

# MODELO MATEMÁTICO PARA AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM NAPL

Fernando Mazo D’Affonseca\*; Michael Finkel; Sharonne Park & Philipp Blum

## RESUMO

Um modelo matemático foi desenvolvido para avaliar, em curto período computacional, o desempenho de estratégias de remediação de áreas contaminadas com NAPLs. O modelo foi concebido para realizar simulações simultâneas de inúmeros compostos e condições de contorno transientes. Sua capacidade preditiva foi avaliada de acordo com os resultados obtidos a partir da simulação de um experimento realizado em um tanque de grande porte, no qual emissões de contaminantes de uma zona contendo DNAPL foram monitoradas sob condições estacionárias e transientes durante cerca de 20 meses. Os resultados obtidos demonstram que o presente modelo é capaz de fornecer previsões consistentes em curtos períodos computacionais, possibilitando, desta forma, a consideração sistemática de específicos cenários de remediação. O modelo proposto trata-se de uma ferramenta simples que pode ser adequadamente empregada para apoiar o processo de tomada de decisões.

## ABSTRACT

A mathematical model was designed to simulate, within a reasonable computing time, NAPL source zone remediation scenarios. Transient boundary conditions and simultaneous simulations of an unlimited number of compounds are supported. The predictive capability of the proposed model was assessed based on the results from simulating a large-scale tank experiment, in which DNAPL release was monitored under steady-state and transient conditions during 20 months. The obtained results show that the developed model is able to provide consistent predictions at reduced computing time. Therefore, it allows for a systematic consideration of specific remediation scenarios. This model consists of a simple tool that can be adequately used to support decision-making processes.

**Palavras chaves:** NAPL, modelagem, remediação.

\* Autor de correspondência; Center for Applied Geoscience (ZAG), University of Tübingen; Sigwartstr. 10; D-72076 Tübingen, Germany; Phone: +49 7071 29 73 180; Fax: +49 7071 5059; e-mail: fernando.mazo-daffonseca@uni-tuebingen.de

## 1 - INTRODUÇÃO

Extensivas e persistentes contaminações de águas subterrâneas ocorrem como resultado de significantes emissões de contaminantes a partir de zonas contendo fase líquida não aquosa (NAPL), também denominada como fase livre. Na procura por alternativas de se evitar manutenções prolongadas de aquíferos contaminados, o potencial benefício de enérgicas tecnologias de curta duração para remediação de áreas com NAPL tem sido objeto de debates técnicos e políticos (e.g. [1]). Os potenciais benefícios de uma redução ativa de massa de NAPL são, por exemplo, um período de remediação mais curto, a eliminação de uma operação e manutenção de longo prazo, menores restrições quanto ao uso futuro da água subterrânea e consistência com os objetivos dos órgãos reguladores. Dentre as barreiras para implementação de medidas ativas de remediação (e.g. injeção de surfactantes) de áreas-fonte com NAPL, pode-se citar, por exemplo, a falta de dados confiáveis a respeito dos custos e do desempenho da técnica a ser utilizada [2]. Em função disso, tomadas de decisões sobre as estratégias a serem adotadas para sanear áreas com NAPL deveriam levar em conta todos os possíveis cenários de remediação, para cada caso específico.

Dada a complexidade dos processos envolvidos na previsão da praticabilidade, do custo-benefício e dos possíveis impactos adversos das tecnologias de remediação disponíveis (e.g. migração não-controlada de contaminantes), o uso de apropriados modelos matemáticos torna-se necessário. Vários modelos estão disponíveis para auxiliar nas tomadas de decisões, desde simples modelos analíticos (e.g. [3, 4, 5]) a sofisticados modelos numéricos tri-dimensionais e de alta resolução (e.g. [6, 7, 8]). Embora modelos numéricos sejam amplamente utilizados e bem aceitos, em casos de contaminação por NAPLs com composição química complexa (e.g. gasolina, alcatrão, creosoto), simulações sistemáticas de estratégias de remediação de longa duração são frequentemente impraticáveis, devido ao excessivo período computacional requerido por esses modelos.

Neste artigo, o modelo SODECMOD é proposto como uma alternativa viável para avaliação da performance de estratégias de remediação de áreas contaminadas com NAPLs, dentro de um curto período computacional. Sua habilidade para prever a emissão de contaminantes de áreas-fonte contendo NAPLs foi verificada a partir da simulação de um experimento realizado em um tanque experimental de grande porte [9]. Neste tanque concentrações de contaminantes liberados por uma zona com DNAPL (fase líquida densa não aquosa) de alcatrão, em saturação residual (*blobs*), foram monitoradas por cerca de 20 meses (1.67 anos) sob condições de fluxo estacionário e transiente, como também,

sob aplicação de surfactante. O modelo numérico MIN3P [10] foi empregado para simular o experimento sob um regime de fluxo estacionário e seus resultados foram comparados com os produzidos pelo SODECMOD para o mesmo período.

## 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A ferramenta preditiva SODECMOD (*Source Decay Models*) simula cenários de depleção de NAPLs em condições naturais e sob impacto de remediação ativa. Ela é capaz de reproduzir a emissão de contaminantes de acordo com a lei de Raoult e representa áreas-fonte através de um módulo uni-dimensional, definido como R1D. Para fins comparativos, simples modelos de balanço de massa, baseados nos modelos propostos por [9], também foram implementados e denominados neste artigo como CM1 e CM2.

O módulo R1D foi conceptualizado para simular a depleção de NAPLs (mono ou multicomponente) em saturação residual, em aquíferos porosos e homogêneos, e sob condições de fluxo estacionário ou transiente, através de uma sequência de  $N$  células regulares orientadas paralelamente ao fluxo subterrâneo. As células do modelo são numeradas de acordo com a direção de fluxo, assim,  $n = 1$  representa a primeira célula à montante. Em um determinado tempo  $t$ , a concentração de saturação de um determinado composto  $i$  ( ${}^{sat}_n C_i^{(t)}$ ) em cada célula é definida como:

$${}^{sat}_n C_i^{(t)} = \gamma_i \cdot X_i^{(t)} \cdot S_i \quad (1)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do composto  $i$ ,  $X_i^{(t)}$ , é a fração molar de  $i$  no tempo  $t$  e na célula  $n$ , e  $S_i$  representa a solubilidade aquosa de  $i$ . Adicionalmente, a concentração aplicável em cada célula,  ${}_n C_i^{(t)}$ , é definida da seguinte forma:

$${}_n C_i^{(t)} = \begin{cases} {}^{sat}_n C_i^{(t)} & \text{se } n = 1 \\ {}^{sat}_n C_i^{(t)} & \text{se } {}_{n-1} C_i^{(t)} < {}^{sat}_n C_i^{(t)} \text{ e } n > 1 \\ {}_{n-1} C_i^{(t)} & \text{se } {}_{n-1} C_i^{(t)} \geq {}^{sat}_n C_i^{(t)} \text{ e } n > 1 \end{cases} \quad (2)$$

Note que a concentração aplicável pode ser maior que a correspondente concentração de saturação. Claramente, neste caso específico, não há dissolução de  $i$  na célula  $n$ . Injeção de surfactantes é simulada através do uso de concentrações de saturação aumentadas de  $i$ , pela presença de surfactantes ( ${}^{sat*}_n C_i^{(t)}$ ), durante o respectivo período de injeção:

$${}_n^{sat*} C_i^{(t)} = {}_n C_i^{(t)} \cdot \left[ 1 + \left( K_i^{mic} (C_s - CMC) \right) \right] \quad (3)$$

onde  $K_i^{mic}$  é o coeficiente de partição entre água e micelas, um parâmetro que é específico para ambos, o surfactante usado e o composto  $i$ .  $C_s$  e CMC são definidos como sendo a concentração do surfactante e sua correspondente concentração micelar crítica, respectivamente.

Durante as simulações, a fração molar de  $i$  na fase livre,  ${}_n X_i^{(t)}$ , é continuamente atualizada de acordo com a composição química do NAPL, a qual é alterada de acordo com a taxa de depleção de seus constituintes. Para um determinado composto  $i$ , sua taxa de depleção,  $\partial_n M_i^{(t)} / \partial t$ , é definida como:

$$\frac{\partial_n M_i^{(t)}}{\partial t} = \begin{cases} \frac{Q^{(t-1)} \cdot ({}_n^{sat} C_i^{(t-1)})}{\partial t} & \text{se } n = 1 \\ \frac{Q^{(t-1)} \cdot ({}_n^{sat} C_i^{(t-1)} - {}_{n-1} C_i^{(t-1)})}{\partial t} & \text{se } {}_{n-1} C_i^{(t-1)} < {}_n^{sat} C_i^{(t-1)} \quad \text{e } n > 1 \\ 0 & \text{se } {}_{n-1} C_i^{(t-1)} \geq {}_n^{sat} C_i^{(t-1)} \quad \text{e } n > 1 \end{cases} \quad (4)$$

onde  ${}_n^{sat} C_i^{(t-1)}$ ,  ${}_n C_i^{(t-1)}$  e  $Q^{(t-1)}$  são a concentração de saturação de  $i$ , a concentração aplicável de  $i$  e o fluxo volumétrico de água subterrânea previamente simulado ( $t-1$ ), respectivamente. O fluxo total de massa  $W_i^{(t)}$  pode ser estimado a partir do fluxo volumétrico de água subterrânea ( $Q^{(t)}$ ) e da concentração de  $i$  na última célula à jusante ( $n = N$ ):

$$W_i^{(t)} = Q^{(t)} \cdot ({}_N C_i^{(t)}) \quad (5)$$

Na ferramenta SODECMOD, extensões dos modelos propostos por [4] foram executadas para que condições de contorno transientes pudessem ser simuladas. Desta forma, o modelo de balanço de massa CM1 é uma compilação extendida do modelo “*Compound Model*” proposto por [4]. De acordo com este modelo, para um determinado contaminante, sua concentração média na área-fonte com NAPL é mantida constante até que uma determinada porcentagem de sua massa inicial (definida pelo usuário) seja exaurida. Subsequentemente, sua concentração passa a seguir um decaimento de primeira ordem. O modelo CM2 é baseado nos modelos “*Step Function*” e “*Linear Decay*”, propostos por [4]. Neste modelo, para um determinado contaminante, sua concentração na zona contaminada com NAPL remanesce constante até que uma porcentagem de sua massa inicial (definida pelo usuário) seja exaurida neste local. A partir deste momento, sua concentração é reduzida linearmente ao longo do tempo.

O modelo numérico utilizado para fins comparativos, MIN3P, trata-se de um modelo de transporte reativo que integra uma controlada rede de reações cinéticas generalizadas, como também, equações de equilíbrio e processos de transporte advectivo-dispersivo. MIN3P simula dissolução de NAPLs de acordo com a lei de Raoult. Uma descrição detalhada do modelo numérico MIN3P é apresentada em [10]. MIN3P já foi empregado para simular vários problemas hidrogeoquímicos, incluindo casos envolvendo dissolução de NAPLs (e.g. [8, 11]).

### 3 - DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO E DOS MODELOS

Dados de um experimento conduzido em um tanque com 8 m de extensão, 1m de largura e 3m de altura [9] (Figura 1), foram utilizados para avaliar a ferramenta preditiva SODECMOD. Neste tanque, um aquífero artificial foi construído com três tipos de materiais granulares e com duas zonas distintas contendo DNAPL de alcatrão: (i) uma zona com DNAPL em saturação residual e (ii) uma zona formada por uma piscina (*pool*) de DNAPL (i.e. saturação de DNAPL igual a 100%), com 2,5 m de extensão e situada na base do respectivo aquífero. Os modelos apresentados neste trabalho foram utilizados para simular somente a zona com DNAPL residual, a qual foi construída em uma areia quartzosa, com uma condutividade hidráulica média de  $5,5 \cdot 10^{-3}$  m/s.

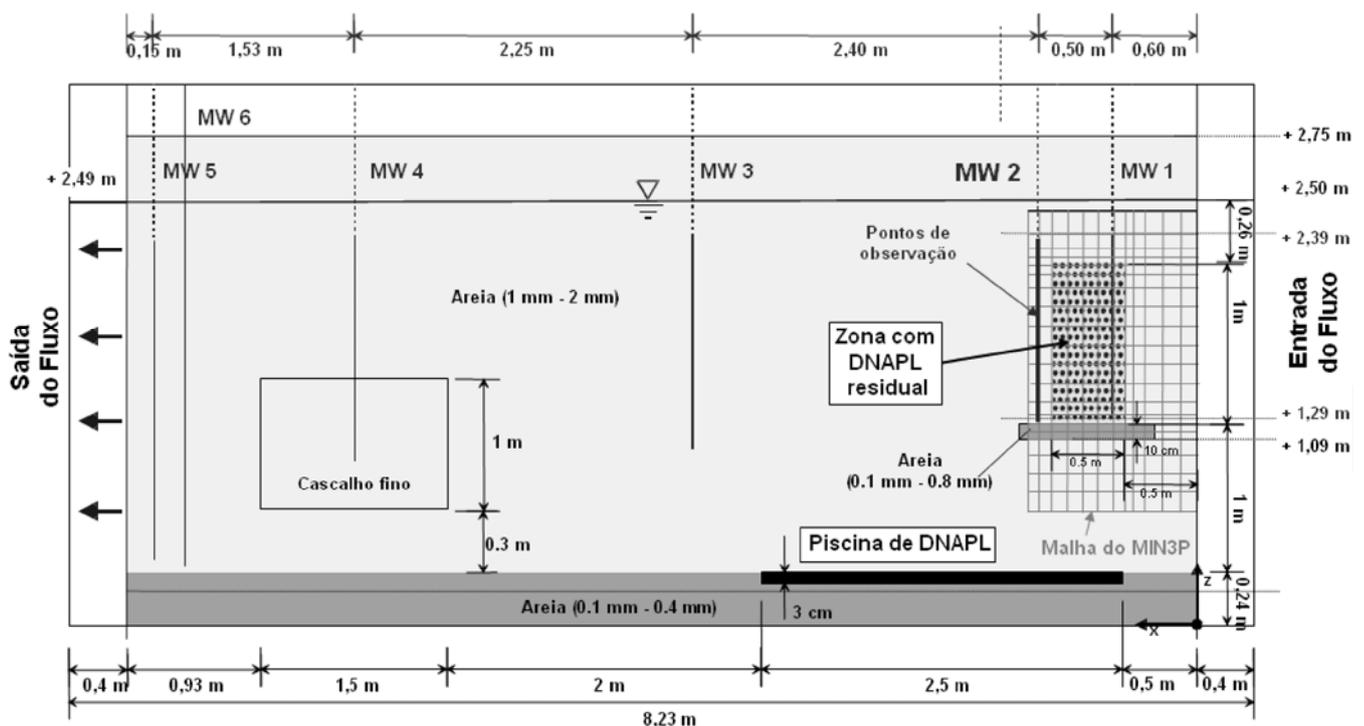


Figura 1. Esquema do Experimento [9], Incluindo a Malha do Modelo MIN3P.

Ao todo, 11,4 kg de fase livre de alcatrão foram utilizados para a criação da zona de DNAPL residual homogênea com 0,5 m de extensão (paralelo à direção de fluxo), 1,0 m de altura e 1,0 m de largura. Uma camada de 10 cm de espessura foi construída abaixo da zona residual com areia quartzosa industrial fina, com uma condutividade hidráulica média de  $1.0 \cdot 10^{-6}$  m/s, para que uma potencial migração vertical de DNAPL de alcatrão, em direção à piscina de DNAPL, fosse prevenida. A porosidade do aquífero foi calculada em 39 % e a saturação de DNAPL da zona residual foi estimada em 4,86 %. Devido a limitações analíticas, a definição completa da composição química de um alcatrão não é possível [10]. Desta forma, somente 38,32 % da massa total do DNAPL de alcatrão utilizado no experimento pôde ter sua composição química identificada [9]. Esta porção é constituída por 29 compostos, os quais apresentam porcentagem em peso variando de 0,095 % (benzeno) a 14,09 % (naftaleno). Uma descrição completa desse experimento e da composição química do DNAPL é apresentada por [9].

Durante o período do experimento, o tanque operou sob 6 períodos de fluxo (PF) distintos. Adicionalmente, uma injeção de surfactante de curta duração foi conduzida por um período de 14 dias (Tabela 1). Assumindo que o experimento representa uma sequência real de aplicação de específicas estratégias de remediação, PF 1 e PF 4 podem ser tratados como sendo períodos de atenuação natural monitorada (MNA), PF 2, 3 e 5 como representantes de tecnologias que aceleram a remoção de NAPL através do incremento do fluxo de água (e.g. *pump & treat*), e PF 6 como o retorno à estratégia de MNA, interrompida por uma injeção de surfactante (IS) de curta duração, com uma concentração de surfactante de 850 mg/L e uma correspondente concentração micelar crítica de 100 mg/L.

Tabela 1. Descrição dos Períodos de Fluxo (PF) e de Injeção de Surfactante (IS)

Eventos	Início [anos]	Fim [anos]	Velocidade de Darcy [m/dia]
PF 1	0,00	0,49	0,65
PF 2	0,49	0,60	1,96
PF 3	0,60	0,66	1,32
PF 4	0,66	0,81	0,66
PF 5	0,81	0,85	1,91
PF 6	0,85	1,67	0,65
IS	1,01	1,05	-

Concentrações medidas em 8 pontos de observação, localizados 10 cm à jusante da zona contendo DNAPL em saturação residual e ao longo de uma seção transversal de monitoramento denominada MW 2 (Figura 1), foram medidas 34 vezes durante o experimento. Para cada evento de amostragem e para cada composto, a média de suas concentrações medidas nos 8 pontos de observação foi calculada, de forma que uma concentração representativa para zona residual como um todo fosse obtida para cada composto. Essas concentrações médias foram posteriormente utilizadas para fins de calibração e avaliação da capacidade preditiva de cada modelo.

Um modelo bi-dimensional foi construído com o modelo numérico MIN3P (Figura 1). A condição de contorno da borda superior e inferior do modelo foi definida como sendo ausente de fluxo. Nas bordas de entrada (direita) e saída de fluxo (esquerda), cargas hidráulicas constantes foram estabelecidas. Adicionalmente, a zona contendo DNAPL em saturação residual foi dividida em 5 colunas ao longo da direção de fluxo. Com o objetivo de se obter uma comparação adequada entre o módulo R1D do SODECMOD e MIN3P, a mesma discretização foi aplicada para ambos. MIN3P foi utilizado para simular somente o PF 1.

Com o auxílio do programa UCODE 2005 [13], parâmetros hidrogeoquímicos foram automaticamente estimados dentro do intervalo de seus desvios padrões, especificados por [9]. Devido ao elevado tempo computacional requerido pelo modelo MIN3P, este modelo não foi calibrado. Para a simulação da injeção de surfactantes, os valores de  $K^{mic}$  utilizados para cada composto foram determinados através da medida de suas concentrações sob diferentes concentrações de surfactantes em experimentos tipo *batch-tests*, seguindo o método proposto por [14].

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentro de um período computacional de poucos segundos, SODECMOD foi capaz de prever adequadamente o comportamento das concentrações de grande parte dos compostos provenientes do DNAPL de alcatrão durante o PF 1. Uma comparação dos resultados obtidos pelos diversos modelos utilizados na simulação do naftaleno (composto predominante no DNAPL) durante PF 1 é apresentada na Figura 2. Conforme pode ser observado, com exceção do modelo CM2, todos os outros modelos puderam simular o efeito de cauda (*tailing*) das concentrações de naftaleno. Embora MIN3P tenha subestimado as concentrações iniciais de naftaleno, o período de queda das

concentrações foi satisfatoriamente simulado. Além disso, mesmo sem ter sido calibrado, os resultados do MIN3P foram satisfatórios. Para quase todos os compostos para os quais MIN3P forneceu bons resultados, R1D também o fez. E quando MIN3P não conseguiu devidamente prever as concentrações, R1D tampouco foi capaz.

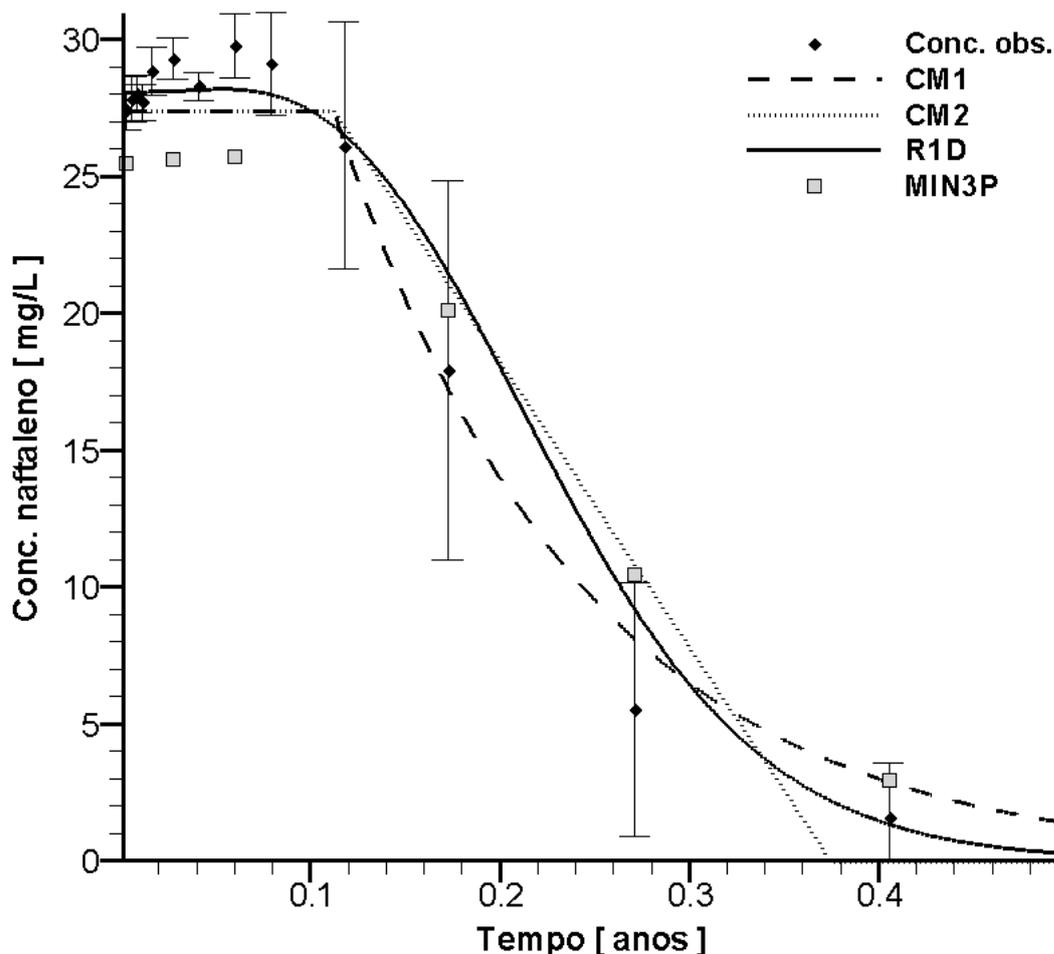


Figura 2. Concentrações Observadas (Incluindo Desvios Padrões) e Concentrações Calculadas de Naftaleno Durante o PF 1.

Como as concentrações observadas dos compostos mais solúveis do DNAPL estavam muito baixas, ou não detectáveis, no momento em que foi injetado surfactante no tanque, a avaliação da capacidade preditiva da ferramenta SODECMOD para simular a depleção do DNAPL sob condições transientes focou-se nos compostos com baixa solubilidade (i.e. PAHs). Adicionalmente, dentre os módulos implementados no SODECMOD, somente R1D foi utilizado para simular o experimento em sua totalidade, em função deste ser capaz de simular uma eventual elevação das concentrações devido à variação temporal das frações molares dos compostos no presente NAPL. Ressalta-se

que durante a dissolução de um NAPL de composição química complexa, compostos pouco solúveis normalmente apresentam um aumento de concentração à medida que compostos mais solúveis são dissolvidos da área-fonte [15]. Os resultados gerados por R1D para os compostos acenafteno, fenantreno, fluoranteno e 2-metilnaftaleno estão apresentados na Figura 3.

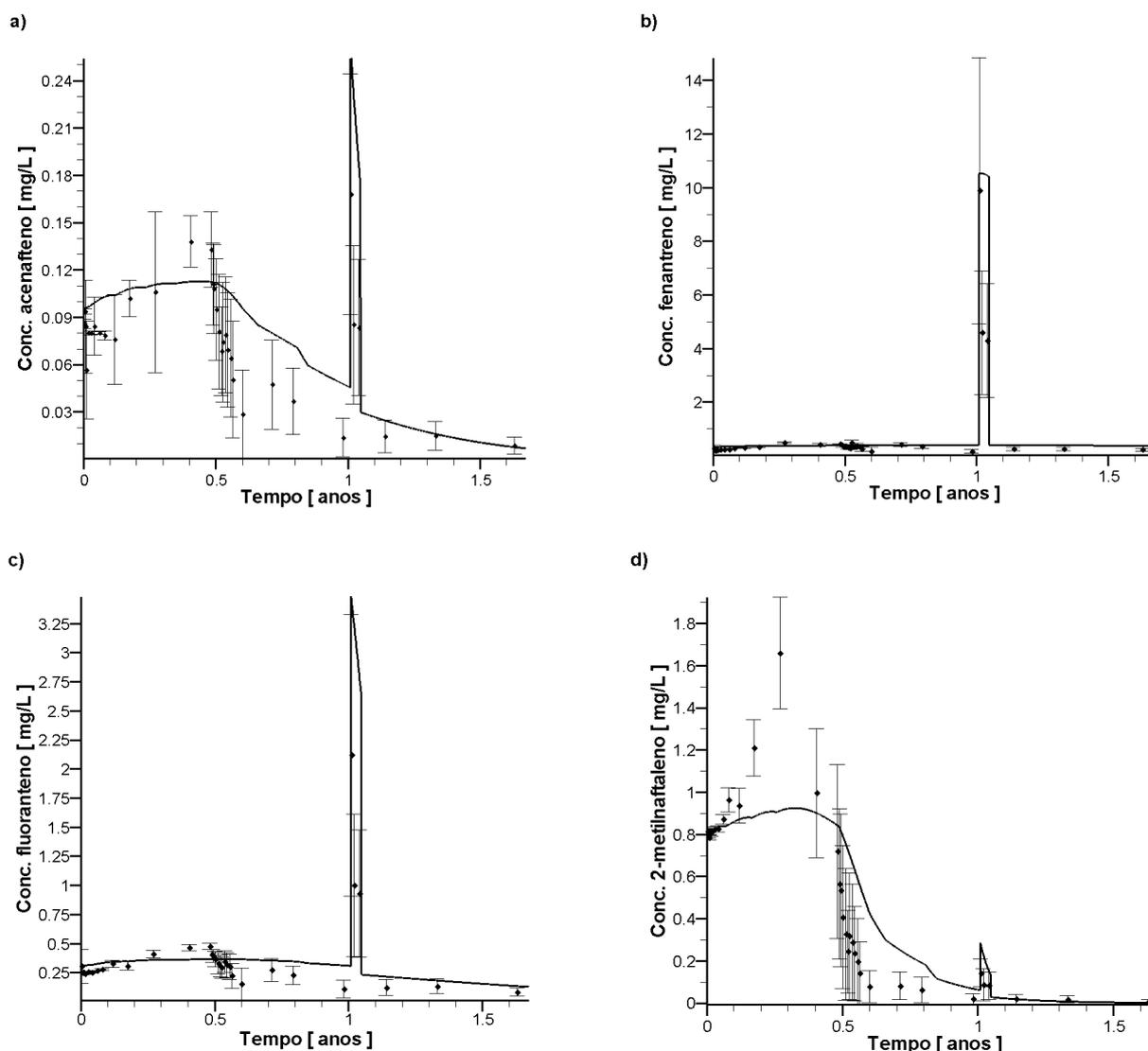


Figura 3. Concentrações Observadas ( $\blacklozenge$ ), Incluindo Desvios Padrões, e Concentrações Calculadas pelo R1D (—), sob Períodos de Fluxo Transiente e Injeção de Surfactante, para (a) Acenafteno, (b) Fenantreno, (c) Fluoranteno e (d) 2-Metilnaftaleno.

A partir da análise da Figura 3, pode-se observar que R1D conseguiu prever o comportamento das concentrações sob distintos períodos de fluxo e de injeção de surfactante. A superestimação das concentrações calculadas após os 0,5 anos de fluxo estacionário (PF 1) deve-se provavelmente à efeitos de diluição (com o tempo, a distribuição de DNAPL pode tornar-se heterogênea, causando diluição e decréscimo das

concentrações médias) e/ou cinéticos (a dissolução de contaminantes do DNAPL pode se dar em um intervalo de tempo maior que o tempo necessário para a água fluir através da zona residual).

Limitação cinética (i.e. ausência de equilíbrio químico) pode ter sido a principal causa da abrupta queda nas concentrações observadas durante PF 2 e PF 3, períodos em que a velocidade da água no experimento foi substancialmente elevada. Nota-se que durante PF 4, quando a velocidade da água foi reduzida a um valor próximo ao do PF 1, houve um ligeiro acréscimo nas concentrações em relação aos PF 2 e PF 3 (Figura 3), indicando que condições mais próximas do equilíbrio químico podem ter sido alcançadas.

## **5 - CONCLUSÕES**

Um modelo matemático foi desenvolvido para avaliar o desempenho de estratégias de remediação dentro de um curto tempo computacional. A partir dos resultados obtidos com a simulação de um experimento conduzido em um tanque de grande porte, pôde-se demonstrar que esse modelo desempenhou-se bem na reprodução da emissão de contaminantes de uma zona contendo DNAPL de alcatrão em saturação residual, comparado com o modelo numérico MIN3P e com as concentrações observadas no experimento.

Uma vantagem particular configura-se no seu reduzido tempo computacional. Considerando que o modelo proposto é capaz de oferecer estimativas consistentes para diferentes estratégias de remediação, ele pode ser apropriadamente utilizado para assistir tomadas de decisões. Adicionalmente, seu reduzido período computacional permite com que análises de incerteza dos parâmetros utilizados sejam facilmente executadas. Em sua configuração atual, somente tecnologias de remediação que envolvem variações de fluxo de água e injeção de surfactantes podem ser simuladas. No entanto, em função de sua estrutura modular, outras tecnologias de remediação podem ser devidamente incorporadas no futuro.

## **6 - AGRADECIMENTOS**

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer a Dr. Christina Eberhardt pelo fornecimento dos dados do experimento. O primeiro autor também agradece ao Ministério de Educação e Pesquisa do Governo Federal Alemão (BMBF) por financiar sua pesquisa dentro do Programa Internacional de Estudos de Pós-Graduação em Tecnologias da Água (IPSWaT).

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] US EPA (2003), The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion? US Environ. Protection Agency. EPA/600/R-03/143, Cincinnati, Ohio.
- [2] Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) (2002), DNAPL source reduction: facing the challenge. ITRC, April 2002.
- [3] Falta, R. W.; Rao, P. S. & Basu, N. (2005), Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones - I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *J. Contam. Hydrol.* 78(4), pp. 259-280.
- [4] Newell, C.J. & Adamson, D.T. (2005), Planning-level source decay models to evaluate impact of source depletion on remediation time frame. *Remediation.* 15(4), pp. 27-47.
- [5] Fure, A. D.; Jawitz, J. W. & Annable, M. D. (2006), DNAPL source depletion: Linking architecture and flux response. *J. Contam. Hydrol.* 85(3-4), pp. 118-140.
- [6] Parker, J.C. & Park, E. (2004), Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.* 40, W05109. doi:10.1029/2003WR002807.
- [7] Christ, J. A.; Ramsburg, C. A.; Pennell, K. D. & Abriola, L. M. (2006), Estimating mass discharge from dense nonaqueous phase liquid source zones using upscaled mass transfer coefficients: An evaluation using multiphase numerical simulations, *Water Resour. Res.* 42, W11420, doi:10.1029/2006WR004886.
- [8] D'Affonseca, F. M.; Blum, P.; Finkel, M.; Melzer R. & Grathwohl, P. (2008), Field scale characterisation and modelling of contaminant release from a coal tar source zone. *J. Contam. Hydrol.*, 102(1-2), pp. 120–139.
- [9] Eberhardt, C. & Grathwohl, P. (2002), Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* 59(1-2), pp. 45-66.
- [10] Mayer, K. U.; Frind, E. O. & Blowes, D. W. (2002), Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38(9), doi:10.1029/2001WR000862.
- [11] Broholm, M. M.; Christophersen, M.; Maier, U.; Stenby, E. H.; Höhener, P. & Kjeldsen, P. (2005), Compositional evolution of the emplaced fuel source in the vadose zone field experiment at airbase Vaerlose, Denmark. *Environ. Sci. Technol.* 39(21), pp. 8251-8263

- [12] Birak, P.S. & Miller C.T. (2009), Dense non-aqueous phase liquids at former manufactured gas plants: challenges to modeling and remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 105(3-4), pp. 81–98.
- [13] Poeter, E. P.; Hill, M. C.; Banta, E. R.; Mehl, S. & Christensen, S. (2005), UCODE\_2005 and six other computer codes for universal sensitivity analysis, calibration, and uncertainty evaluation: *US Geol. Survey Techniques and Methods*, 6-A11, 283.
- [14] Loyek, D. (1998), Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase. PhD Thesis, University of Tübingen, Tübingen, Germany.
- [15] Fraser, M.; Barker J. F.; Butler, B.; Blaine, F.; Joseph, S. & Cooke, C. (2008), Natural attenuation of a plume from an emplaced coal tar creosote source over 14 years, *J. Contam. Hydrol.*, 100, pp.101-115.