



Geologia, geotècnia, hidrogeologia i
serveis científico-tècnics

ANNEX ESPECTROSCOPIA DE COMPOSTOS ORGÀNICS AMB SNMR (*SURFACE NMR*)

- EXEMPLE D'APLICACIÓ -

Direcció:

Valentí TURU i MICHELS

Carrer Dr. Nequi 4, 1-3

Edifici Vilalta, Andorra la Vella

AD 500 Principat d'Andorra

Telèfon i fax: 321815 - 820323

E-mail: igeotest@myp.ad

<http://www.igeoinstruments.com>

1 INTRODUCCIÓ

L'aplicació pràctica de la SNMR en la identificació de plomalls de contaminació per hidrocarburs comporta un esforç de lectura i documentació previa. En aquest sentit per una correcta lectura del cas pràctic cal també disposar del document del fonament teòric en espectroscopia NMR.

2 EXEMPLE D'APLICACIÓ

Entre els 950 i 975 metres d'alçada a la vall d'Andorra la Vella s'efectuà una prospecció SNMR en un terreny contaminat per hidrocarburs sense previ coneixement. Aigües amunt si que existia l'evidència de la contaminació amb DNAPL a l'aquífer de Santa Coloma, via directa (Expedient: G 002.01.02). La contaminació per hidrocarburs a la zona no saturada i l'aquífer de La Margineda ha estat detectada de forma molt posterior per via directa (Expedient A 009.12.13). Actualment s'estan duent a terme (2018) actuacions de descontaminació de sòls, però aquest s'inicién a la zona just quan entra en vigor el reglament (<http://www.igeotest.ad/Dryas/Contaminacio.htm>). L'històric de la detecció de la contaminació s'esgrimeix a continuació:

2.1 ANTECEDENTS

Any zero (0) – Detecció de DNAPL a 10 – 15 metres de profunditat a 1 km de distancia aigües amunt del lloc prospectat amb SNMR (expedient G 002.01.02).
Any ú (6) – Desmantelament d'una empresa de productes asfàltics a 350 m del sector estudiat (**Figura 1**, punt A).

Any vuit (8) – Prospecció SNMR realitzada a la zona d'estudi. En aquest indret les concentracions més altes es localitzen en superfície. Les concentracions de TPH són majoritàriament en les cadenes C21-C35, aquestes concentracions indiquen una alteració del terreny per olis minerals, més pesats que els carburants.

Any nou (9) – Vessament de més de 5 Tones de carburant d'origen indeterminat situat a 50 m al nord de la zona prospectada (**Figura 2**, punt C i D). El gasoil és un derivat del petroli està compost aproximadament d'un 75% d'hidrocarburs saturats (principalment parafines incloent isoparafines i cicloparafines) i un 25% d'hidrocarburs aromàtics (incloent naftalens i alcalobenzens). La fórmula química general del gasoil comú és C₁₂H₂₆, incloent quantitats petites d'altres hidrocarburs les fórmules van des C₁₀H₂₂ a C₁₅H₃₂.

Any deu (10) – Acció de descontaminació de sòls del solar d'una empresa de reciclatge i recanvis d'automòbils situada a 180 m al NE de la zona prospectada. (**Figura 2**, punt E)

Any onze (11) – Detecció de contaminació de carburant d'origen indeterminat amb un plomall de fase lliure detectada en el freàtic a 7 metres de profunditat al lloc on s'efectuà la SNMR. L'afectació presenta concentracions de 25 g/l i 21 g/l en les cadenes alifàtiques C12-C16 i C16-C21 respectivament. Sis mesos més tard les mateixes cadenes alifàtiques tenien continguts de 2,5 g/l i 2,1 g/l. Detecció de contaminació difusa en els sòls de la zona saturada i no saturada per hidrocarburs en tots els indrets investigats (> 10 punts). Les concentracions de THP's són de 1,3 g/kg essent les concentracions més grans les corresponents a les cadenes més pesades (C21-C35). Aquestes cadenes que no es corresponen amb els gasoils detectades al sobrenedant i podria correspondre a olis i hidrocarburs pesants de DNAPL's, ja que les concentracions augmenten en profunditat, (5,3 m; 6 m; 8,3 m; 10,6 m i 11 m) presentant un total d'alifàtics de 86, 430, 4400, 2200 i 2500 mg/kg.

Any dotze (12) – Estació de servei de carburant per calefacció (**Figura 2**, punt B).

Any tretze (13) – Clausura per reformes d'un fossar de canvi d'olis de camions de gran tonatge (**Figura 2**, punt A).

Any tretze a setze – Cas de contaminació judicialitzat i sentenciat. (exedient: A-008.12.13)

Any setze (16) – Tancament i reforma complerta d'una benzinera situada 1,5 km aigües amunt.

Any disset (17) – Obres de descontaminació en d'una benznera situada 1,5 km aigües amunt.

Any divuit (18) – Obres de control de dipòsits i canonades en una benzinera situada a 1 km aigües amunt.

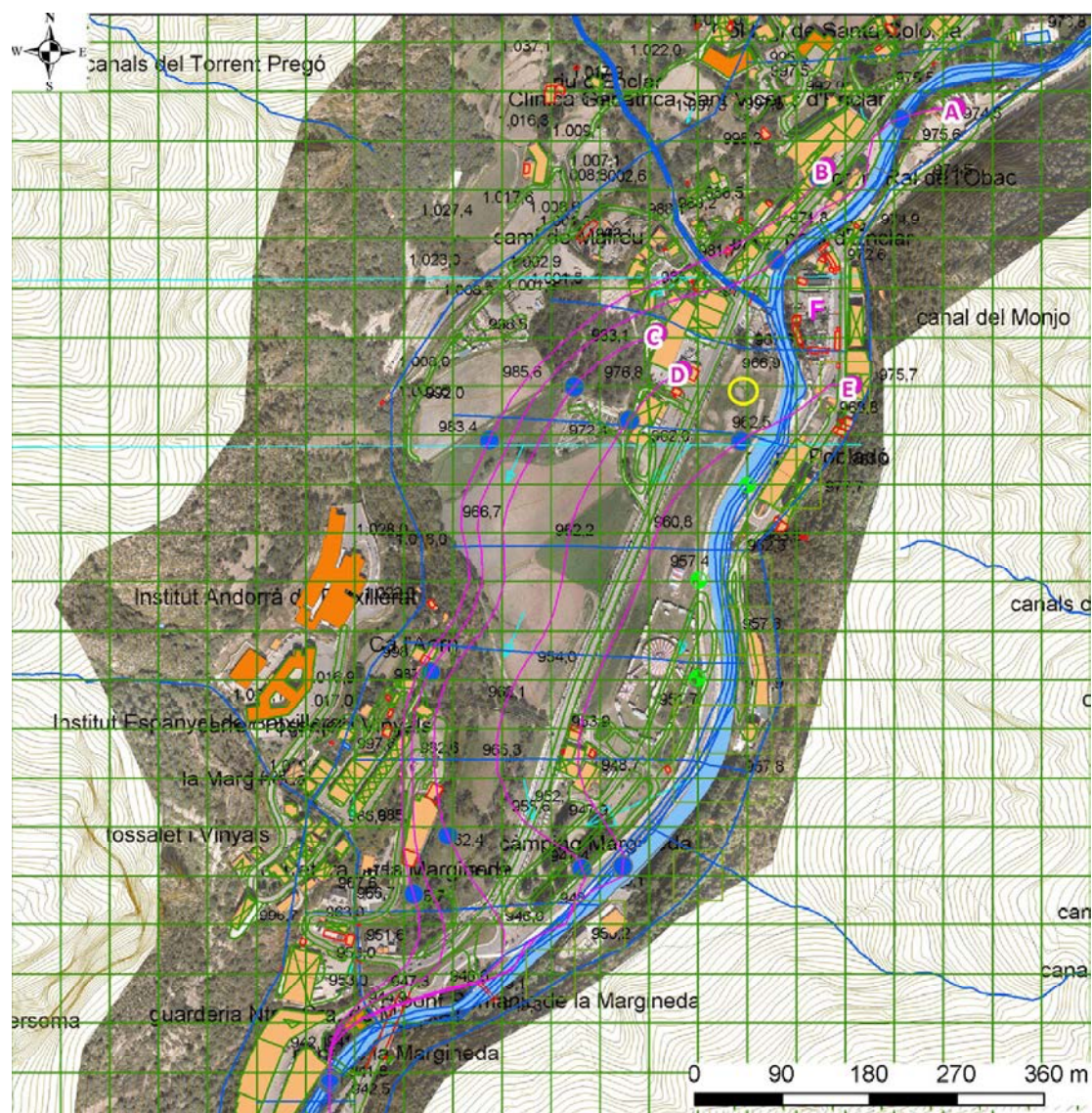


Figura 1: Situació del sector amb sobrenadant a 7 m de profunditat encerclat en groc. Simulació de traçadors (línies en magenta) efectuat amb el model matemàtic en FLOWPATH realitzat per GUTIÉRREZ & TURU (2014b; http://www.igeotest.ad/Igeofundacio/Activitats/Docs/PDF/Granada/articulo%20hidro%206_Parte%20e.pdf). s'han marcat els punts d'arribada per un temps de 10 dies, 100 dies i 200 dies (cercles en blau).

2.2 PROSPECCIÓ SNMR

La prospecció hidrogeofísica efectuada en el seu dia constava de dos emplaçaments d'antenes SNMR (**Figura 2**), dels quals sols s'analitza l'antena més petita en 8. En el sector d'inferior cota existeix una estació transformadora (ET) i una xarxa d'alta tensió que transporta electricitat en direcció NNE-SSW, la qual genera armònics de 50 Hz, essent la freqüència de 1950 Hz la més propera a la freqüència de Larmor (1939,3 Hz). Pel cas l'antena MRS P3 el diàmetre de cada cercle de l'antena era de 30 m de diàmetre orientat N-S i els impulsos electromagnètics foren generats a la freqüència a 1936,8 Hz. La profunditat d'investigació és de 40 m repartits en 5 mesures SNMR.

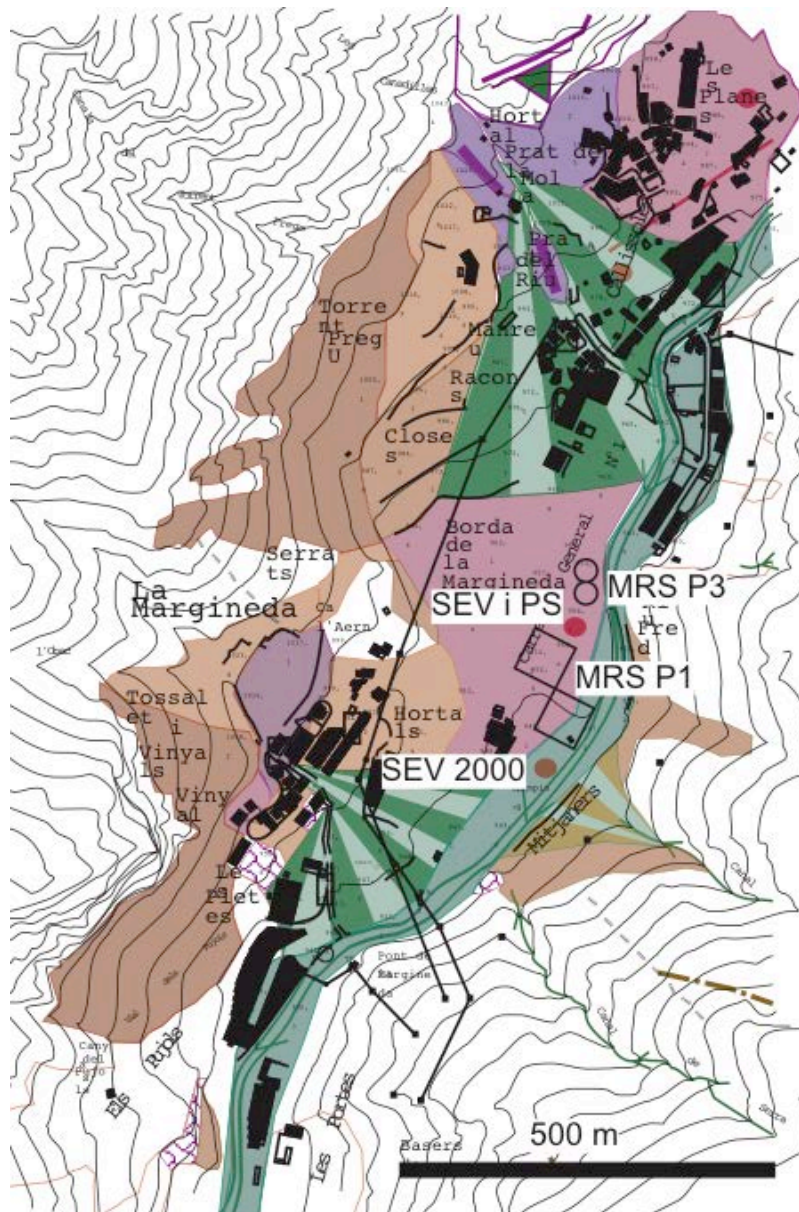


Figura 2: Geomorfologia del sector estudiat. En verd ventalls al·luvials, en violeta sediments morrènics i en rosa sediments de fons de vall. MRS P3 antena circular amb figura d'interferència orientada NS. MRS P1 antena quadrada en diamant orientada NNW-SSE.

2.2.1 La Zona No Saturada

El resultat del primer moment d'impulsió en MRS-P3 a 0,1 As (Amper segon), que és el moment d'impulsió el més superficial i centrat en la zona vadosa, consta de l'espectre de freqüències de la **Figura 3**. En aquesta figura pot observar un pic d'intensitat màxim centrat en 1940 Hz, més una sèrie de pics de freqüència situats a banda i banda d'aquest, és a dir que presenta una simetria. Efectuant una inspecció de l'espectre de freqüències s'observa que existeix un pic de freqüència dissimètric en posició 1929 Hz, i que possiblement podria correspondre amb una senyal de desplaçament químic ($\delta T_x = -5,6 \text{ ‰}$; **Figura 4**). El sector comprés entre 1922 i 1958 Hz correspon al que els pics de freqüència (7) guarden una certa simetria (1 pic cada 5,14 Hz; **Figura 4**). Els possibles nivells d'acoblament J s'han marcat en color magenta dividint la intensitat de l'espectre (E_0 , en nV) en 6 nivells (**Figura 4**). Cada nivell està separat de l'altre en una progressió del doble de l'anterior i la suma de totes les intensitats és propera a un valor múltiple de 2^n (**Figura 4**). Així doncs el que s'està detectant en la zona no saturada és una espècie orgànica que té quatre nivells de protons acoblats, fet que equival a 16 protons (**Figura 4**). Si aquesta espècie és un alifàtic, que és el que resulta haver estat detectat en els sòls de la zona, haurà de tenir seguir la següent relació dels alcans: C_nH_{2n+2} , és a dir $C_{16}H_{34}$, un carburant Diesel (**Figura 4**).

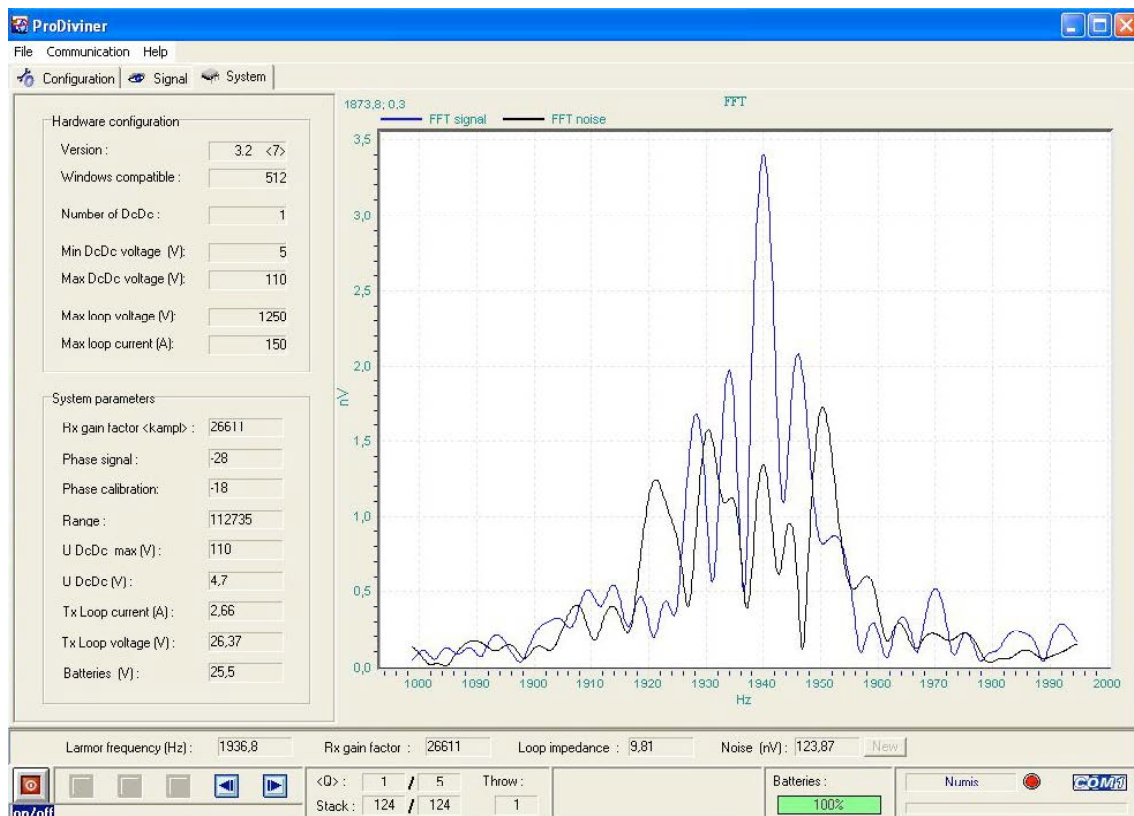


Figura 3: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. La línia en negre és el soroll electromagnètic ambiental, mentre que la línia blava és el senyal recuperat després d'efectuar una seqüència d'adquisició de doble impuls.

CHECKING:

$\delta L \gg \Delta$ (Hz peaks)	$\delta L = 23.2$ Hz $\Delta(\text{Hz peaks}) = 5.1$ Hz	$\delta L - \Delta$ (Hz peaks) > 10 Hz No chemical shifts effect
Do we have a symetrical spectrum?:	Yes	Possible first ordre spectrum
Do we have a progression in intensities?:	1x, 2x, 3x, 4x 0.4, 0.8, 1.8, 3.4 (≈ 3.6 nV)	
Does the sumatory of intensities a 2^n value?:	$\Sigma I = 9.4 \approx 2^3$	
Result: Multiplet type: dddt : n = 4 : Pentet: 16 protons		

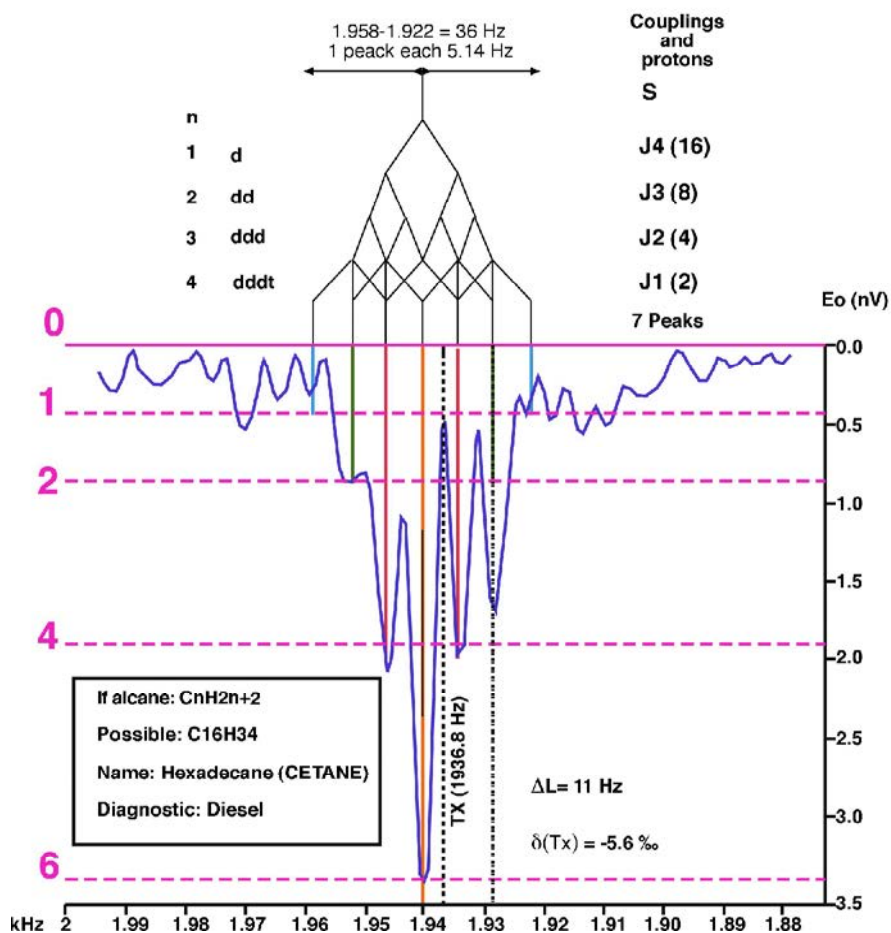


Figura 4: Espectre de freqüències en zona no saturada a La Margineda. S'identifica un possible desplaçament químic a 11 Hz de la freqüència de Larmor o a $\delta(Tx) = -5,6\%$, ja que no hi ha un simètric a $\delta(Tx) = +5,6\%$ com en d'altres pics. S'ha efectuat una deconstrucció dels acoblaments en 4 nivells, obtenint un possible acoblament de tipus dddt. La resolució de l'espectre és baixa (± 1 Hz) fet que tendeix a efectuar lectures amb acoblaments inferiors als reals. En aquest cas l'hydrocarbur identificat pot correspondre a un Diesel, però també podria ser un hydrocarbur més pesat (lubrificants). En tot cas no inferior al possible. Pel cas estudiat és conegut que el sector presenta contaminació per carburants com el Diesel, però també per fraccions d'hydrocarburs amb cadenes més llargues.

2.2.2 La Zona Vadosa i nivell freàtic

Per la zona saturada i corresponent a la part més superficial del nivell freàtic (5 – 7 m de profunditat) la senyal més intensa se situa a 1950 Hz. Podria tractar-se d'un armònic de 50 Hz, la freqüència de les línies elèctriques, no obstant no s'observa a 1900 una senyal equivalent (**Figura 5**) ni tampoc en el moment d'impulsió anterior apareix, per la qual cosa queda entredit que sigui exclusivament d'una interferència electromagnètica (EM). El següent pic en intensitat se situa a la freqüència de Larmor (≈ 1940 Hz) i es correspon amb l'aigua en el subsòl (**Figura 5**). El tercer pic en intensitat presenta dos pics més simètrics i podria tractar-se d'un multiplet generat per hidrocarburs. Aquest multiplet té una intensitat molt semblant a la del multiplet identificat en la zona no saturada (**Figura 3 i 4**). En el supòsit de ser un quintet o pentet, part del mateix queda emmascarat per la senyal de l'aigua en la franja 1940-1947 Hz (**Figura 5**). No obstant la meitat del pentet abraçaria un rang de freqüències igual al de la zona no saturada. Les relacions d'intensitat entre ells seguiria una progressió aritmètica (1x, 2x, 3, ...) i la suma total d'intensitats seria de $16 = 2^6$, fet que indica que es tracta del mateix hidrocarburi que el present a la zona no saturada. Els hidrocarburs presents en el nivell freàtic han experimentat un desplaçament químic de $\delta = -3,5\%$, per la presència de l'aigua.

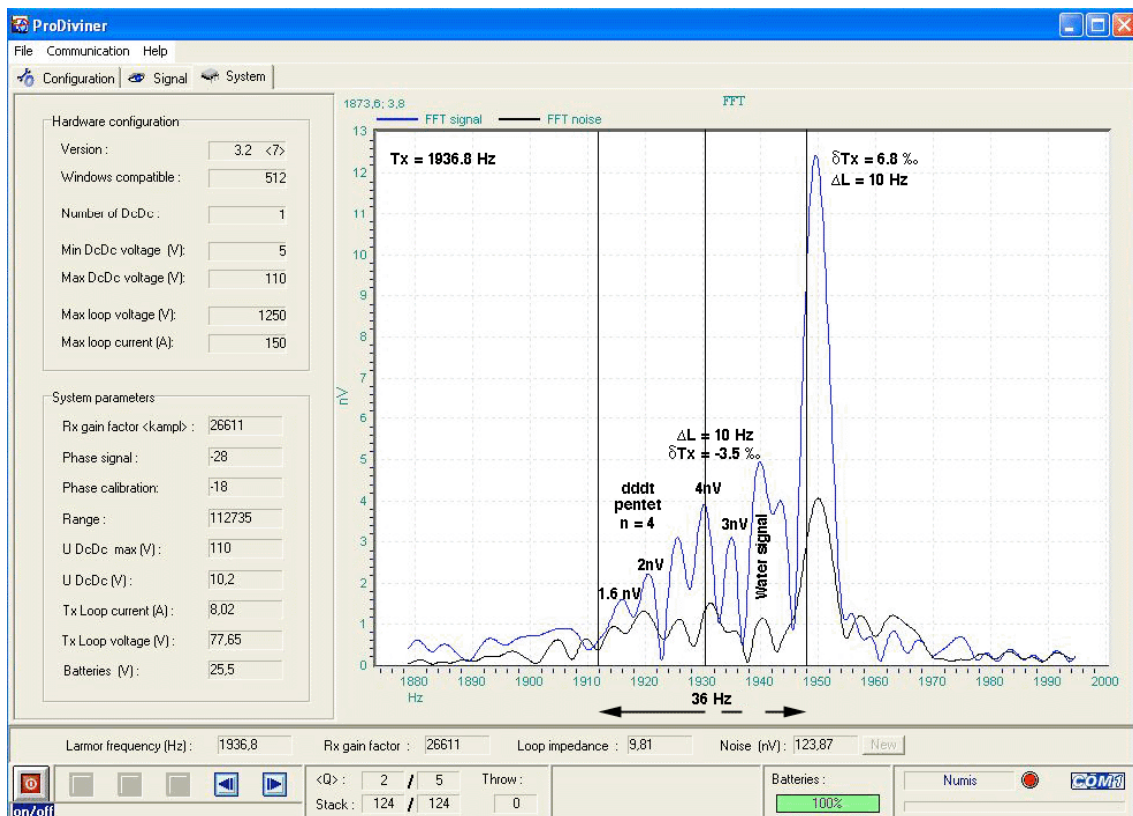


Figura 5: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. Moment d'impulsió 2 a uns 0,3 As (Ampers segon). La línia en negre és el soroll electromagnètic ambiental, mentre que la línia blava és el senyal recuperat després d'efectuar una seqüència d'adquisició de doble impuls.

2.2.3 La Zona Saturada

A una profunditat aproximada de 14 metres, el espectre de freqüència mostra un pic a 1960 Hz ($\Delta L = 20$ Hz) corresponent a un desplaçament químic de $\delta T_x = 11,9\%$ (**Figura 6**). Aquest pic és habitual en els espectres de freqüència del fons de vall d'Andorra la Vella i es desconeix la seva natura. El segon pic en intensitat és el que correspon un altre cop a 1950 Hz. El tercer pic en intensitat coincideix amb a freqüència de Larmor (aigua subterrània), tot i que podria solapar un altre pic d'una intensitat finierior. Continua existint el pic amb desplaçament químic en zona vadosa de $\delta = -3,5\%$, aquí de $\delta = -2,4\%$, però amb la mateixa intensitat (3,6 nV), i respon a la presència dels hidrocarburs detectats en nivells superiors. Per altra banda, s'observa un nou pic a 1922 Hz ($\delta T_x = -7,48\%$) i dos d'intensitat inferior separats 5 Hz del qual no se sap quin pot ser el seu origen. Hom interpreta aquest espectre de freqüències com el solapament de més d'un espectres d'espècies orgàniques, possiblement un espectre combinat (**Figura 7**).

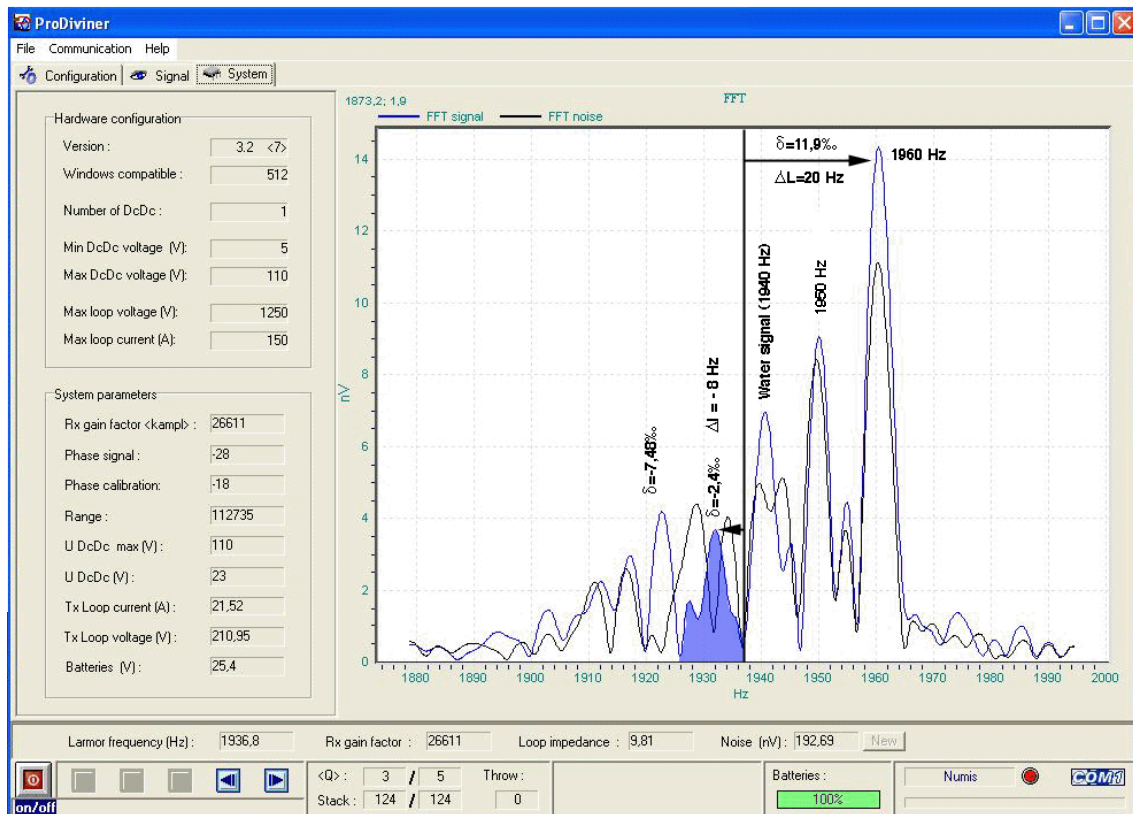


Figura 6: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. Moment d'impulsió 3 a uns 0,8 As (Ampers segon) La línia en negre és el soroll electromagnètic ambiental, mentre que la línia blava és el senyal recuperat després d'efectuar una seqüència d'adquisició de doble impuls. S'ha ombrejat el multiplet de hidrocarburs que se segueix des de superfície. A aquesta profunditat l'espectre de freqüències individualitza més pics corresponents a desplaçaments químics de compostos ressonants desconeguts.

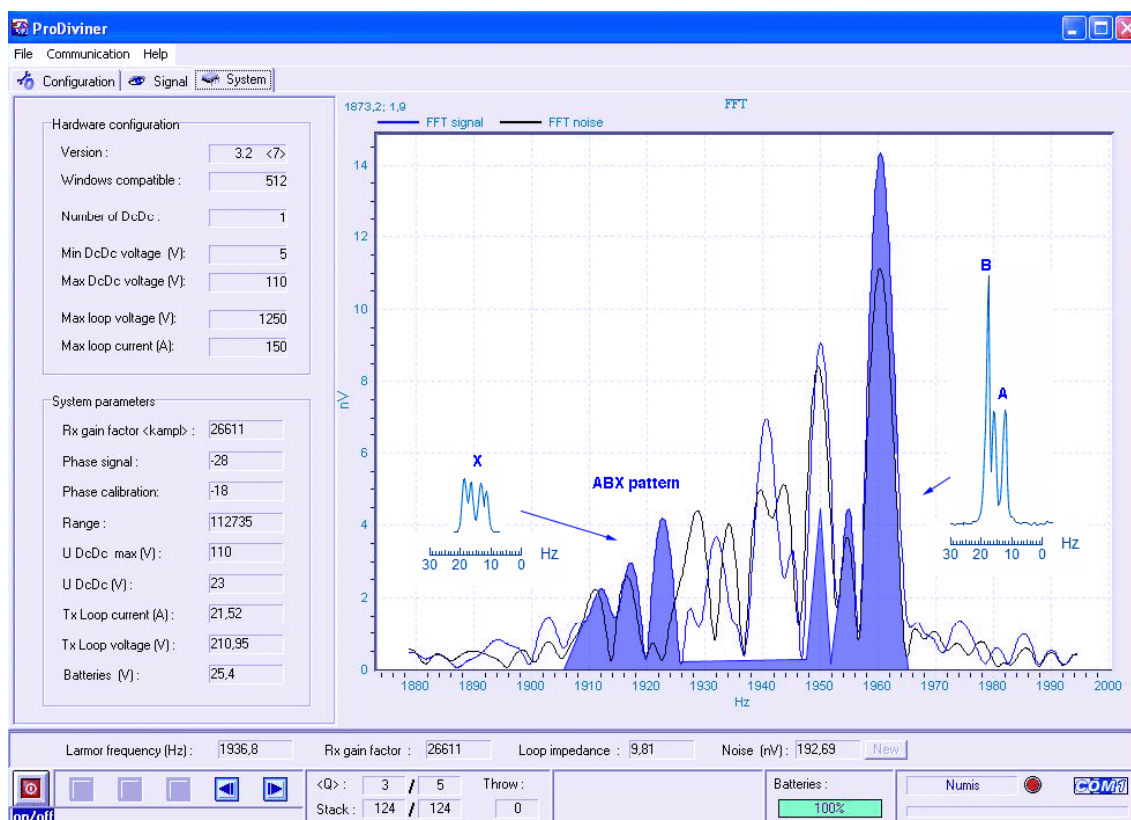
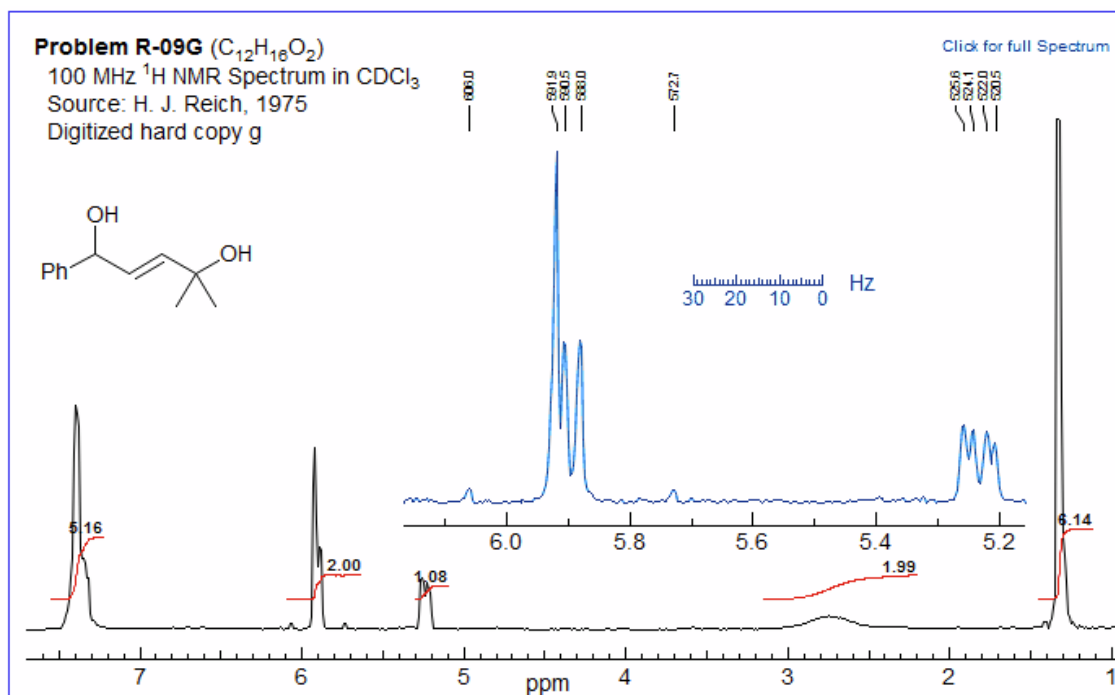


Figura 7: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. Moment d'impulsió 3 a uns 0,8 As (Amperis segon). S'ha ombrejat el multiplet combinat de diferents grups funcionals conjunts, que en aquest exemple es compara amb l'espectre d'un hidrocarbur hidratat amb grups OH- ($C_{12}H_{15}O_2$), a imatge de la col·lecció d'espectres de <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-12-abx.htm> (part superior de la figura).AMX

2.2.4 La Zona intermèdia de l'aquífer de La Margineda

A una profunditat aproximada de 20 metres, el espectre de freqüència podria assimilar-se a una combinació de espècies orgàniques lineals o cíclics amb diversos radicals (**Figures 8 i 9**). No obstant l'espectre de freqüències també admet la presència del pentet d'hidrocarburs detectat en els nivells superiors (**Figura 10**).

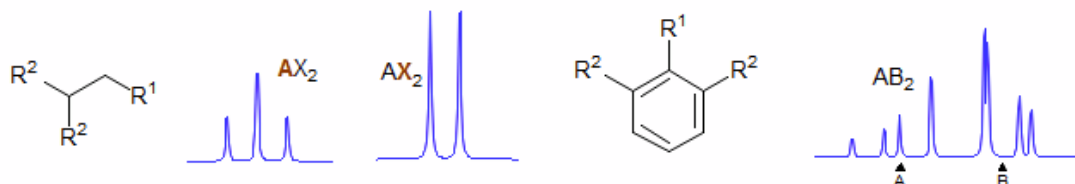


Figura 8: Cas d'un espectre NMR per dos radicals que comparteixen un mateix tercer radical en una cadena alifàtica (AX₂). Cas d'un espectre NMR per dos radicals que comparteixen un tercer radical en una cadena cíclica no saturada (AB₂). En els dos casos la distància entre espectres individuals és funció de la distància a la que es trobi aquests radicals, podent solapar-se els espectres (<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-12-abx.htm>).

AMX, ABX and ABC patterns, and various related spin systems are very common in organic molecules. Below some of the structural types which give **ABX** patterns.

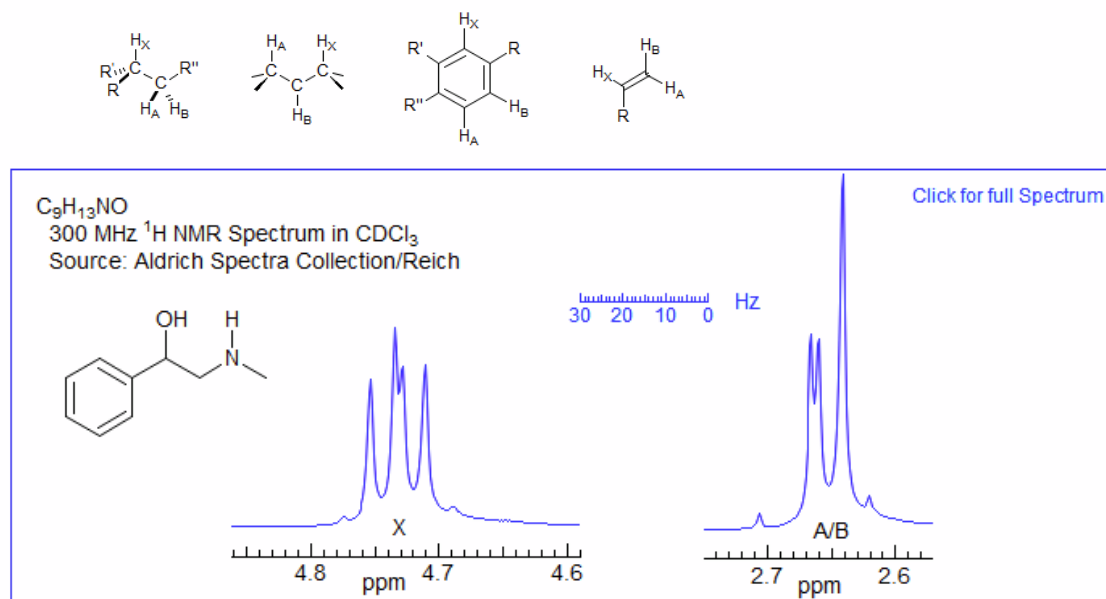


Figura 9: A la part superior de la figura, espècies orgàniques que intervenen en espectres NMR combinats de tipus ABC, ABX o AMX. A la part inferior de la figura un exemple de compost orgànic cíclic saturat, hidratat (grup OH-) i nitrogenat (grup NH₃). L'anell saturat i el grup OH- formen l'espectre AB, mentre que el segon radical en sèrie produeix l'espectre X (<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-12-abx.htm>).

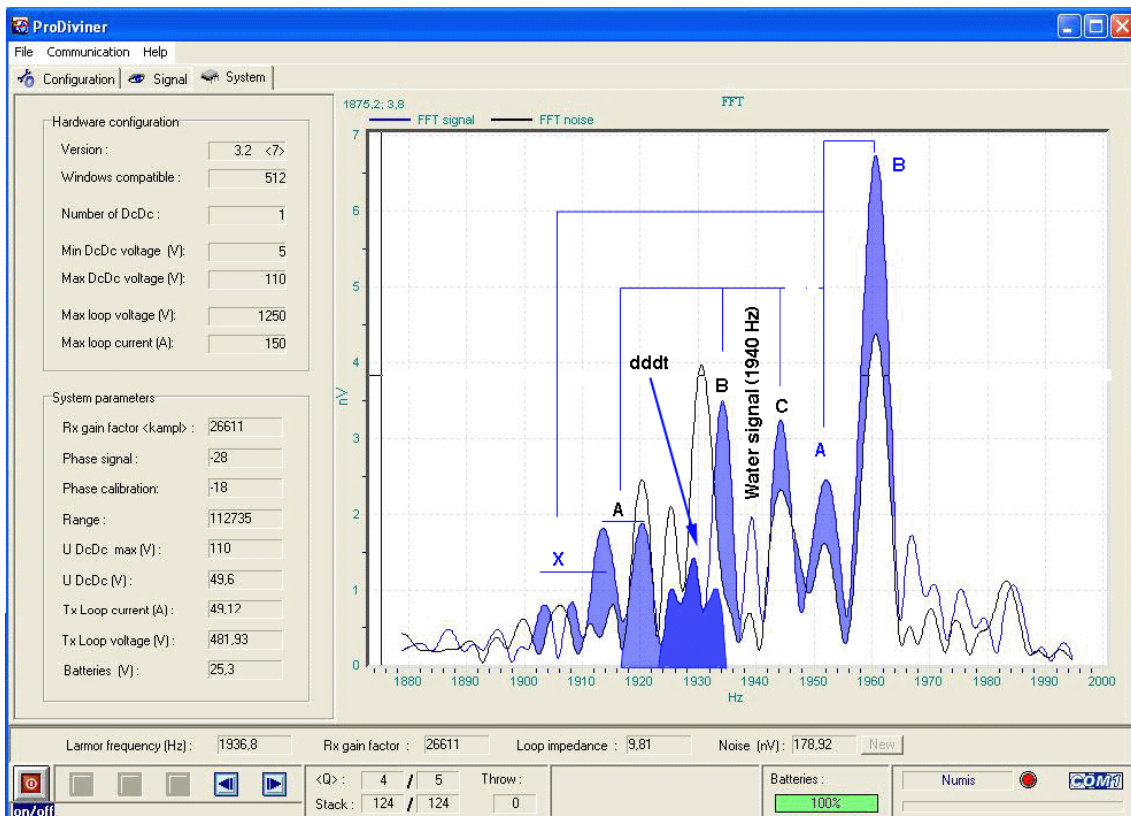


Figura 10: Important pic a 1960 Hz ($\Delta L = 20$ Hz) corresponent al mateix un desplaçament químic de $\delta T_x = 11,9$ ‰ de la **Figura 6**. Aquest pic podria correspondre al compost orgànic de tipus ABX identificat a la **Figura 7**. El segon pic en intensitat, el tercer i el quart podrien correspondre a un compost orgànic de tipus ABC. La senyal de l'aigua apareix en cinquè lloc en intensitat, a 1940 Hz. Finalment el pentet d'hidrocarburs (dddt) de la **Figura 4**, **Figura 5** i **Figura 6** encara seria present a aquesta profunditat, però amb una intensitat menor. Els compostos organoclorats i nitrogenats presenten justament aquesta tipologia d'espectres (Triclorobenzens, Olinitrobenzoats, Phenyl 2-2 Dimethoxyethane, Dichloroanisolem,... sovint utilitzats com a fungicides, herbicides, disolvents i líquids dielectrics per transformadors).

2.2.5 La Zona profunda de l'aquífer de La Margineda

La zona profunda de l'aquífer de La Margineda (40 m) també presenta espècies orgàniques similars a les de l'anterior impuls electromagnètic (ABX), no obstant al sector on abans hi havia el pentet d'hidrocarburs ara es troba un espectre diferent, assimilable a un de tipus ABC (**Figura 11**) o de tipus AB2 com el dels organoclorats (**Figura 11**).

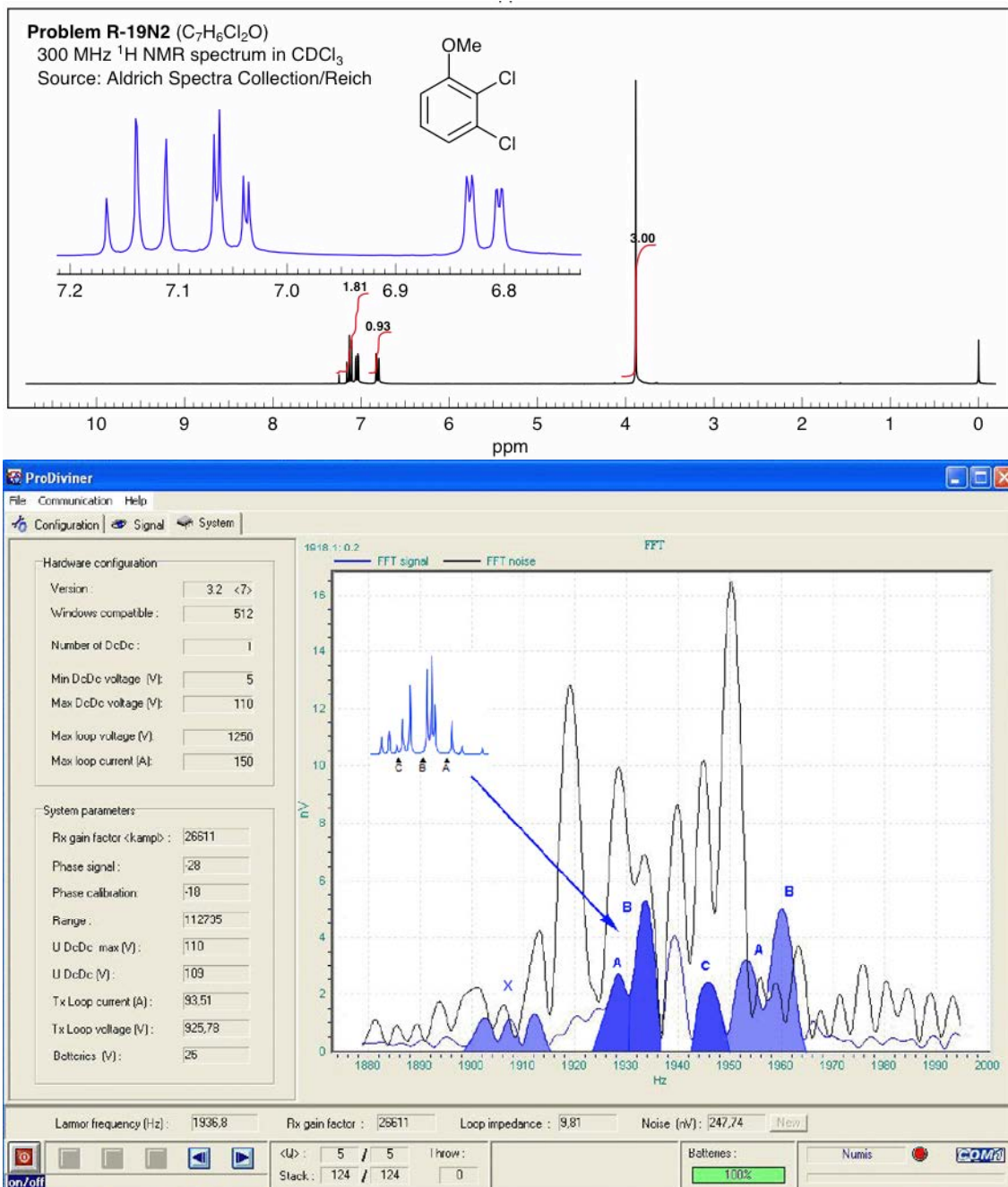


Figura 11: Part alta de la figura, espectre de freqüències per un compost organoclorat. Part inferior, espectre de freqüències de l'impuls electromagnètic 5 assolint el fons de l'aquífer. La senyal de l'aigua se situa a 1940 Hz en mig dels espectres de freqüència de possibles compostos orgànics.

3 ESPECTROSCOPIA NMR I EL TEMPS DE RELAXACIÓ T1 i T2

És important entendre els processos de relaxació per a la correcta mesura i interpretació dels espectres en NMR. En els compostos orgànics els nuclis ressonants acostumen a ser els isòtops ^1H i ^{13}C . Tot i ser molt abundants en les espècies orgàniques sols una població molt petita de nuclis responen als estats d'excitació (normalment menys d'1 de cada 10.000 molècules). Per molts nuclis la relaxació (és a dir, el retorn a l'estat d'excitació normal) és un procés lent, amb una vida mitja d'ordre de 100 milisegons a 100 segons per a un nucli amb espín $\frac{1}{2}$. Per tant, és molt fàcil saturar una transició de NMR (igualar poblacions excitat i no excitats), amb la consegüent pèrdua de contrast del senyal.

Les línies de NMRi són extraordinàriament nítides i molt properes (en termes energètics) en comparació amb els mètodes espectroscòpics induïts d'alta energia (**Figura 12**). Tant és així que l'ampliació de la incertesa de Heisenberg, que és una funció de l'estat energètic al quin estigui l'espècie orgànica (per tant, de la taxa de relaxació), és una característica dominant de molts espectres de NMR. Això comporta que quan la relaxació és molt ràpida, les senyals NMR són més amples.

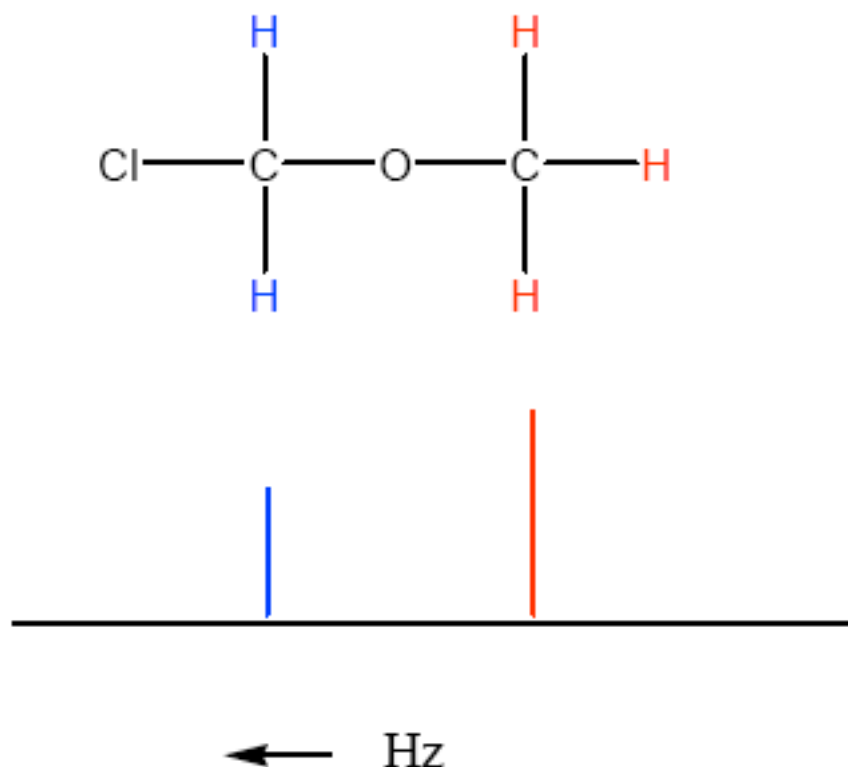


Figura 12: Exemple dels espectres de dos molècules de carboni unida als seus radicals. L'espectre NMR d'una molècula orgànica (p.e. clorometoximetà) s'observa que dos tipus d'hidrògens de la molècula donen lloc a senyals de ressonància diferenciades.

Els temps de relaxació (T_1 i T_2): Es distingeixen dos tipus de relaxació: la *Spin-Lattice* (T_1 , també coneguda com relaxació longitudinal o relaxació en la direcció z) i la *Spin-Spin* (T_2 , també coneguda com relaxació transversal o relaxació en el pla x-y). La relaxació T_1 respon al procés de restablir la distribució normal de la població gaussiana dels estats d'espín alfa i beta en el camp magnètic. T_2 és la pèrdua de coherència entre els nuclis. T_2 és sempre inferior o igual que T_1 (R = velocitat de relaxació, $R_2 = 1/T_2$, $R_2 \geq R_1$), ja que el retorn de la magnetització a la direcció z inherentment causa pèrdua de magnetització en el pla x-y. L'amplada de la línia d'un senyal NMR es determina per T_2 – T_2 curta, significa línies més àmplies ($v_{1/2} = 1/\pi T_2$; $v_{1/2}$ = amplada de la senyal en velocitat mitja, **Figura 13**). La taxa de màxima repetició durant l'adquisició d'un senyal de NMR es regeix per T_1 - T_1 curta, i significa que la magnetització es recupera més ràpidament, i es pot adquirir un espectre en menys temps. L'èxit de molts experiments multipulse, depèn crucialment de la consideració adequada dels temps de relaxació, que en SNMR (efectuada amb Numis Lite) acostuma a ser 40 ms.

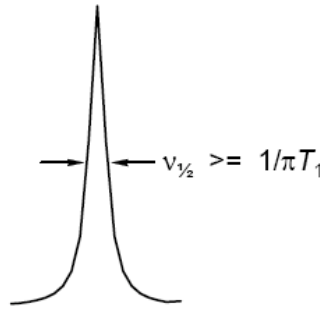


Figura 13: Representació gràfica de la velocitat mitja d'una senyal NMR

3.1 ELS TEMPS DE RELAXACIÓ NMR

A la relaxació T_1 (*Spin-Lattice relaxation*) hi ha guany i pèrdua de magnetització en la direcció z . Les línies de NMR són almenys tan àmplies que les especificades per l'ampliació del principi d'incertesa de Heisenberg a causa del temps inherent als estats de espín (l'amplada real es regeix per T_2). Per a la majoria de spin $\frac{1}{2}$ nuclis T_2 es troben entre 200 milisegons i 50 segons. Una mostra desmagnetitzada sotmesa a un el camp magnètic extern es troba en un estat d'equilibri de Boltzmann, entre els estats alfa i beta, de constant de velocitat de primer ordre $k = 1/T_1$, tal com es mostra a la **Figura 14**.

La taxa de relaxació espontània de les orientacions d'espín nuclear és gairebé zero. La relaxació T_1 és causada per camps magnètics transitoris (generalment a causa del moviment molecular) a la freqüència de precessió de Larmor. En els líquids mòbils a temperatura ambient, les taxes mitjanes de rotació molecular són diverses ordres de magnitud superiors a ν_0 , de manera que només una petita part dels moviments es troba en la freqüència adequada, la qual cosa provoca una relaxació molt ineficient (T_1 llargs). Per a molècules més grans i solucions més viscoses, els moviments moleculars es tornen més lents i els resultats de relaxació més eficients (escurça T_1). No obstant això, si els moviments moleculars mitjans es fan més lents que ν_0 , T_1 torna a ser més llarg (**Figura 15**), i aquesta és la utilitat a explotar en SNMR.

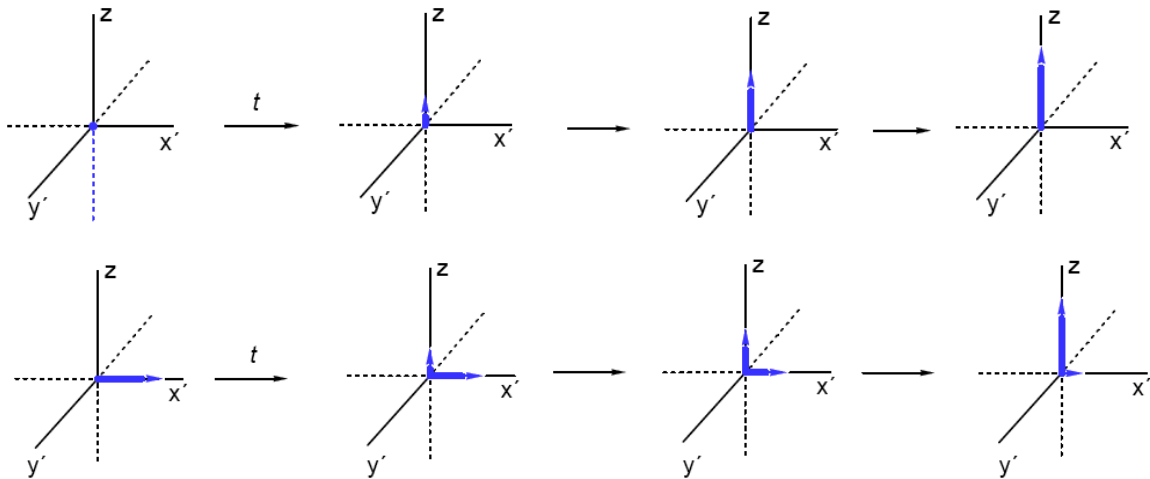


Figura 14: Variació de T_1 en l'eix magnètic z a la part alta de la figura. Aquest vector no és possible detectar-ho directament amb la MRS, i per això cal efectuar una cadència de doble pols de 90° (part baixa de la figura) per poder mesurar-la en el moment que la magnetització retorna a la direcció z : $M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$,

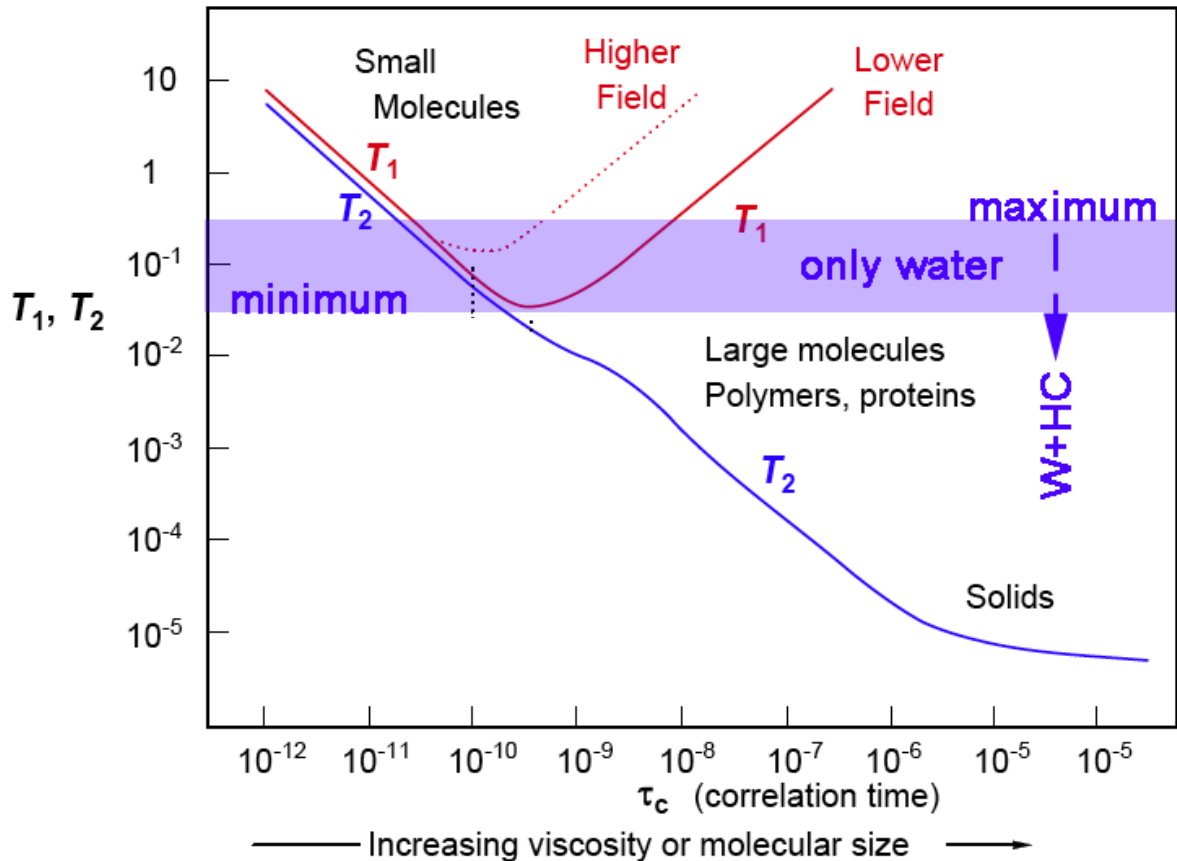


Figura 15: Comportament de T_1 i T_2 en funció de la viscositat (τ_c = el temps que triga la molècula mitjana a rotar $\pi/180$ o un radian). Figura modificada de BLOEMBERGEN *et al.*, 1948). En sombrejat blau s'indica el rang de valors habituals per T_1 i T_2 per l'aigua subterrània en SNMR. Amb presència de hidrocarburs dissolts, el màxim temps de relaxació tendeix a disminuir i quedar a prop del valor mínim de detecció de l'aparell utilitzat (Numis Lite). Cal fer esment que la mesura de T_1 està també en funció de la intensitat del camp magnètic, és a dir que en funció de la latitud. Així T_1 pot no ser detectable amb presència d'hidrocarburs a l'aigua mentre que T_2 sí.

3.2 EXEMPLE D'APLICACIÓ

L'exemple d'aplicació és el mateix que en el cas de la espectroscopia SNMR amb FFT. Un cop és coneguda la contaminació per hidrocarburs i altres compostos orgànics en l'aquífer de La Margineda hom observa quina és la reacció de T_1 i T_2^* de cada impuls electromagnètic.

3.2.1 La Zona No Saturada

A la zona no saturada hom observa que el temps de caiguda (relaxació) de $T_1 < T_2$ (**Figura 16**), la qual cosa té un especial significat en la constant de correlació (τ_c) ja que T_2 és menys sensible als canvis de viscositat que T_1 (**Figura 17**). En un context d'una contaminació de sòls això sols passar per la presència d'organoclorats o d'hidrocarburs.

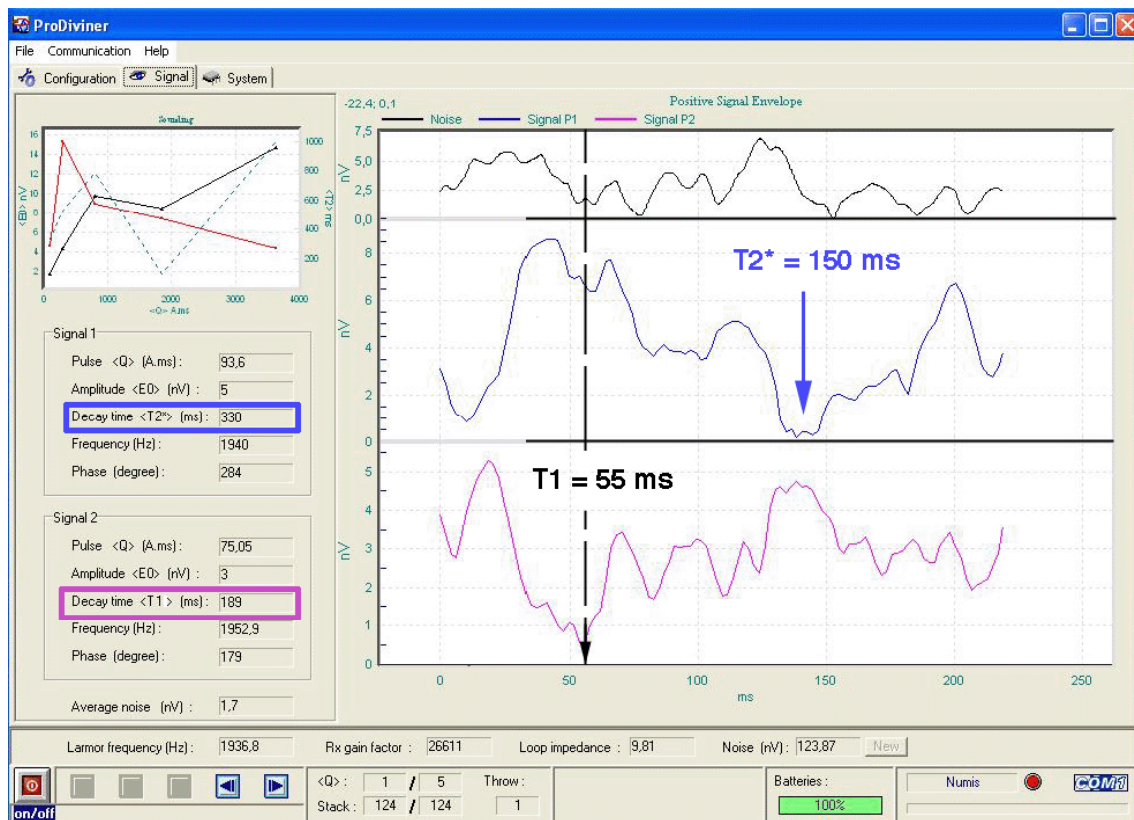


Figura 16: Temps de relaxació obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. La línia en negre és el soroll electromagnètic ambiental. S'seqüència d'adquisició de doble impuls. El temps de relaxació és donat per una funció exponencial. Línia blava correspon al temps de caiguda del primer impuls de la seqüència en modus FID (*Free Induced Decay*), mentre que la línia rosa és pel segon impuls obtenint així T_1 . El propi programa efectua un ajust exponencial per ambdòs corbes, tot i què sovint la distorsió del senyal requereix una inspecció visual previa o bé un tractament del senyal posterior.

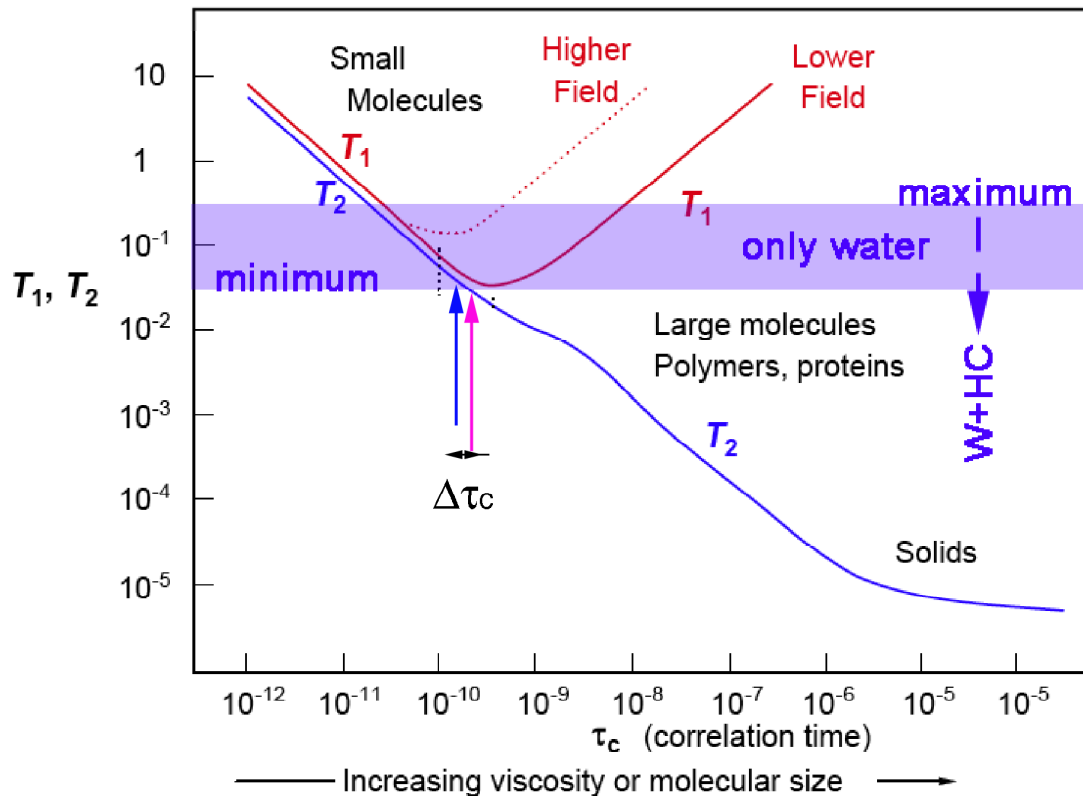


Figura 17: Un front de percolació genera un decrement de la viscositat en la zona no saturada. En el sistema Numis Lite la seqüència d'adquisició en doble impuls per obtenir T_1 i T_2^* , efectua la ressonància a dues profunditats similars però no exactes, fet que permet identificar la polaritat o gradient de la viscositat. El segon impuls (T_1) sempre es queda a menor profunditat que en el primer impuls (T_2^*). A més aquesta diferència augmenta amb la potència de l'impuls electromagnètic. En aquest exemple $T_2 > T_1$, fet que implica una polaritat positiva, és a dir la part alta de la franja sondejada és més viscosa que la part inferior.

3.2.2 La Zona vadosa i nivell freàtic

A la zona vadosa el nivell freàtic oscil·la estacionalment (GUTIÉRREZ & TURU, 2014), i únicament s'observa temps de caiguda (relaxació) per T_2^* (**Figura 18**), mentre que T_1 és inexistent. Hom pot suposar que el temps de relaxació de T_1 és igual al temps mort d'adquisició de dades de l'aparell utilitzat que és de 40 ms (**Figura 19**). En aquest cas la variabilitat de la viscositat és major a la zona vadosa, possiblement per la presència hidrocarburs en fase lliure sobre el nivell freàtic, ja que així el decalatge de v_0 entre T_1 i T_2^* seria major que en zona no saturada.

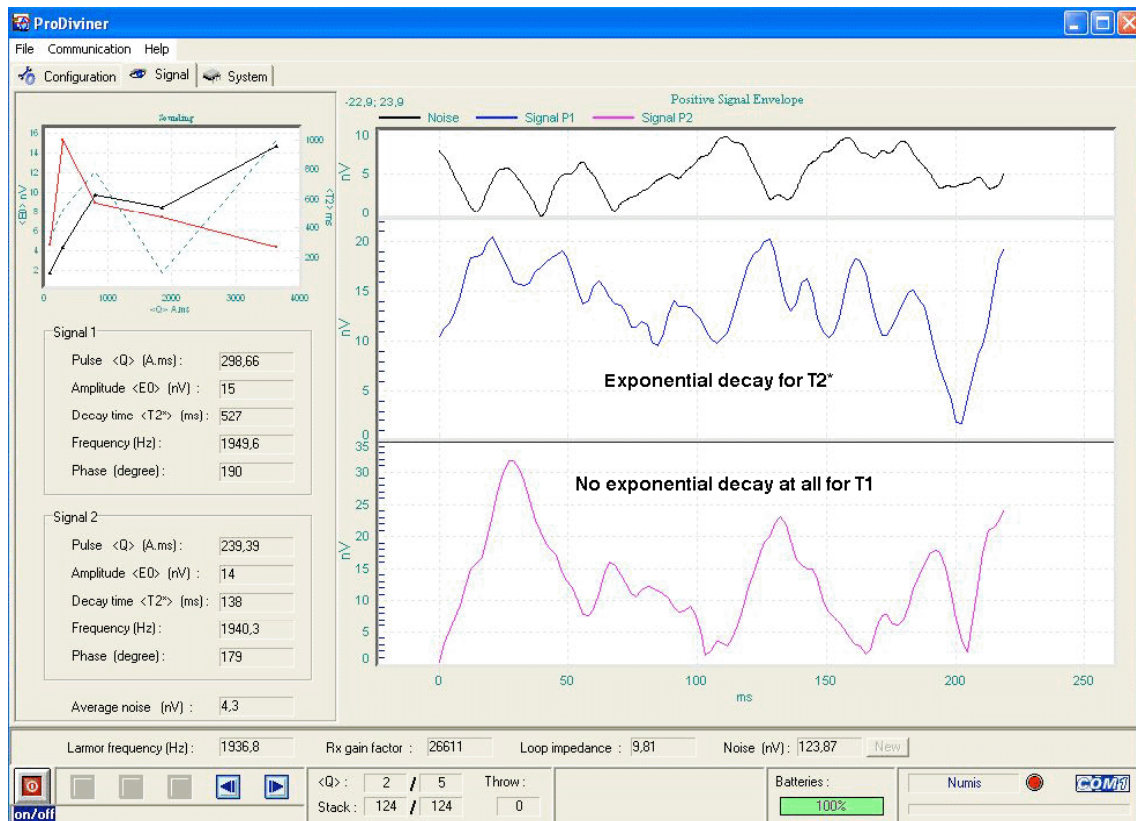


Figura 18: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. Moment d'impulsió 2 a uns 0,3 As (Ampers segon). La línia en negre és el soroll electromagnètic ambiental, mentre que la línia blava és el senyal recuperat després d'efectuar una seqüència d'adquisició de doble impuls. No s'observa una disminució de la senyal en T_1 (línia magenta), la qual cosa sí que s'observa en T_2^* .

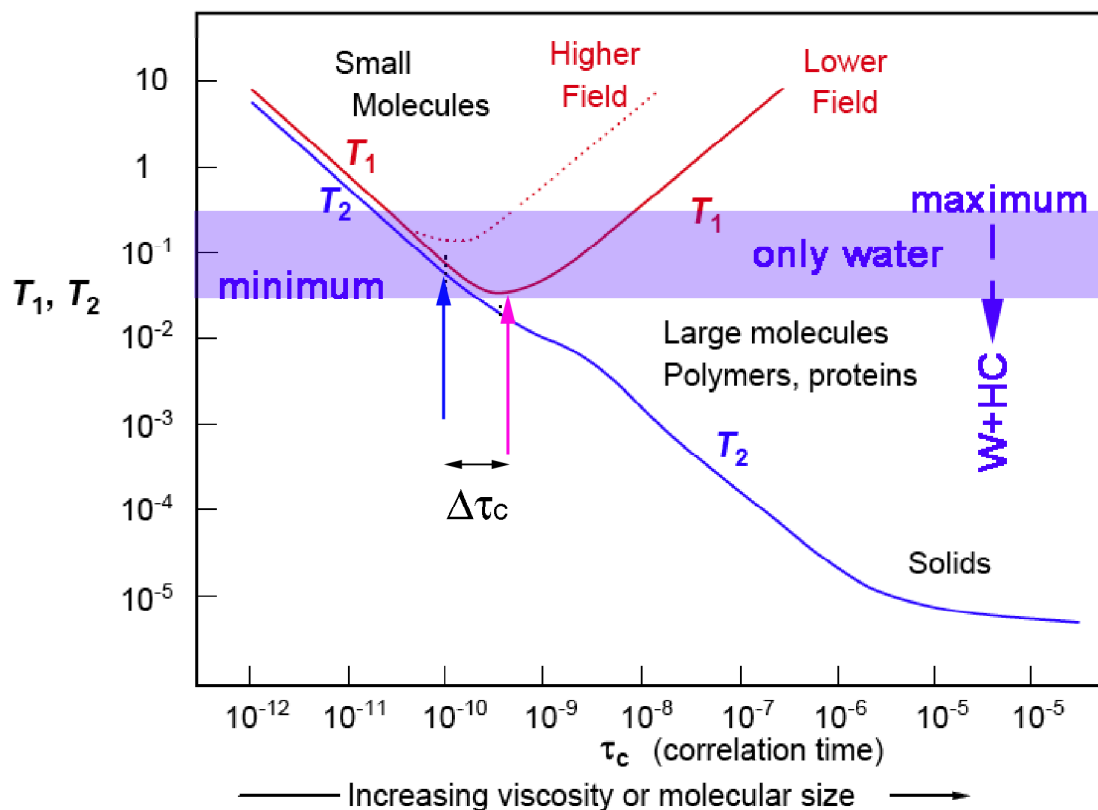


Figura 19: Rang de viscositats en la qual el temps T_1 es troba estabilitzat a prop del límit de detecció de l'aparell utilitzat ($4 \cdot 10^{-2}$ segons), mentre que T_2^* es troba dins d'un ambient menys viscos, possiblement ja per sota del nivell freàtic.

3.2.2 La Zona saturada

A la zona saturada hom observa que el temps de caiguda (relaxació) de $T_1 \approx T_2$ (**Figura 20**), el que significa que ambdòs se situen dins d'un ambient amb menys viscositat que en l'anterior impuls (**Figura 21**).

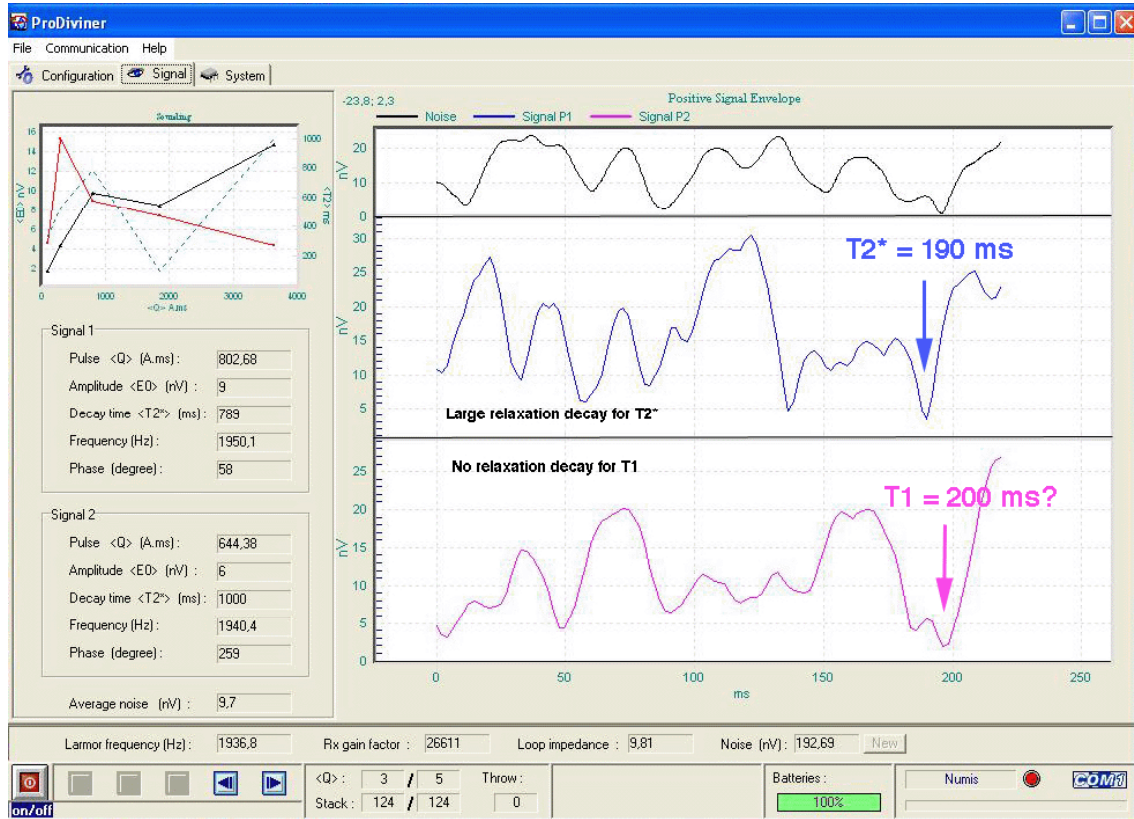


Figura 20: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. de la casa Iris-Instruments. Moment d'impulsió 3 a uns 0,8 As (Ampers segon). Aquí els valors mínims d'amplitut obtinguts per T_1 (magenta) i T_2^* (blau) són molt semblants.

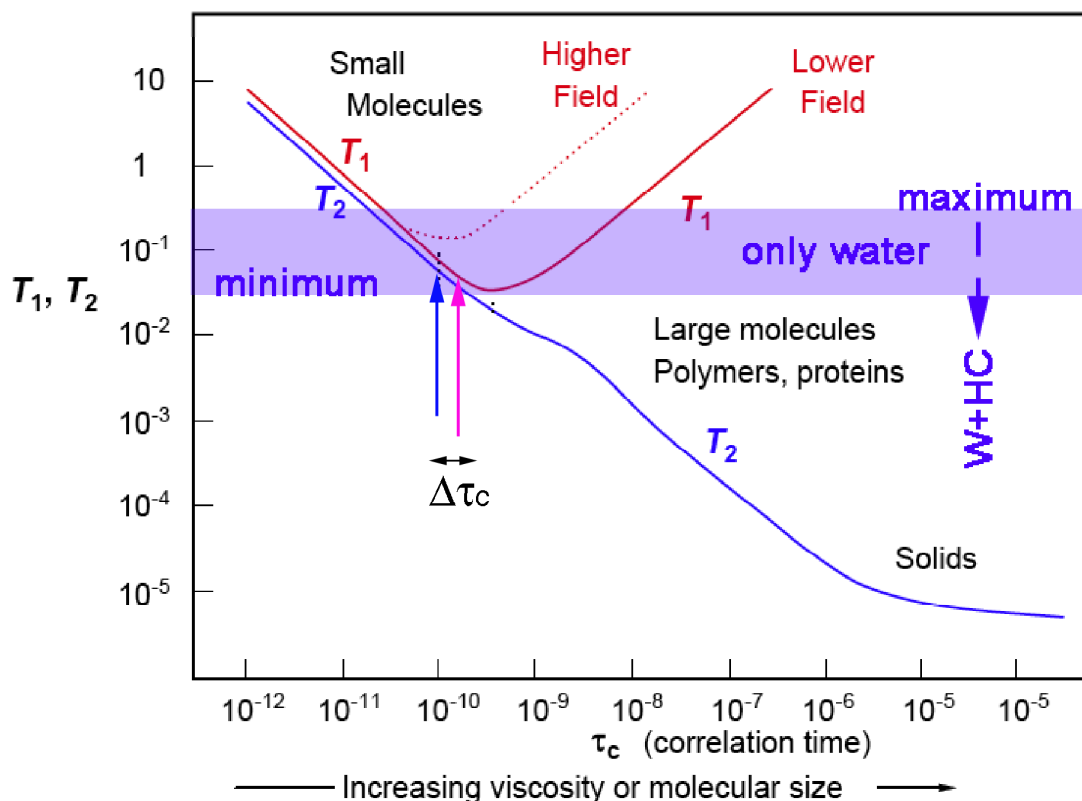


Figura 21: En observar que els valors de T_1 i T_2^* són molt semblants a la figura anterior (**Figura 20**) implica que hi ha una progressió d'una disminució de la viscositat en fondària (més dilució).

3.2.3 La Zona intermèdia de l'aquífer de La Margineda

A la zona intermèdia de l'aquífer únicament s'observa un únic temps de caiguda (relaxació) que correspon a T_2^* (**Figura 22**), essent molt baix. Això significa que hi ha un augment notori de la viscositat en aquesta fondària (entre 20 i 25 m de profunditat). A aquesta profunditat hi ha un canvi notori de la progressió de la viscositat respecte als anteriors moments d'impulsió. Tant pot ser possible la presència de fase lliure confinada per una capa impermeable (**Figura 23**), com la presència d'un *pool* de DNAPL sobre una capa impermeable (**Figura 24**). La presència d'una compartimentació del subsòl en capes impermeables és generalitzada en tot el fons de vall (TURU *et al.*, 2007).

<http://journals.openedition.org/quaternaire/1167>

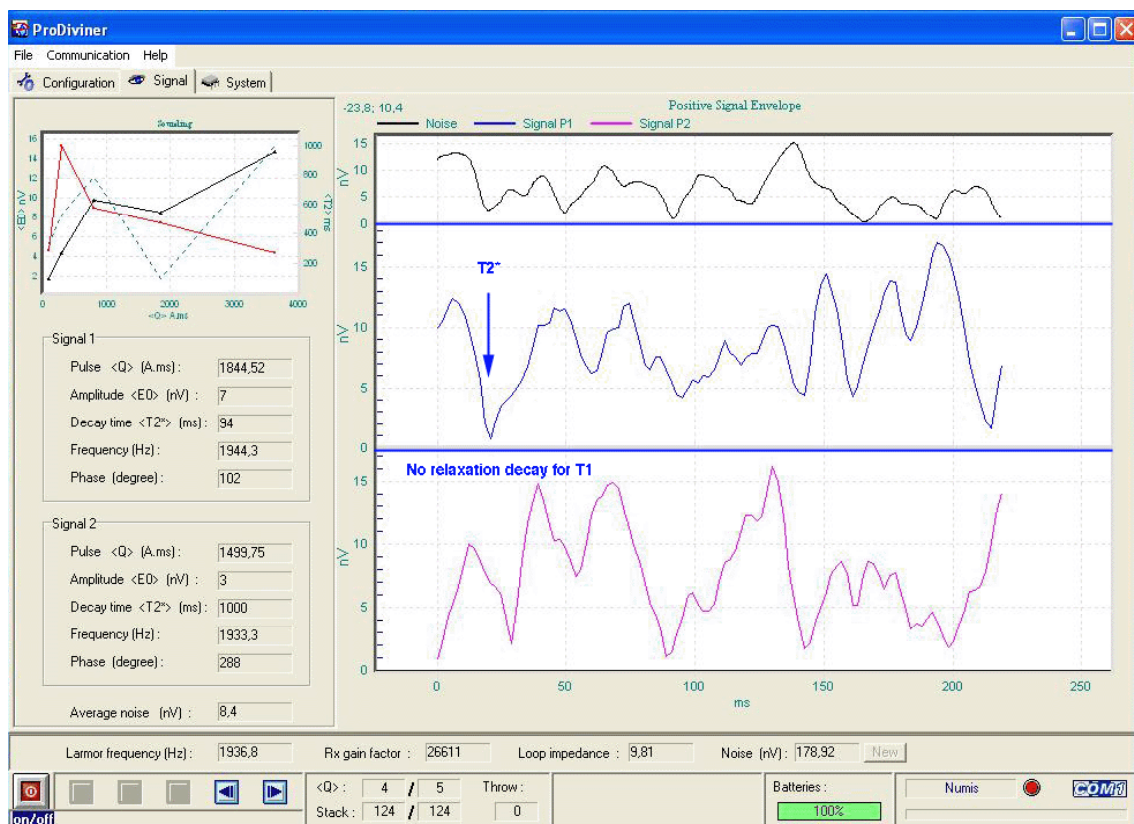


Figura 22: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. Moment d'impulsió 4 a uns 1,8 As (Amperis segon) Els valors d'amplitud (nV) obtinguda en T_2^* (blau) es troben a prop del límit de detecció de l'aparell, mentre que per T_1 hi han dues possibilitats, o que sigui molt petita o que sigui extremadament llarga i per tant indetectable amb un registre de 240 ms. Caldria doncs ampliar el temps d'adquisició de dades. En tot cas queda confirmada la presència de molècules orgàniques per mitjà de l'anàlisi de la FFT (**Figura 10**).

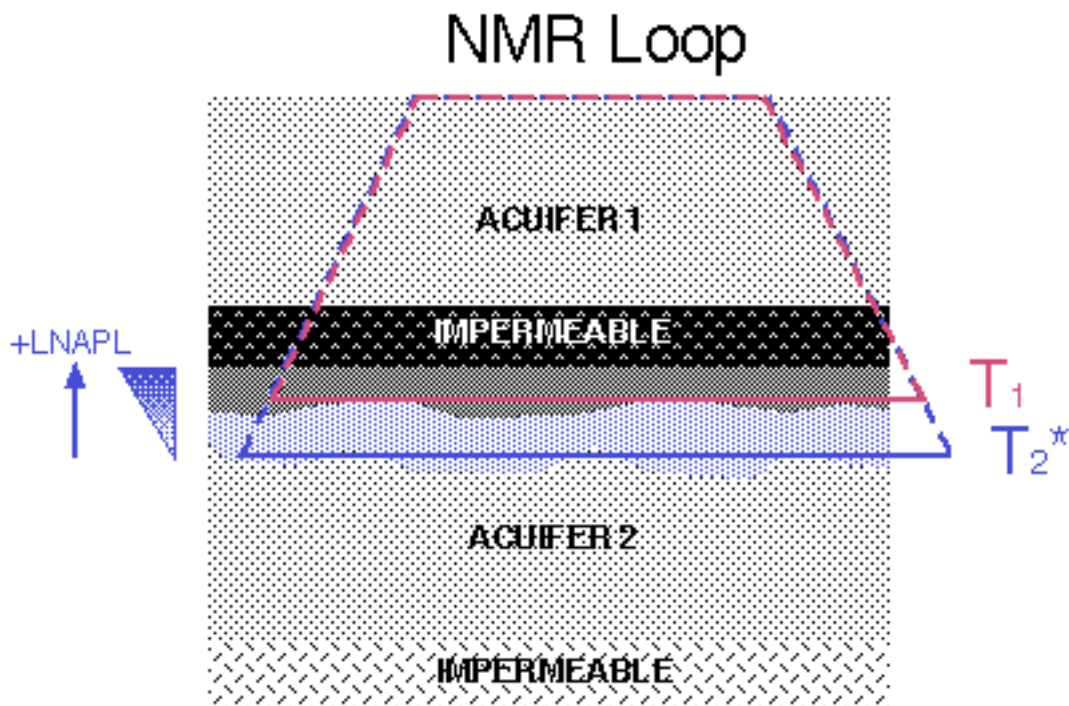
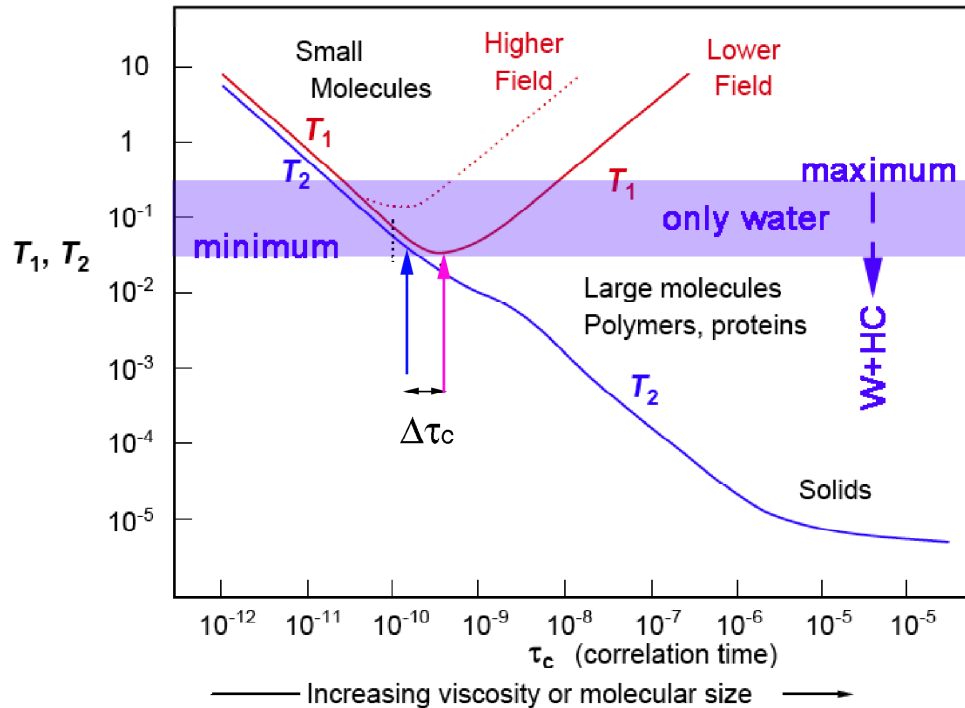


Figura 23: Possible situació de temps de correlació (τ_c) entre T_1 i T_2^* pel quart moment d'impulsió. A la part superior cas d'un augment de viscositat similar però no idèntic, i que afecta als dos moments d'impulsió. A la part inferior interpretació de la situació de la seqüència de doble impuls, on per l'estructura d'un LNAPL T_1 podria situar-se en la zona de la fase lliure confinada mentre que T_2^* estaria en una zona més diluïda de LNAPL.

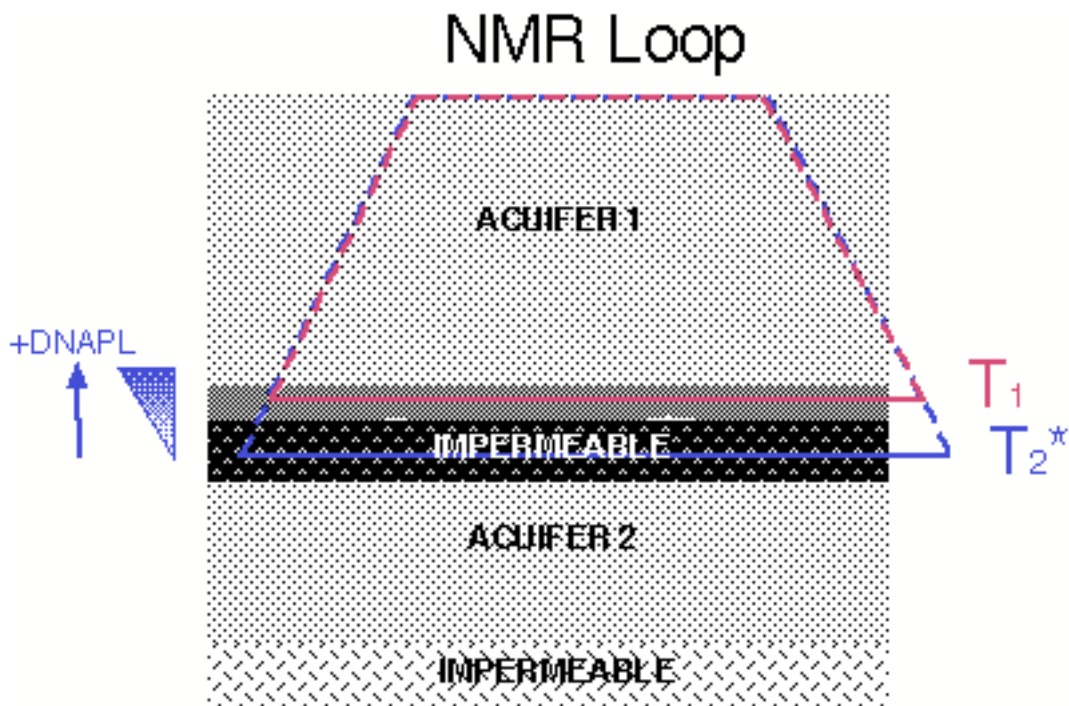
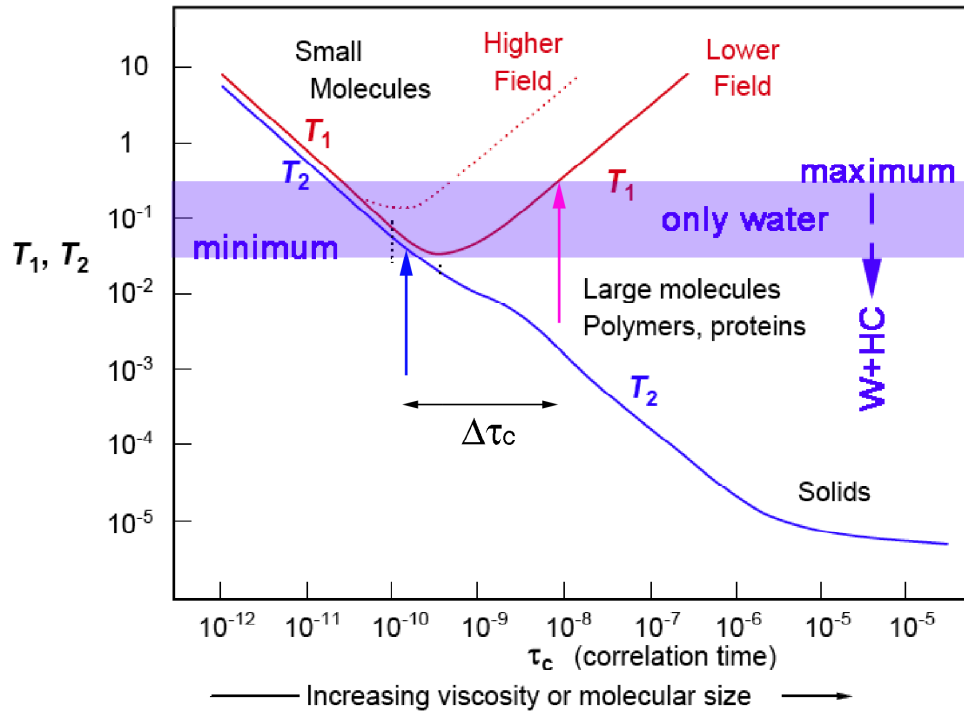


Figura 24: Possibles situació de temps de correlació (τ_c) entre T_1 i T_2^* pel quart moment d'impulsió. A la part superior cas d'un augment de viscositat molt diferenciat afectant a un dels dos moments d'impulsió. A la part inferior interpretació de la situació dels dos impulsos NMR, el primer d'ell més profund (més Ams) que el segon. En T_2^* es detectaria la base de la capa impermeable mentre que T_1 entraria sobre el DNAPL. Aquest fet pot generar temps de correlació molt diferenciat.

3.2.4 La Zona profunda de l'aquífer de La Margineda

La zona profunda de l'aquífer de La Margineda (25-30 m) s'observa dos temps de caiguda (relaxació) que corresponen a T_1 i T_2^* (**Figura 25**), essent $T_1 < T_2^*$. Aquest fet implica que si a la part intermèdia de l'aquífer de La Margineda era possible l'existència d'un segon DNALP en el moment d'impulsió 5. Per T_2^* hauria una disminució significativa de la viscositat amb la fondària (**Figura 26**).

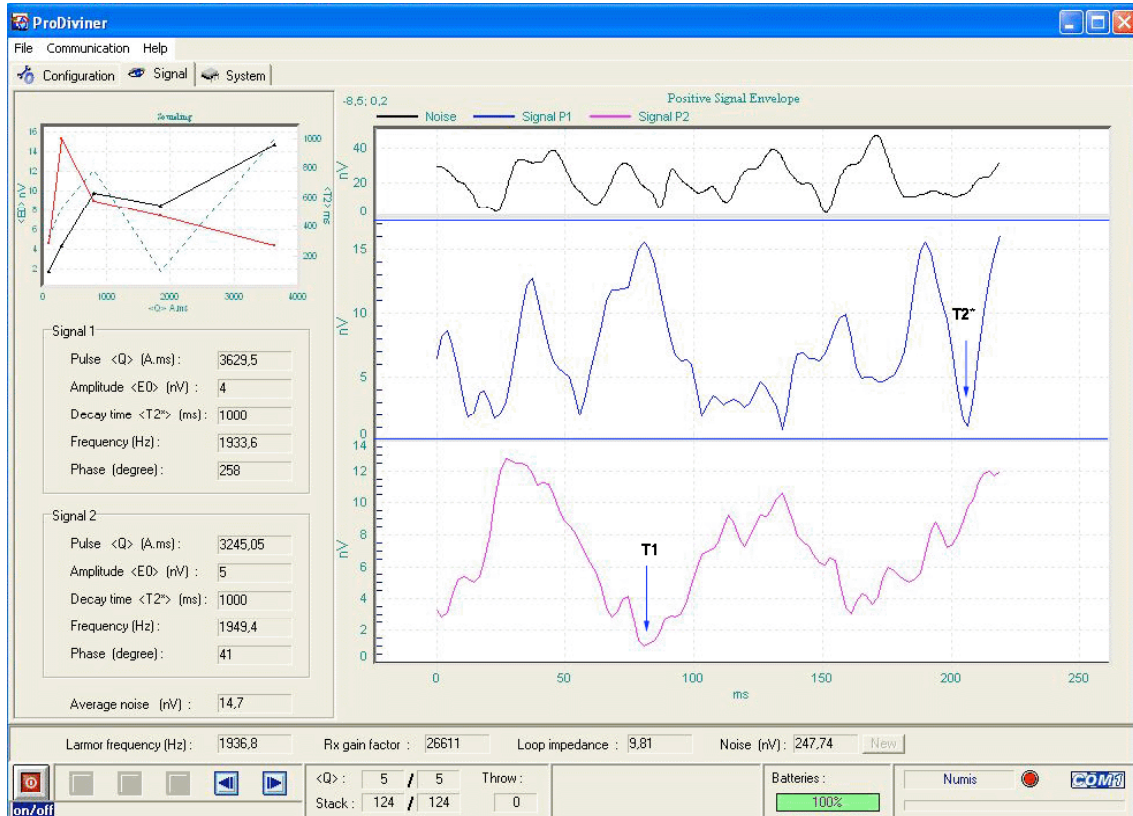


Figura 25: Espectre de freqüències obtinguda amb el programa d'adquisició de dades SNMR Prodiviner 3.0. Moment d'impulsió 5 a uns 3,6 As (Amperis segon) Els valors d'amplitud (nV) obtinguda en T_2^* (blau) és molt llarg, mentre que per T_1 és més curt (línea magenta). Aquest comportament del medi on $T_1 < T_2^*$ és característic de la presència de compostos orgànics. En tot cas queda confirmada la presència de molècules orgàniques per mitjà de l'anàlisi de la FFT (**Figura 10**).

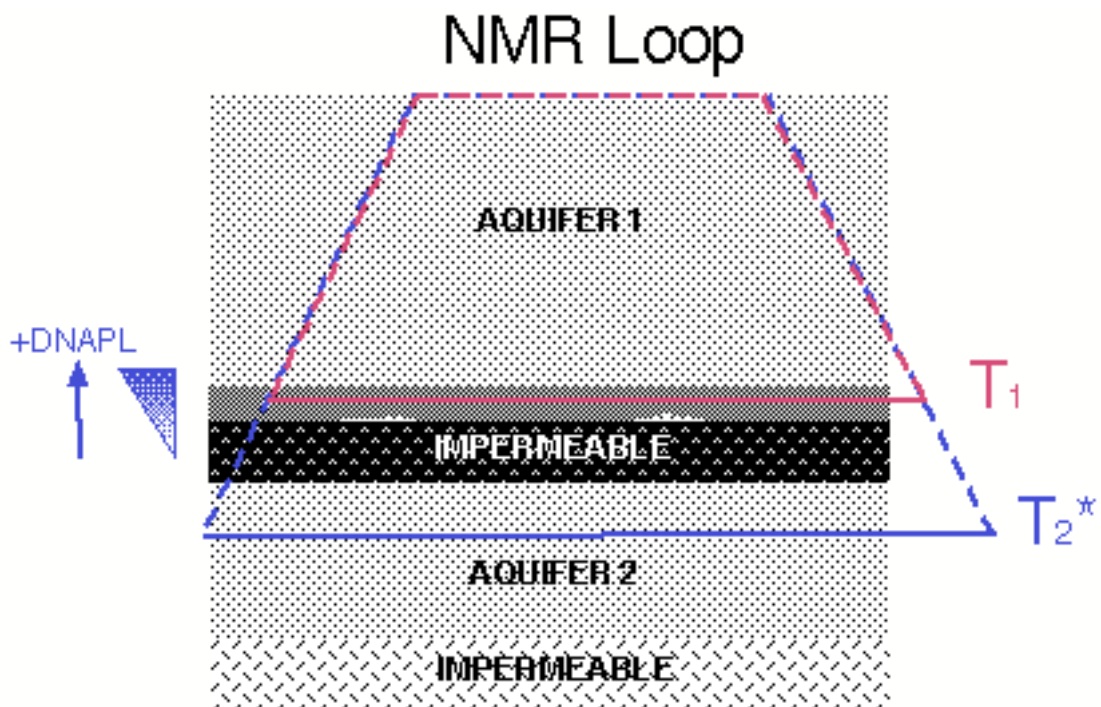
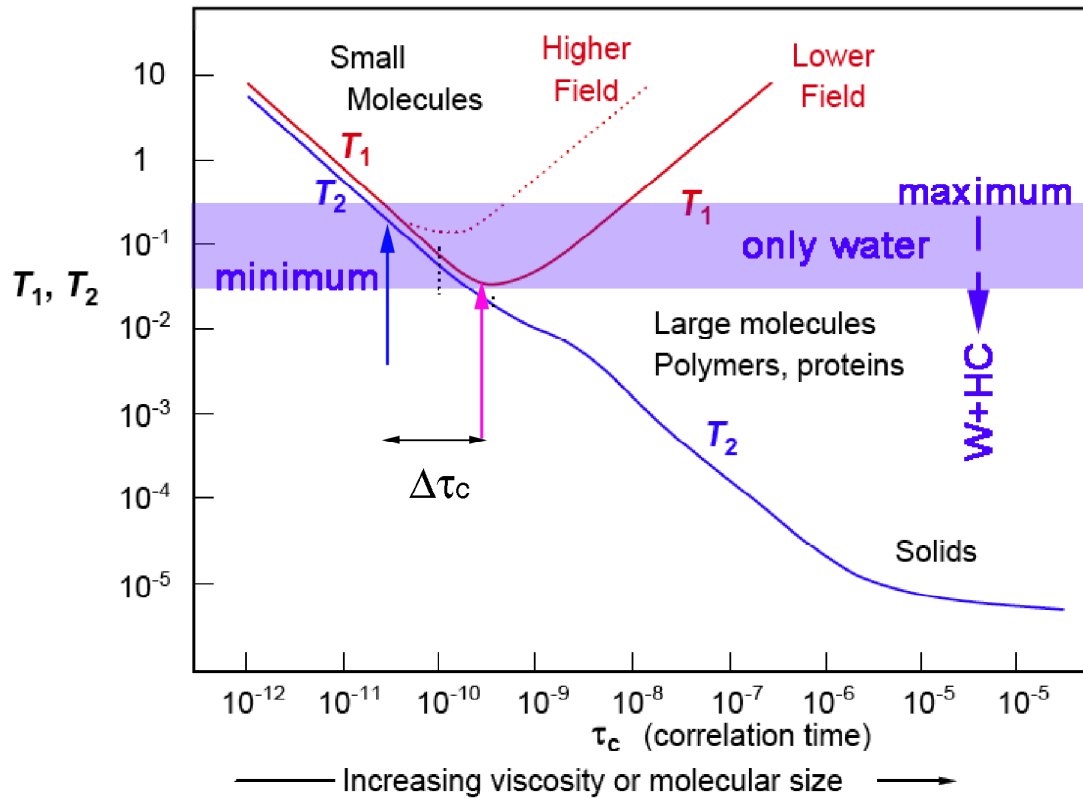


Figura 26: Possible situació de temps de correlació (τ_c) entre T_1 i T_2^* pel cinquè moment d'impulsió. A la part superior cas d'un descens de la viscositat que afecta als dos moments d'impulsió. A la part inferior interpretació de la situació de la seqüència de doble impuls, on per l'estructura d'un DNAPL en T_1 podria situar-se sobre una capa impermeable mentre que T_2^* estaria en una zona sense contaminació.

3.2.5 Visió de conjunt dels resultats del temps de relaxació

Efectuant un gràfic impuls electromagnètic (Ams), en horitzontal (que és sinònim de fondària) i en vertical el temps de relaxació obtingudes per T_1 i per T_2^* s'observen dues famílies de dades (**Figura 27**) que poden correspondre a dues tipologies d'aqüífers si sols es té en compte que el valor absolut, mentre que en valor relatiu (**Figura 28**) aporta més informació de la tipologia de contaminant. En el cas de la **Figura 28** és possible identificar els plomalls de contaminació (aquí DNAPL) a partir dels canvis bruscs de la relació entre els temps de relaxació.

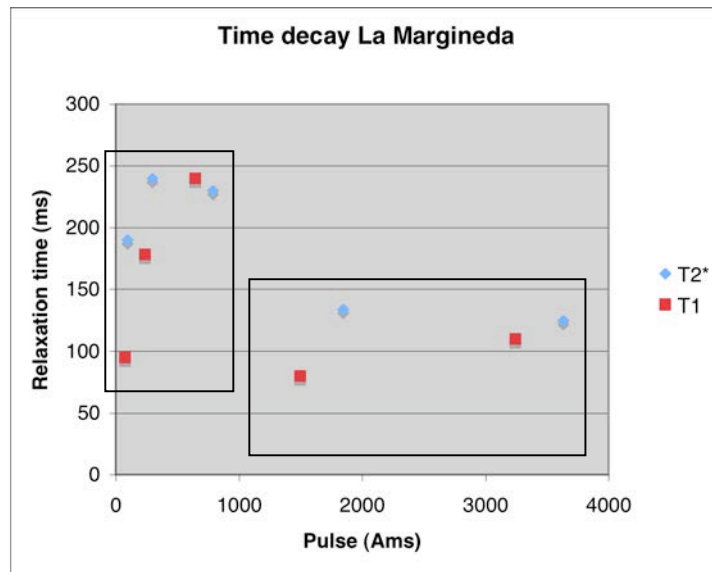


Figura 27: Posició dels temps de relaxació (ms) de T_1 i T_2^* per als cinc moments d'impulsió efectuats a La Margineda.

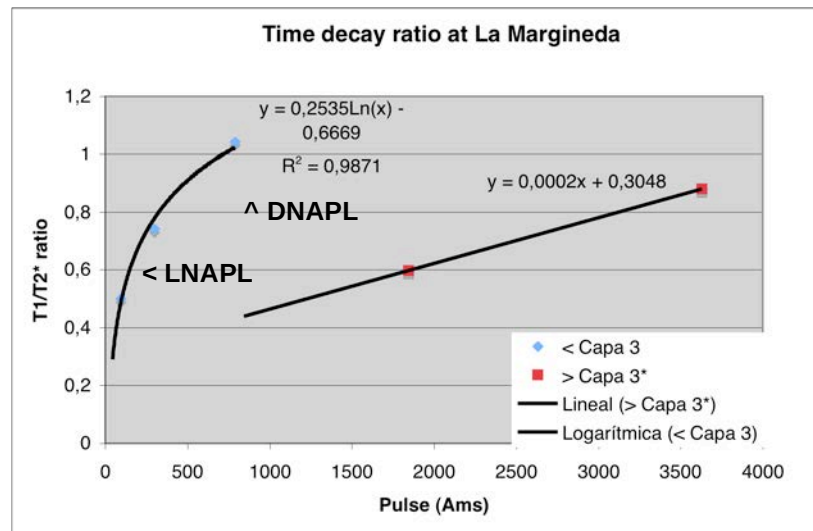


Figura 28: Relació entre els temps de relaxació. De forma habitual $T_1/T_2^* \Rightarrow 1$, no obstant si hi ha una estratificació la contaminació $T_1/T_2^* < 1$. En el cas de DNAPL $T_1/T_2^* \gg 1$ donat que $T_1 \rightarrow 1$ segon (en Numis). En cas de LNAPL $T_1/T_2^* \rightarrow 0$ donat que $T_1 \rightarrow 0$ (en sistema Numis $T_1 < 40$ ms).

3.3 CONTEXT D'APLICACIÓ

En aquest apartat simplement s'exposen les dades existents del sector prospectat amb SNMR. Com ja s'ha fet esment la prospecció es va efectuar anteriorment a la sospita de qualsevol contaminació per hidrocarburs. És un cop s'implementa el reglament de sòls contaminats al Principat d'Andorra al 2010 que s'inicia la conscienciació d'aquesta problemàtica, tant per industrials, usuaris i propietaris.

L'estratigrafia i estructura de l'aquífer no era del tot coneguda, ja que la major part dels treballs de prospecció geofísica i geomecànica s'han efectuat entre Escaldes-Engordany i Santa Coloma. És per mitjà de la recopilació d'informació executada posteriorment a l'any de prospecció SNMR que ara és coneguda.

Per contra l'Estudi i implantació d'una xarxa de control i vigilància de les aigües subterrànies-Fase A. Estudi de detall de la cubeta d'Andorra la Vella-Escaldes Engordany - La Margineda, encomanat pel mateix Departament de Medi Ambient (cost de l'estudi 79.768,00 € BOPA número 107, any 19 del 19 de desembre 2007; i cost de 10.160 € d'un segon estudi adjudicat al 2008), és public i anterior al reglament de contaminació de sòls. Un resum del qual fou publicat per Miquel (2008; <http://www.iea.ad/imatges/CENMA/revista/02/06.pdf>). En base al mateix hi han inventariades 13 gasolineres, dos d'elles a Santa Coloma-La Margineda i una de les dues està situada aigües amunt de la direcció del flux modelitzat (**Figura 1**), al marge de l'existència d'altres indústries i solars potencialment contaminants.

3.3.1 Observacions hidrogeològiques de l'aquífer de La Margineda

Segons les observacions fetes per GUTIÉRREZ & TURU (2014), el nivell superficial d'Enclar en el sondeigs S7, se situaria a uns 6,5-7,5 m de fondària (**Figura 29**). A més deu ser un aquífer penjat de poca entitat només detectable als mesos de la fosa de neu abril-maig, ja que durant la resta de l'any no s'observa cap indicatiu que faci pensar en l'existència d'aquest nivell. Al S6 aquestes observacions també es donen però amb menor mesura, i al S5 ja no s'observa cap indicatiu d'aquest aquífer superficial, pel que deu desaparèixer lateralment entre el S6 i S5 (**Figura 29**). Durant la perforació del S5 el sondista (*com. pers.*) indica de l'existència de petites bosses d'aigua desconnectada a uns 2 metres de fondària. El tub es ranura des dels 4 m als 13 m. Entre els 6-11 m (cota 946,1-941,1 m) existeix una capa poc permeable (till subglacial). En el S7, la capa poc permeable (till subglacial) se situa als 11 m de fondària (cota 950,8 m). A la **Figura 30** es veu com situant els nivells màxims i mínims mesurats als 3 sondeigs existeix una variació de nivell molt més acusada en el S7 que en el S5, essent la variació de 3,81 m al S7, 2,71 m al S6 i de només 1,06 m al S5.

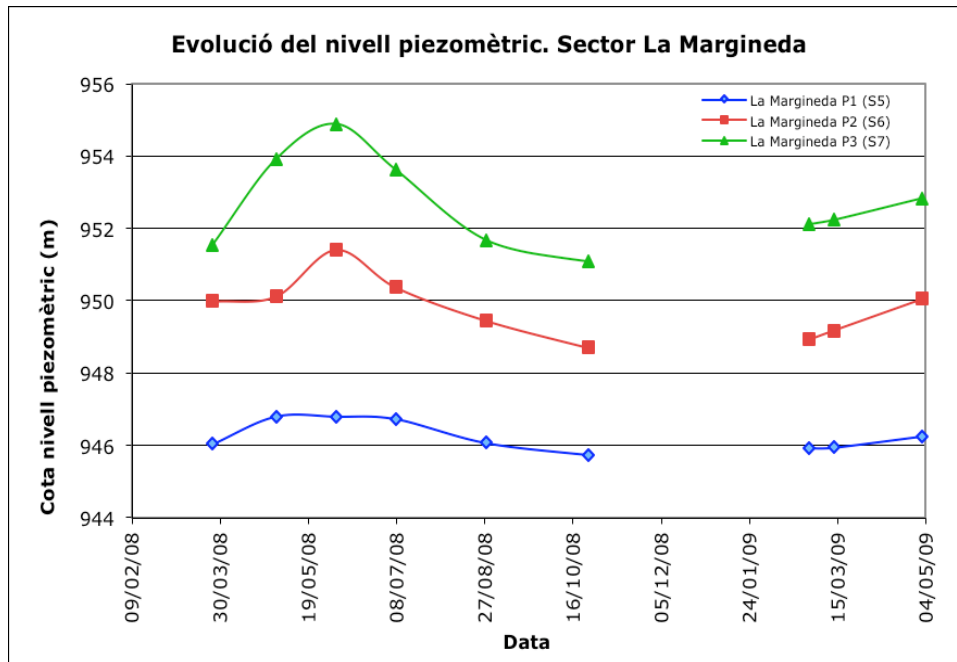


Figura 29: Evolució piezomètrica dels de tres piezòmetres situats a La Margineda abans de la detecció de la contaminació per hidrocarburs.

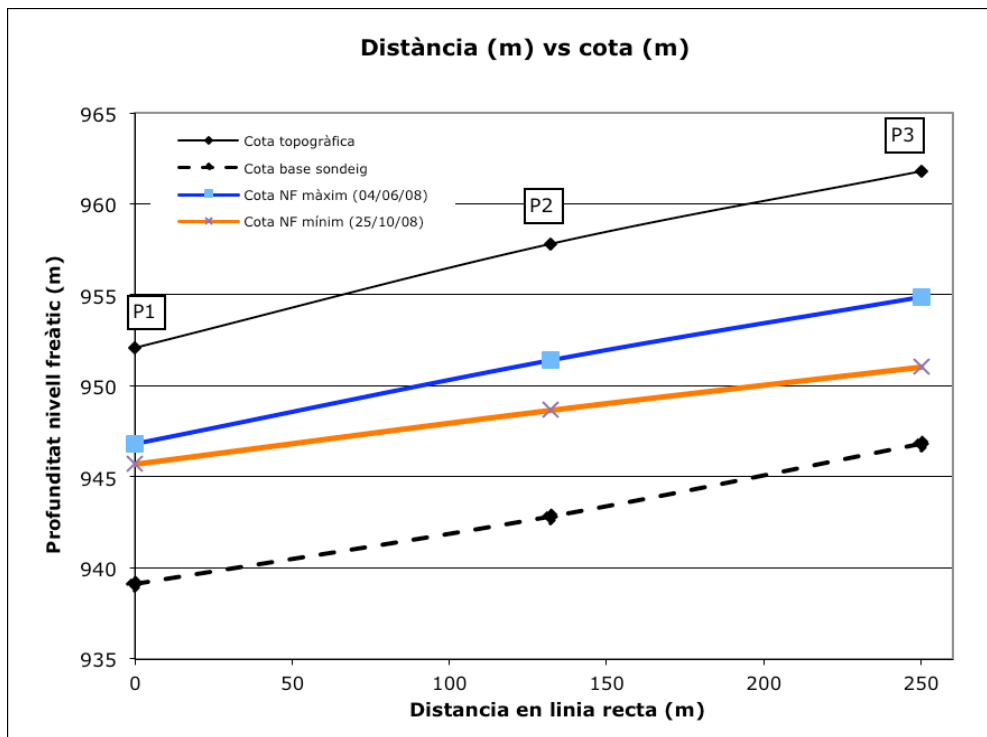


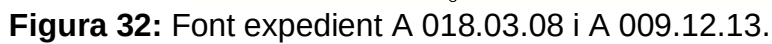
Figura 30: Situació del nivell freàtic màxim i mínim al sector de La Margineda abans de la detecció de la contaminació per hidrocarburs.

3.3.1 Funcionament de l'aquífer de La Margineda

Pel que fa al funcionament hidrogeològic es pot dir que el tram d'aigües amunt de la **Figura 31** el riu Gran Valira es troba desconnectat de qualsevol aquífer en discorrer per sobre d'una glacioteconita (veure TURU *et al.* 2007) de baixa permeabilitat (Capa 1a2). Un cop passat el Pont de Madrid el riu Gran Valira recarrega el subsòl fins assolir una nova glacioteconita (Capa 1a1), quedant el nivell freàtic "penjat" respecte a la resta de nivells del subsòl i essent recarregat també pel Riu d'Enclar (GUTIÉRREZ & TURU, 2014). La capa 1b1 està desconnectada del riu aigües avall (**Figura 31**), essent aquest recarregat parcialment pel riu Gran Valira aigües amunt (**Figura 31**). Un aquífer que correspon a la capa 2a i capa 3, glacioteconita de permeabilitat molt baixa (TURU, 1999; <http://www.igeotest.ad/articles/docs/Andorra%20subglacial.pdf>) que separa aquífers. Entre aquests dos aquífers existiria un d'intercalat que correspon al de la capa 2b. Els aquífers superiors i el inferior que es correspon amb l'aquífer de la capa 3b i molt transmissiu (capa 4 de TURU, 1999), i el qual estaria confinat per la capa de till subglacial 3a (**Figura 31**). Molts dels sondatges efectuats a la zona travessen més d'un aquífer (**Figura 31**), de forma que el nivell detectat en aquests és, en alguns casos el de l'aquífer situat al fons del sondatge (cas de P9 i P10, P12), mentre que en d'altres casos és una barreja de nivells potenciomètrics que resten càrrega hidràulica a l'aquífer situat més a dalt (P11 i P6).

3.3.2 Contaminació de l'aquífer de La Margineda

Els plomall de contaminació per DNAPL's afecten a l'aquífer superior (capes 1b1 i eventualment 1b2). La capa 1a1 correspon a un aquífer i és bàsicament una capa compacta de baixa permeabilitat que retindria qualsevol DNAPL vessat des de la superfície (**Figura 32**). No obstant aquesta capa es troba erosionada en alguns indrets i podria permetre el pas de DNAPL d'un aquífer a un altre (**Figura 32**). La contaminació detectada en un aquífer inferior (Capa 2b) pot no correspondre a un vessament des de la superfície en vertical. Donat que les capes estratigràfiques presenten una certa inclinació (**Figura 32**), la possible contaminació superficial aigües amunt s'esdevé profunda aigües avall. És a dir que el focus de la contaminació detectada en els piezòmetres més profunds, com el P11 (**Figura 32**), estarien situats més lluny que els focus de la contaminació detectada en els piezòmetres més superficials (S1, S2). La fase lliure (LNAPL) quedaria restringida als aquífers freàtics. No es descarta que la inclinació de les capes comporti el confinament de productes LNAPL aigües avall. En general les capes aquíferes de La Margineda no es troben contaminades exclusivament per les activitats que es desenvolupem en superfície, la contaminació s'embrancha des de Santa Coloma i queda confinada per la seva pròpia estructura. Això implica una interconnexió entre un aquífer lliure a Santa Coloma i un de multicapa en La Margineda, ja sigui per falla o discordança en la continuïtat de les capes aigües amunt de La Margineda.



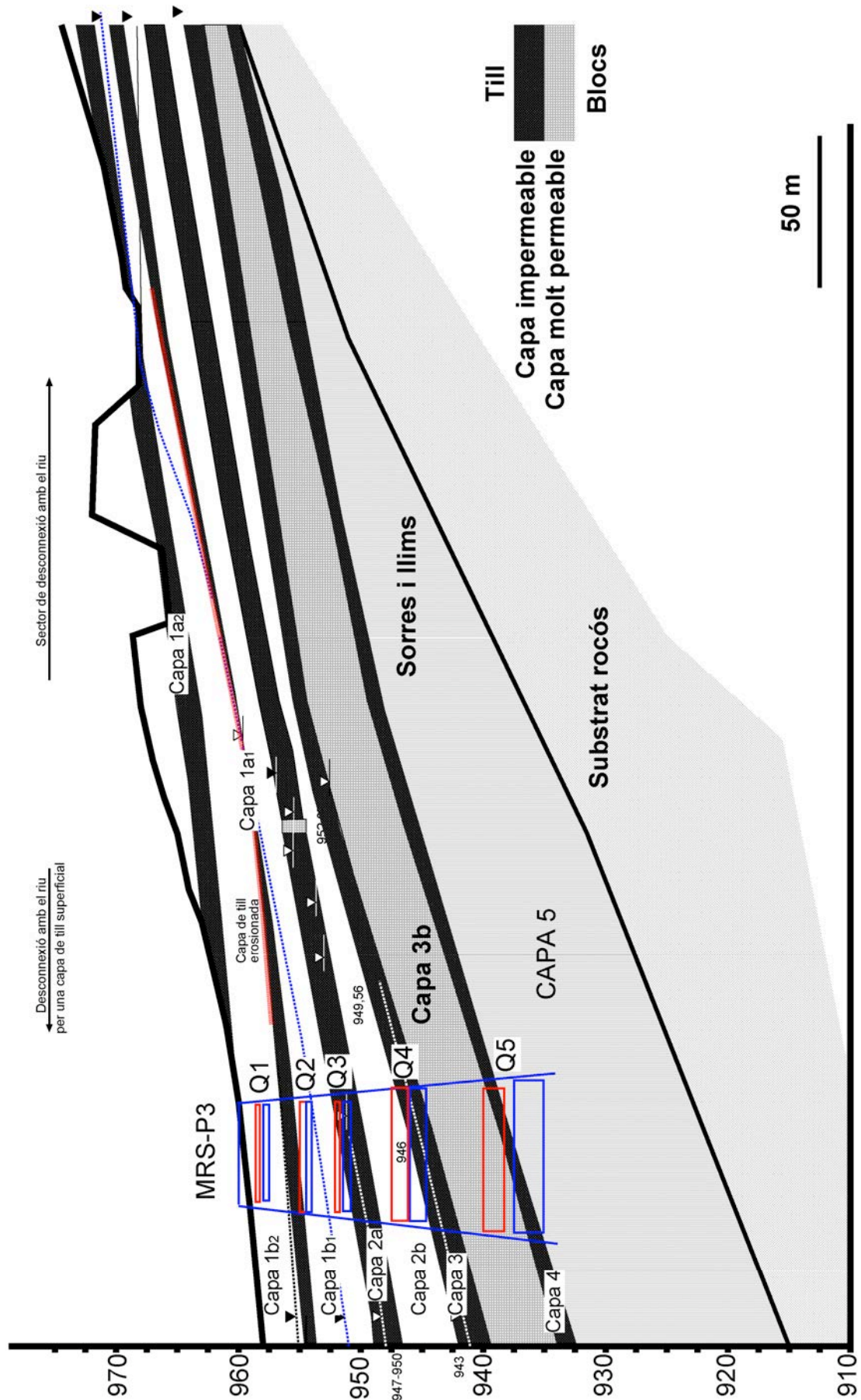


Figura 33: Font expedient A 018.03.08 i A 009.12.13.

3.3.3 Possible tipologia de contaminació detectada amb SNMR

A la Zona No Saturada es detecta contaminació per hidrocarburs amb SNMR (**Figura 33**, moment d'impulsió Q1). No obstant l'aplicació de la FFT en molts casos pot comportar múltiples possibilitats de molècules orgàniques (organoclorats?) i hidrocarburs. En aquestes condicions la SNMR pot utilitzar-se com un mètode semiquantitatiu i de diagnòstic. Si s'en fa un ús qualitatiu de la senyal NMR, la ressonància magnètica és un mètode ràpid per a la delimitació del plomall de contaminació en zona no saturada. En zona vadosa permet la detecció de compostos orgànics amb FFT, tot i què pot ser insuficient per a la seva identificació concreta (**Figura 33**, moment d'impulsió Q2), no obstant permet la detecció de LNAPL observant la relació entre els temps de relaxació. Dins de la Zona Saturada la investigació dels temps de relaxació (T_1 i T_2^*) també permeten situar plomalls de contaminació (DNAPL, **Figura 33**, moments d'impulsió Q4 i Q5.), sempre i quan existeixi un bon marc conceptual del funcionament de l'aquífer. Per últim dir que l'exemple exposat consta únicament de 5 moments d'impulsió, però que la resolució pot ser molt superior en NMR, sempre a costa del temps d'adquisició de les dades.