

## **Avaliação da transformação de contaminantes organoclorados em águas subterrâneas**

**Helena I.F. AMARAL**

*Geóloga, LNEG, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal, 2720-866 Amadora, Portugal; +351.214705546, Helena.Amaral@lneg.pt  
Durante este estudo, no Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf e ETH Zurique, Suíça.*

**Christoph AEPPLI**

*Químico, ITM, Universidade de Estocolmo, 10691 Estocolmo, Suécia; christoph.aeppli@itm.su.se  
Durante este estudo, no Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf e ETH Zurique, Suíça.*

**Michael BERG**

*Químico, Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Suíça; +41.448235078, Michael.Berg@eawag.ch*

**René P. SCHWARZENBACH**

*Químico, ETH Zurique, ETH-Zentrum/CHN H41, 8092 Zurique, Suíça; +41.446328521, Schwarzenbach@env.ethz.ch*

**Rolf KIPFER**

*Geofísico, Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Suíça; +41.448235530, Rolf.Kipfer@eawag.ch*

### **Resumo**

A transformação natural de contaminantes organoclorados (OC) em águas subterrâneas foi investigada combinando técnicas isotópicas, datação de águas e traçadores hidrológicos. Análises por '*compound-specific stable isotope analysis*' (CSIA) foi aplicada para averiguar a ocorrência de transformação natural da contaminação, o método  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  foi aplicado para determinar a idade da água para obter a escala temporal dos processos de atenuação, e os traçadores hidrológicos gases nobres, clorofluorcarbonos (CFC) e hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) para determinar as condições de fluxo da água subterrânea.

Dois casos de contaminação por OC foram seleccionados para representar condições favoráveis e não favoráveis à degradação, e distinguiram-se principalmente no tempo de residência da água subterrânea, na condição redox da água subterrânea, no nível de contaminação e se medidas de remediação tinha sido aplicadas ou não. Foi verificado que mesmo em condições desfavoráveis à transformação, a datação de águas assim como os CFCs,  $\text{SF}_6$  e gases nobres deram informações importantes sob as mudanças hidrodinâmicas do aquífero devido à remediação por '*pump-and-treat*'. Adicionalmente, permitiram identificar um potencial reservatório fracturado onde o OC tetracloroetano (PCE) em fase se teria 'afundado' e a partir do qual continuará a contaminar o aquífero por várias décadas mesmo depois da fonte de poluição cessar de o ser.

**Palavras-chave:** organoclorados, transformação natural, CSIA, traçadores ambientais, datação de águas.

## 1 – INTRODUÇÃO

A transformação natural de compostos orgânicos, nos quais se incluem os organoclorados (OC), pode ser avaliada pelas composições isotópicas obtidas por 'compound-specific stable isotope analysis' (CSIA) (Hunkeler et al., 2001; Morrill et al., 2005; Schmidt et al., 2004). A escala temporal em que decorrem tais processos pode ser derivada de modelos de transporte (Atteia and Guillot, 2007). Contudo, o tempo de residência da água absoluta necessita de ser determinado para obter escalas reais dos vários processos atenuantes da contaminação. Neste trabalho, o tempo é dado pela determinação da 'idade' da água em que os contaminantes estão presentes, pelo método de datação  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  (Tolstikhin and Kamenskiy, 1969). Conceptualmente, determinando numa pluma de contaminação o tempo de viagem da água e a variação da composição química dos contaminantes entre dois pontos amostrados ao longo de uma linha de fluxo, a atenuação natural in situ dos compostos ao longo do tempo pode ser avaliada.

Os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe), os clorofluorcarbonos (CFC) e hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), são traçadores utilizados para caracterizar a recarga da água subterrânea e condições de fluxo (Hofer et al., 1997; Kipfer et al., 2002). A combinação de todos estes parâmetros permite que modelos hidrogeoquímicos possam ser formulados e que o comportamento dos compostos contaminantes possa ser traçado. Esta metodologia supera os balanços de massa (uso de concentrações) por raramente poderem ser estabelecidos (Bockelmann et al., 2001). Para verificar a aplicabilidade desta metodologia combinada, foram seleccionados dois locais contaminados com OC sob condições favoráveis e desfavoráveis à sua transformação natural. Estes locais variavam no nível da contaminação, nas condições redox e tempos de residência da água subterrânea, e se medidas de remediação foram aplicadas ou não.

Os OC tetracloroetano (PCE) e tricloroetano (TCE) são solventes utilizados principalmente em operações de desengordurar, que consequentemente contaminam frequentemente águas subterrâneas. Devido à sua toxicidade, os limites em águas de consumo humano variam entre 0.3-40  $\mu\text{g/L}$  (WHO, 2004). O PCE em fase tende a afundar no aquífero na forma de líquido imiscível denso (dense non-aqueous phase liquids, DNAPLs) (Pankow and Cherry, 1996). Os DNAPLs podem actuar como uma fonte de contaminação persistente, especialmente sob condições óxicas, que tipicamente não favorecem a transformação natural de OC (Wiedemeir et al., 1999).

A transformação natural por reacções bioquímicas é o processo que mais eficientemente reduz os OCs do ambiente, sendo que a dehalogenização reductora é o processo de atenuação mais importante em condições anaérobias (Holliger et al., 2003). A declorinação sequencial dos OC procede de PCE via TCE, DCE e cloroetano (CE) para eteno (ETH) e ocorre se uma fonte de electrões, por exemplo o hidrogénio, está disponível e as bactérias conseguem utilizar os OCs como aceitadores de electrões para gerar energia para crescerem (Vogel and McCarty, 1985). Muitos consórcios bacterianos só são capazes de catalizar os dois primeiros passos de declorinação (PCE→TCE e TCE→DCE), causando a acumulação dos metabolitos DCE e CE (Holliger et al., 1999). Os CE também são transformados por vias oxidativas aeróbias e anaeróbias, por exemplo CE→ $\text{CO}_2$  (Bradley, 2000).

Ao contrário dos processos físicos de diluição e adsorção, as reacções bioquímicas removem os OC do ambiente por transformação da massa dos compostos. Essa transformação causa um fraccionamento isotópico cinético dos compostos (ao longo da pluma de contaminação) que pode ser medido por 'compound-specific stable isotope analysis' (CSIA) (Schmidt et al., 2004; Zwank et al., 2003). Se o factor de enriquecimento isotópico para a reacção actuante for conhecido, a transformação in situ pode ser quantificada (Hunkeler et al., 2005).

### 1.1 Descrição dos caso estudo

- Caso I: sistema aquífero composto por dois aquíferos justapostos separados por um aquífero que aumenta de espessura para jusante da contaminação (Figura 1). O aquífero superior consiste em areias siltsas de deposição fluvial pós-glaciar com heterogeneidade estrutural à escala métrica e foi amostrado em dois intervalos de profundidade: 6-8 m e 10-12 m, medidas a que correspondem os intervalos dos ralos. A contaminação com PCE ocorreu de um acidente em 1969 com um tanque. Consequentemente, hoje é encontrada no aquífero toda a sequência de dechlorinação de PCE→ETH. O aquífero inferior consiste em areias grosseiras e calhaus de deposição glacial e foi amostrado às profundidades de 15-30 m. A origem de PCE neste aquífero inferior era indeterminada.
- Caso II: aquífero aeróbio livre consistindo em 8 m de sedimentos fluviais como calhaus, areias grosseiras a médias (Figura 1). Subjacente está o soco molássico onde foi encontrado OC em forma de DNAPLs. Os furos junto à fonte de OC amostram a água à profundidade de 4-6 m, enquanto aqueles a montante e a jusante amostram a espessura total do aquífero. A contaminação principal do aquífero por OC ocorreu entre 1964-1983 (>5000 toneladas de PCE) e foi localmente removido na fonte por escavação e a água tratada por métodos 'pump-and-treat'. As amostras foram recolhidas antes e depois da remediação.

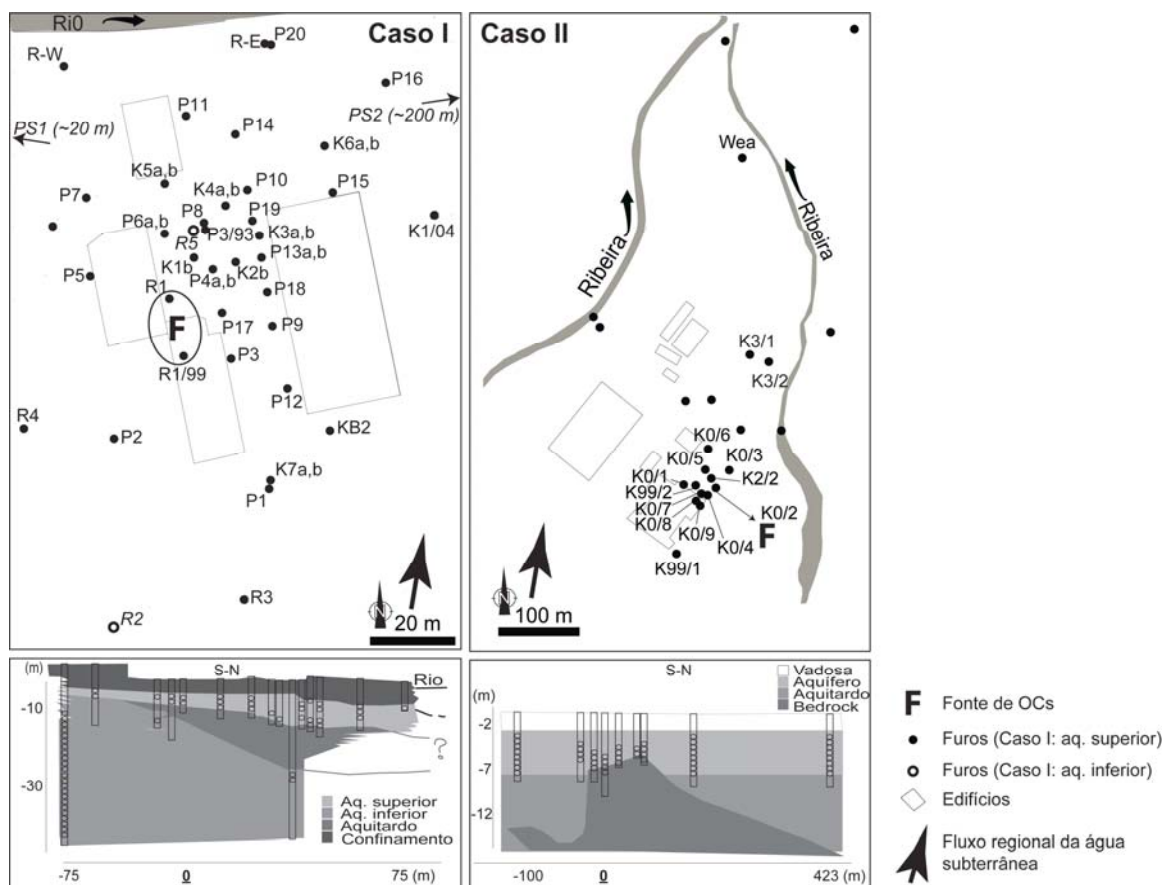


Figura 1: mapas dos dois caso estudo (I e II) e respectivos perfis geológicos (esquerda→ direita: Sul→Norte), ao longo dos quais estão representados alguns furos e drenos (círculos) à distância (em m) da fonte de OC (0). Em itálico: furos no aquífero inferior.

## 2 – MÉTODOS

### 2.1 Traçadores ambientais: gases nobres, CFC e SF<sub>6</sub>

Os traçadores ambientais gases nobres, clorofluorcarbonos (CFC) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) foram utilizados para determinar condições de fluxo da água subterrânea. As concentrações aquosas dos gases nobres, CFC e SF<sub>6</sub> dependem do coeficiente de Henry, que é específico para cada gás e que depende da temperatura e salinidade da água durante a partição do gás nas trocas ar/água, e da pressão parcial atmosférica, i.e. a altitude de recarga. Os gases nobres são bioquimicamente inertes, e fracionam em função da temperatura. Assim, as suas concentrações na água reflectem a temperatura durante a recarga da água subterrânea (Kipfer et al., 2002). Os gases nobres têm uma origem maioritariamente atmosférica, sendo que os isótopos <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He e <sup>40</sup>Ar podem ter uma origem radiogénica a partir do decaimento radioactivo de <sup>3</sup>H, urânio e tório. As razões isotópicas <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He na água indicam o tempo de acumulação do <sup>3</sup>He tritiogénico (resultante do decaimento de <sup>3</sup>H) e do <sup>4</sup>He devido à interacção rocha-água ou de injeções profundas de fluidos (Kipfer et al., 2002). Assim, as razões <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He podem desviar consideravelmente da razão atmosférica inicial (Weiss, 1970) durante a evolução da água subterrânea.

Os CFC e SF<sub>6</sub> são traçadores transientes (i.e. a sua concentração varia com o tempo) principalmente de origem antropogénica/industrial que entraram na ciclo hidrológico por trocas gasosas durante a infiltração de águas subterrâneas (IAEA, 2006). Como as suas concentrações atmosféricas ao longo do tempo são conhecidas, podem ser utilizados para determinar tempos de residência de água nos aquíferos. Contudo, em locais contaminados estes traçadores podem ser inadequados para datação de águas. Estes compostos podem ser degradados em condições anaérobias ou ser adsorvidos em matéria orgânica, o que dificulta ou impossibilita a sua aplicação na determinação de tempo de residência da água (Darling and Gooddy, 2007).

### 2.1 Datação de águas pelo método <sup>3</sup>H-<sup>3</sup>He

A idade das águas foi determinada a partir do método <sup>3</sup>H-<sup>3</sup>He, i.e decaimento de trítio (<sup>3</sup>H) para o gás nobre hélio (<sup>3</sup>He). O <sup>3</sup>H foi emitido em grandes quantidades para a atmosfera durante os testes atmosféricos termo-nucleares deplotados no hemisfério norte nos finais da década de 1950 e princípios da década de 1960, sendo que a concentração máxima registada foi em 1963 ('bomb-peak') (IAEA/WMO, 2006). Como parte da molécula de água, o <sup>3</sup>H entrou no ciclo hidrológico durante a infiltração. Uma vez na zona saturada, e cessadas as trocas gasosas entre a atmosfera e o ar na zona vadosa, o <sup>3</sup>He tritiogénico começou a acumular no aquífero ao longo do fluxo da água. Sendo o <sup>3</sup>He um gás inerte (Kipfer et al., 2002), as suas concentrações (e indirectamente de <sup>3</sup>H) numa amostra de água (Beyerle et al., 2000), gravam o tempo de recarga dos aquíferos. Uma vez que o elemento analisado (<sup>3</sup>He) é o produto de decaimento, este método é independente do conhecimento da função atmosférica de <sup>3</sup>H. A idade  $\tau$  da água é calculada a partir de (Schlosser et al., 1988):

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \left( 1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{trit}}}{{}^3\text{H}} \right)$$

em que <sup>3</sup>He<sub>trit</sub> e <sup>3</sup>H são as concentrações aquosas do hélio tritiogénico e do trítio, respectivamente. T<sub>1/2</sub> é o tempo médio de vida do trítio (12.32 anos) (Lucas and Unterweger, 2000).

## 2.2 CSIA

As razões isotópicas obtidas por CSIA são expressas em permil em relação a um padrão internacional (Craig, 1957) na notação delta ( $\delta$ ):

$$\delta^{13}C = \left( \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \bullet 1000$$

em que  $R_{amostra}$  e  $R_{padrão}$  são as razões isotópicas  $^{13}C/^{12}C$  na amostra e no padrão, respectivamente.

## 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caso I

#### 3.1.1 Aquífero superior sob condições favoráveis para a transformação de OC

O tempo de residência da água determinado pelo método  $^3H-^3He$  mostraram um gradiente vertical e horizontal muito forte, em que, genericamente, a água de maior tempo de residência (16-41 anos) situa-se na zona mais contaminada rodeada por água mais recente (3-20 anos) nas zonas menos contaminadas (Figura 2). Adicionalmente, água com maiores tempos de residência foram encontradas principalmente na zona inferior do aquífero (25-41 anos) e água com menores tempos de residência na parte superior do aquífero. Nos furos K3, K4 e K5, a idade da água era mais recente em profundidade. Esta inversão de gradiente provavelmente deve-se às diferenças na condutividade hidráulica dos vários materiais que formam a matrix do aquífero ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  m s $^{-1}$ ) que conduziram a distintas velocidades de fluxo da água subterrânea. As linhas potenciométricas deste aquífero indicam descarga para o rio a jusante. Idades da água de 12-20 anos e valores de condutividade eléctrica muito elevados de 700-1000  $\mu S$  cm $^{-1}$  nos furos P20 e R-E junto ao rio, que apresentou uma condutividade eléctrica de 300  $\mu S$  cm $^{-1}$  indicam que a haver interacção rio/aquífero será no sentido do rio e não haverá infiltração da água do rio para o aquífero.

Os CFC e SF $_6$  não puderam ser utilizados para datar a água, porque o SF $_6$  estava virtualmente ausente e porque as concentrações de CFCs estavam consideravelmente abaixo das concentrações de equilíbrio. Não há uma correlação entre a perda de SF $_6$  e as concentrações dissolvidas de OC, sugerindo assim que a remoção de SF $_6$  da água se poderá ter dado devido a adsorção ao DNAPL (Wilson and Mackay, 1995).

Para as áreas a montante da contaminação principal o fluxo da água subterrânea era de  $4 \pm 1$  m a $^{-1}$  (e.g. R3→R1/99), enquanto para a zona mais contaminada era de  $2.3 \pm 0.9$  m a $^{-1}$  (e.g. R1/99→R1). Assim, apesar dos valores elevados da condutividade hidráulica, o gradiente hidráulico muito reduzido criou condições quase estagnantes como observado da larga diferença de idade na zona contaminada numa distância horizontal de 50 m. Estas condições estagnantes favoreceram o desenvolvimento de reduções redutoras fortes (O $_2$  < 0.3 mg L $^{-1}$ , NO $_3^-$  < 0.25 mg L $^{-1}$ , SO $_4^{2-}$  < 5 mg L $^{-1}$ , Fe > 2 mg L $^{-1}$ , Mn > 0.1 mg L $^{-1}$ , potencial redox < 0 mV e metano, Tabela 1), condições essas que favorecem a transformação redutora de OC.

O aquífero superior apresentou-se muito contaminado em PCE, TCE, cis-dicloroeteno (cDCE) e CE e até ETH foi encontrado em alguns furos. Tal como se verificou em relação à idade da água, as condições de fluxo da água quase estagnantes deram origem ao gradiente de concentração de OC muito forte formando uma contaminação em forma elíptica (Figura 2). O PCE atingiu concentrações máximas de 560  $\mu$ mol L $^{-1}$  na fonte, diminuindo para concentrações inferiores a 10  $\mu$ mol L $^{-1}$  no bordo da plume onde os metabolitos cDCE e CE superaram quantitativamente os produtos primários PCE e TCE. Por exemplo, no furo K1/04 só se encontrou CE, claramente indicando o aumento da extensão tóxica do local.

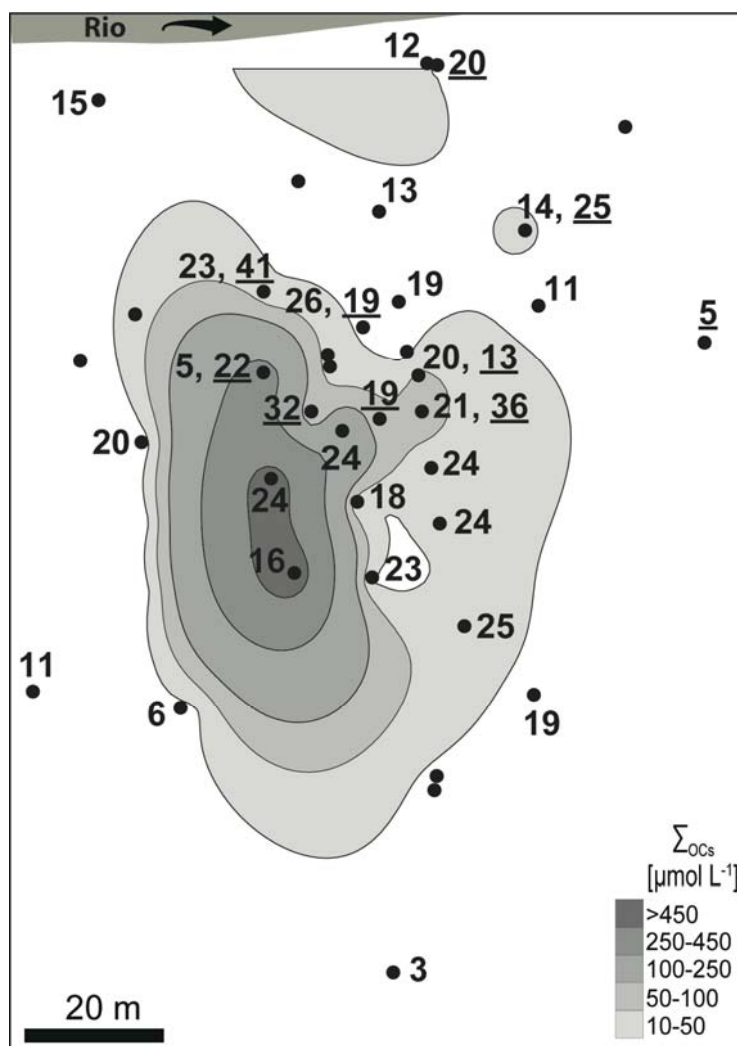


Figura 2: Caso I, aquífero superior. Pluma do total das concentrações de OC (PCE+TCE+cDCE+CE) e as idades das águas em anos (normal: parte superior do aquífero, normal sublinhado: parte inferior). Os contornos da pluma foram derivados da krigagem. Ver figura 1 para as referências dos furos.

Em geral, em cada furo, o PCE foi o composto isotópicamente mais pesado e CE o mais leve, enquanto os OC intermédios TCE e cDCE apresentaram composições isotópicas intermédias (Tabela 1). Uma excepção foi observada no ponto K2 onde o CE é o composto isotópicamente mais pesado, sugerindo a sua transformação para ETH. As composições isotópicas de todos os OC analisados eram mais pesadas nas águas dos dois furos mais contaminados (fonte de contaminação). Aqui, o PCE variou entre -23.3 and -24.4 ‰, enquanto nos outros furos alcançou 4.6 ‰.

Não há uma correlação entre a distância à fonte e a variação das composições isotópicas dos OC. Contudo, correlacionando as composições isotópicas com as idades da água, foi possível determinar uma constante de degradação do PCE de pseudo-primeira ordem ( $k_{\text{PCE}}$ ) de  $0.27 \pm 0.09 \text{ a}^{-1}$  correspondendo a um tempo médio de vida de PCE de  $2.6 \pm 0.8$  anos, enquanto para a decloração até ao ETH o  $k_{\text{PCE}}$  obtido foi de  $0.04 \pm 0.04 \text{ a}^{-1}$  (Aeppli et al., 2010).

Mostrou-se que o uso combinado de CSIA e de datação de águas permitiu avaliar o 'percurso' dos OC neste aquífero. Sugere-se que a transformação incompleta dos OC provocou a acumulação dos metabolitos cDCE e CE, talvez devido à falta de doadores de electrões, o que dificulta a transformação apesar das condições muito redutoras (Vogel and McCarty, 1985). A transformação oxidativa das espécies menos cloradas não é portanto esperada (Davis and Carpenter, 1990). Tal



*Tabela 1: Caso I. Parâmetros de campo (CE=condutividade eléctrica, T=temperatura), potencial redox, concentrações de metano, de OC e suas composições isotópicas. Também se discriminam as concentrações de trítio e a idade da água. 'a' e 'b' indicam a profundidade dos drenos a 6-8 m e a 10-12 m; sem referência significa furos na parte superior do aquífero. PS=estação de bombagem de água; células vazias=não detectado, \* = não definido. Em negrito, os furos na fonte de OC*

Furos	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Redox (mV)	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	T (°C)	CH <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )					$\delta^{13}\text{C}$ (‰)				<sup>3</sup> H (TU)	idade <sup>3</sup> H- <sup>3</sup> He (yr)
						PCE	TCE	cDCE	VC	Total	PCE	TCE	cDCE	VC		
<b>Rio</b>	309	92	9.7	19	0.0	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	n.d.	0
<b>Aquífero superior</b>																
K1b	765	-494	0.2	14	-	1.81	4.58	21.4	1	28.8	-14.6	-21.1	-28.0	-23.4	35±2.5	32±1.1
K2b	957	-219	1.5	15	-	7.4	11.4	27	7.6	53.4	-18.8	-22.5	-20.5	-23.5	94±32	19±4
K3a	966	-130	0.2	13	-	<0.005	<0.005	10.6	4.35	15	-	-	-18.1	-12.5	28±1	20±0.4
K3b	861	-334	0.4	15	-	0.108	0.992	56.3	2.26	59.6	-4.5	-9.3	-24.6	-34.5	24±13	13±5
K4a	992	-163	0.7	15	-	<0.005	5.19	70.5	7.26	83	-	-4.1	-20.9	-31.7	40±1	26±0.4
K4b	999	-128	0.5	14	-	<0.005	<0.005	3.09	3.39	6.54	-	-	-12.3	-20.1	29±1	19±0.4
K5a	895	-476	0.1	14	-	80.4	107	73.1	16.8	278	-16.2	-27.1	-28.6	-32.0	41±1.4	23±0.4
K5b	870	-455	0.1	14	-	1.51	4.49	9.80	6.72	22,518	-13.6	-	-	-30.2	25±14	41±9
K6a	765	-403	0.6	13	-	<0.005	<0.005	0.078	0.21	0.298	-	-	-	-	27±1	14±0.4
K6b	899	-518	0.5	14	-	<0.005	<0.005	3.09	10.5	13.6	-	-	-6.8	-26.2	7±*	25±*
K7a	1137	-215	0.2	13	-	<0.005	<0.005	<0.005	0.153	0.218	-	-	-	-	-	-
K7b	520	-300	2.7	13	-	<0.005	0.013	<0.005	0.054	0.108	-	-	-	-	68±4.6	2±0.2
K1/04	748	19	7.3	12	0.2	<0.005	<0.005	<0.005	0.07	0.07	-	-	-	-2.7	15±0.3	5±0.3
KB2	1098	-77	n.d.	13	4.0	<0.005	0.092	0.309	0.903	1.34	-17.0	-20.4	-14.6	-5.0	30±2	19±1
P1	1318	-67	1.6	15	-	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	-	-
P2	655	-60	n.d.	15	3.2	<0.005	<0.005	<0.005	0.129	0.147	-	-	-	-1.0	34±1	6±0.2
P3	796	-76	0.7	16	-	5.48	3.44	1.86	0.742	11.5	-20.5	-26.8	-26.7	-20.8	25±1	23±0.5
P3/93	774	-42	n.d.	15	-	0.072	<0.005	25.8	11.04	36.95	-21.8	-	-25.2	-24.3	-	-
P4a	704	0	3.2	14	-	<0.005	<0.005	0.464	0.832	1.303	-	-	-	-2.4	23±3	24±2
P4b	1002	7	0.1	14	-	69.1	96.4	92.3	12	270	-16.6	-27.0	-30.0	-31.2	-	-
P5	781	-47	0.2	14	2.0	<0.005	<0.005	0.278	0.435	0.717	-	-	-19.1	-13.7	76±2.6	20±0.4
P6a	725	-	1.5	13.1	6.8	0.941	0.706	4.88	2.32	8.85	-28.2	-22.6	-22.8	-20.4	33±0.4	5.4±0.2
P6b	991	-21	0.2	14	6.8	39.7	52.5	176	52.6	320	-17.8	-25.7	-25.5	-31.9	52±2	22±0.5
P8	1071	-38	0.1	13	-	<0.005	0.092	22.5	14.4	36.9	-	-0.3	-15.7	-25.4	-	-
P9	999	-46	1.3	13	6.2	1.69	4.05	13.8	7.74	27.3	-21.7	-14.6	-22.1	-14.7	29±3.5	24±1.6
P10	808	-70	<0.1	13	1.4	<0.005	<0.005	0.33	0.452	0.83	-	-	-12.4	-15.7	21±1.5	19±1
P11	800	-95	n.d.	17	4.6	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	-	-

P12	866	23	0.5	16	4.6	10.1	18	6.49	1.77	36.3	-20.3	-20.4	-23.2	-13.9	28±6	25±3
P13a	931	-15	0.2	13	3.2	<0.005	<0.005	0.34	1.61	1.95	-	-	10.5	-5.1	32±0.8	21±0.4
P13b	983	-19	0.3	15	-	0.15	2.82	58.8	4.68	66.4	4.6	-10.5	-21.5	-39.0	14±0.5	36±0.6
P14	654	-102	1.6	15	-	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	17±4.6	13±2.4
P15	858	-15	1.2	14	-	<0.005	<0.005	0.051	0.581	0.641	-	-	6.4	-1.2	-	-
P16	714	-16	0.4	-	-	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	-	-
P17	869	-38	0.7	14	-	0.476	0.84	7.84	3.87	13	-8.3	-13.6	-14.9	-18.5	27±1	18±0.5
P18	1073	-38	0.9	15	3.9	<0.005	<0.005	29.6	6.45	36.1	-	-	-19.8	-32.4	32±0.5	24±0.3
P19	727	-126	0.2	14	-	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	-	-
P20	715	-	1.5	12	-	12.7	6.01	25.5	5.19	49.4	-31.3	-23.1	-22.1	-22.9	33±*	20±*
<b>R1</b>	<b>777</b>	<b>-68</b>	<b>0.3</b>	<b>14</b>	<b>0.5</b>	<b>358</b>	<b>87.7</b>	<b>76.4</b>	<b>5.32</b>	<b>528</b>	<b>-24.4</b>	<b>-26.1</b>	<b>-32.2</b>	<b>-32.4</b>	<b>77±0.8</b>	<b>24±0.2</b>
<b>R1/99</b>	<b>995</b>	<b>-76</b>	<b>0.8</b>	<b>16</b>	<b>0.1</b>	<b>279</b>	<b>150</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>568</b>	<b>-23.3</b>	<b>-25.7</b>	<b>-31.4</b>	<b>-36.1</b>	<b>113±4</b>	<b>16±0.3</b>
R3	365	216	5.9	14	n.d.	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	-	16±0.4	3±0.8
R4	619	-270	n.d.	13	2.3	0.114	0.191	0.258	0.21	0.773	-19.2	-15.9	-25.5	-21.4	43±0.8	11±0.2
R-E	978	-74	1.4	14	4.4	0.06	<0.005	<0.005	0.101	0.101	-	-15.9	-25.9	-	42±1.3	12±0.3
R-W	667	-67	1.0	13	9.5	<0.005	<0.005	<0.005	0.07	0.07	-	-	-	-10.1	23±0.7	15±0.4
<b>Aquífero inferior</b>																
PS1	585	-	7.4	12	n.d.	0.018	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-24.8	-	-	-	15±1	17±0.7
PS2	559	-	7.7	12	n.d.	0.026	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-25.0	-	-	-	13±0.4	11±0.3
R2	612	251	8.3	13	n.d.	0.024	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	-25.7	-	-	-	19±0.6	13±0.3
R5	555	199	4.9	14	n.d.	0.066	<0.005	<0.005	<0.005	0.07	-26.4	-	-	-	17±0.5	15±0.4



ineficiência na transformação natural implica que o aquífero superior permaneça contaminado. Devido às idades da água elevadas, é de esperar, uma vez a fonte de contaminação tenha cessado de poluir o aquífero, que a atenuação natural dos OC para níveis aceitáveis demore décadas.

### 3.1.2 Aquífero inferior sob condições desfavoráveis à transformação de PCE

No aquífero inferior, o tempo de residência da água subterrânea aumentou de 13 anos (montante) para ~17 anos perto do rio (jusante). Com base nestas idades um fluxo de  $37 \pm 1 \text{ m a}^{-1}$  foi calculado, que é ~10 mais rápido que no aquífero superior. PCE foi encontrado em quantidades traço ( $<0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sendo que a concentração mais alta que se observou foi por baixo da zona contaminada do aquífero superior. Não foram encontrados metabolitos. A composição isotópica do PCE variou em 1‰ entre os furos a montante (R2 and R5 ~ -26‰) e os a jusante (PS1 and PS2, media de ~ -25‰), sugerindo que o PCE não foi transformado.

A composição isotópica do PCE no aquífero inferior é semelhante à do PCE na fonte de OC no aquífero superior. Considerando que o PCE no aquífero superior foi degradado, as composições sobrepõem-se ainda mais. Com base nas assinaturas isotópicas do PCE, pode-se sugerir que o PCE no aquífero superior possa ter percolado na forma de DNAPL para o aquífero inferior através de discontinuidades no aquífero. No aquífero inferior o PCE não foi transformado (como se observou pela ausência de metabolitos) devido às condições aeróbias que não favorecem a dechlorinação. Outro cenário que explique o PCE no aquífero inferior é uma origem externa, uma vez que este caso estudo está situado numa zona industrial, e também porque foi encontrado PCE no furo a montante da fonte de OC no aquífero superior.

## 3.2 Caso II

### 3.2.1 Condições desfavoráveis à transformação, antes e depois da remediação

Foram estimados fluxo de água subterrânea de  $650 \pm 260 \text{ m a}^{-1}$  e tempos de residência de ~2 anos (Figura 3). Todas as amostras tinham concentrações de  $^3\text{H}$  típicas de precipitação (~16 TU), que diminuíram ~2 TU como resposta à remediação, ainda que a idade da água não tenha sido alterada. No aquífero prevaleciam condições aeróbias, e na fonte de OC condições sub-aeróbias.

Antes da remediação, o PCE foi observado no furo Wea a jusante, enquanto o TCE só foi observado na fonte de OC. Não foram detectados outros OC. Depois das medidas de remediação, o PCE e TCE diminuíram na fonte, mas estavam agora mais espalhados em redor da fonte, e o metabolito cDCE foi observado. Assim, a remediação por 'pump-and-treat' não removeu os OC, antes os remobilizou na sub-superfície.

A assinatura isotópica do PCE praticamente constante (dentro de 1‰) ao longo da pluma de contaminação indica que este composto foi removido por diluição. Depois e antes da remediação, o PCE variou na sua composição isotópica dentro do erro analítico. Assim, não houve qualquer efeito da remediação na transformação da massa do PCE. O ponto mais a jusante tinha uma composição isotópica mais pesada, o que poderia ser interpretado como degradação. Contudo, não foram encontrados metabolitos nesse furo, Sugere-se que essa composição seja o resultado de mistura de água do furo a montante da fonte de OC e de outro furo na fonte. Antes da remediação, o TCE tinha virtualmente a mesma composição isotópica que o PCE na maior parte dos furos. Assim, pode-se assumir que tal como o PCE, o TCE também terá sido um produto primário da contaminação. Depois da remediação, num furo, o TCE era isotópicamente mais pesado (4‰). Nesse furo observou-se a presença do metabolito cDCE, que era isotópicamente mais leve que o TCE. Este enriquecimento isotópico pode ser interpretado como uma transformação de TCE muito restricta (no aquífero).

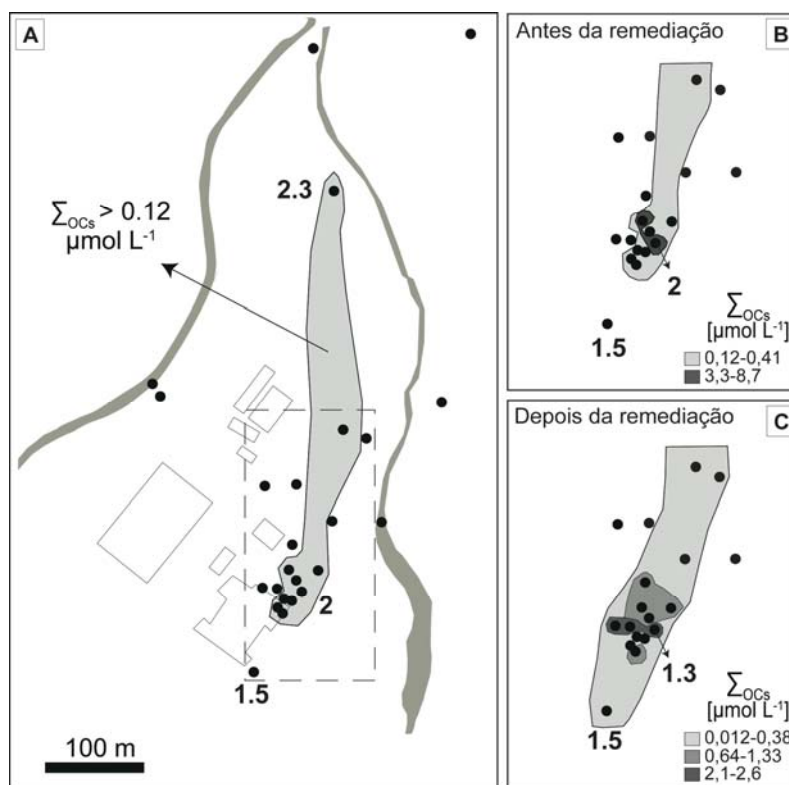


Figura 3: caso II. A) Pluma do total de OC (PCE+TCE) antes das medidas de remediação e idades da água nos furos a montante, jusante e nos furos próximo da fonte de OC. O polígono interior de linha recortada representa a área em redor da fonte de OC representada em B – concentrações antes da remediação e em C -- concentrações depois da remediação. Ver figura 1 para a referências dos furos.

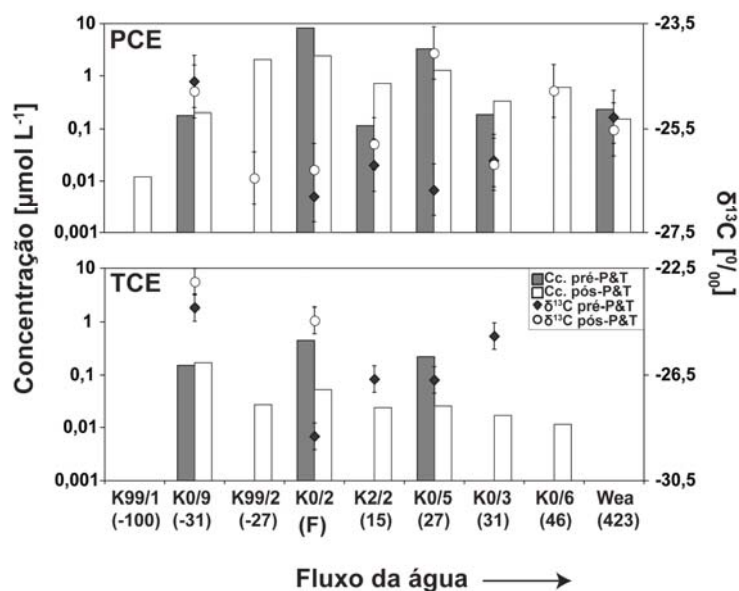


Figura 4: efeito da remediação por 'pump-and-treat' (P&T) nas concentrações (barras, cinzentas referem-se à situação antes da remediação, branco depois da remediação) e nas composições isotópicas (marcadores, negro referem-se à situação antes da remediação e branco depois) do PCE e TCE. Eixo x: referências dos furos e respectivas distâncias à fonte F.

### 3.2.2 Efeito da remediação na situação hidráulica do aquífero detectado pelos traçadores ambientais.

A remediação por 'pump-and-treat' modificou a situação hidrodinâmica do aquífero, tal como foi observado pela variação da temperatura da água, das concentrações de SF<sub>6</sub> e CFCs e pelas razões isotópicas <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He. As concentrações de SF<sub>6</sub> e CFCs antes e depois da remediação estavam em excesso em relação às concentrações em equilíbrio e não puderam ser traduzidas em idade das águas. Contudo, a variação das concentrações daqueles compostos em resultado da remediação, reflectem o efeito desta na mistura de águas (Figura 5<sup>A</sup>).

Segundo um relatório técnico da área em estudo, a zona mais contaminada encontra-se acima de uma elevação do soco de Molasse, que furos na zona atingem. Antes e depois 'pump-and-treat', a água nesses furos apresentava razões <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He abaixo da razão atmosférica (em equilíbrio), o que indica emanção de <sup>4</sup>He terrigénico da rocha mais antiga, o Molasse. Depois da remediação, a razão <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He nos mesmos furos aumentou consideravelmente, implicando a entrada de água menos afectada pelo He terrigénico para o aquífero (Figura 5<sup>B</sup>). Esta variação também é verificada na concentração em <sup>3</sup>H: depois da remediação as concentrações de <sup>3</sup>H diminuíram ~2 TU. Estes dados indicam que a remediação por 'pump-and-treat' provocou a mistura de água mais recente (com menos <sup>3</sup>H e He terrigénico) de zonas mais superficiais, com água mais antiga (com mais <sup>3</sup>H e He terrigénico) que já estava presente no aquífero. Com base nestes resultados, é razoável assumir que o PCE (na forma de DNAPL), penetrou no Molasse formando um reservatório local de PCE. A acumulação de He terrigénico prova a presença de discontinuidades no Molasse que permitem a emanção de He, e consequentemente a penetração do PCE nessa rocha. Esta hipótese de um reservatório 'fracturado' implicaria que quaisquer medidas de remediação têm uma alta probabilidade de falhar, porque o Molasse fracturado actuará como uma 'armadilha' de OC, ou seja, seria uma fonte de OC para a água subterrânea durante tempos largos e indeterminados.

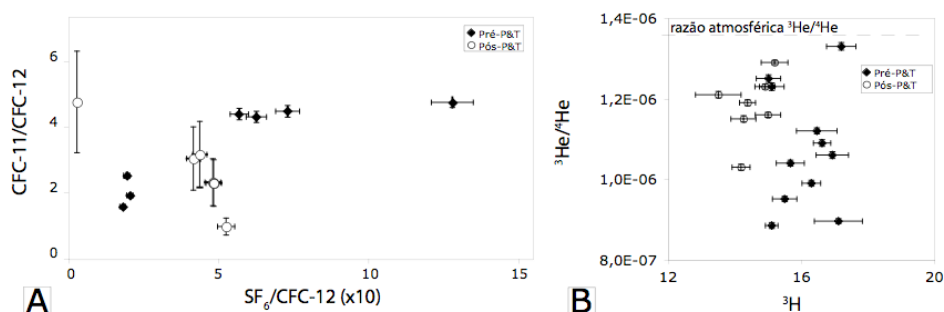


Figura 5: efeito do 'pump-and-treat' nas condições hidráulicas e hidroquímicas no aquífero; A: nos CFC e SF<sub>6</sub>, B: nas razões isotópicas <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, mostrando que antes da remediação, a água nos furos era mais antiga (com mais <sup>3</sup>H), e que depois da remediação, água mais recente (com menos <sup>3</sup>H) entrou no sistema aquífero.

A alteração rápida do aquífero à remediação por 'pump-and-treat' era esperada como foi observado da variação da temperatura da água com as estações do ano. Se o fluxo de água subterrânea relativamente rápido e as condições óxicas se mantiverem, é de esperar que só a diluição remova os OC do aquífero. Por outro lado, se a hipótese do reservatório 'fracturado' se confirmar, a transformação do PCE não é esperada a não ser aplicando, por exemplo, medidas de remediação de bioestimulação.

**BIBLIOGRAFIA**

- Aeppli, C., Hofstetter, T.B., Amaral, H.I.F., Kipfer, R., Schwarzenbach, R.P., and Berg, M., 2010, *Quantifying in-situ transformation rates of chlorinated ethenes by combining compound-specific stable isotope analysis, groundwater dating and carbon isotope mass balances: submitted.*
- Atteia, O., and Guillot, C., 2007, *Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions: Journal of Contaminant Hydrology*, v. 90, p. 81-104.
- Berg, M., Bolotin, J., and Hofstetter, T.B., 2007, *Compound-Specific Nitrogen and Carbon Isotope Analysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Samples Using Solid-Phase Microextraction Coupled to GC/IRMS: Anal. Chem.*, v. 79.
- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T., and R., K., 2000, *A Mass Spectrometric System for the Analysis of Noble Gases and Tritium from Water Samples: Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 2042-2050.
- Bockelmann, A., Ptak, T., and Teusch, G., 2001, *An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site: J. Contam. Hydrol.*, v. 53, p. 429-453.
- Bradley, P.M., 2000, *Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems: Hydrogeology Journal*, v. 8, p. 104-111.
- Craig, H., 1957, *Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide: Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 12, p. 133-149.
- Darling, W.G., and Gooddy, D.C., 2007, *Assessing the applicability of global CFC and SF6 input functions to groundwater dating in the UK: Science of The Total Environment*, v. 387, p. 353-362.
- Davis, J.W., and Carpenter, C.L., 1990, *Aerobic biodegradation of vinyl chloride in groundwater samples: Applied and Environmental Microbiology*, v. 56.
- Hofer, M., Aeschbach-Hertig, W., Beyerle, U., Haderlein, S.B., Hoehn, E., Hofstetter, T.B., Johnson, A., Kipfer, R., Ulrich, A., and Imboden, D.M., 1997, *Tracers as essential tools for the investigation of physical and chemical processes in groundwater systems: Chimia*, v. 51, p. 941-946.
- Holliger, C., Regeard, C., and Diekert, G., 2003, *Dehalogenation by anaerobic bacteria*, in Häggblom, M.M., and Bossert, I.D., eds., *Dehalogenation: Microbial processes and environmental applications*, Kluwer, p. 115-157.
- Holliger, C., Wohlfarth, G., and Diekert, G., 1999, *Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria: FEMS Microbiology Reviews*, v. 22, p. 383-398.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Stark, K., and Cox, E., 2005, *Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis: Environ. Sc. Technol.*, v. 39, p. 5975-5981.
- Hunkeler, D., Butler, B.J., Aravena, R., and Barker, J.F., 2001, *Monitoring biodegradation of methyl tert-Buthyl Ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis.: Environ. Sci. Technol.*, v. 3, p. 676-681.

- IAEA, 2006, *Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology*: Vienna, IAEA.
- IAEA/WMO, 2006, *Global Network of Isotopes in Precipitation, The GNIP Database.*, Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., and Stute, M., 2002, Noble gases in lakes and ground waters, in Porcelli, D., Ballentine, C.J., and Wieler, R., eds., *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, Volume 47: Rev. Mineral. Geochem.*: Washington D.C., Geochemical Society and Mineralogical Society of America, p. 615-700.
- Lucas, L.L., and Unterwieser, M.P., 2000, *Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium*: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v. 105, p. 541-549.
- Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Sleep, B.E., Edwards, E.A., McMaster, M.L., Major, D.W., and Lollar, B.S., 2005, *Quantifying chlorinated ethene degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes*: Contaminant Hydrology, v. 76, p. 279-293.
- Pankow, J.F., and Cherry, J.A., 1996, *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: history, behaviour and remediation*, Waterloo Press.
- Schlosser, P., Stute, M., Dörr, H., Sonntag, C., and Münnich, K.O., 1988, *Tritium/<sup>3</sup>He dating of shallow groundwater*: Earth and Planetary Science Letters, v. 89, p. 353-362.
- Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U., and Haderlein, S.B., 2004, *Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges*: Anal Bional Chem, v. 378, p. 283-300.
- Tolstikhin, I.N., and Kamenskiy, I.L., 1969, *Determination of ground-water ages by the T-<sup>3</sup>He Method*: Geochemistry International, v. 6, p. 810-811.
- Vogel, T.M., and McCarty, P.L., 1985, *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions*: Applied and Environmental Microbiology, v. 49, p. 1080-1083.
- Weiss, R.F., 1970, *Helium isotope effect in solution in water and seawater*: Science, v. 168, p. 247-248.
- WHO, 2004, *Guidelines for Drinking-water Quality*: Geneva, World Health Organization.
- Wiedemeir, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., and Wilson, J.T., 1999, *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*, John Wiley & Sons.
- Wilson, R.D., and Mackay, D.M., 1995, *Direct detection of residual Nonaqueous Phase Liquid in the Saturated Zone using SF<sub>6</sub> as a Partitioning Tracer*: Environ. Sci. Technol., v. 29, p. 1255-1258.
- Zwank, L., Berg, M., Schmidt, T.C., and Haderlein, S., 2003, *Compound-Specific Carbon Isotope Analysis of Volatile Organic Compounds in the Low-Microgram per Liter Range*: Anal. Chem., v. 75, p. 5575-5583.