1994).

K_{oc}: Coeficiente de partición entre la fase adsorbida al medio poroso y a la materia orgánica del suelo [L³M⁻¹]. Para las gasolinas se consideró un valor de 100 (Lin, 1990).

Al sustituir los valores anteriores en las expresiones para calcular el K_d y el factor de retardo, se obtuvo un valor de R=30, para las arcillas cercanas a la superficie de la cuenca de México.

4.1.3 Simulación matemática de transporte en medios fisurados considerando biodegradación

En esta sección se incluye la biodegradación de los hidrocarburos en medios fisurados, la simulación matemática de transporte en este tipo de medios se realizó aplicando la teoría de doble porosidad (van Genuchten y Wierenga, 1976), se consideró que la biodegradación bajo tres diferentes escenarios:

- Biodegradación aerobia aplicando el Modelo de Monod
- Biodegradación limitada por la presencia y el consumo de oxígeno (Modelo de Borden y Bedient, 1986)
- Biodegradación anaerobia

4.1.3.1 Biodegradación aerobia aplicando el Modelo de Monod

Los parámetros y variables considerados en la modelación matemática son los siguientes:

- H: Concentración del hidrocarburo (mg/L); H=4.5-100 mg/L
- t: Tiempo (días); t=5000 d
- O: Concentración de oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); O=3.0-6.0 mg/L
- Mt: Concentración microbiana total (M_M/L^3 , mg/L); Mt=0.1 mg/L
- k: Rapidez máxima de utilización de hidrocarburos por unidad de masa de microorganismos (días); k=0.5-1.7 d
- Kh: Constante media de saturación de los hidrocarburos (mg/L); $K_h=0.13-0.6$ mg/L
- Ko: Constante media de saturación del oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); Ko=0.13 mg/L
- F: Relación de oxígeno a hidrocarburos consumidos (adimensional); F=3

Adicionalmente se utilizaron parámetros físico-químicos de flujo y transporte de solutos tal como la solubilidad, coeficiente de transferencia hidrocarburo-agua, etc., los valores considerados se presentan en la Tabla A4.3.

TABLA A4.3 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS COMPUESTOS PARA MODELAR LA BIODEGRADACIÓN EN EL SUBSUELO

Parámetro	Unidades	BTEX	Oxígeno
Solubilidad en agua (a)	mg/L	100-1500	9.1
Coeficiente de transferencia hidrocarburo-agua	m^{-1}	0.05	---
Constante de saturación media (Modelo de Monod)	mg/L	0.13-0.6	0.1
Rapidez de utilización máxima por unidad de masa de microorganismos (Modelo de Monod)	d^{-1}	0.5 - 1.7	
Coeficiente de decaimiento de 1 ^{er} orden del compuesto en agua	d^{-1}	0.01	0.00672

Coefficiente de distribución	cm ³ /g	0.2	0
Relación de oxígeno/compuesto consumido. (Modelo de biodegradación limitada por oxígeno)	adimensional	3	3
Constante de la Ley de Henry	adimensional		0
Coefficiente de difusión del compuesto en agua	m ² /d	0.00009	0.000109
Coefficiente de difusión del compuesto en aire	m ² /d	0	0.0107
Coefficiente de transferencia de masa entre las fases móvil e inmóvil. (Medio fracturado)	d ⁻¹	0.15	0.15
Rapidez de utilización máxima del compuesto bajo condiciones anaerobias	µg/L hr	0.85	0
Constante de saturación media bajo condiciones anaerobias	µg/L	1850	0
Concentración inicial del compuesto	mg/L	0	3-6

Notas:

(a) Algunos autores (API, 1989; Kramer y Hayes, 1987) han demostrado que las solubilidades de los diferentes compuestos que forman el diesel y las gasolinas (o cualquier otra mezcla de hidrocarburos) no es necesariamente la solubilidad de los mismos compuestos cuando se encuentran sin mezclarse. Es decir, la solubilidad del benceno por ejemplo, cuando está sin mezclarse es de 1791 mg/L y cuando esta mezclada con otros compuestos en la gasolina, tiene una solubilidad del orden de 30 a 70 mg/L.

4.1.3.2 Biodegradación limitada por la presencia y el consumo de oxígeno (Modelo de Borden y Bedient, 1986)

Los parámetros utilizados en la simulación numérica fueron:

- Constante media de saturación de los hidrocarburos ($K_h=0.13$ mg/L),
- Constante media de saturación del oxígeno ($K_o=0.13$ mg/L),
- Relación de oxígeno a hidrocarburos consumidos ($F=3$).

4.1.3.1 Biodegradación anaerobia

Los parámetros y variables considerados en la modelación matemática son los siguientes:

- Rapidez máxima de utilización de la sustancia bajo condiciones anaerobias (µg/Lhr). Se utilizó un valor de 0.85 µg/Lhr (DAEM, 1997).
- Constante de saturación media del compuesto en cuestión bajo condiciones anaerobias (µg/L). Se utilizó un valor de 1850 µg/L (DAEM, 1997).

4.2 Resultados de la modelación de flujo y transporte de gasolinas en medios fisurados

4.2.1 Análisis de condiciones de frontera

Para el caso en que se tiene recubrimiento asfáltico no fracturado y por lo tanto no hay infiltración de agua superficial al subsuelo, se consideraron dos situaciones: sin retardo ($R=1$) y con retardo ($R=30$). Se utilizaron gradientes hidráulicos entre 0.001 a 1 y los resultados se muestran en las Figuras A4.2 y A 4.3.

Independientemente de la magnitud del gradiente hidráulico la migración de hidrocarburos siempre ocurrió en la zona de las fracturas horizontales a profundidades de 1 a 3 m.

Para el caso en que no hubo retardo la velocidad de migración de los hidrocarburos es bastante alta, ya que en un periodo de 0.1 años (1.2 meses) la mancha de hidrocarburos alcanza distancias horizontales de 7.4 m (Figura A4.2) y para un gradiente hidráulico de 0.001 en un año recorre 10 m.

La Figura A4.3 muestra el caso en que se considera retardo en la migración de hidrocarburos ($R=30$), si consideramos un periodo de 10 años la mancha de hidrocarburos se desplaza horizontalmente en la zona de las fracturas horizontales a una distancia de 9.5 m

Para el caso en que no se tiene recubrimiento asfáltico, o éste se encuentra muy fracturado y/o dañado y por lo tanto hay infiltración de agua superficial al subsuelo, se consideraron dos situaciones: sin retardo ($R=1$) y con retardo ($R=30$). Se utilizaron gradientes hidráulicos entre 0.001 a 1 y los resultados se muestran en las Figuras A4.4 y A 4.5.

Independientemente de la magnitud del gradiente hidráulico la migración de hidrocarburos siempre ocurrió en la zona de las fracturas verticales y a profundidades de hasta 30 m. Se observa que una zona en la matriz poroso de aproximadamente 0.5 m perpendicular a las fracturas alcanza concentraciones relativas de 0.1, esto se interpreta como el resultado de la difusión molecular de las paredes de la fractura hacia la matriz del suelo.

Para el caso en que no hubo retardo la velocidad de migración de los hidrocarburos es bastante alta, ya que en un periodo de 1 año la mancha de hidrocarburos alcanza distancias verticales de 30.0 m (Figura A4.4) con un gradiente hidráulico de 0.001.

La Figura A4.5, muestra el caso en que se considera retardo en la migración de hidrocarburos ($R=30$), si consideramos un periodo de 14 años la mancha de hidrocarburos se desplaza verticalmente a través de las fracturas a una distancia de 27 m.

De lo anterior se concluye lo siguiente:

- La presencia de discontinuidades tanto horizontales como verticales controlan el transporte por advección y dispersión hidrodinámica de los hidrocarburos del tipo de las gasolinas en un medio de baja permeabilidad y doble porosidad.
- La presencia de una capa de asfalto o concreto no-fisurada (condición de frontera superior) determina en gran medida si la mancha de hidrocarburos disueltos tenderá a migrar horizontal o verticalmente
- El factor de retardo es muy importante en la velocidad de migración de los hidrocarburos en el subsuelo, por lo que su determinación para el sitio en cuestión se considera muy importante.
- Los procesos de volatilización de los hidrocarburos y las reacciones bióticas o abióticas con el medio poroso se consideran importantes en la migración de hidrocarburos en el subsuelo y serán considerados para el siguiente semestre.
- Con base en el modelo conceptual de arcillas fisuradas de la cuenca de México en zonas donde han ocurrido fugas de gasolinas de tanques de almacenamiento subterráneos, es muy probable que dichos compuestos orgánicos ligeros han migrado hasta la base del acuitardo, sobre todo en zonas donde el pavimento superficial ha sido fracturado o es inexistente y predomina el flujo de agua subterránea vertical inducido por infiltración de agua superficial, aún con gradientes hidráulicos del orden de 10^{-3} o incluso menores. Esta situación puede presentarse en gasolineras ubicadas en áreas con intensa explotación de agua subterránea sobre todo en áreas de transición; zonas sísmicas; zonas con tráfico vehicular intenso; zonas afectadas por construcciones, etc.

4.2.2 Simulación matemática de transporte en medios fisurados considerando biodegradación

4.2.2.1 Biodegradación aerobia aplicando el Modelo de Monod

Se realizaron 5 simulaciones matemáticas, para investigar el efecto de la biodegradación aerobia de los compuestos monoaromáticos en la migración de dichos compuestos en el subsuelo compuesto por un acuitardo de arcillas lacustres subyaciendo a un acuífero de gravas y arenas. En las simulaciones matemáticas se analizó el caso más extremo en que el pavimento superficial se encuentra fisurado y por lo tanto permite la infiltración de agua hacia el subsuelo (Condición de frontera para flujo tipo II o de Neuman $q > 0$).

En la Figura A4.6, se asignó una condición de frontera tipo I o de Dirichlet para los hidrocarburos monoaromáticos de 50 mg/L durante 100 días (derrame de gasolinas) y para oxígeno de 6 mg/L para el mismo periodo de tiempo. En dicha Figura se observa que la isolínea de 5 mg/L ($C/C_0=0.1$) alcanza una profundidad de 12 m en 100 días considerando un retardo de $R=2$. Para un período de 4900 días (13.42 años) la isolínea de 0.1 alcanzó una profundidad de 13.5 m, estabilizándose a dicha profundidad (Figura A4.7), después de este periodo la mancha de contaminantes prácticamente no avanza, lo anterior se interpreta como el efecto de la remoción de masa por los microorganismos.

Para investigar el efecto de la variación en las concentraciones de hidrocarburos monoaromáticos que se infiltran al subsuelo, así como la variación de la solubilidad de dichos compuestos se

incrementó la concentración en la condición de frontera tipo Dirichlet a un valor de 100 mg/L, y la solubilidad a un valor de 500 mg/L, el valor de la concentración de oxígeno disuelto en el agua subterránea fue de 3 mg/L (Figuras A4.8, A4.9 y A4.10).

La Figura A4.8, muestra la migración de la mancha de hidrocarburos monoaromáticos para un período de 900 días (2.46 años), considerando un factor de retardo de 1 (es decir sin retardo), se observa que la isolínea de 45 mg/L llegó al acuífero situado a 22 m de profundidad en 2.46 años. La Figura A4.9, se obtuvo después de una simulación de 1800 días (4.93 años) con un factor de retardo de 30, en dicha Figura se observa que la isolínea de 10 mg/L ($C/C_0=0.1$) alcanzó una profundidad máxima de 15 m en 5 años, mientras que después de un periodo de 3600 días (10 años) la isolínea de 0.1 se estabiliza a una profundidad de 4 m (Figura A4.10).

Con base en los resultados mostrados en las Figuras A4.6 a A4.10, se concluye lo siguiente:

La migración en el subsuelo de los hidrocarburos monoaromáticos, considerados como los compuestos más importantes de las gasolinas depende en gran medida de:

- El valor de la concentración de los BTEX en la fuga/derrame;
- La solubilidad en agua de dicho compuestos. Se observó que a medida que disminuye la solubilidad en agua, los compuestos orgánicos tendieron a: ser adsorbidos más fácilmente por las partículas sólidas del suelo y a biodegradarse con menor facilidad. Lo anterior implica que el tiempo de residencia de un compuesto en el subsuelo es inversamente proporcional a la solubilidad de dicho compuesto, es decir, en un derrame de compuestos orgánicos que tengan valores bajos de solubilidad tenderán a tener tiempos de residencia más largos al infiltrarse hacia el sistema de aguas subterráneas; y
- Factor de retardo

Los parámetros hidrogeológicos que más afectaron la migración de hidrocarburos monoaromáticos en el subsuelo fueron la conductividad hidráulica y la orientación de las fracturas. Lo anterior se concluyó con base a que los valores de las conductividades hidráulicas verticales (K_z) del acuitardo, fueron un orden de magnitud mayor para el caso de la Figura A4.8 en comparación con el de la Figura A4.7.

4.2.2.2 Biodegradación limitada por la presencia y consumo de oxígeno (Modelo de Borden y Bedient, 1986)

Considerando las mismas condiciones de flujo y de transporte utilizadas en la Figura A4.10, se aplicó el modelo propuesto por Borden y Bedient, (1986). Considerando la biodegradación limitada por la presencia y consumo de oxígeno. Los resultados se muestran en las Figuras A4.11, A4.12 y A4.13.

La Figura A4.11, considera un factor de retardo de 1, y después de un periodo de 900 días (2.46 años) la isolínea de 60 mg/L llega al acuífero localizado a 22 m de profundidad, se observa que para

el mismo periodo de tiempo considerando que no existe limitación de oxígeno (Modelo aerobio de Monod) la isolínea de 45 mg/L apenas había llegado al acuífero aproximadamente a la misma profundidad, por lo que se concluye que cuando existe limitación de la biodegradación por la presencia y consumo de oxígeno las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores y por lo tanto representan un peligro de contaminación mayor a objetivos específicos tal como este caso lo representa el acuífero localizado a una profundidad de 22 m.

En la Figura A4.12, se observa que después de 2700 días (7.39 años) la isolínea de 5 mg/L alcanza una profundidad máxima de 12.5 m, mientras que después de 4500 días (12.32 años) alcanza una profundidad máxima de 18 m Figura A4.13, en los casos anteriores se consideró un factor de retardo de 30. Después de 13 años la mancha de hidrocarburos aromáticos prácticamente se estabiliza a dicha profundidad.

Con base en lo anterior se concluye que la biodegradación limitada por la presencia y consumo de oxígeno no es tan efectiva como la que ocurre en condiciones aerobias, ya que bajo las mismas condiciones hidrogeológicas y con los mismos compuestos la biodegradación limitada por oxígeno biodegradó 15% menos masa para el mismo periodo de tiempo en comparación con la biodegradación aerobia. Lo anterior implica que es muy importante caracterizar el perfil de oxígeno disuelto en el agua y determinar que condiciones de biodegradación prevalecerán en el sitio bajo estudio, ya que las concentraciones que arriban al objetivo específico dependerán del modelo conceptual de biodegradación seleccionado, este hecho es crítico al realizar un análisis de riesgo y proponer límites de limpieza en un sitio específico.

Para este caso es evidente que la retardación es muy importante, por lo que se concluye que la determinación de los materiales adsorbentes de compuestos orgánicos tal como el contenido de materia orgánica (f_{oc}) y su variación en el subsuelo es vital para aplicar un modelo realista de la migración de compuestos orgánicos en el subsuelo.

4.2.2.3 Biodegradación anaerobia

Considerando las mismas condiciones de flujo y de transporte utilizadas en la Figura A4.10, se aplicó el modelo de biodegradación anaerobia. Los resultados se muestran en las Figuras A4.14 y A4.15.

En la Figura A4.14, se observa que después de un periodo de 900 días (2.46 años) la isolínea de 65 mg/L ($C/C_0=0.6$) alcanzó una profundidad de 35 m contaminando el acuífero bajo estudio. Como ya se mencionó, para el mismo periodo de tiempo de 2.46 años considerando la biodegradación aerobia la isolínea de 45 mg/L había llegado al acuífero aproximadamente a la misma profundidad. Según estos resultados la biodegradación anaerobia biodegradó 20% menos masa que la aerobia para el mismo periodo de tiempo.

Por lo que se concluye que cuando existe biodegradación anaerobia las concentraciones de hidrocarburos que migran en el subsuelo son mayores en comparación que la biodegradación aerobia

y la biodegradación limitada por la presencia de oxígeno y por lo tanto representan un peligro de contaminación mayor a objetivos específicos tal como este caso lo representa el acuífero localizado a una profundidad de 22 m. Lo anterior implica que es muy importante caracterizar el perfil de oxígeno disuelto en el agua y determinar que condiciones de biodegradación prevalecerán en el sitio bajo estudio, ya que las concentraciones que arriban al objetivo específico dependerán del modelo conceptual de biodegradación seleccionado, este hecho es crítico al realizar un análisis de riesgo y proponer límites de limpieza en un sitio específico.

La Figura A4.15, muestra el avance de la mancha de hidrocarburos monoaromáticos después de un período de 7200 días (19.72 años) en la cual se observa que la isolínea de 5 mg/L ($C/C_0=0.05$) llegó a una profundidad de 17 m, después de este periodo de tiempo la mancha prácticamente se estabiliza. La modelación presentada en la Figura A4.15 se realizó considerando un valor de $R=30$.

Para el caso de la biodegradación anaerobia también es evidente que la retardación es muy importante, por lo que se concluye que la determinación de los materiales adsorbentes de compuestos orgánicos tal como el contenido de materia orgánica (f_{oc}) y su variación en el subsuelo es vital para aplicar un modelo realista de la migración de compuestos orgánicos en el subsuelo.

4.3 Simulación matemática de transporte en medios fisurados considerando biodegradación y presencia de diferentes compuestos químicos en las gasolinas

4.3.1 Presencia de MTBE

Se aplicó el programa desarrollado por DAEM (1997), los parámetros físicos, químicos e hidráulicos que necesita el modelo para simular la migración en el subsuelo se presentan en las Tablas A4.1 y A4.2.

Los parámetros y variables considerados en la modelación matemática son los siguientes:

- H: Concentración del MTBE (mg/L) de 100 mg/L
- t: Tiempo (días); $t=900$ d
- O: Concentración de oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); $O=3.0-6.0$ mg/L
- Mt: Concentración microbiana total (M_M/L^3 , mg/L); $Mt=0.1$ mg/L
- k: Rapidez máxima de utilización del MTBE por unidad de masa de microorganismos (días); $k=0.5-1.7$ d
- Kh: Constante media de saturación del MTBE (mg/L); $K_h=0.13-0.6$ mg/L
- Ko: Constante media de saturación del oxígeno (M_O/L^3 , mg/L); $K_o=0.13$ mg/L
- F: Relación de oxígeno a MTBE consumidos (adimensional); $F=3$

Los parámetros fisico-químicos de flujo y transporte de solutos del MTBE se presentan en la siguiente Tabla.

TABLA A4.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MTBE

Peso molecular	88.2 (g/mol)
Punto de ebullición	55°C
Punto de fusión	-109°C
Densidad relativa	0.7
Solubilidad en agua	4.8 g/100 ml; 6.9% en volumen; 43000-54300 (mg/L) en fase libre; 5000 mg/L cuando esta mezclado con la gasolina
Presión de vapor	32.7 kPa (25°C); 240 mm Hg (20°C)
Densidad relativa de la fase gaseosa	3.0
Densidad relativa de la mezcla vapor/aire	1.7 (20°C)
Punto de inflamación	-28°C
Temperatura de auto-ignición	224°C
Límites de explosividad (en %)	1.6-15.1
Coefficiente de partición octanol/agua	1.3 (como log Pow)
Constante de la Ley de Henry	$5.87 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$
Log Koc	1.035 - 1.91

Para calcular el factor de retardo se consideraron los valores del carbón orgánico en las arcillas de la cuenca de México entre 1% a 8 % (Pitre, 1994), se consideró un valor del log Koc de 1.45, sustituyendo estos valores en las ecuaciones (1) y (2) obtenemos valores del factor de retardo para las arcillas de la cuenca de México para el MTBE de 1.068 a 1.5576, para la simulación numérica se utilizó el valor intermedio $R=1.27$ ($K_d=1.18 \text{ cm}^3/\text{g}$). Los valores de R para el MTBE en las arcillas de la cuenca de México son muy cercanos a 1, lo cual indica que el retardo del MTBE en dichas arcillas no es muy significativo.

La Figura A4.16, muestra los resultados de la modelación numérica para un periodo de 900 días considerando un sistema de doble porosidad, y condiciones de frontera del tipo Dirichlet, con una concentración para el MTBE de 100 mg/L y para el oxígeno de 3 mg/L. En dicha figura se observa que la mancha del MTBE o sea la isolínea de 5 mg/L, llegó a una profundidad de 15 m en 900 días. Para definir las condiciones de frontera para flujo se utilizaron los valores de los gradientes hidráulicos medidos en el sitio en estudio y además se consideraron variaciones de 2 ordenes de magnitud es decir i varió de 10^{-2} a 10^{-4} .

Con base en los resultados de la simulación numérica para periodos entre 900 días - 5000 días, se observó que la concentración del MTBE a la profundidad de 20 m, profundidad a la cual se encuentra el acuífero, varió entre 1 y 5 mg/L.

A manera de comparación se consideró un acuífero no confinado granular compuesto por arenas completamente saturadas, los valores de los parámetros físico químicos son iguales que en el caso anterior, y los parámetros hidráulicos de las arenas se muestran en la siguiente Tabla.

TABLA A4.6 CONDUCTIVIDADES HIDRÁULICAS PARA LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE FLUJO Y TRANSPORTE. MEDIO GRANULAR

Suelo	Kh (m/s)	Kh(m/d)	Kv(m/s)	Kv (m/d)
Arena-grava	7.4×10^{-4} a 8×10^{-7}	64 - 0.0086	7.4×10^{-4} a 8×10^{-7}	64 - 0.0086

Se utilizaron los valores anteriores debido a que de acuerdo a lo observado en campo en la “primer capa dura” primer acuífero se observaron horizontes de limo-arcilla en el estrato de arena-grava.

La Figura A4.17, muestra los resultados de la modelación numérica para un periodo de 900 días considerando un sistema hidrogeológico granular, y condiciones de frontera del tipo Dirichlet, con una concentración para el MTBE de 100 mg/L y para el oxígeno de 3 mg/L. Para definir las condiciones de frontera para flujo se utilizaron los valores de los gradientes hidráulicos medidos en el sitio en estudio y además se consideraron variaciones de 2 ordenes de magnitud es decir i varió de 10^{-2} a 10^{-4} . En dicha figura se observa que la mancha del MTBE o sea la isolínea de 55 mg/L, llegó a una profundidad de 35 m en 900 días.

Con base en los resultados de la simulación numérica para periodos entre 900 días - 5000 días, se observó que la concentración del MTBE a la profundidad de 35 m, varió entre 55 y casi 40 mg/L.

En todos los casos simulados, las concentraciones del MTBE para un sistema hidrogeológico granular fueron de un orden de magnitud mayor y las profundidades a las cuales llegaron fueron dos veces mayores, en comparación con el sistema fracturado. Además se observa que el ancho de la mancha de contaminación para el medio granular es mucho mayor en comparación con el ancho de dicha mancha del medio fracturado.

Esto indica que el impacto de la contaminación por MTBE en el subsuelo será mucho mayor para sistemas hidrogeológicos granulares que para sistemas fracturados. Los resultados de este ejercicio de simulación numérica considerando la dirección y magnitud del gradiente hidráulico medido en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, concuerdan con lo encontrado por otros autores (Barker y otros,1996), incluso el MTBE debido a su alta movilidad se utiliza como trazador en estudios de contaminación por hidrocarburos.

4.3.2 Presencia de etanol

En 1990 en las enmiendas del Acta de Aire Limpio en EEUUA, se estableció el uso de combustibles con compuestos oxigenados en áreas con alta contaminación atmosférica por monóxido de carbono.

Desde entonces se han usado principalmente el etanol, metanol y el éter metil tert-butílico (MTBE) en las gasolinas, para disminuir la emisión a la atmósfera de monóxido de carbono (CO) y de ozono (O₂), así como para elevar el octanaje en las gasolinas.

En los EEUUA cada año más de 1.5 billones de litros de etanol y metanol se adicionan a la gasolina para incrementar el octanaje y mejorar la calidad de las emisiones a la atmósfera. En Norteamérica el etanol se mezcla hasta alcanzar un contenido de 10%, aunque en algunos estados como el de California, el combustible denominado "E85" tiene un contenido de etanol de 85% en la gasolina (Kavanaugh, 1999). En EEUUA el uso del MTBE está siendo cuestionado e incluso se está proponiendo cambiarlo por el uso de alcoholes principalmente etanol.

Brasil ha usado alcoholes en la gasolina, y en la actualidad las gasolinas tienen hasta un 24% de etanol en volumen (Petrobras, 1995). En nuestro país de los compuestos oxigenados el más usado ha sido el MTBE, el cual se empezó a utilizar a fines de 1988 y principios de 1989, aunque en estos años dicho compuesto no se producía en México, se importaba principalmente de los EEUUA. No fue sino hasta 1995, en que el MTBE se empezó a producir en México y a partir de entonces la capacidad instalada se ha incrementado hasta alcanzar los 7000 barriles por día. Este compuesto se produce en las Refinerías de Cadereyta, Querétaro, Tula Hidalgo y Salina Cruz, Oaxaca (Pemex Refinación, 2001). El uso del etanol en México no ha sido muy extenso, se han realizado pruebas a nivel comercial pero en la actualidad no se usa (Pemex Refinación, 2001).

Caracterización del sitio donde se presenta contaminación por gasolinas con etanol.

Para el caso del sitio en estudio (ex-refinería Azcapotzalco), se han instalado 13 piezómetros a profundidades entre 3 y 31 m, se excavaron dos zanjas de 4.5 m de profundidad, y además se realizaron más de 4500 m de geofísica. Se han monitoreado los niveles en los piezómetros desde octubre del 2000. Una vez caracterizado el sitio se realizó el cálculo de las conductividades hidráulicas equivalentes en un medio anisotrópico y heterogéneo, mediante las ecuaciones para medios fracturados de acuerdo a Freeze y Cherry (1979). Considerando el medio poroso de baja permeabilidad y doble porosidad mostrado en la Figura A4.1. Se consideraron dos tipos de conductividades hidráulicas: la de la fractura (K_f) y la del medio poroso no fisurado (K_{pm}). La conductividad hidráulica de la fractura se calculó de acuerdo a Whitherspoon y otros (1980).

Los resultados de la simulación numérica se muestran en las Figuras A4.18 y A4.19. La Figura A4.18, muestra los resultados de la modelación numérica para un periodo de 60 días considerando un sistema de doble porosidad, y condiciones de frontera para transporte del tipo Dirichlet, con una concentración para el etanol de 20,000 mg/L; para BTEX de 100 mg/L y para el oxígeno de 3 mg/L. En dicha figura se observa que la mancha de los monoaromáticos con etanol o sea la isolínea de 35 mg/L, llegó a una profundidad de 35 m en 60 días. Para definir las condiciones de frontera para flujo se utilizaron los valores de los gradientes hidráulicos medidos en el sitio en estudio con base en el monitoreo de 13 piezómetros a profundidades entre 3 y 31 m. Además se consideraron variaciones de 2 ordenes de magnitud es decir "i" varió de 10⁻² a 10⁻⁴.

Con base en los resultados de la simulación numérica para periodos entre 50 días - 1800 días, se observó que la concentración de los hidrocarburos monoaromáticos a la profundidad de 35 m, profundidad a la cual se encuentra el acuífero, varió entre 10 y 45 mg/L.

La Figura A4.19, muestra el avance de la mancha de los hidrocarburos monoaromáticos sin etanol considerando biodegradación aerobia, para un periodo de tiempo de 70 d, como se observa en dicha Figura los hidrocarburos todavía no llegan al acuífero. Con base en la simulación de los hidrocarburos monoaromáticos con periodos de tiempo entre 50 y 1800 días, se observó que los monoaromáticos llegan al acuífero en 80 días con concentraciones de BTEX en fase acuosa de 5 mg/L y para dicho periodo de tiempo las concentraciones de BTEX variaron entre 1 a 5 mg/L.

De los ejercicios de modelación se concluye que no solo viajan más rápido los hidrocarburos monoaromáticos con etanol y a mayor distancia, sino que a mayor concentración. Según los resultados de modelación numérica los hidrocarburos monoaromáticos con etanol viajan entre 30% y 40% más rápido y con concentraciones de un orden de magnitud mayor en comparación con los BTEX sin etanol, aplicando el modelo de biodegradación secuencial de primer orden. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por otros autores (Kavanaugh, 1999; Rice, 2000).

Los resultados de la modelación numérica de la migración de hidrocarburos monoaromáticos en medios de doble porosidad y baja permeabilidad difieren de las gasolinas y diesel presentes en el sitio bajo estudio, las cuales contienen MTBE. La diferencia fundamental es que según estos resultados los hidrocarburos monoaromáticos viajan a mayor distancia y concentración en presencia de etanol, lo observado para el caso de las gasolinas con MTBE, es que dicho compuesto viaja más rápido que los monoaromáticos.

REFERENCIAS

API, American Petroleum Institute. (1989). *A guide to the assessment and remediation of underground petroleum releases*. API Publication number 1628, second edition. Washington, D.C., USA.

Barker, J.F., Schirmer, M. and Hubbard, C.E. (1996). *The longer term fate of MTBE in the Borden aquifer*. Proc. Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Remediation. Nov. 13-15, 1996. Houston, Texas. Sponsored by NGWA, API.

Borden, R.C. y Bedient, P.B. (1986). *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation, 1. Theoretical development*. Water Resources Research, vol. 22, no. 13. Pags. 1973 - 1982. EEUUA.

DAEM, Draper Aden Environmental Modeling, Inc. (1997). *A numerical model to simulate flow and transport in the saturated and unsaturated zones in 2-D or 3-D*. Technical documentation & User guide. Blacksburg, Virginia, EEUUA.

de Marsily, G. (1986). *Quantitative hydrogeology. Groundwater hydrology for engineers*. Academic Press, Inc.

Freeze, R.A., y Cherry, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall.

Kavanaugh, M.C. (1999). *Fate and transport of ethanol in the environment*. Informe presentado al Panel de la Environmental Protection Agency. Malcolm Pirnie. EEUUA.

Kramer, W.H., and Hayes, T.J. (1987). *Water soluble phase of gasoline: Results of a laboratory mixing experiment*. New Jersey Geological Survey. Technical memo 87-5. Trenton, New Jersey.

Lin, F.S. (1990). *Soil gas analysis for the investigation of groundwater contamination by volatile organic chemicals*. Thesis to obtain the degree of Doctor of Environmental Science and Engineering. University of California at Los Angeles. EEUUA.

Ortega, G.M.A. (1993). *Origin of pore water and salinity in the consolidating Chalco aquitard, near Mexico City*. PhD Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canadá

Petrobras (1995). *Relatorio anual de atividades*. Rio de Janeiro, Brasil.

PEMEX Refinación. (2001). *Comunicación personal*. Gerencia de Protección Ambiental y Salud Ocupacional. México, D.F.

Pitre, C.V. (1994). *Analysis of induced recharge from a waste water canal through fractured clays in Mexico City*. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá.

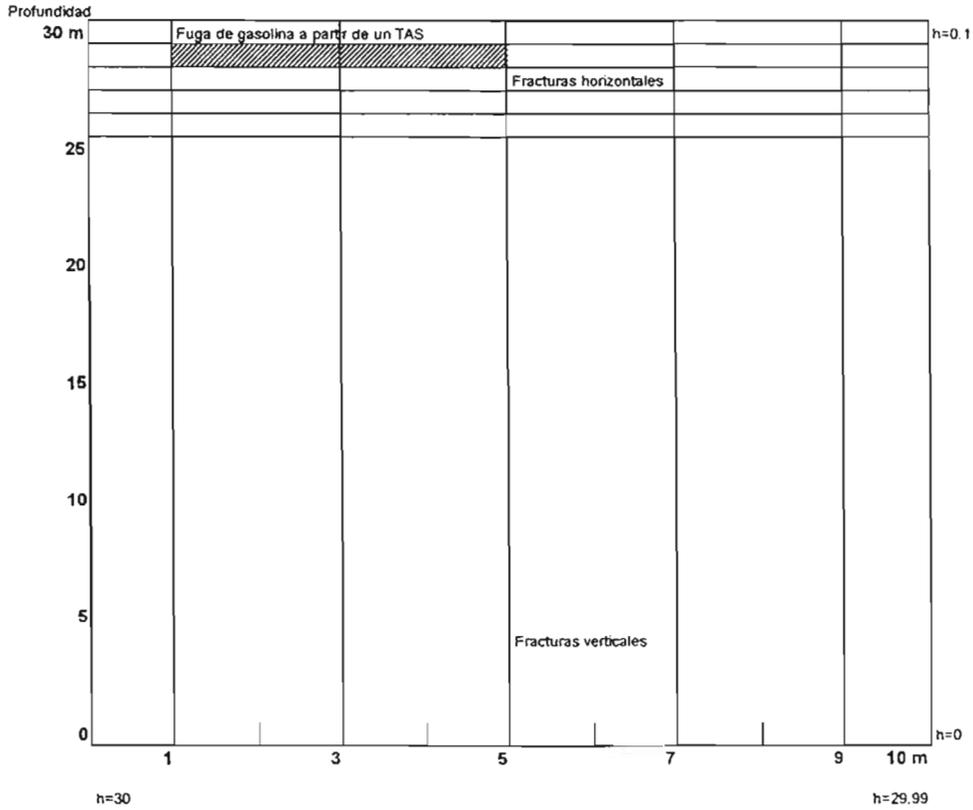
Rice, D.W. (2000). *Potential ground and surface water impacts associated with the use of ethanol as a fuel oxygenate*. Informe del Lawrence Livermore National Laboratory, Environmental Protection Department, presentado al California Environmental policy Council. Sacramento California, EEUUA.

Rudolph, D.L., Cherry, J.A. and Farvolden, R.N. (1991). *Groundwater flow and solute transport in fractured lacustrine clay near Mexico city*. Water Resources Research, Vol. 27, no. 9. Pags. 2187 - 2201.

Shikaze, S.G., Sudicky, E.A. y Mendoza, C.A. (1994). *Simulation of dense vapour migration in discretely-fractured geologic media*. Water Resources Research, vol. 30, no. 7, pags. 1993-2009.

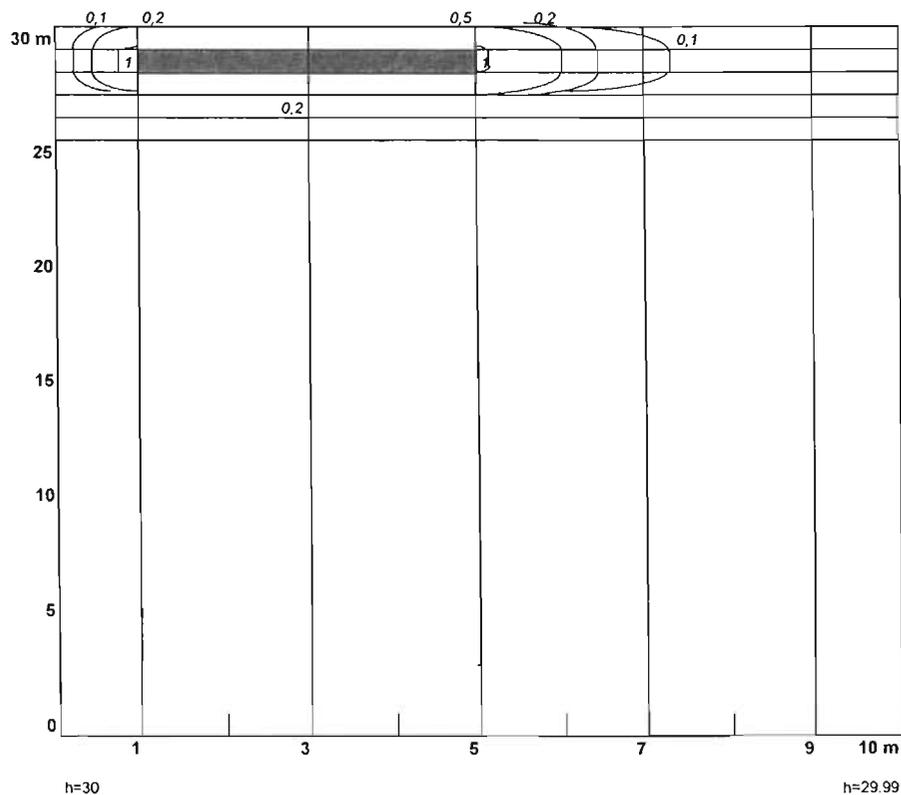
Sudicky, E.A. y McLaren, R.G. (1992). *The Laplace transform Galerkin technique for large-scale simulation of mass transport in discretely fractured porous formations*. Water Resources Research, 28(2), 499-512.

**FIGURA A4.1 Simulación de migración de hidrocarburos en medios de baja permeabilidad y doble porosidad
Caso típico de arcillas fracturadas en la cuenca de México**



Las isólinas son concentraciones relativas C/C_0

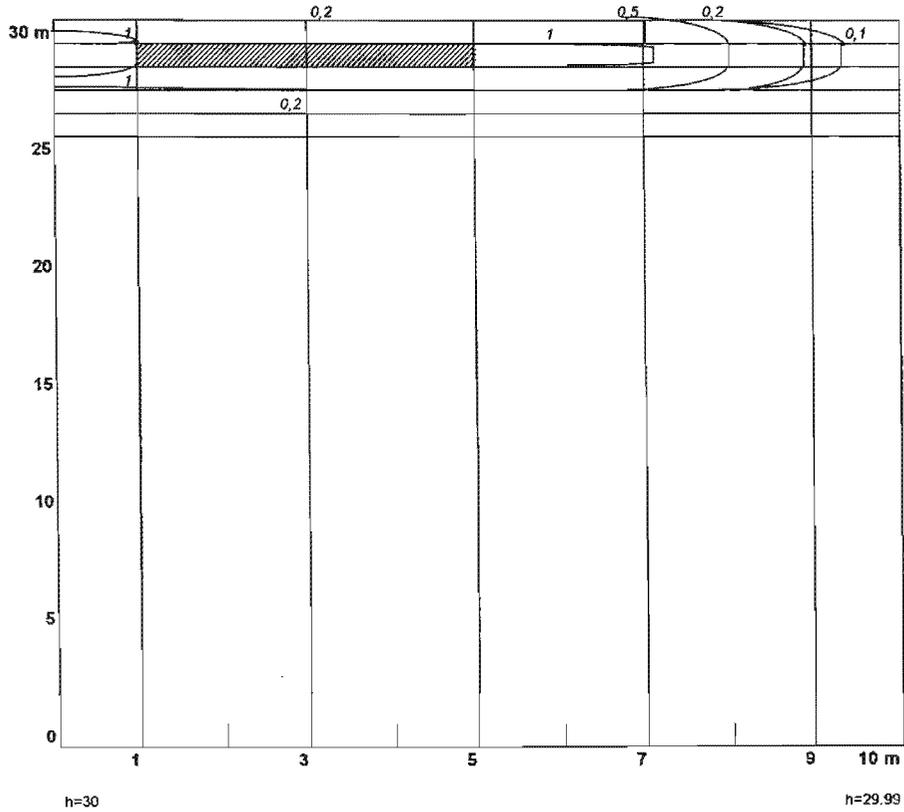
FIGURA A4.2 Simulación de migración de hidrocarburos en medios de baja permeabilidad y doble porosidad
 Condición de frontera superior $q=0$. Caso en que se tiene pavimento asfáltico y por lo tanto no hay infiltración de agua superficial



Tiempo=0.1 años
 R=1

Las isolíneas son concentraciones relativas C/C_0

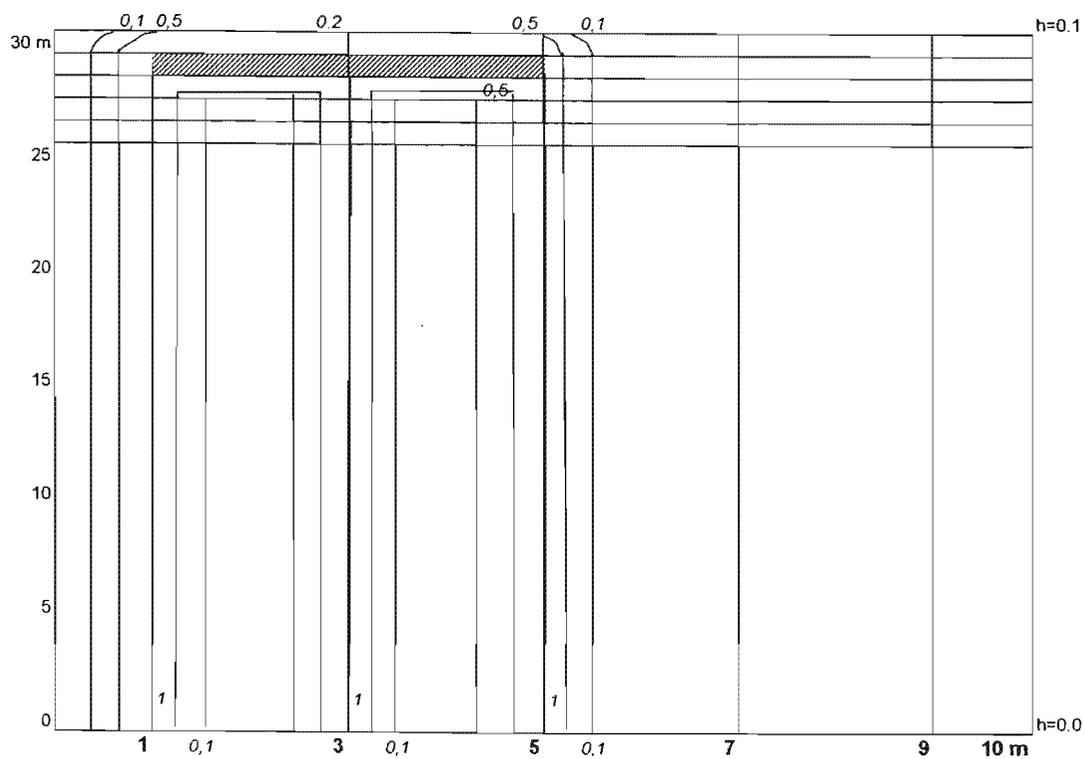
FIGURA A4.3 Simulación de migración de gasolinas en medios de baja permeabilidad y doble porosidad
 Condición de frontera superior $q=0$. Caso en que se tiene pavimento asfáltico y por lo tanto no hay infiltración de agua superficial



Tiempo=10 años
 R=30

Las isóneas son concentraciones relativas C/C_0

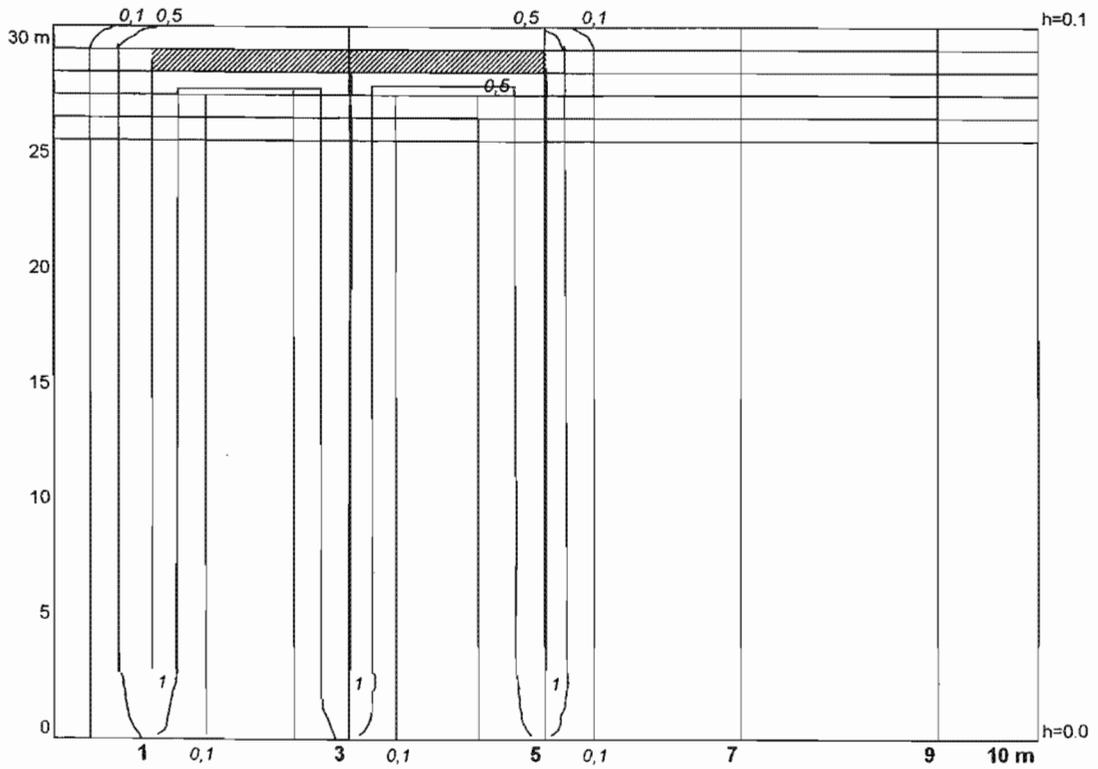
FIGURA A4.4 Simulación de migración de gasolinas en medios de baja permeabilidad y doble porosidad.
Condición de frontera superior $q > 0$. Caso en que no se tiene pavimento asfáltico y hay infiltración de agua superficial.



Tiempo=1 año
R=1

Las isolíneas son concentraciones relativas C/C_0

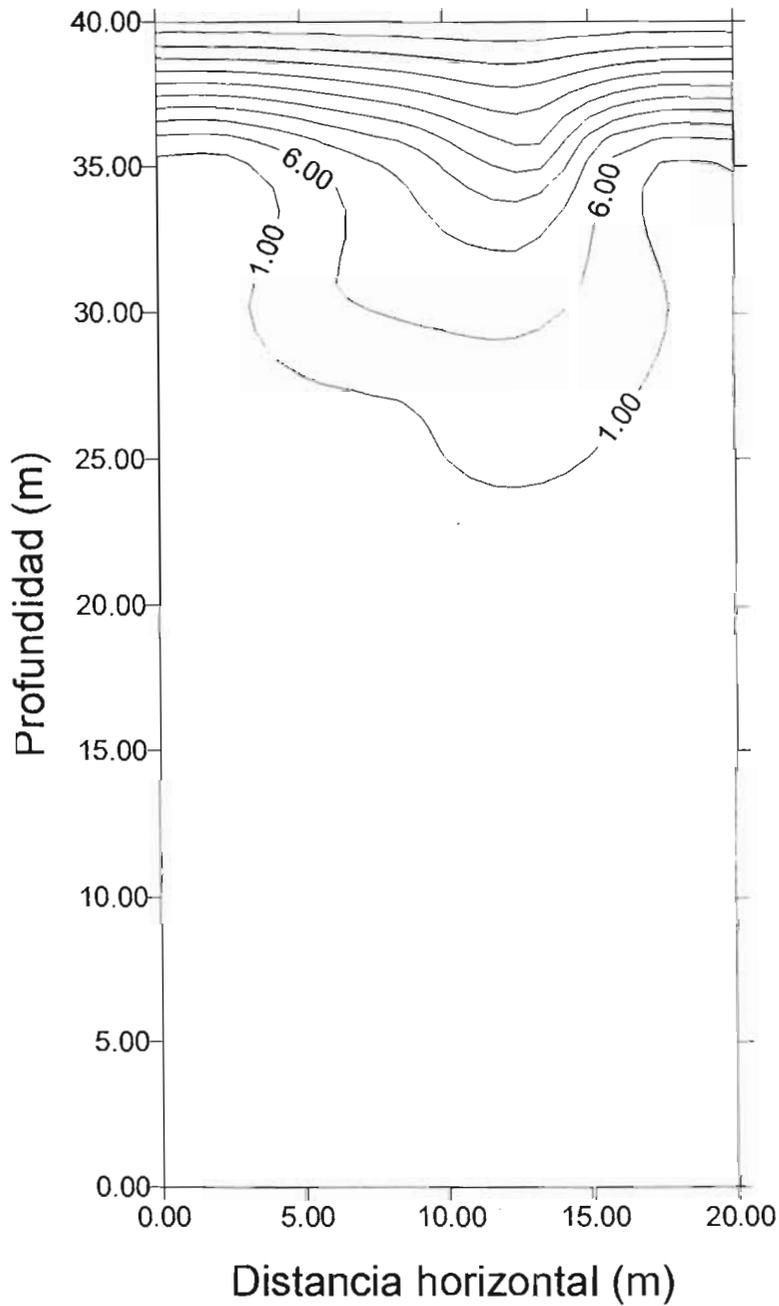
FIGURA A4.5 Simulación de migración de gasolinas en medios de baja permeabilidad y doble porosidad.
Condición de frontera superior $q>0$. Caso en que no se tiene pavimento asfáltico y hay infiltración de agua superficial.



Tiempo=14 años
R=30

Las isolíneas son concentraciones relativas C/C_0

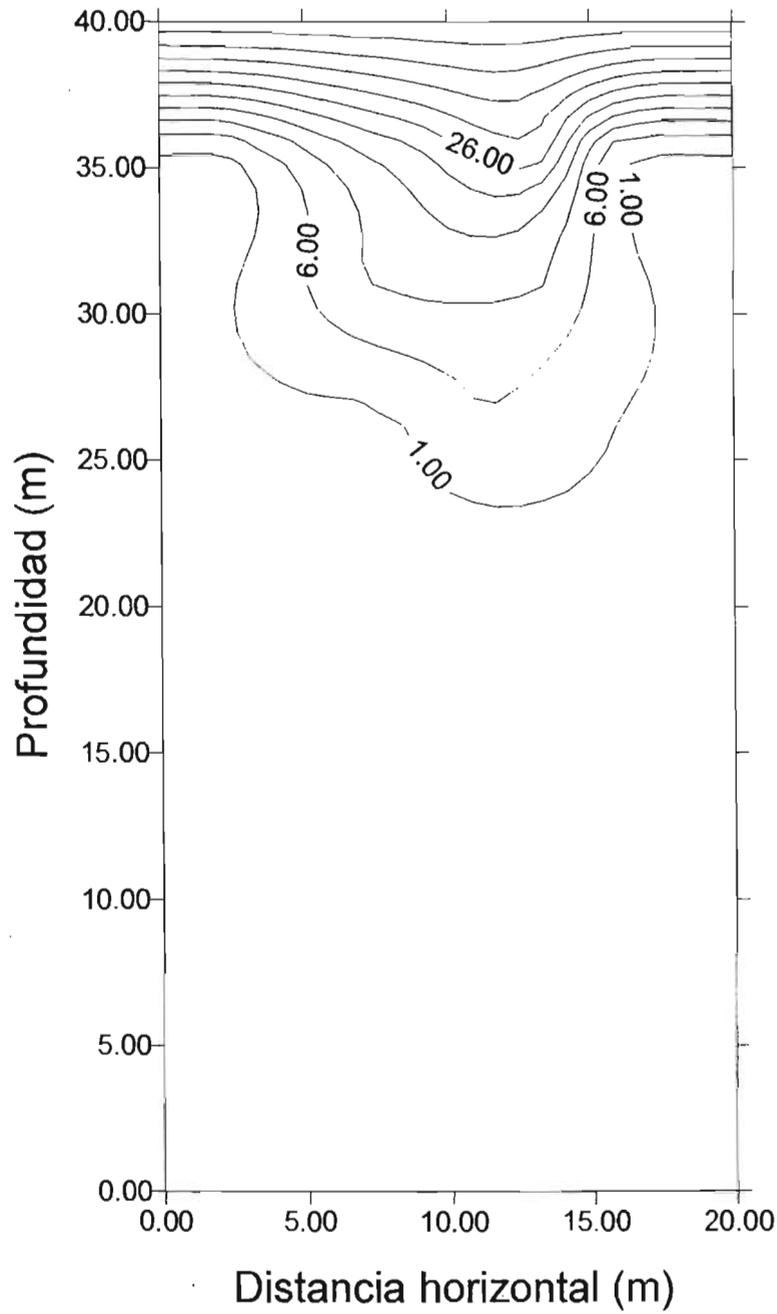
Figura A4.6 BTEX fase acuosa.
Biodegradación aerobia



Leyenda

t=100 d
BTEX Sol. =1000 mg/L
R=2
Isoconcentraciones en mg/L

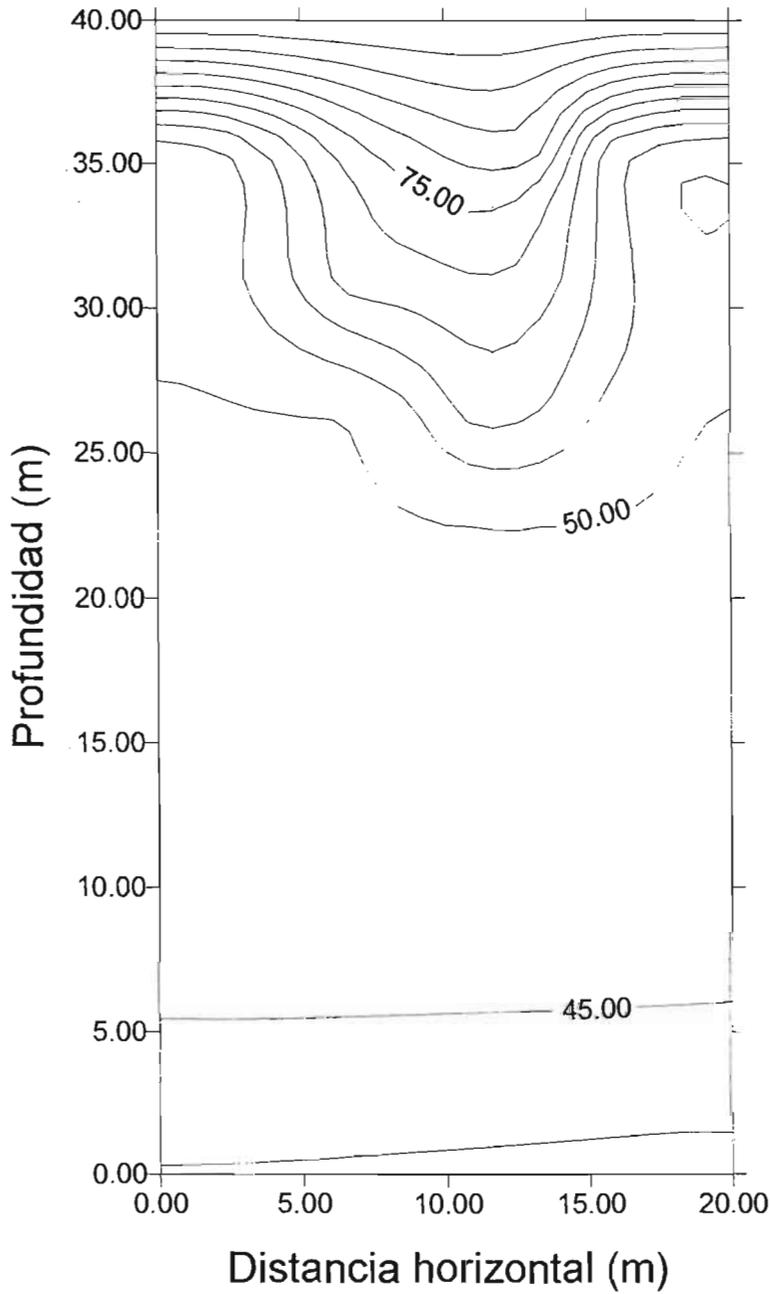
Figura A4.7 BTEX fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t=4900 d
BTEX sol. =1000 mg/L
R=2
Isoconcentraciones en mg/L

Figura A4.8 BTEX fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

$t=900$ d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=1
Isoconcentraciones en mg/L

Figura A4.9 BTEX fase acuosa
Biodegradación aerobia

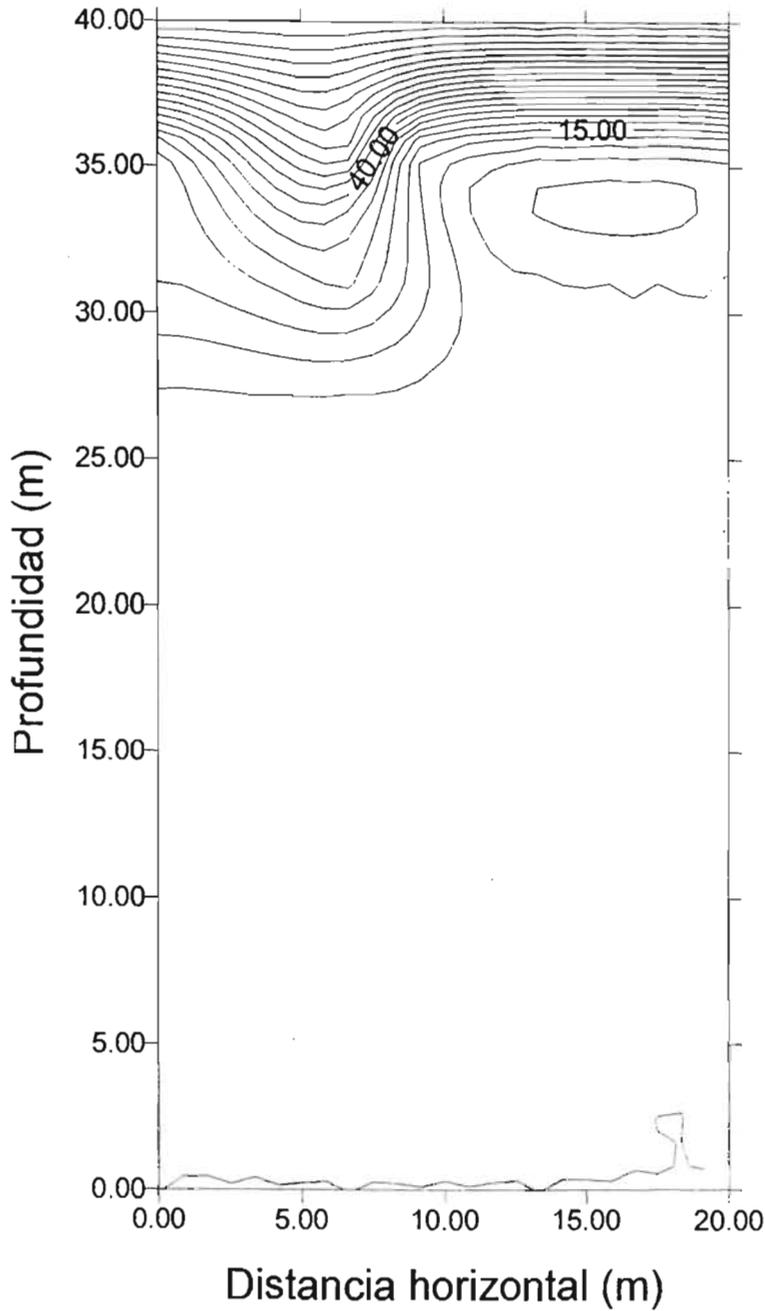
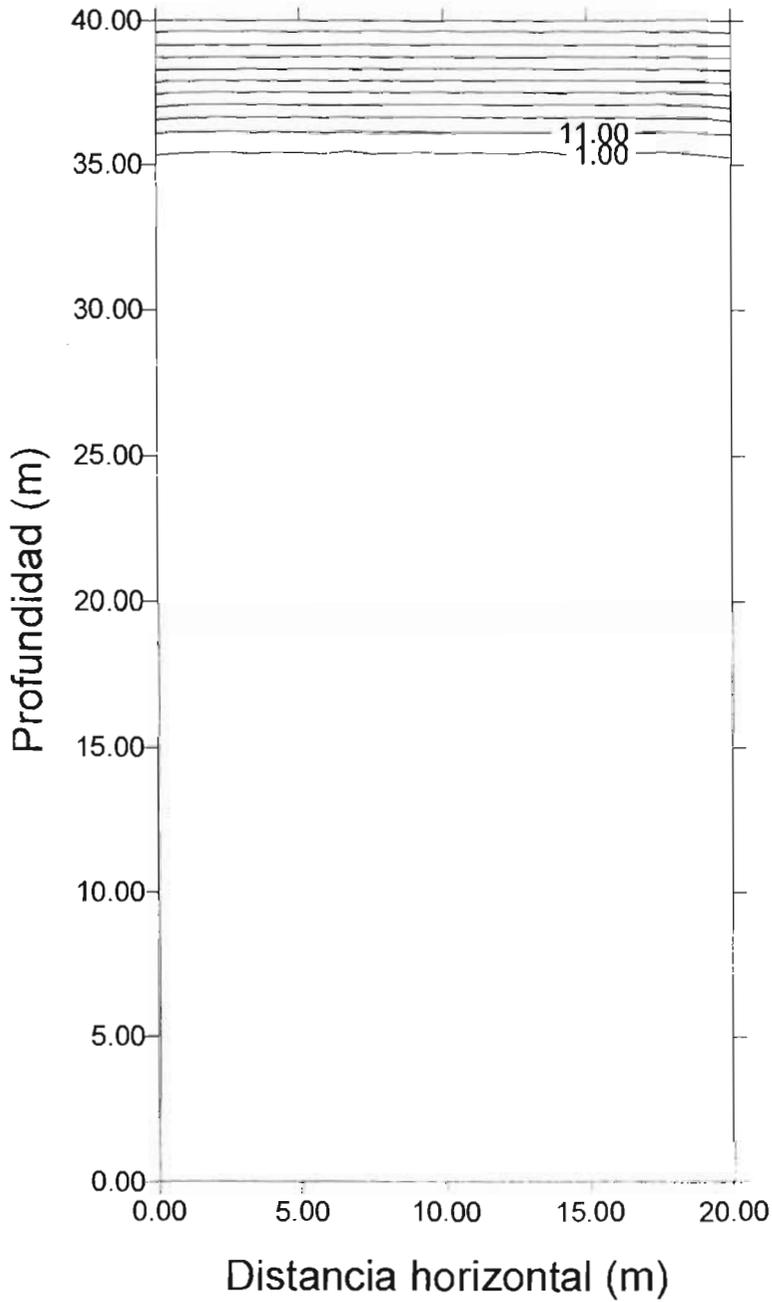


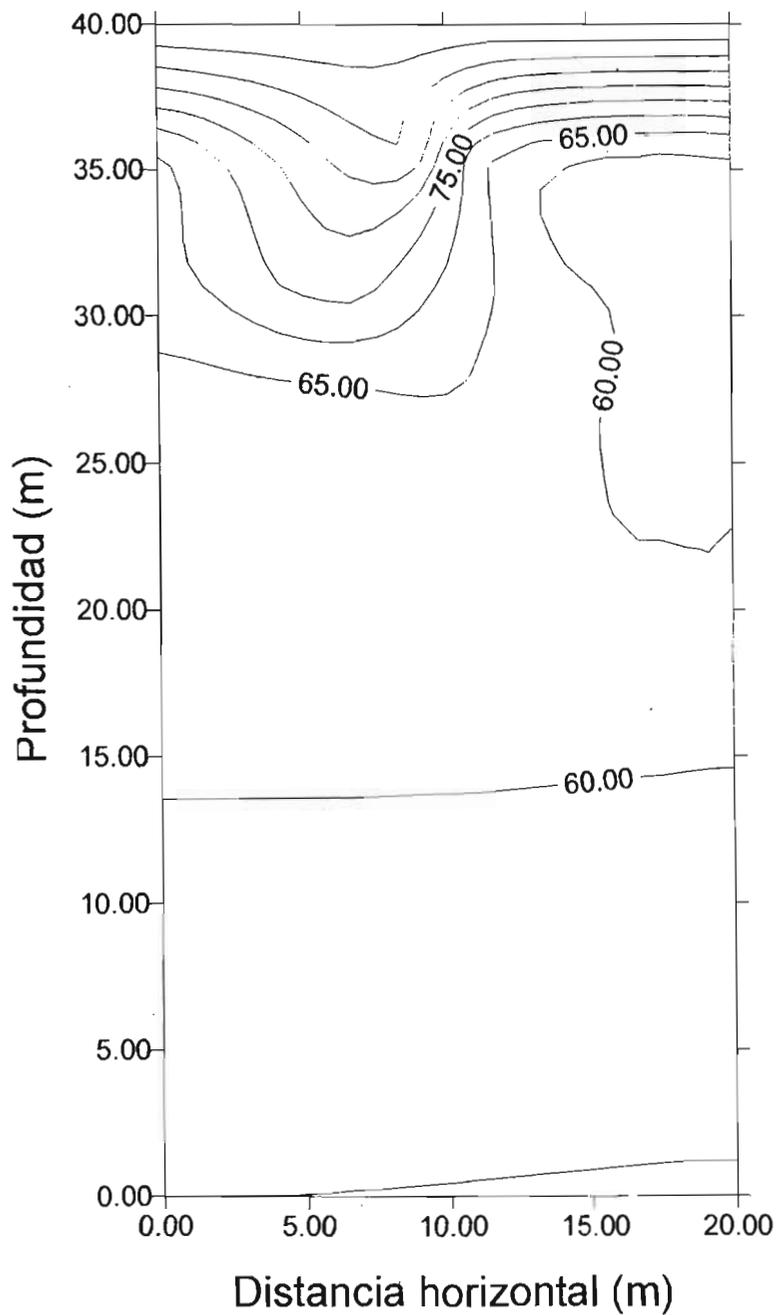
Figura A4.10 BTEX fase acuosa
Biodegradación aerobia



LEYENDA

t=3600 d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=30
Isoconcentraciones en mg/L

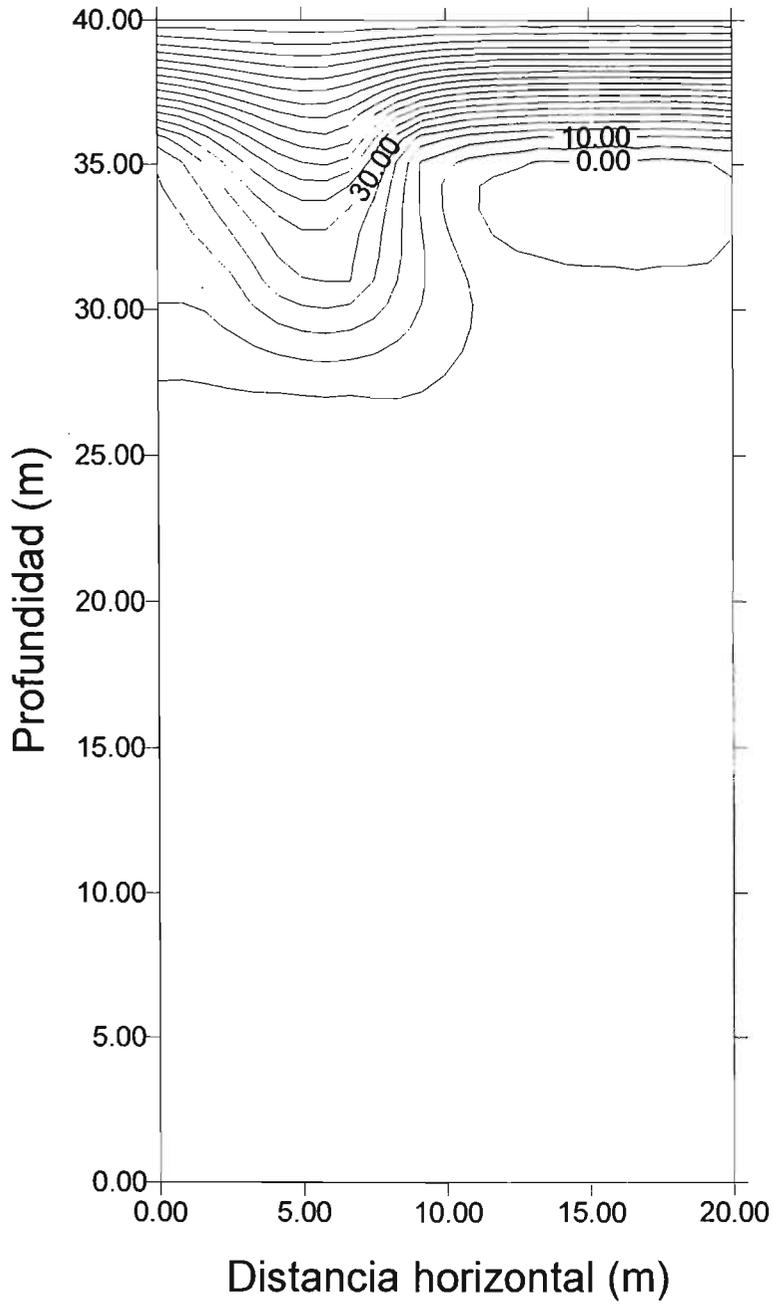
Figura A4.11 BTEX fase acuosa
Biodegradación limitada por O2



LEYENDA

t=900 d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=1
Isoconcentraciones en mg/L

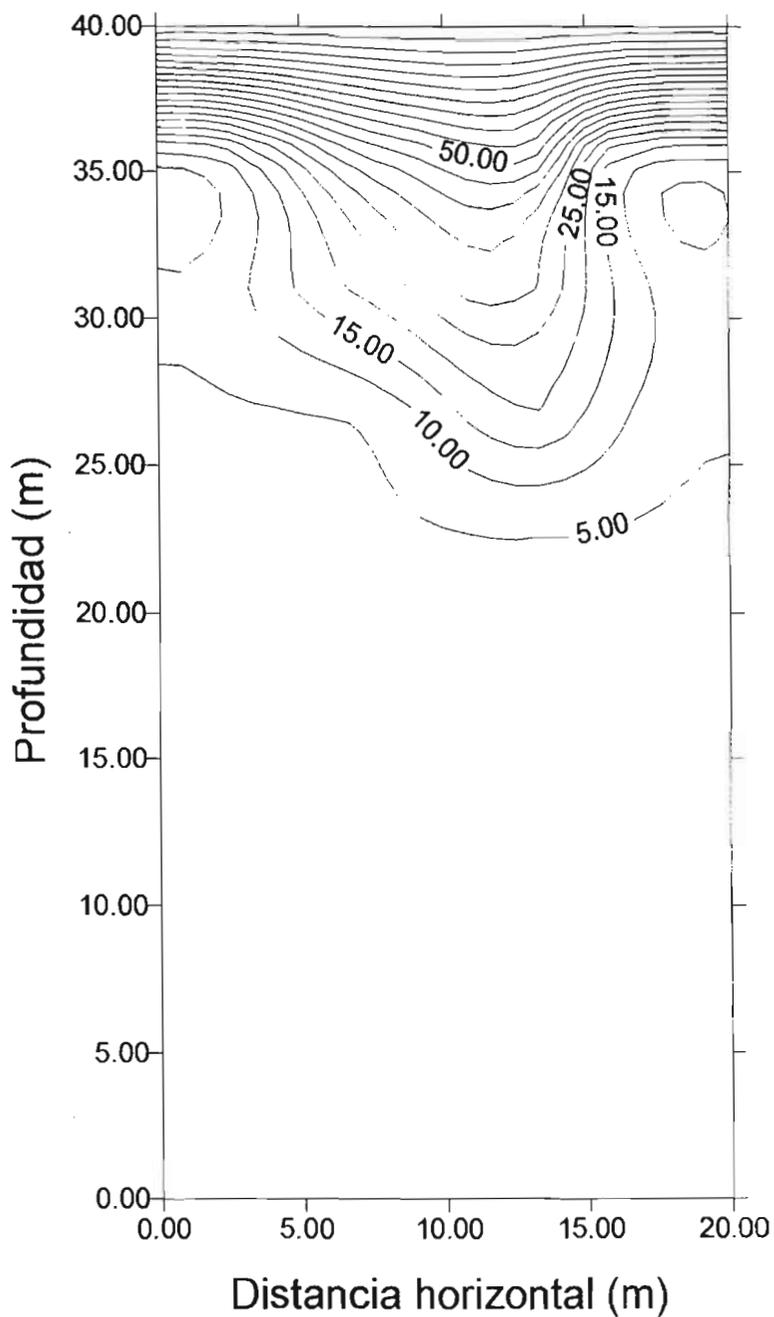
Figura A4.12 BTEX fase acuosa
Biodegradación limitada por O₂



LEYENDA

t=2700 d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=30
Isoconcentraciones en mg/L

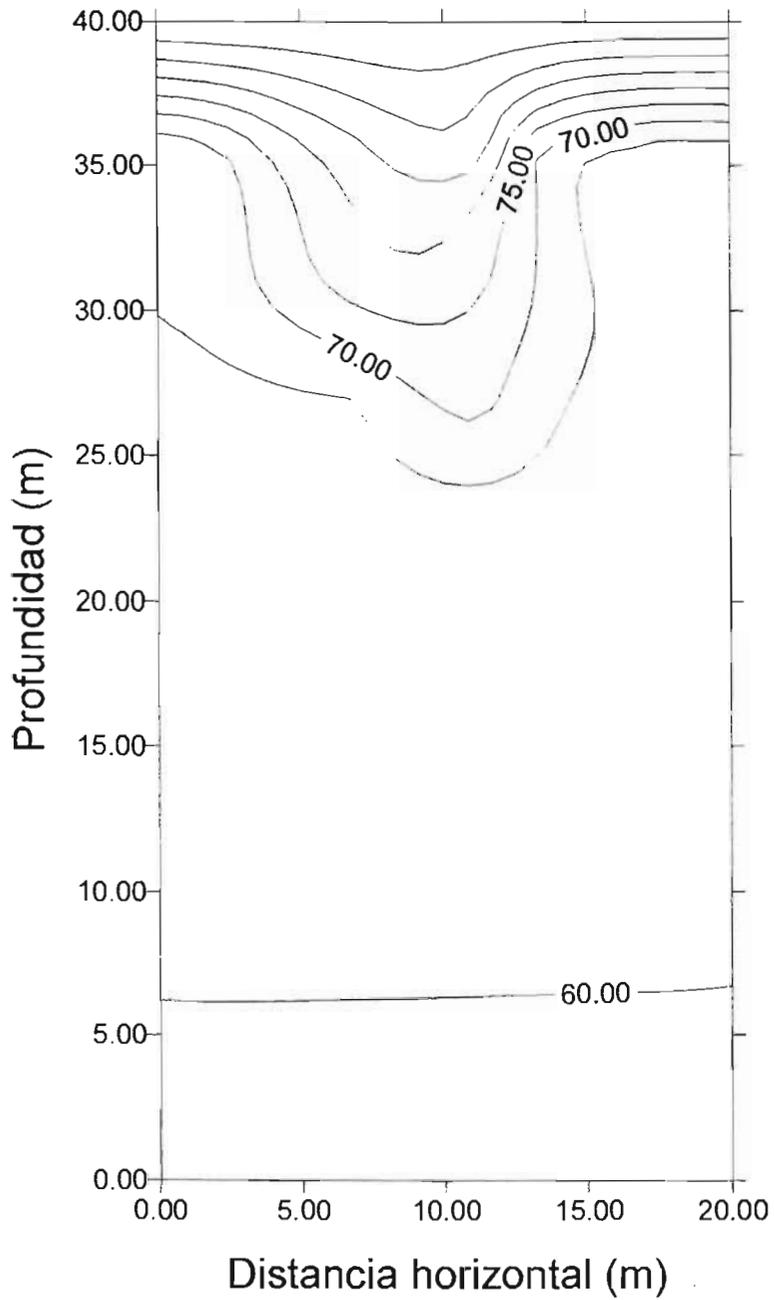
Figura A4.13 BTEX fase acuosa
Biodegradación limitada por O₂



LEYENDA

t=4500 d
BTEX sol. =500 mg/L
R=30
Isoconcentraciones en mg/L

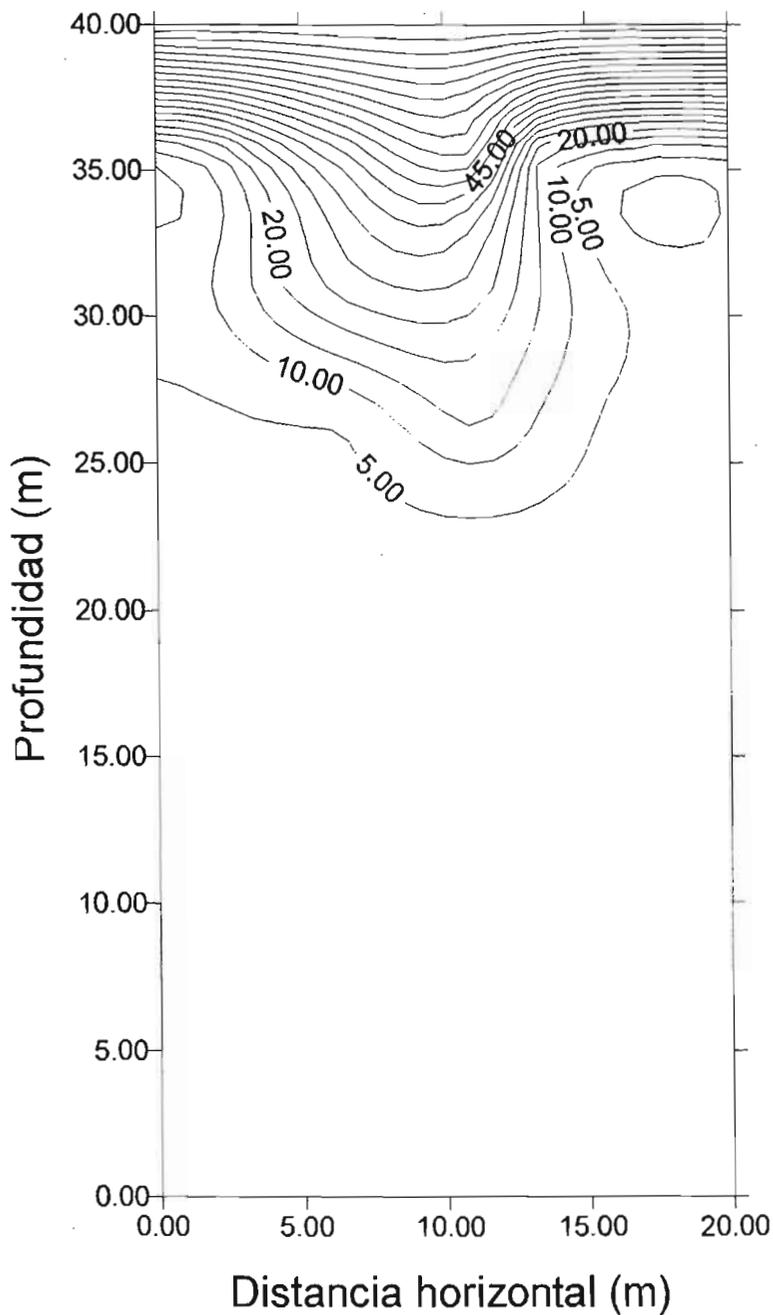
Figura A4.14 BTEX fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=900 d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=1
Isoconcentraciones en mg/L

Figura A4.15 BTEX fase acuosa
Biodegradación anaerobia



LEYENDA

t=7200 d
BTEX sol. = 500 mg/L
R=30
Isoconcentraciones en mg/L

Figura A4.16 MTBE fase acuosa. Biodegradación aerobia
Medio fracturado

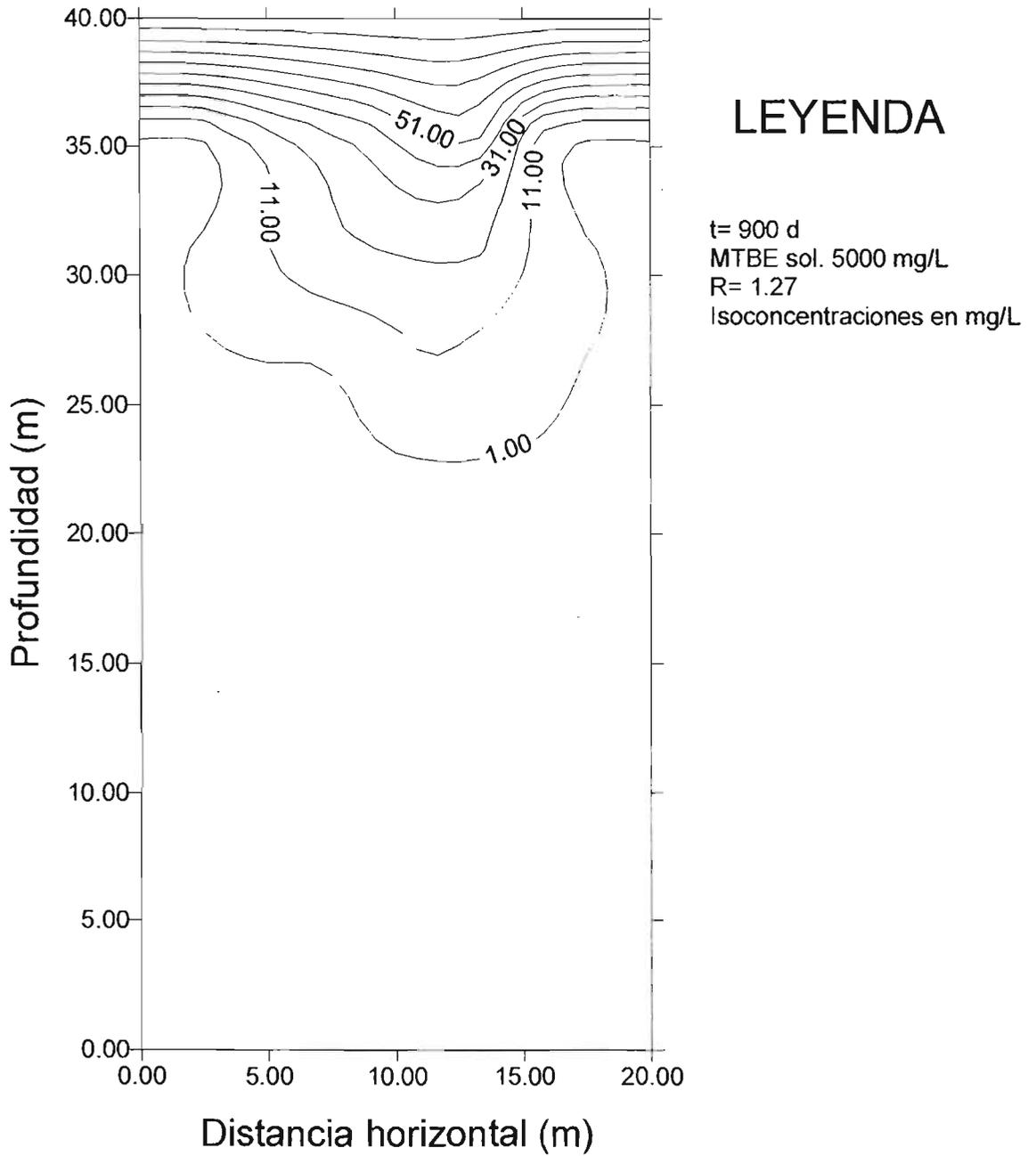
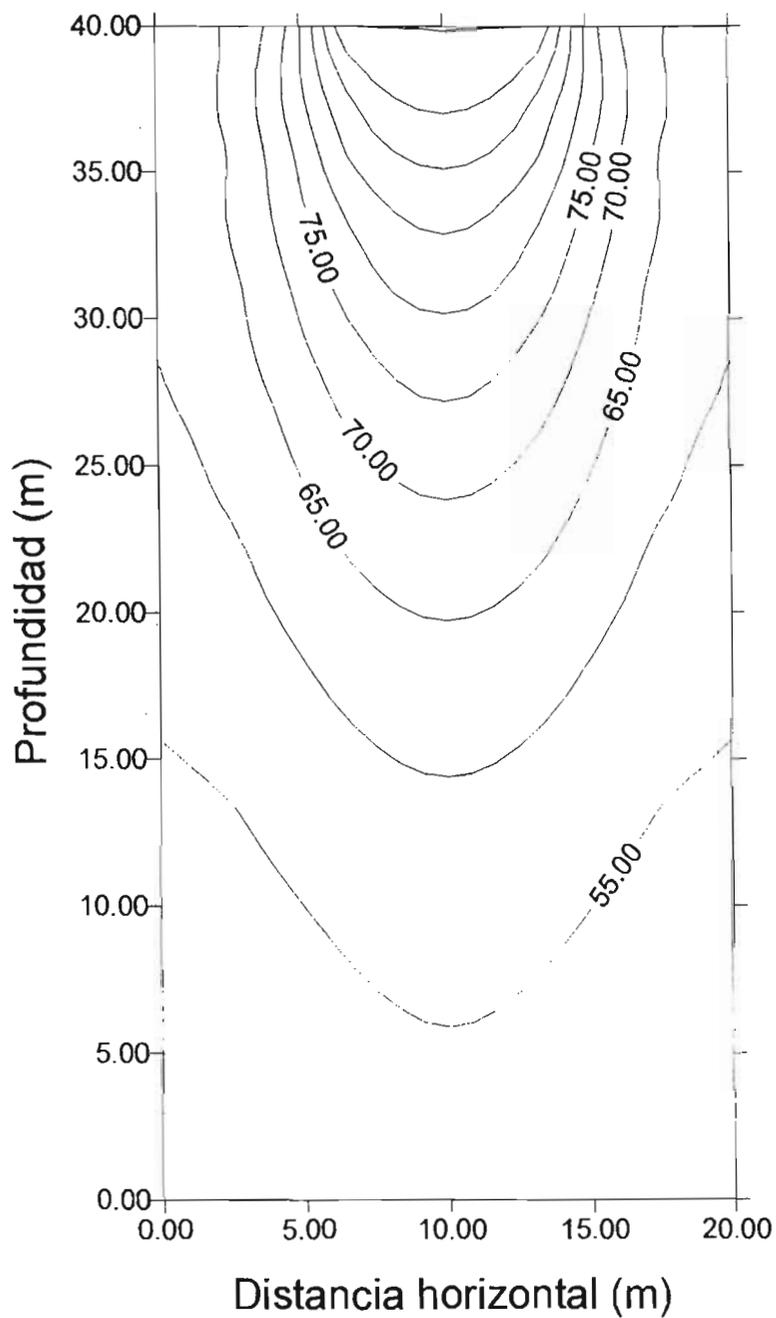


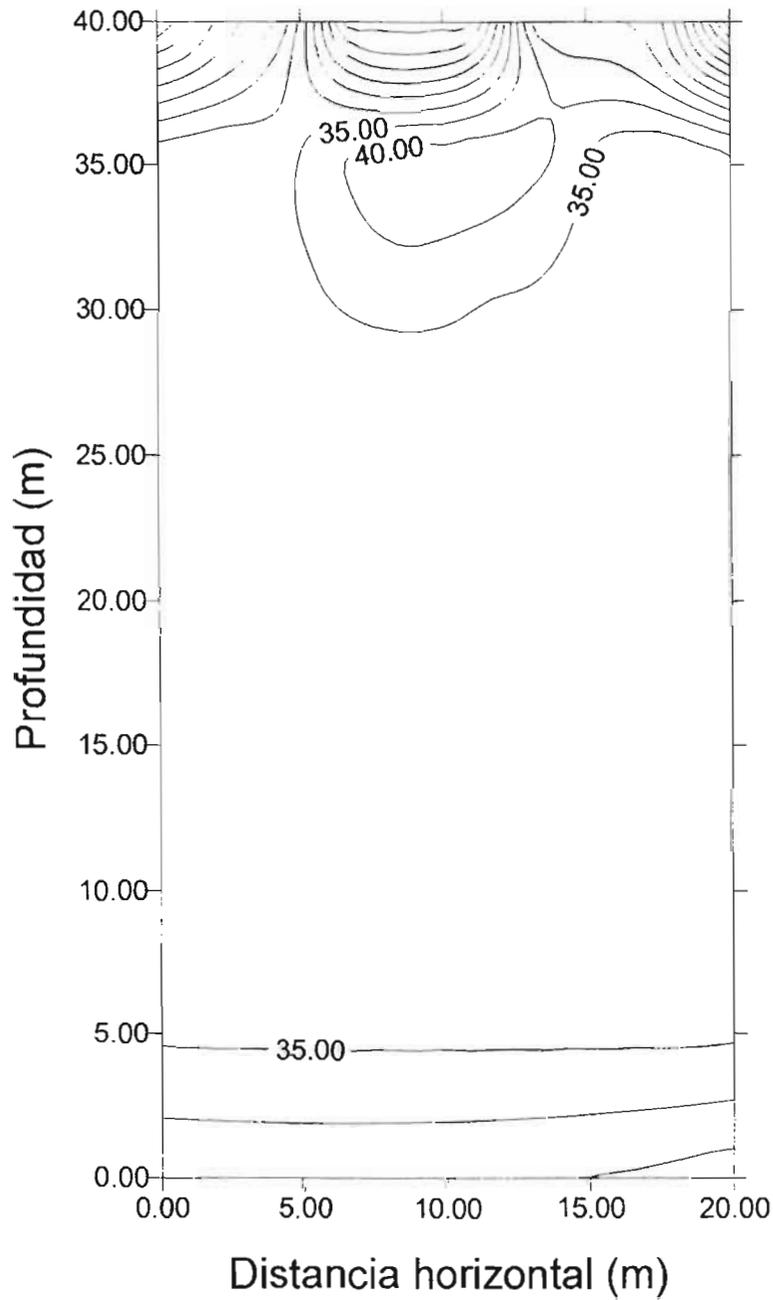
Figura A4.17 MTBE fase acuosa. Biodegradación aerobia
Medio granular



LEYENDA

t= 900 d
MTBE sol. 5000 mg/L
R=1.27
Isoconcentraciones en mg/L

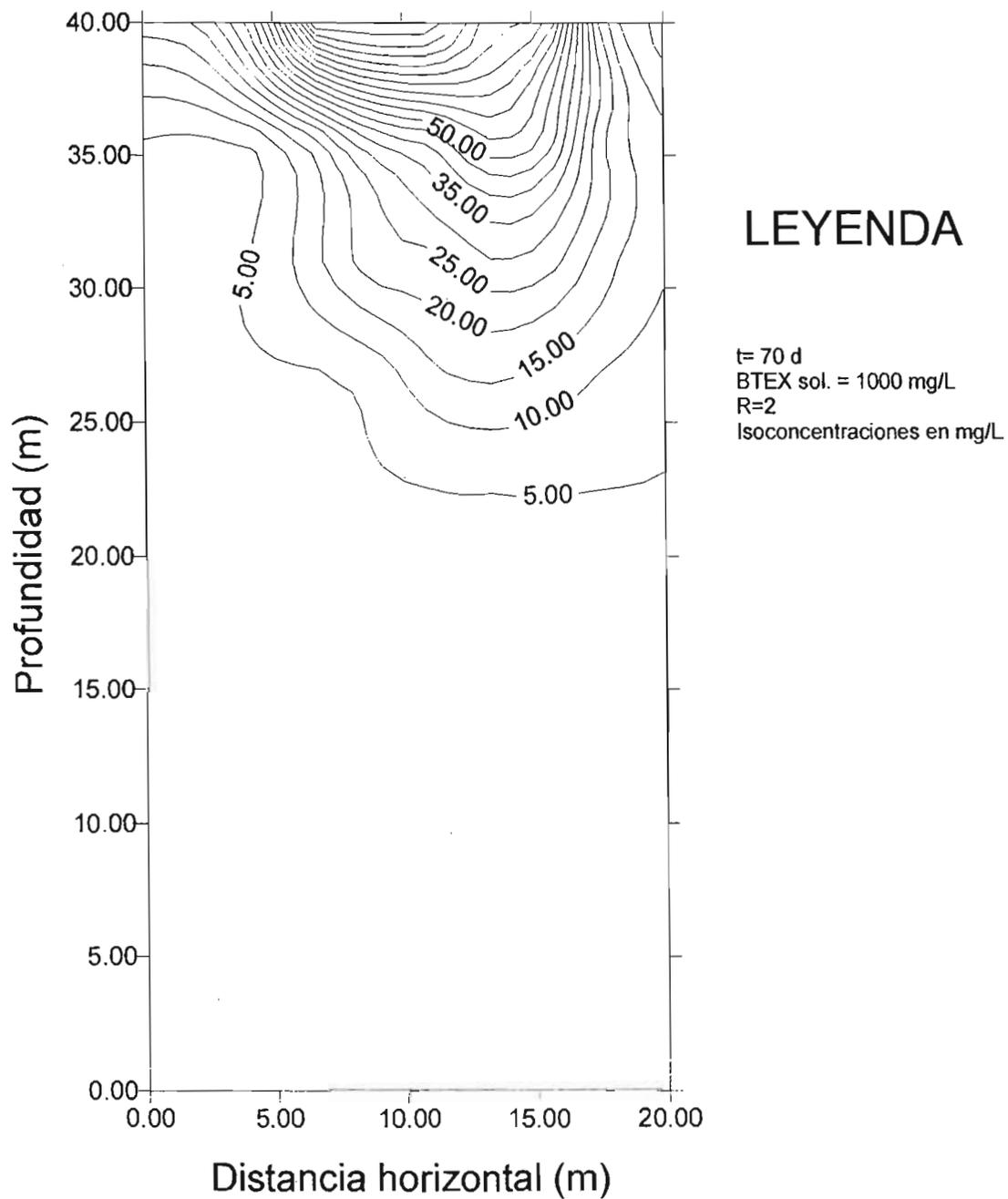
Figura A4.18 BTEX con etanol fase acuosa
Biodegradación secuencial



LEYENDA

t= 60 d
BTEX sol. = 1000 mg/L
R=2
Isoconcentraciones en mg/L

Figura A4.19 BTEX sin etanol fase acuosa
Biodegradación secuencial



Van Genuchten, M.T. y Wierenga, P.J. (1976). *Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions*. Soil Science Society of America Journal. Vol. 40, No. 4, pags. 473-480.

Whiterspoon, P.A., Wang, J.S.Y., Iwai, K. y Gale, J.E. (1980). *Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture*. Water Resources Research, volume 16, no. 6, pages 1016-1024. American Geophysical Union.

ANEXO 5. HIDROGEOLOGÍA DEL SITIO

5.1 Características geológicas regionales de la cuenca de México y del área de estudio

El área bajo estudio esta ubicada en la cuenca de México, en el extremo norponiente de la Delegación Azcapotzalco, a aproximadamente 10 km al sur de la sierra de Guadalupe y a 13 km al este de la sierra de Monte Alto, que es la continuación al norponiente de la Sierra de las Cruces (Figura 2.3). La cuenca de México pertenece a la Provincia geológica del Eje Neovolcánico, en esta región el vulcanismo se manifiesta principalmente por la presencia de grandes estrato-volcanes, que se levantan en medio de las extensas llanuras lacustres del Cuaternario (Mooser, 1990).

La cuenca de México se considera una cuenca endorreica, originada por procesos volcánicos comprendidos entre el Eoceno y el Holoceno. La Sierra del Chichinautzin formada en el Cuaternario Superior hace 700 000 años, fue el evento volcánico que causó la obstrucción del antiguo drenaje hacia el sur y generó la cuenca cerrada que constituye la cuenca de México (Mooser, 1990).

Orográficamente, la cuenca se compone de 3 tipos de relieve: un nivel base plano de origen lacustre; un brecha volcánica montañosa y el estado intermedio entre estos, que es de pie de monte (De Cserna y otros, 1988).

La Delegación Azcapotzalco tiene una pendiente menor a 10° con una orientación NW-SE. La Sierra de Guadalupe se formó hacia fines del Mioceno hace aproximadamente 12 a 14 ma y esta formada por estrato volcanes pequeños y medianos de composición andesítica y dacítica, mientras que la Sierra de las Cruces se formó en el Plioceno inferior por la erupción de lavas porfidoandesíticas que formaron numerosos estrato-volcanes de gran tamaño y muy eruptivos. Una característica de esta Sierra es la formación de abanicos volcánicos al pie de la Sierra que consisten en material piroclástico y que constituyen a la Formación Tarango (Mooser, 1990).

El área de estudio se encuentra en la región de transición entre los sedimentos de pie de monte de la Sierra de Las Cruces (Monte Alto) y los depósitos lacustres constituidos principalmente por limos y arcillas (Díaz y otros, 1998). En forma regional en la zona de la ex - refinería Azcapotzalco, se presentan depósitos lacustres y aluviales del Pleistoceno y Holoceno. Es importante notar que en la zona de pie de monte, la cual se encuentra al poniente del área de estudio, los fragmentos de rocas que han sido transportados de la Sierra de las Cruces (Plioceno inferior), constan de andesitas basálticas, andesitas con anfíboles y piroxenas, dacitas y latitas, estos materiales se intercalan con

rocas volcánicas provenientes de la Sierra de Guadalupe (Mioceno inferior-Plioceno), formados por lavas intermedias y dacíticas (Schlaepfer, 1968; Vázquez y Jaimes, 1989; Mooser, 1990).

En las Figuras A5.1 y A5.2 se presentan las secciones geológicas orientadas NW-SE y SW-NE respectivamente, construidas con los datos de más de 30 pozos de la DGCOH y de Pemex refinación, la Figura A5.3 muestra la localización de dichas secciones. La Figura A5.1 muestra la sección 3 km al NW y 3 km al SE de la ex-refinería Azcapotzalco, el pozo P8 se encuentra en la parte suroriente de la nueva terminal de almacenamiento y distribución de Azcapotzalco. En esta sección se observa que los sedimentos superficiales arcillosos disminuyen su espesor en la zona de la ex-refinería (P8) predominando los materiales como arenas y gravas hasta una profundidad de 50 m. El espesor del acuitardo superficial se incrementa al NW y al SE de la ex-refinería. Existen en la zona dos acuitardos que separan a los acuíferos en explotación, dichos acuitardos están formados por estratos de arcilla-arena y se encuentran a 100 y 280 m de profundidad. Las unidades más permeables varían en gran medida en forma horizontal los contenidos de arena y grava, teniendo en un mismo horizonte grava-arenosa, arena-grava e incluso en algunos casos presentando un contenido importante de arcillas-limos, por lo que es de notarse el carácter muy heterogéneo de las unidades permeables.

La Figura A5.2 muestra el corte geológico 4 kms al NE y 4 kms al SW de la ex-refinería Azcapotzalco, la cual se encuentra entre los pozos 153 y 239. En esta Figura también se aprecia el carácter heterogéneo en forma horizontal de las unidades permeables compuestas por arenas-gravas. El espesor del acuitardo superficial se incrementa al sur de la ERA alcanzando espesores del orden de 50 m, los acuíferos en explotación se encuentran separados por unidades de arcilla y arena a profundidades de 125 y 230 m. El primer acuífero en explotación al sur de la ERA (Pozo 239) se encuentra a 55 m de profundidad.

En general en el área de la ex-refinería los depósitos lacustres predominan superficialmente y constan de limos-arcillas con presencia de materia orgánica de la formación Becerra, estos sedimentos de limo y arcilla sobreyacen a estratos de arcilla volcánica muy compresibles y de espesores variables, intercalados con capas de arena limosa y arenas limpias, los cuales descansan sobre horizontes de grava y arena, dichos horizontes forman los acuíferos en la zona (IMP, 1993; DGCOH, 2000). La geología de detalle se muestra en la Figura 2.4

5.2 Características hidrogeológicas regionales de la cuenca de México y del área de estudio

Los primeros estudios sobre las propiedades mecánicas de los suelos en la cuenca de México se iniciaron a mediados de la década de 1930 (Cuevas, 1936), pero fue hasta 1948 en que se empezó a entender el comportamiento hidráulico del hundimiento de los suelos lacustres en la Ciudad de México (Carrillo, 1948). Sin embargo, uno de los primeros estudios que relacionaron los hundimientos del suelo con la extracción del agua subterránea fue realizado a mediados de la década de 1960 (CAVM, 1966). Ortega (1993), CNI (1995) y Edmunds y otros (2002) describen con mayor detalle los estudios que se han realizado en la cuenca de México. En esta sección se describirán las

características hidrogeológicas regionales y locales al norponiente de la ciudad de México y en particular del área de la ex-refinería Azcapotzalco.

Ortega y Farvolden (1989), DGCOH (2000) y Edmunds y otros (2002) describen la hidroestratigrafía y definen cinco unidades hidrogeológicas en la cuenca de México, estas unidades hidrogeológicas son: 1) acuitardo en depósitos lacustres; 2) rocas volcánicas del Plioceno/Cuaternario en general constituyen un acuífero; 3) Sedimentos lacustres y piroclásticos del Plioceno Inferior en general constituyen un acuífero; 4) Rocas volcánicas del Terciario medio se considera que constituyen un acuitardo, aunque se encuentran afectadas por fracturas; y 5) calizas del Cretácico que se consideran un acuífero debido a evidencias de fracturas y carsticidad (Vázquez-Sánchez y Jaimes-Palomera, 1989).

Vázquez (1995), DGCOH (2000) y Edmunds y otros (2002) mencionan que el agua subterránea fluye de las zonas de recarga localizadas en las Sierras altas que rodean la cuenca de México, que para el caso del norponiente de la ciudad de México son La Sierra de Las Cruces y su continuación al norte denominada Sierra de Monte Alto y La Sierra de Guadalupe, en estas zonas de recarga el agua fluye a través de rocas volcánicas fracturadas hacia la zona de descarga en el Lago de Texcoco a través de sedimentos continentales que subyacen a sedimentos lacustres. La dirección del flujo del agua subterránea es de poniente a oriente y con una velocidad de desplazamiento de 4 m/año con un gradiente hidráulico de 10^{-3} (Ortega y Farvolden, 1989; Vázquez 1995; Edmunds y otros, 2002).

La extracción del agua subterránea en la cuenca de México se inició a partir de 1940, durante las décadas de 1950 y 1960 la demanda de agua subterránea en la ciudad de México se incrementó, por lo que se perforaron más pozos con lo cual se provocó el abatimiento del agua subterránea en la mayor parte de la cuenca de México (DGCOH, 2000). En la zona de la Ex-refinería Azcapotzalco el dato más antiguo sobre la profundidad del nivel estático corresponde al año de 1960 y es de 40 m (Pemex Refinación, 2002), para 1983 de acuerdo a la CNA-GAVM (1991) la profundidad del nivel estático en la zona bajo estudio era del orden de 50 m. La DGCOH (2000) inició a partir de 1985 la red piezométrica por medio de pozos piloto, los datos recolectados sobre profundidad y elevación del nivel estático en la zona mostrados en la Tabla A5.1 y la Figura A5.4 indican que el nivel estático se abatió aproximadamente 27 m, en forma casi lineal desde 1960 hasta 1993, esto indica que para este periodo el nivel estático se abatió a razón de 0.81 m/año. A partir de 1993 el nivel estático en la zona empezó a subir hasta 1997 y este hecho se relaciona con el cierre de la refinería Azcapotzalco en 1991. A partir de 1997 se presenta un nuevo abatimiento del nivel estático mismo que continuó hasta 1999, en este periodo se abatió 6 m en 4 años lo cual da una razón de abatimiento de 1.5 m/año (Figura A5.4). Según la DGCOH (2000) en 1984 en el área de la ex-refinería Azcapotzalco existía un cono piezométrico causado por la extracción de agua subterránea en esta zona, el cono piezométrico estaba delimitado por las curvas 2175 y 2190 en donde el centro del cono correspondía precisamente a la ex-refinería Azcapotzalco, la geometría de este cono de abatimiento cambió drásticamente alrededor de 1990, lo cual como ya se mencionó esta relacionado con el bombeo en la ex-refinería Azcapotzalco (DHCOH, 2000).

Tabla A5.1 Profundidad y variación del nivel estático en la zona de la Ex-refinería Azcapotzalco

Año	Profundidad al NE (m)	Elevación al NE (nmm)	Referencia
1960	40	2203	Pemex Refinación, 2002
1983	52	2191	CAVM, 1991
1984	59	2184	DGCOH, 2000
1985	59	2184	DGCOH, 2000
1986	57	2183	DGCOH, 2000
1987	60	2183	DGCOH, 2000
1988	60	2182	DGCOH, 2000
1990	65	2174	DGCOH, 2000
1991	66	2174	DGCOH, 2000
1992	67	2174	DGCOH, 2000
1993	67	2174	DGCOH, 2000
1995	62	2175	DGCOH, 2000
1996	62	2175	DGCOH, 2000
1997	61	2179	DGCOH, 2000
1998	61	2178	DGCOH, 2000
1999	64	2177	DGCOH, 2000
2000	64	2177	DGCOH, 2000

Tabla A5.2 Información sobre los pozos instalados en la ex-refinería Azcapotzalco (Datos tomados de PEMEX Refinación, 2002)

Pozo/Alt. del brocal msnm	Fecha de instalación	Profundidad al NE (m)	Prof de instalación (m)	Diámetro del ademe
1/2230	septiembre de 1946	41 (1960)	350 (514.7)	8 1/4 " (12")
2/2250	Diciembre de 1945	80 (1960)	475	8 1/4 " (16")
4/2230	SD	96 (SD)	350	13 3/8 "
5/2230	Febrero de 1946	53 (1960)	435.9	13 3/8 "
6/SD	1946	50 (1960)	236.9	16"

7/2230	Diciembre de 1938	70.65(1981)	180	8" - 10"
8/SD	Abril 1957	40 (1960)	350	14"
9/2230	Abril 1958	78 (1984)	SD	9 5/8"
10/2230	Septiembre 1958	45 (1960)	350	9 5/8"
11/SD	Febrero de 1957	45.2 (1960)	342.5	12 3/8"
12/2230	Septiembre de 1960	77.8(1988)	355.5	12 1/4"
13/2230	Octubre de 1971/Agosto 1959	70/45 (1985/1960)	280/354.63	12 1/4"
14/2236	Marzo de 1960	45(1960)	355.5	13 3/8"
15/SD	SD	41.85(1960)	357	14"
16/2230	Marzo de 1960	77(SD)	358	13 3/8"

La ex-refinería Azcapotzalco inició sus operaciones con el suministro de un pozo en 1938, con un gasto de extracción de 40 Lps, sin embargo, entre 1945 y 1946 se instalaron por lo menos cuatro pozos adicionales incrementando el caudal de extracción a 150 -200 Lps y debido a la expansión de la refinería entre 1957 y 1960 se instalaron otros ocho pozos. La mayoría de los pozos de extracción en la ex-refinería se instalaron a 350 m de profundidad con diámetros de la tubería del ademe entre 8 1/4 " a 14". Hacia fines de la década de 1990 normalmente operaban 10 pozos con un caudal total promedio de extracción de 300 lps (Pemex Refinación, 2002).

5.3 Características geoquímicas del agua subterránea en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco

Como parte de este trabajo doctoral y con el objetivo de determinar la dirección del flujo de agua subterránea en el acuífero regional en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco, se seleccionó un pozo de extracción de agua el cual ha trabajado desde hace aproximadamente 30 años, para realizar una prueba de bombeo. El pozo seleccionado es el número 15, que se encuentra a 300 m al sur del área en estudio en la nueva Terminal de Almacenamiento y Distribución Azcapotzalco (ver Figura 2.1).

En el pozo 15 se trató de realizar una prueba de bombeo, pero la sonda se atoró cuatro veces y solo se pudo llegar hasta una profundidad de 36 m, sin embargo, se observó por medio de una lámpara y un espejo que existe un aporte importante de agua subterránea desde los 25 m, profundidad a la cual empieza el tubo ranurado en dicho pozo. La sonda salió mojada y escurriendo agua debido al intenso goteo a la profundidad entre 25 a 36 m. Adicionalmente se inspeccionaron y se trató de realizar la prueba de bombeo en los pozos de extracción 12 y 14, pero debido a la gran cantidad de cables la sonda se atoró. Según personal de PEMEX Refinación (Varela, 2001), en varios pozos de extracción, el tubo ranurado empieza entre los 20 a 25 m de profundidad, esto es con el objetivo de captar agua desde la primera capa conductora de agua subterránea en el área de la ex-refinería Azcapotzalco.

El día 18 de Junio del 2001, a pesar de que no se pudo realizar la prueba de bombeo, se monitorearon los parámetros físico-químicos del agua vs tiempo de bombeo

Durante el bombeo se tomaron cinco muestras de agua subterránea las cuales se encuentran marcadas con (m) en la Tabla A5.3. Las muestras de agua para aniones se filtraron y se colocaron en envases de polietileno las muestras de agua subterránea para determinación de cationes se filtraron y acidificaron con HNO₃ a un pH de 2 o menor. Todas las muestras se mandaron a la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá en las siguientes 24 horas después de haber sido colectadas en campo, dichas muestras se mandaron en una hielera a una temperatura de 4°C.

La alcalinidad se determinó en campo por medio del método de titulación con HCl, las muestras de agua subterránea se filtraron y se utilizó anaranjado de metilo como indicador.

El pH, Eh y temperatura se midieron en campo con un equipo marca Orión modelo 1230 y la conductividad se midió con un equipo Marca Conductronic modelo PC18. Los electrodos de pH y de conductividad fueron previamente calibrados con Bufers de 7 y 10 para el pH y para la conductividad con un Bufer de 1413 µS/cm. El gasto se midió con un medidor tipo venturi en L/s instalado por Pemex Refinación y aprobado por la CNA.

Resultados del muestreo de agua subterránea de los pozos de extracción profundos

Los resultados de los iones principales se muestra en la Tabla A5.3, se observa que las aguas subterráneas de los pozos de extracción profundos denominados T8, T9, T12 y T15 tienen pH alcalinos de 8.2 a 8.4, superiores al pH de los pozos más someros. La conductividad eléctrica varía entre 270 - 520 µS/cm, mucho menor que para el sistema de pozos a profundidades entre 10 y 26 m.

En la Figura A5.5 se presenta el diagramas de Schoeller de las muestras de los pozos T8, 9, 12 y 15. De la Figura A5.5 se observa que las muestras de aguas subterráneas de éstos pozos profundos son de tipo bicarbonatadas con una ligera predominancia del catión sodio particularmente en las muestras de los pozos T8 y T15. Desde el punto de vista distribución y composición química dichas muestras son similares.

En cuanto a compuestos de nitrógeno se observa que los nitratos (1 - 25 mg/L) predominan en todos los casos, en comparación con los nitritos (<0.03 - 0.13 mg/L) y el amonio (<0.04 - 0.52 mg/L). Esto indica que a la profundidad de toma de muestras de aguas subterráneas (70 m) del acuífero profundo se tienen aguas en donde aparentemente se tienen condiciones de oxidación. Esto pudiera explicarse por la aportación de agua subterránea proveniente de recarga horizontal.

TABLA A5.3 Resultados de las muestras de agua subterránea del 30/09/98 de los pozos profundos del área bajo estudio. (DMT, 1998)

Parámetro	unidad	pozo T8	pozo T9	pozo T12	pozo T15
pH		8.4	8.4	8.2	8.3

CE	μS/cm	510	420	270	520
Sulfatos	mg/L	38	6	3	37
Cloruros	mg/L	16	20	4	16
Fluoruros	mg/L	< 1	< 1	< 1	< 1
Nitratos	mg/L	24	6	1	25
Nitritos	mg/L	< 0.03	< 0.03	0.13	< 0.03
Bicarbonato	mg/L	230	220	170	240
Sodio	mg/L	40	34	26	40
Potasio	mg/L	8.6	5.7	41	14
Calcio	mg/L	32	23	13	29
Magnesio	mg/L	22	17	11	22
Hierro	mg/L	0.05	0.04	0.2	0.04
Manganeso	mg/L	0.01	0.01	0.01	< 0.01
Amonio (NH ₄)	mg/L	0.37	< 0.04	< 0.04	0.52

Prueba de bombeo pozo profundo

Los valores obtenidos del monitoreo de los parámetros físico-químicos al bombear el pozo 15 se muestran en la Tabla A5.4 y en las Tablas A5.5 y A5.6 se muestran las concentraciones de los aniones y cationes principales de las cinco muestras de agua subterránea tomadas del pozo 15.

Tabla A5.4 Medición en campo de los parámetros físico-químicos al bombear el agua en el pozo 15.

Monitoreo realizado por: Luis Aguilar Fecha: 18 de Junio del 2001. Inicio del bombeo: 8:42 a.m.							
Observaciones: Profundidad total del pozo 300. Ademe de fierro de 14" y ranurado desde los 25 m. El tubo de descarga es de fierro de 6". Tiene una motobomba de 100 HP marca KSB instalada a una profundidad de 110 m. La información del diseño del pozo fue proporcionada por Varela (2001)							
Hora	Tiempo de bombeo (hrs)	Q (L/s)	T °C	pH	CE (μS/cm)	A (mg/L)	Eh (mV)
08:47 am	0.08	38	20.7	7.8	464	190	-26
09:25 am (m)	0.72 (m)	28	20.9	7.6	452	201.87	-17
10:05 am	1.38	33	21.3	8	516	201.87	-15

10:40 am	1.97	32	21.3	8	544	201.87	-18
11:00 am	2.3	33	22.3	8	481	201.87	-24
11:30 am	2.8	28	22.3	8	460	201.87	-29
12:00 am (m)	3.3 (m)	28	22.4	8	489	207.81	-37
12:30 am	3.8	28	23.8	8	535	213.75	-36
01:00 pm	4.3	28	23.2	7.8	533	201.87	-33
01:30 pm (m)	4.8 (m)	28	22.1	7.8	542	195.93	-38
02:00 pm	5.3	28	22.3	7.8	536	195.93	-40
02:30 pm	5.8	28	22.3	7.8	536	195.93	-41
03:00 pm (m)	6.3 (m)	28	22.4	7.8	540	190	-40
03:30 pm	6.8	28	22.1	7.84	550	201.87	-44
04:30 pm (m)	7.8 (m)	28	22.1	7.84	457	190	-44

Notas:

(m) Muestra de agua subterránea

La variación del caudal de extracción en L/s, de la temperatura en °C del pH y de la conductividad eléctrica en $\mu\text{S}/\text{cm}$ vs tiempo de bombeo se muestra en la Figura A5.6.

La Figura A5.7, muestra la variación del caudal de extracción en L/s, la alcalinidad en mg/L y del potencial de oxidación-reducción en mV vs tiempo de bombeo.

Con base en los resultados mostrados en la Tabla A5.4 y graficados en las Figuras A5.6 y A5.7., se observa que para el caso del pH, la temperatura y alcalinidad no presentan una variación importante con el tiempo de bombeo, por lo menos no para el periodo de bombeo que fue de 7.8 horas. El pH varió de 7.6 a 8.0 teniendo como promedio un valor de 7.8, este valor indica que el agua subterránea del acuífero localizado a 60 m de profundidad y denominado acuífero regional, es ligeramente alcalina.

Durante las primeras 3.8 horas de bombeo se nota un incremento gradual en la temperatura desde 20.7 °C a cinco minutos de bombeo hasta 23.8 °C a las 3.8 horas de bombeo (Tabla A5.4 y Figura A5.6), durante las últimas tres horas del bombeo su valor fue prácticamente constante, variando solo entre 22.1 a 22.3 °C.

El comportamiento de la temperatura se interpreta de la siguiente manera:

Valores de la temperatura entre 20.7 a 20.9 °C representan las temperaturas de fondo del agua subterránea fría medidas durante los primeros 40 minutos de bombeo y corresponden al aporte de agua del acuífero denominado “capa dura” localizado a 26 m de profundidad, así como aporte de los sedimentos lacustres que subyacen a dicha capa dura. Temperaturas entre 21.3 °C y 23.8 °C medidas durante las siguientes tres horas representan agua subterránea proveniente tanto de flujo local como flujo de agua proveniente del acuífero el cual se conoce como “regional”, finalmente las temperaturas medidas en las últimas tres horas con valores de 22.1 a 22.3 °C representan los valores de fondo del flujo de agua proveniente del acuífero “regional” que se encuentra a 60 metros de profundidad y está constituido principalmente por arenas y gravas.

Con base en la literatura el flujo de agua subterránea vertical ascendente medido en otras partes de la República Mexicana presenta valores de la temperatura más altos entre 33.8 °C hasta 40.4 °C y para el caso de flujo horizontal temperaturas entre 23 a 24 °C (Carrillo-Rivera y otros, 1996). Con base en estas mediciones y en lo encontrado por otros autores se concluye que el agua subterránea en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco presenta principalmente un flujo horizontal en el acuífero en explotación conocido como acuífero regional caracterizado por temperaturas entre 22.1 a 22.3 °C y de que existe un aporte importante de la primera capa dura y de los sedimentos lacustres que la sobreyacen caracterizado por temperaturas más frías entre 20.7 a 20.9 °C.

La alcalinidad varió de 190 a 213.75 mg/L, durante las últimas tres horas del bombeo este parámetro fue prácticamente constante, presentando valores entre 221 a 224 mg/L (Tabla A5.4 y Figura A5.7).

La conductividad eléctrica varió de 452 a 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$, durante las primeras 2.8 horas de bombeo la conductividad presenta variaciones entre 452 a 544 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la Figura A5.6 sugiere una relación de la conductividad con el caudal de extracción (Q), ya que al estabilizarse el caudal la conductividad permaneció prácticamente constante, especialmente durante las últimas cuatro horas de bombeo.

En cuanto al valor del potencial oxidación-reducción varió de -44 a -15 mV, presentandose los valores más altos en las primeras tres horas de bombeo, es decir de -15 a -29 mV. Durante las siguientes cinco horas de bombeo este parámetro tendió a disminuir su valor haciendose más negativo. La Figura A5.7 sugiere también una posible relación entre el caudal de extracción y/o la influencia del aporte del agua del primer acuífero o capa dura en las primeras horas de bombeo. Al volverse el potencial oxidación-reducción más negativo, el sistema es más reductor. Los valores del potencial redox medidos en campo, sugieren condiciones anaerobias con la reducción de sulfatos, esta conclusión también se fundamenta en los valores de concentración de hierro, manganeso y sulfatos para el pozo 15 (Tablas A5.5 y A5.6) En donde se observa que las concentraciones de hierro de 0.04 mg/L y manganeso <0.01 mg/L indican que estos compuestos ya han sido reducidos y la de los sulfatos de 37 mg/L esta en proceso de ser reducida.

Como ya se indicó no se pudo realizar la prueba de bombeo debido a que la sonda se atoró cuatro veces tanto en el pozo 15 como en el pozo 12, por lo que se revisó la información de la DGCOH (2000) y en los estudios realizados por Vázquez-Sánchez (1995) y por Vargas-Cabrera (2001).

Vázquez-Sánchez (1995) recolectó y analizó información de pruebas de bombeo realizadas previamente por la DGCOH, para el caso de la zona de la ex-refinería Azcapotzalco los pozos más cercanos son los pozos 76 y 93, en los cuales este autor reinterpreto los resultados de las pruebas de bombeo. Con base en la reinterpretación Vázquez-Sánchez, concluye que dichos pozos se encuentran en un acuífero libre y para el caso del pozo 93 es un acuífero libre fracturado.

Interpretación de resultados de laboratorio de muestras de agua subterránea en el pozo 15, Ex-refinería Azcapotzalco, México, D.F.

La Tabla A5.5 muestra los resultados de aniones y la Tabla A5.6 de cationes de las muestras de agua recolectadas durante el bombeo.

TABLA A5.5. Resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea del pozo 15. Aniones

Muestra	t (horas)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	F (ppm)	NO ₂ ⁻ (ppm)
m-2	0.72	0.05	37.7	18	7.13	0.18	<0.01
m-4	3.3	0.05	38.4	18.2	6.78	0.17	<0.01
m-5	4.8	0.04	39.1	18	6.56	0.19	<0.01
m-6	6.3	0.03	38.8	18.3	6.73	0.2	<0.01
m-7	7.8	0.04	34.9	16.8	6.26	0.19	<0.01

TABLA A5.6. Resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea del pozo 15. Cationes

Muestra	t (horas)	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Li (ppm)	Zn (ppb)
m-2	0.72	39	8.82	30.1	20.9	0.038	0.026	0.147
m-4	3.3	24	5.34	17.4	12.5	0.026	0.016	0.164
m-5	4.8	38	8.37	28.2	20.7	0.047	0.024	0.026
m-6	6.3	23	4.93	17.1	12.5	0.025	0.014	0.038
m-7	7.8	40	8.84	28.5	21.5	0.035	0.025	0.024

Las Figuras A5.8 y A5.9 muestran la variación de F⁻, Na y Li respectivamente durante el bombeo en el pozo 15 de la ex-refinería Azcapotzalco.

En la Figura A5.8 se puede apreciar que durante ocho horas de bombeo la concentración de F⁻ se mantiene prácticamente constante, en estudios realizados por Carrillo-Rivero y otros (1996) se observa que cuando existe un aporte de agua subterránea ascendente de más allá de la profundidad total de los pozos en cuestión, las concentraciones de F⁻, Na y Li se incrementan con el tiempo y por el contrario cuando el flujo es predominantemente horizontal dichas concentraciones se mantienen constantes.

En la Figura A5.8 se observa que el sodio tampoco tiende a aumentar para un periodo de ocho horas de bombeo, se mantiene en el rango de 23 a 40 mg/L, lo mismo sucede para el caso del Li (Figura A5.9) las concentraciones de este elemento se mantienen en el rango de 14 a 26 ppb.

Los resultados de laboratorio de las muestras de agua subterránea recolectadas durante el bombeo del pozo 15 soportan la conclusión de que el agua subterránea en la zona de la ex-refinería Azcapotzalco presenta principalmente un flujo horizontal en el acuífero en explotación conocido como acuífero regional caracterizado por temperaturas entre 22.1 a 22.3 °C y de que existe un aporte importante de la primera capa dura y de los sedimentos lacustres que la sobreyacen caracterizado por temperaturas más frías entre 20.7 a 20.9 °C.

Análisis de laboratorio de compuestos orgánicos en los pozos profundos

La empresa DMT (1998) tomó muestras de los pozos T8, T9, T12 y T15, las cuales fueron mandadas al laboratorio y las concentraciones de hidrocarburos de aceite mineral, sustancias lipófilas, hidrocarburos halogenados ligeros (HCHL), BTEX, hidrocarburos aromáticos polinucleares (HCPA-EPA) e índice de fenol fueron menores al límite de detección.

5.4 Modelo conceptual hidrogeológico de la zona de la ex-refinería Azcapotzalco

La Figura A5.10 Muestra las unidades hidrogeológicas regionales de la Cuenca de México en una Sección que va de la Sierra de las Cruces hasta el Lago de Texcoco inmediatamente al oriente del Peñón del Marqués, en esta misma Figura se muestra la localización de la ERA y la sección geológica de 6.4 kms de largo por 300 m de profundidad. En esta Figura se observa que el acuitardo de sedimentos lacustres tiene en la zona de la ERA espesores del orden de 15 m e incluso presenta acuíferos colgados de arenas-limosas con espesores de 5 m (Figura 2.4), la siguiente unidad hidrogeológica en la zona de la ERA es el acuífero en sedimentos lacustres y piroclásticos del Plioceno inferior, que según se observa en la Figura A5.10 presenta horizontes de arcillas a 35, 40 y 50 m de profundidad, además se tiene la presencia de gravas, arenas con arcilla, a profundidades de 60 y 80 m, lo cual indica que esta unidad presenta horizontes semipermeables. La ERA se encuentra en la zona de transición inmediatamente al oriente de los sedimentos de pie de monte de la Formación Tarango y en donde inician los sedimentos lacustres por lo que desde el punto de vista hidroestratigráfico es una zona compleja.

Se ha mencionado como resultado de las investigaciones de este trabajo doctoral que existe un acuífero colgado contaminado por hidrocarburos aromáticos a profundidades de 5 a 13 m, subyaciendo a este acuífero colgado se tiene una capa de arcillas de 4 m de espesor y enseguida se tiene una zona no saturada de 10 m subyacida por la primer capa dura (CD) que se encuentra saturada en la zona de la ERA según evidencias encontradas durante la prueba de bombeo realizada en el pozo 15 y durante la instalación del piezómetro BP. El nivel estático del acuífero en explotación en la zona se encuentra a 64 m (DGCOH, 2000) y según la prueba de bombeo realizada en el pozo 15, se concluye que el agua subterránea presenta flujo horizontal en el acuífero en explotación formado por sedimentos lacustres y piroclásticos del Plioceno inferior, este flujo se caracteriza por temperaturas entre 22.1 a 22.3 °C, esta prueba de bombeo demostró que existe un aporte importante de la primer capa dura y de los sedimentos lacustres que la subyacen, este flujo se caracteriza por temperaturas más frías entre 20.7 a 20.9 °C, este modelo conceptual se presenta en la Figura 2.28.

REFERENCIAS

Carrillo, N. (1948). *Influence of artesian wells in the sinking of Mexico city*. Proceedings of the Second International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Vol. 7.

Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., y Moss, D. (1996). *Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosi, Mexico*. Journal of Hydrology 185(1996) 23-44.

CAVM, Comisión de Aguas del Valle de México. (1966). *Datos del valle de México. Periodo 1959-1963*. Boletín de mecánica de suelos, No. 4. México.

CNA-GAVM, Comisión Nacional del Aguas, Gerencia del Valle de México. (1991). *Boletín de Mecánica de suelos*. Vol. 10. México, D.F.

CNI, Consejo Nacional de Investigación. (1995). *El agua y la ciudad de México*. En colaboración con National Academy of Sciences. México.

Cuevas, J.A. (1936). *Foundation conditions in Mexico city*. Proceedings of the First International Conference on Soil Mechanics, Vol. 3.

De Cserna Z., De la Fuente D.M., Palacions N.M., Triay L., Mitre, S.M: y Mota, P.R. (1988). *Estructura geológica, gravimetría, sismicidad y relaciones neotectónicas regionales de la cuenca de México*. Bol 104, Instituto de Geología de la UNAM. México, D.F.

Díaz, R.J.A., Lozano, S.C.R., Dávila, A.V.M., Vallejo, E. Y Girón, P. (1998). *Physical, chemical and mineralogical properties of Mexico city sediments: A geotechnical perspective*. Canadian Geotechnical Journal, vol. 35, pags. 600-610.

DGCOH, Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. (2000). *Piezometría del valle de México. Estudio de mediciones en la red de pozos piloto para la parte sur de la cuenca del valle de México y actualización de balance hidrogeológico*. Contrato 0-07-CO-04-1-0328. Elaborado por la Lesser y Asociados S.A. de C.V.

DMT. Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH. (1998). *Diagnóstico de la contaminación en suelo, subsuelo, manto acuífero somero y profundo de La totalidad de la superficie de la Ex-refinería 18 de Marzo, incluyendo la nueva terminal de almacenamiento y distribución y la 1ª etapa del parque ecológico, para la elaboración del estudio de riesgo a la salud y medio ambiente y propuesta de alternativas de saneamiento*. Sociedad de investigación y verificación de RL. COAMEXA S. de R.L. de CV/RwThV/DMT. Noviembre de 1998.

Edmunds, W.M., Carrillo-Rivera, J.J y Cardona, A. (2002). *Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City*. Journal of Hydrology 258(2002) 1 - 24.

IMP, Instituto Mexicano del Petróleo. (1993). *Evaluación de la calidad del subsuelo y agua subterránea del área sur de la Ex-Refinería 18 de marzo*. Septiembre de 1993.

Mooser, F. (1990). *Estratigrafía y estructuras del Valle de México*. Memorias del Simposio: El subsuelo de la ciudad de México y su relación con la ingeniería de cimentaciones. A cinco años del sismo de 1985. Sociedad Mexicana de Mecánica de suelos. México, D.F.

Ortega, G.M.A. y Farvolden, R.N. (1989). *Computer analysis of regional groundwater flow and boundary conditions in the basin of Mexico*. Journal of Hydrology, 110(1989): 271-294.

Ortega, G.M.A. (1993). *Origin of pore water and salinity in the consolidating Chalco aquitard, near Mexico City*. PhD Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canadá.

PEMEX Refinación. (2002). *Información sobre los pozos de explotación de la refinería, Azcapotzalco, México, D.F.*

Schlaepfer, J.C. (1968). *Resumen de la geología de la hoja México. Distrito Federal y Estados de México y Morelos*. Hoja México 14Q-h(5). Escala 1:100,000. Instituto de Geología. UNAM. México, D.F.

Varela, Q. (2001). *Comunicación personal*. Pemex Refinación, Nueva Terminal de almacenamiento y distribución, Azcapotzalco. México, D.F.

Vargas, C.C. (2001). *Propiedades y comportamiento hidráulico del acuitardo lacustre de la Cd. De México*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México.

Vázquez-Sánchez, E. y Jaimes-Palomera, R. (1989). *Geología de la cuenca de México*. Geofís. Int. 28, 133-190.

Vázquez, S. E. (1995). *Modelo conceptual hidrogeológico y características hidráulicas del acuífero en explotación en la parte meridional de la cuenca de México*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México.

Sección geológica NW-SE zona ex-refinería Azcapotzalco

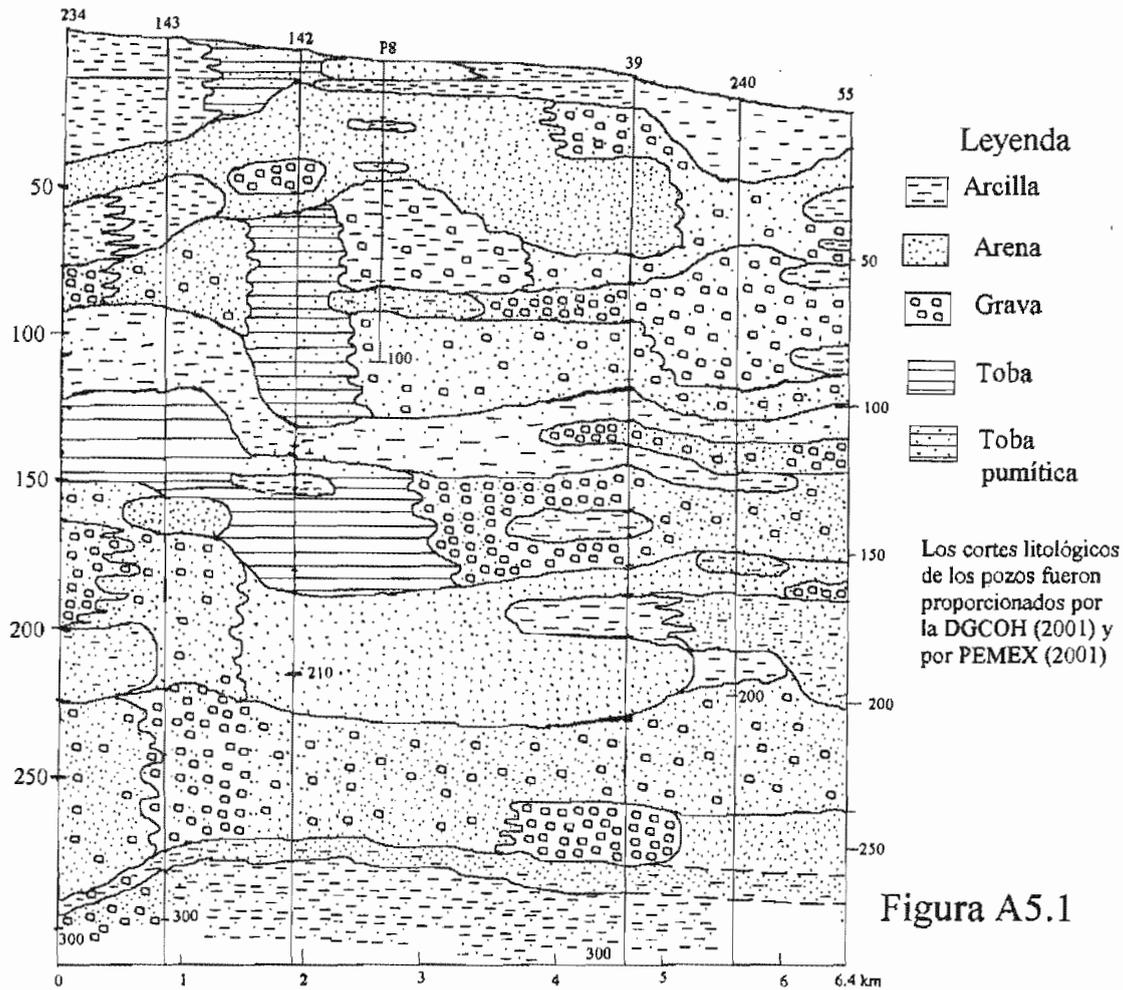
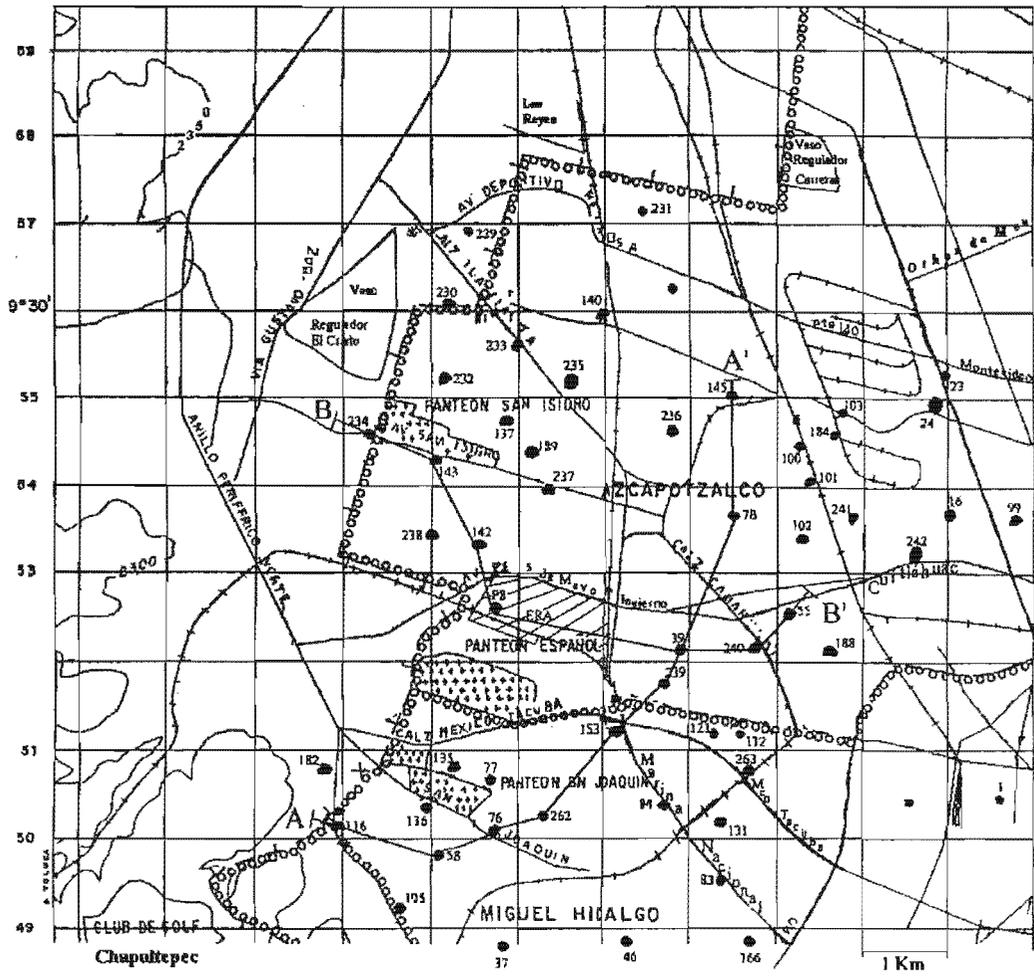


Figura A5.3 Localización de secciones geológicas regionales



LEYENDA

- 166 Pozo con perfil litológico
 - Sección geológica
 - A A'
 - ERA: Ex-refinería Azcapotzalco
- La localización de los pozos y los cortes litológicos fueron proporcionados por la DGCCH (2001) y por PEMEX (2001)

Figura A5.4 Zona Ex-ref. Azcapotzalco
Profundidad y variación del NE

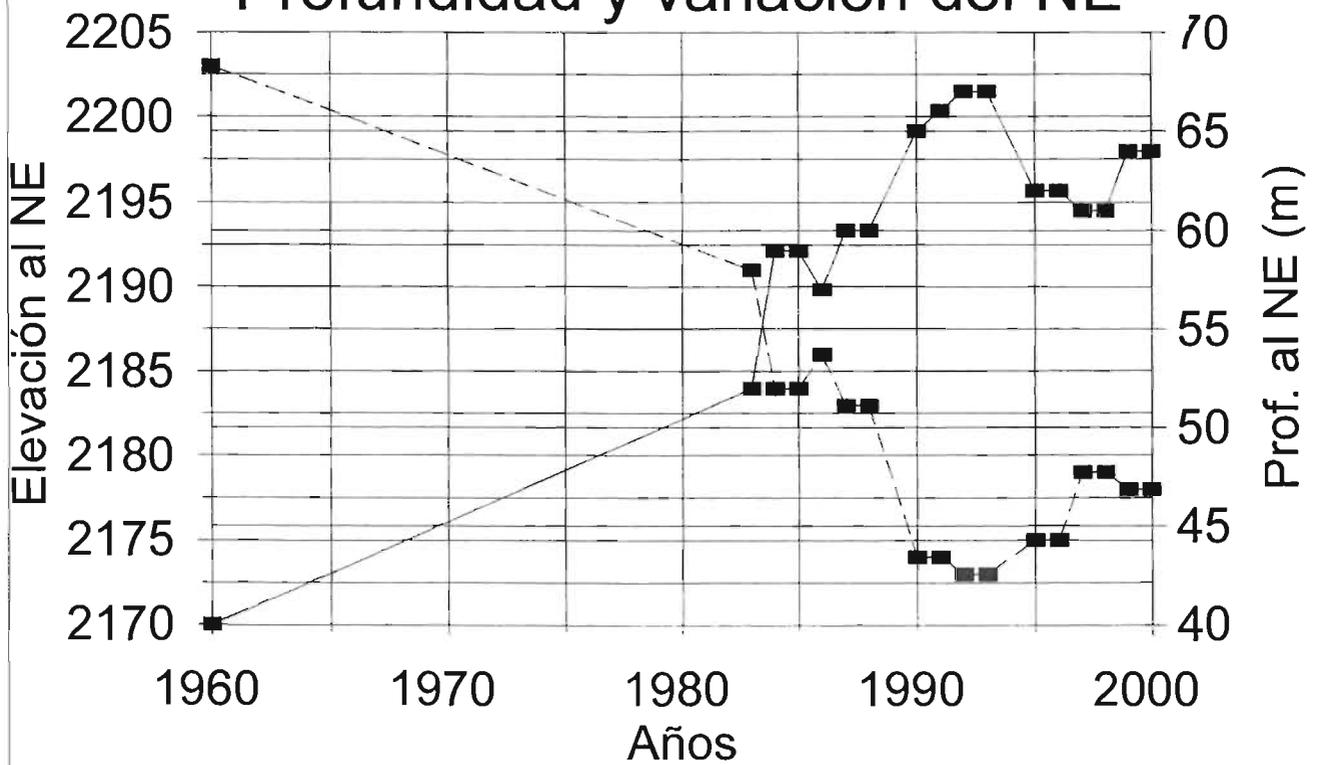


Figura A5.5

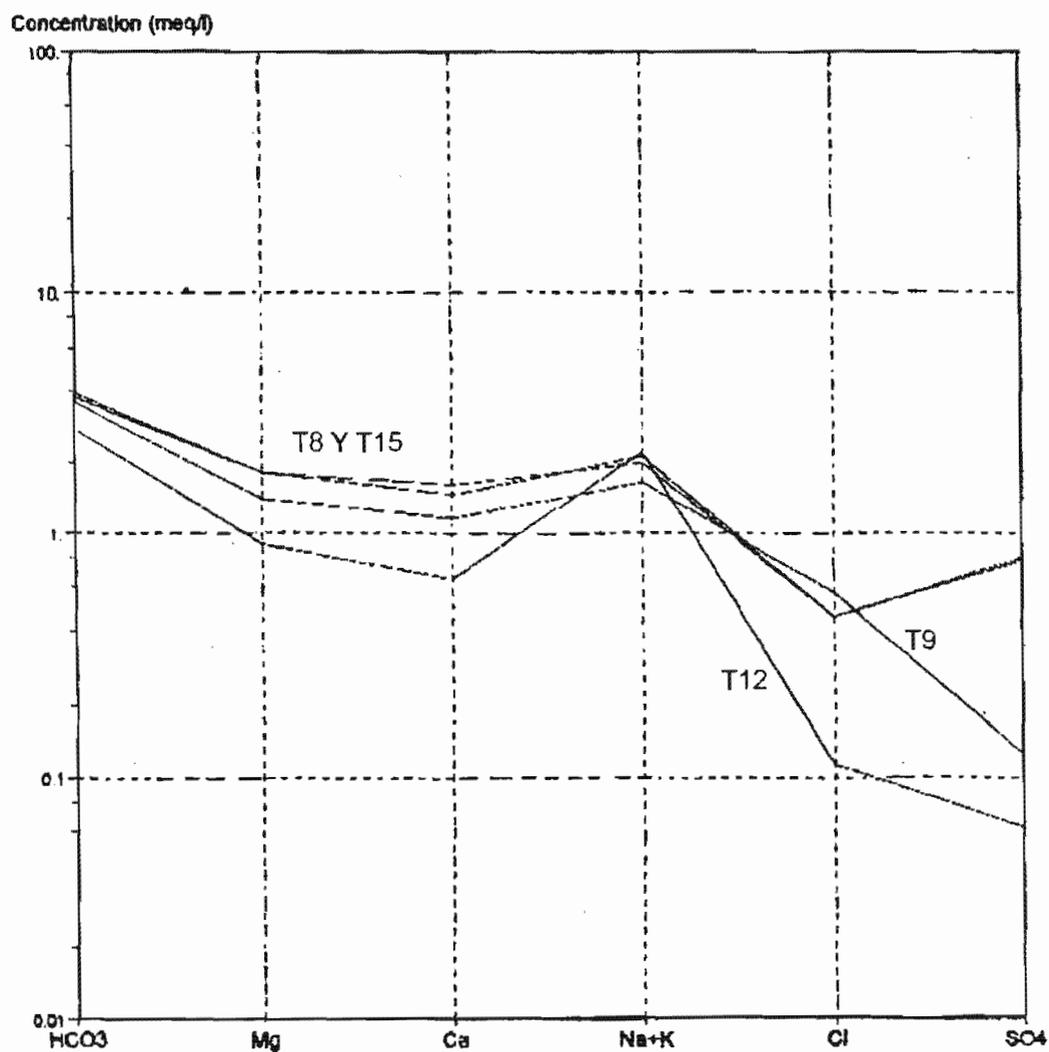


DIAGRAMA DE SCHOELLER POZOS T8, T9, T12 Y T15

Figura A5.6 Respuesta Físico-química
Calidad del agua vs tiempo de bombeo

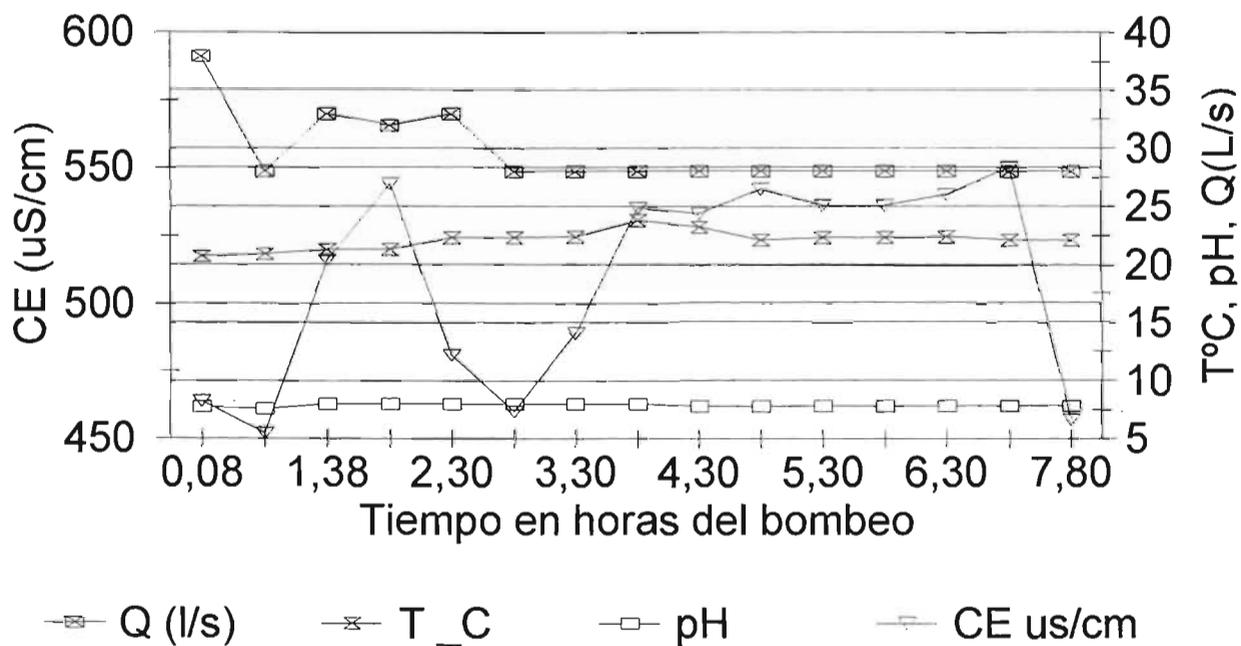


Figura A5.7 Respuesta Físico-química
Calidad del agua vs tiempo de bombeo

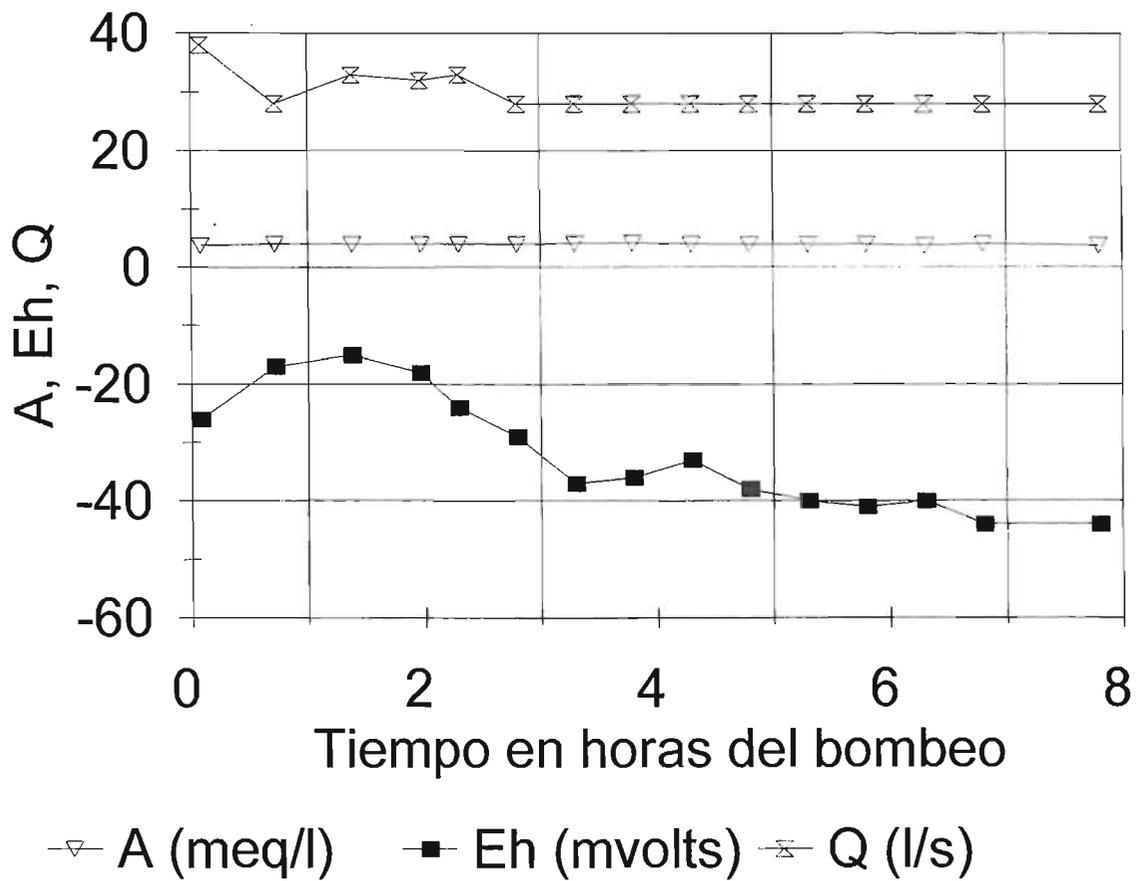


Figura A5.8 Respuesta química

Concentración de F vs tiempo de bombeo

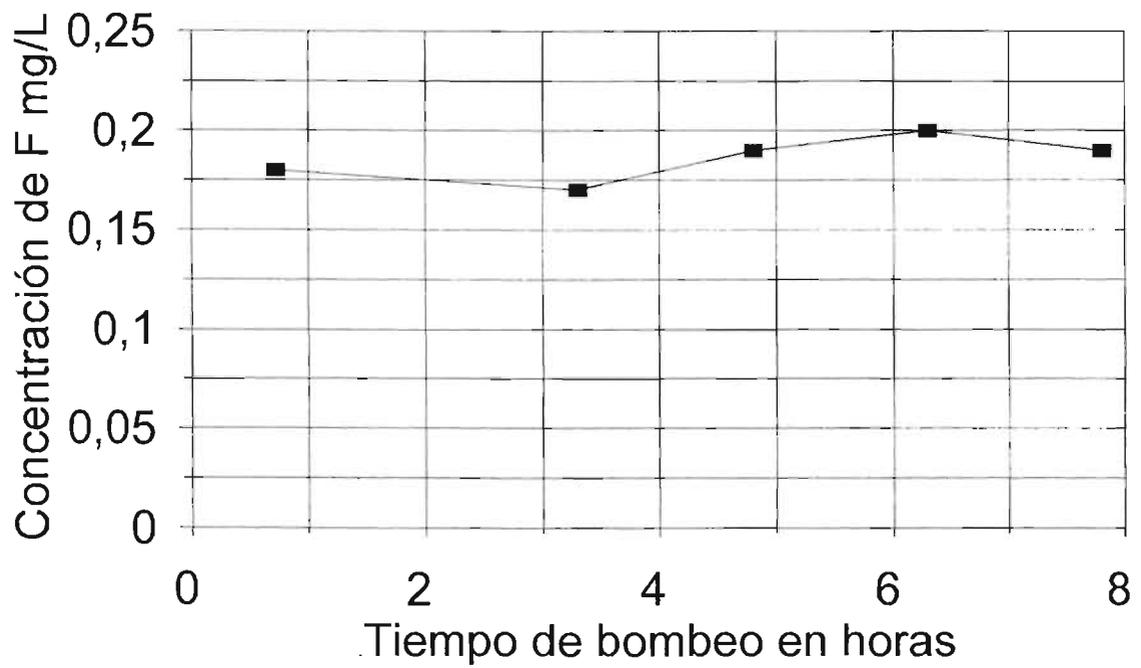


Figura A5.8' Respuesta química

Concentración Na vs tiempo de bombeo

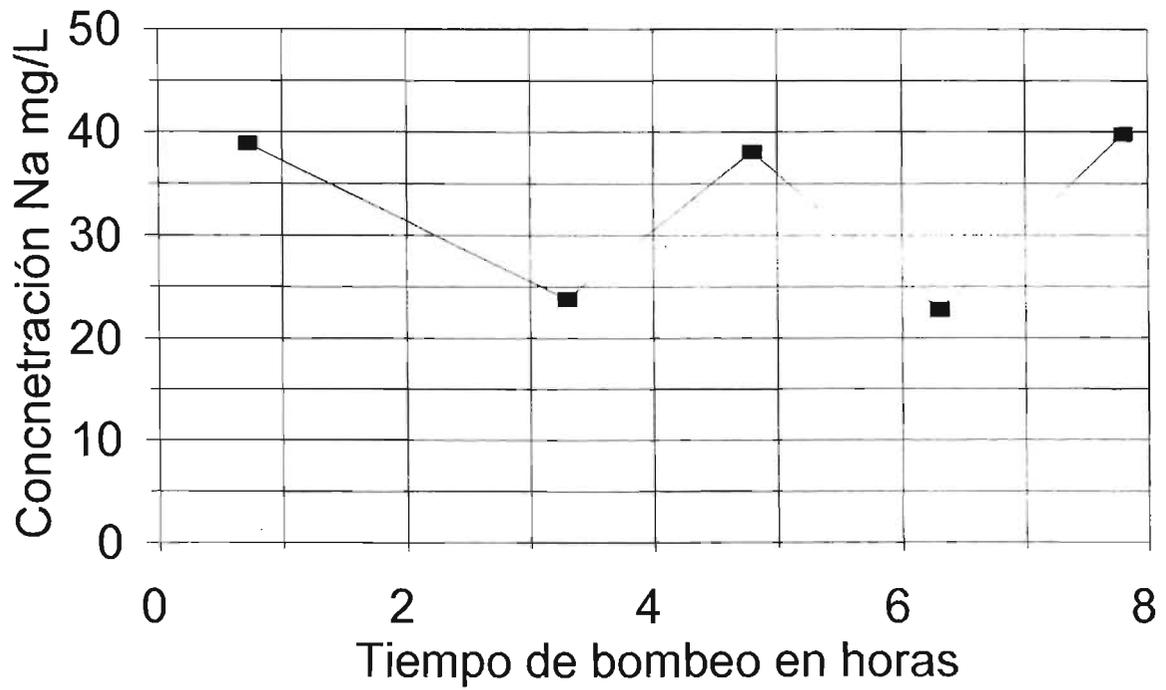
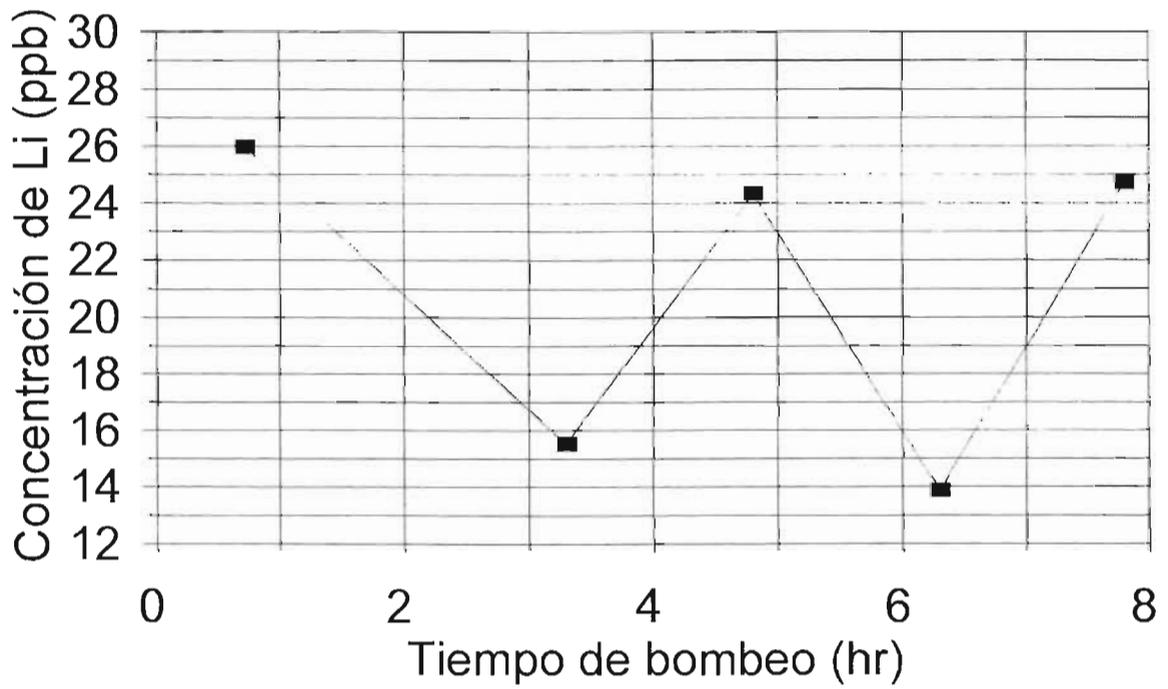


Figura A5.9 Respuesta química
Concentración Li vs tiempo de bombeo



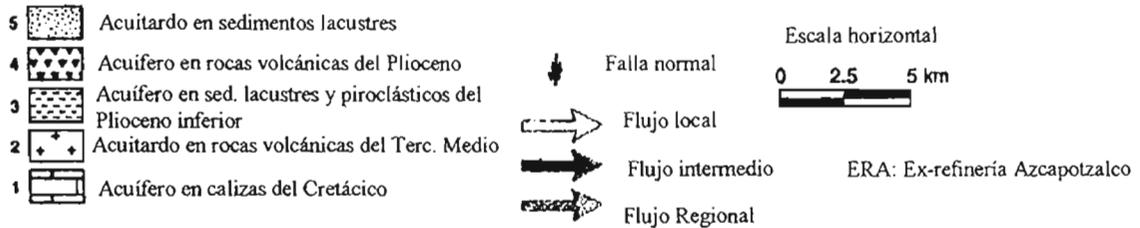
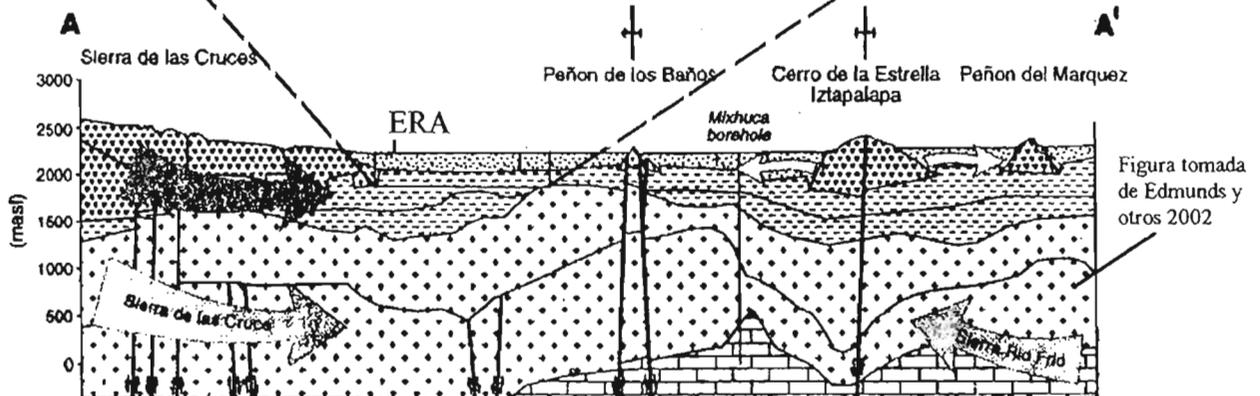
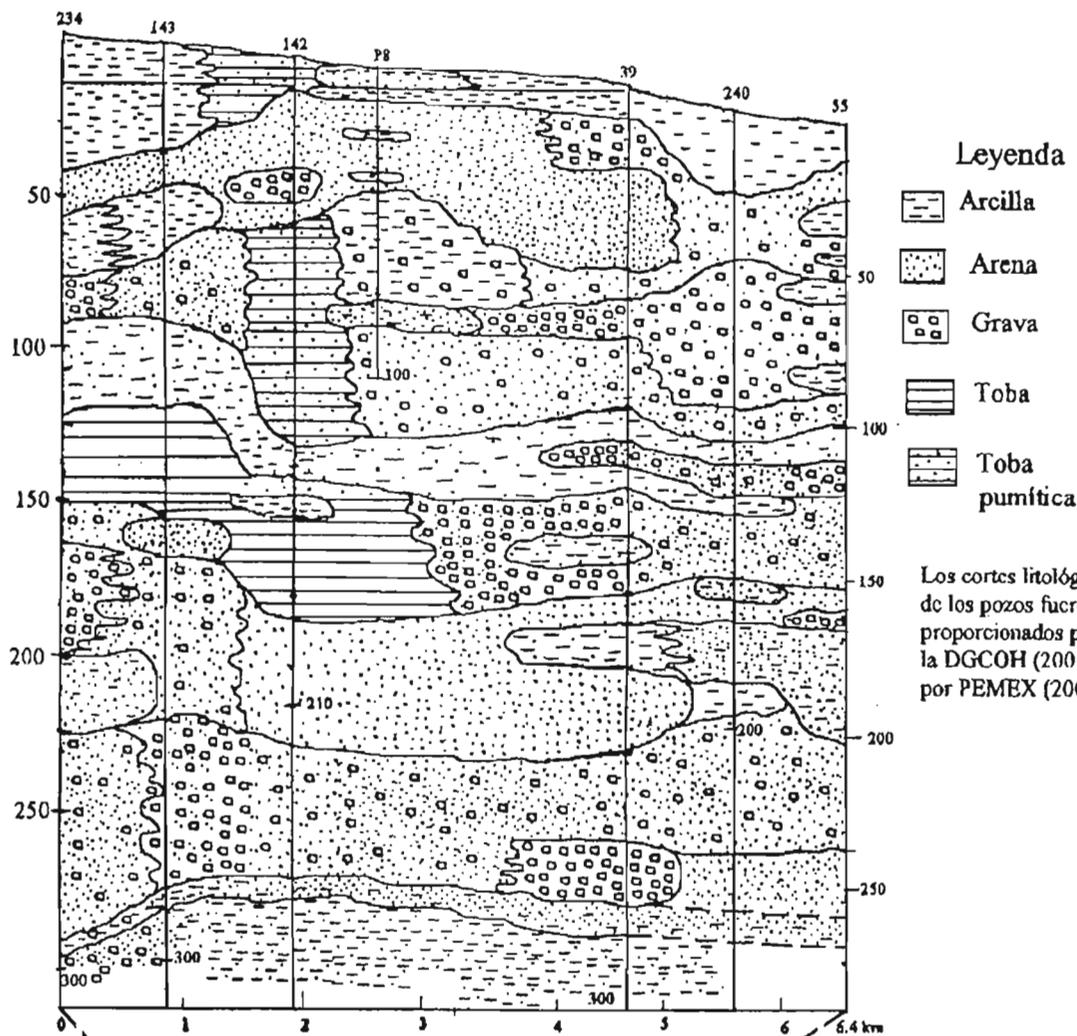


Figura A5.10 Unidades Hidrogeológicas