

Transporte reactivo en la zona no saturada

Carlos Ayora

Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC, Lluís Solé Sabarís, s/n. 08028 Barcelona, España

El transporte reactivo es uno de estos instrumentos, que integra procesos acoplados de la física, la geoquímica y más recientemente la microbiología. La mayoría de estos procesos no son lineales y están fuera del alcance de nuestra forma intuitiva y lineal de razonar. Partiendo de un caso concreto sobre la disolución de un hormigón, se enumeran los diferentes estadios metodológicos involucrados en el transporte reactivo, desde el modelo conceptual, los procesos y leyes físicas, los principios de conservación y los métodos de resolución. Los resultados del ejemplo ilustran el alcance de los mismos, su sensibilidad frente a los parámetros empleados y su contraste con datos experimentales. Se destaca finalmente que, dada la complejidad de los procesos naturales y las incertidumbres asociadas, no es en general posible utilizar los modelos de transporte reactivo en un sentido predictivo estricto. En cambio resultan muy eficaces en el análisis riguroso de los procesos y en la evaluación de la predominancia de unos sobre otros. Se puede decir que el transporte reactivo es un control de calidad que imponemos a los modelos conceptuales. Más que conocer con certeza los procesos que tienen o han tenido lugar, la modelización de transporte reactivo permite descartar con rigor los que no son o no han sido posibles.

1. Introducción

El avance de la Ciencia requiere la comprensión de los procesos naturales. Para el mejor estudio de estos procesos, los científicos normalmente tratan de aislarlos del resto y limitar las condiciones externas. Sin embargo, una vez estudiado un proceso, al volver a situarlo en un contexto natural nos encontramos con una enorme complejidad e interrelación con otros procesos.

Nuestra forma de pensar está acostumbrada a imaginar procesos lineales, son los problemas de aritmética que nos enseñan de pequeños. Si ayer debíamos 10, hoy 20, mañana deberemos 30. Sin embargo, cuando una ley no es lineal nos cuesta mucho

adivinar el resultado. ¡Qué decir de los procesos del sistema Tierra, basados en la interrelación entre fenómenos con leyes no lineales! Necesitamos, pues, instrumentos que nos ayuden a ‘imaginar’.

El transporte reactivo es uno de estos instrumentos, que integra procesos acoplados de la física, la geoquímica y más recientemente la microbiología. Así, por ejemplo, el estudio de un suelo requiere tener en cuenta procesos de flujo de calor, de agua y de gas, transporte de masa y reacciones entre los fluidos, los microorganismos y el medio sólido. Lo mismo podría decirse de la génesis de un depósito hidrotermal, que involucra la ascensión de un magma, disipación de calor, circulación convectiva de fluidos y transporte de masa de unos lugares a otros. En Ciencias de la Tierra, la utilidad del transporte reactivo es todavía mayor: nos permite especular con algo de rigor sobre procesos fuera del rango de experimentación en el tiempo y/o en el espacio.

A continuación se exponen las bases metodológicas del uso de la modelización del transporte reactivo. Esta exposición no pretende ser exhaustiva en cuanto a los procesos involucrados. Al contrario, para facilitar la conexión entre las diferentes partes, se partirá de un caso concreto de modelización de transporte reactivo en la pared de un contenedor de hormigón. Aunque parezca un caso específico de ingeniería, los procesos físicos y químicos involucrados son exactamente los mismos que tienen lugar en un suelo de clima árido. Después de la descripción del modelo conceptual, base de cualquier modelización, se enumerarán los procesos físicos y químicos que participan en este modelo, así como las leyes y principios de conservación que permiten su descripción cuantitativa. Para abreviar, los métodos numéricos de resolución no se tratarán aquí. Finalmente se comentaran los resultados, su alcance y limitaciones, así como el análisis de sensibilidad y la necesaria comparación con los datos experimentales accesibles.

2. Modelo conceptual

El modelo conceptual es una representación cualitativa de un proceso integrado. La mayor parte del trabajo de modelación se debe invertir en la elaboración de este modelo conceptual: ninguna observación debe estar en contradicción con el modelo. Los programas de cálculo son cada vez más amigables, pero pasar a realizar cálculos sin un modelo conceptual robusto conduce sin duda a una pérdida de tiempo.

En nuestro ejemplo, los residuos radiactivos de baja intensidad se guardan en celdas en el Centro de Almacenamiento de residuos de "El Cabril" (Córdoba). Las celdas son

básicamente paralelepípedos de hormigón que alojan contenedores cúbicos, también de hormigón, en cuyo interior se disponen los residuos. Desde el verano del año 2003 se recoge agua del desagüe de la celda 16 en la segunda mitad del verano y durante un período mas largo en invierno. Se podría pensar que el agua recogida procede de la lluvia. Sin embargo, los períodos de recogida no parecen guardar ninguna correlación con la lluvia. Además, se han realizado diversas pruebas de infiltración que concluyen que las celdas pueden considerarse estancas. A nadie se le escapa la importancia que tiene para la estanqueidad del almacén el determinar el origen del agua recogida. Por ello, el Grupo de Hidrogeología-Geoquímica de UPC-CSIC postuló una hipótesis alternativa sobre la procedencia del agua recogida en la Celda 16 (Saaltink et al., 2005; Ayora et al., 2006).

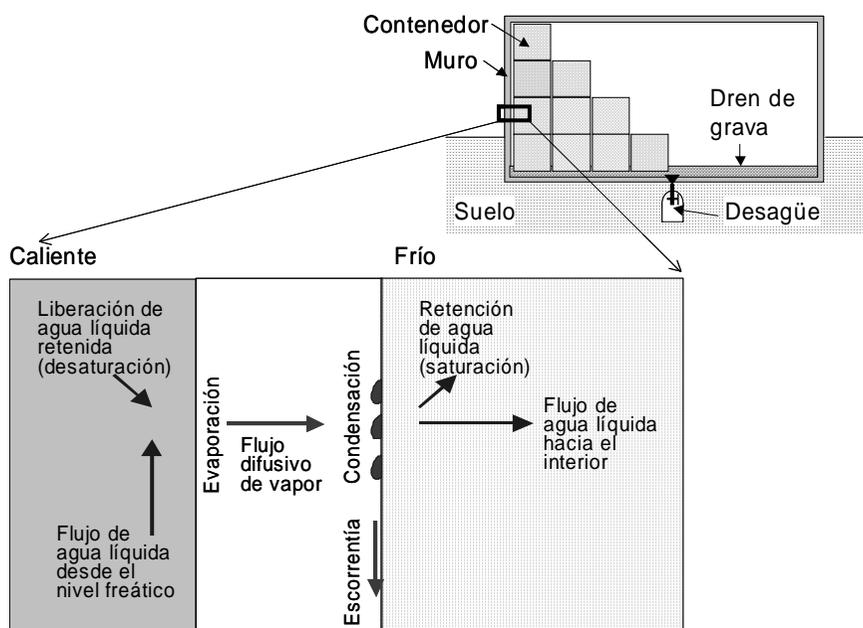


Figura 1. Modelo conceptual de flujo de agua en el muro y el contenedor de hormigón en una situación de verano

Como modelo conceptual postulamos que el fenómeno estaría causado por procesos de evaporación y condensación en el interior de la celda, provocados por variaciones térmicas en las paredes de la misma (Figura 1). Por ejemplo, en verano el muro exterior se calienta, mientras que el contenedor interior está más frío (el aire es mal conductor del calor). En la pared interior del muro caliente se produce evaporación, mientras que en la exterior no debido a una pintura impermeabilizante. La desecación del muro causa

la succión de agua desde el suelo. La evaporación en la pared interior del muro causa un aumento de la presión de vapor, y este fluye hacia la pared del contenedor, más fría, donde condensa. Parte del agua condensada fluye hacia el interior del contenedor, donde los poros no están saturados de agua, parte del agua se escurre hacia el suelo y es recogida en el desagüe. El fenómeno se invierte en invierno, y el escurrimiento tiene lugar en la pared interior del muro. Es de esperar que la evaporación cause un incremento de concentración de solutos y se llegue a la precipitación de sales en las paredes. La condensación posterior y la escorrentía disuelven los minerales precipitados y arrastran los solutos al desagüe. ¿Es factible este modelo conceptual?

3. Procesos y sus leyes

El modelo conceptual propuesto contiene los siguientes procesos:

- Conducción del calor
- Evaporación y condensación del vapor en las paredes de celda y contenedores.
- Flujo capilar ascendente de agua a través del suelo y el hormigón de la celda.
- Flujo de agua líquida hacia el desagüe.
- Difusión de vapor entre los contenedores y la pared de la celda.
- Difusión de solutos en el líquido de los poros.
- Transporte advectivo de solutos en el agua líquida que fluye.
- Dispersión mecánica de solutos asociada al su transporte advectivo.
- Reacciones químicas entre especies acuosas disueltas.
- Reacciones de disolución y precipitación de fases sólidas.

A continuación se presentan brevemente los principios básicos de todos estos fenómenos. Un objetivo subsidiario es mostrar que todos los procesos que contempla el modelo conceptual son bien conocidos, tanto cualitativamente como desde el punto de vista de las ecuaciones que los rigen.

3.1. Conducción de calor

El calor fluye principalmente por conducción, es decir, por diferencia de temperatura. Este flujo conductivo, i_C (Wm^{-2}), es directamente proporcional al gradiente de temperatura y se expresa mediante la ley de Fourier:

$$i_C = -\lambda \nabla T \quad (1)$$

donde λ en este caso es la conductividad térmica. Esta conductividad es muy baja para el aire ($0.024 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), comparada con los valores de $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para agua, entre 1.0 y $1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para hormigón y entre 40 y $60 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para acero). Por tanto una capa de aire sirve como aislante térmico. Por el mismo motivo, un suelo seco aísla más que un suelo húmedo.

3.2. Evaporación-condensación

La evaporación es el balance entre los procesos de vaporización y condensación, que se producen de modo simultáneo en una interfaz líquido-gas (Figura 2). La vaporización es el paso de moléculas de agua de la fase líquida a la gaseosa (vapor) y depende sobre todo de la temperatura del agua, aunque también influyen la salinidad y la curvatura de la superficie líquida. La condensación es el proceso contrario (paso de moléculas de agua de la fase vapor a la líquida) y depende de la presión parcial del vapor de agua.

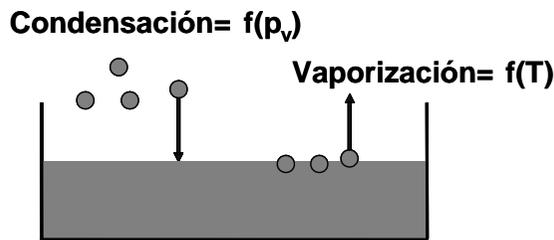


Figura 2. La evaporación es el balance entre condensación y vaporización. Cuando la temperatura de la superficie aumenta, tiende a aumentar la vaporización, produciéndose una evaporación neta. En caso contrario, se produce condensación neta.

Cuando la presión de vapor en el aire es muy baja, la vaporización supera a la condensación y se produce una evaporación neta. Esto hace que suba dicha presión de vapor, aumentando la condensación. Si no hay algún mecanismo que elimine vapor, su presión parcial seguirá aumentando hasta que la condensación iguale a la vaporización. En ese momento, el aire está saturado y a la presión de vapor correspondiente se le llama de saturación, p_s . Para una superficie plana de agua pura, p_s es una función de la temperatura, que viene dada por la siguiente expresión

$$p_s = 136075 \cdot \exp\left(-\frac{5239.7}{T}\right) \text{ MPa} \quad (2)$$

donde T es la temperatura de la superficie del agua expresada en grados Kelvin.

Es importante darse cuenta de la importancia de la evaporación en el balance de energía. El calor latente de evaporación es la energía requerida para pasar 1 kg de agua de fase líquida a vapor. Para ello debe compararse por un lado, los 330 kJ/kg del calor latente de congelación, y por otro, con el calor específico del agua en fase líquida, que es de 4,18 kJ/kg/°C y con el del aire húmedo, de 1.01 kJ/kg/°C. De este modo, fundir un 1 kg de hielo a 0 °C requiere 330 kJ, calentar el agua resultante de 0 a 100 °C requiere 418 kJ, mientras que evaporarla requerirá 2265 kJ (540 kcal). Es por este motivo que la mayoría de la energía solar incidente sobre la superficie de la Tierra se gasta en evaporar agua.

Aunque sabemos calcular p_s , la presión de vapor real del aire de los poros no sabemos todavía como calcularlo. Sin embargo, de momento, una variable muy relacionada es la humedad relativa h_r , que se define como la relación entre la presión de vapor existente en un punto, p_v , y la de saturación p_s :

$$h_r = \frac{p_v}{p_s} \quad (3)$$

Esta humedad suele expresarse como porcentaje. Por la definición de p_s , la humedad en equilibrio con una superficie plana de agua pura es del 100%. Sin embargo, como veremos más adelante, la presión de vapor en equilibrio con el agua viene afectada por la curvatura de la superficie. En presencia de una superficie cóncava la h_r es menor del 100%. Por el contrario, cerca de una gota de agua (superficie convexa), la h_r es mayor de 100%. Cabe añadir, por último, que la humedad en equilibrio con el agua también depende de la salinidad. Para una superficie plana de una salmuera con sal gema, la humedad atmosférica en equilibrio es del 76,4%, y para una salmuera con carnalita, del 30%.

Uno de los procesos más relevantes para explicar el fenómeno que se produce en el modelo conceptual descrito es el de la condensación del vapor de agua. Este es el fenómeno por el cual las plantas presentan rocío. El fenómeno se explica en la Figura 3. Partimos de un aire a una temperatura relativamente alta y con un determinado contenido de agua. Su humedad relativa en ese momento es inferior al 100%. Si el aire empieza a enfriarse, aunque se mantenga la misma humedad absoluta (definida como la relación entre el peso de agua y el peso del aire), la humedad relativa aumenta progresivamente, porque el denominador de la ecuación (3) disminuye de acuerdo con la ecuación (2). Si la temperatura sigue descendiendo, se puede llegar a alcanzar una humedad relativa del 100%. En ese momento se alcanza el punto de rocío y se empieza a producir condensación de agua. Un mayor descenso de temperatura producirá un aumento en el agua condensada. Si en ese momento se produjese un aumento de

temperatura, la humedad absoluta del aire se mantendría en el valor correspondiente a la de la última temperatura a la que se produjo la condensación.

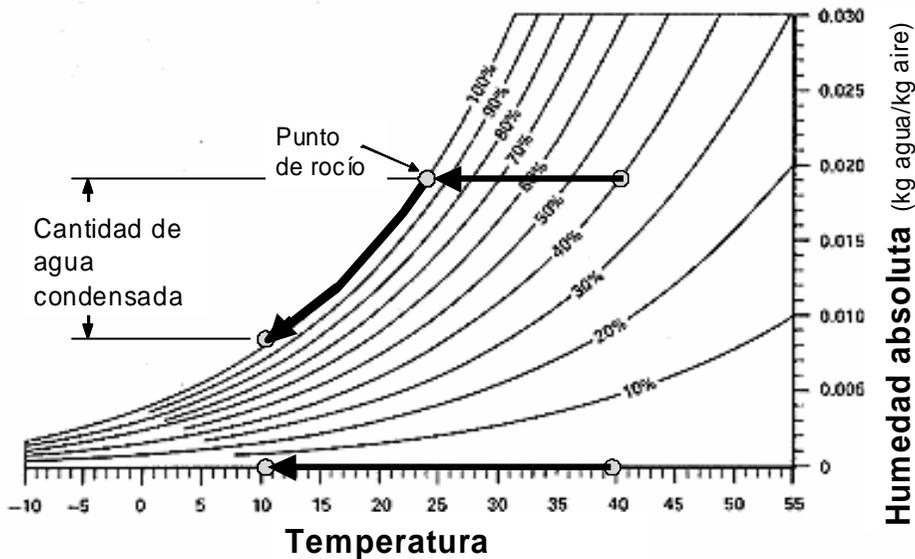


Figura 3. Relación entre humedad absoluta, temperatura y humedad relativa. Si un aire a 40 °C con una humedad relativa del 40% se enfría, su humedad relativa empieza a aumentar. Se llama punto de rocío a la temperatura para la cual se satura (en este caso 24 °C). Al seguir enfriándose, se condensa agua en forma líquida.

3.3. Flujo de agua en medios porosos

En 1867 mediante un experimento sencillo, Darcy demostró que el flujo a través de una sección unidad de medio poroso es proporcional al gradiente de nivel de agua:

$$q = K \frac{\Delta h}{L} \quad (4)$$

donde q es el flujo por unidad de superficie ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) y K es la constante de proporcionalidad o conductividad hidráulica ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Este parámetro depende tanto del medio poroso como de las propiedades del fluido, por lo que es más ilustrativo desgarrarlo en partes:

$$q = \frac{k \rho g}{\mu} \frac{\Delta h}{L} \quad (5)$$

donde k es la permeabilidad intrínseca (m^2) y describe al medio poroso, ρ es la densidad ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) y μ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) la viscosidad y son propiedades del fluido; finalmente g es la

aceleración de la gravedad ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$). Teniendo en cuenta que ρgh es una definición de presión, se puede llegar a una formulación más general del flujo de fluidos (incluidos gases) proporcional al gradiente de presión entre dos puntos:

$$q = \frac{k}{\mu} \nabla p \quad (6)$$

En realidad, el ‘nivel de agua’ y la presión correspondiente del experimento de Darcy es algo más complejo, especialmente si los poros están solo parcialmente llenos de agua (zona no saturada), porque el agua puede fluir por diversos motivos. La variable de estado más generalizada es el nivel hidráulico (carga hidráulica) definido como: energía del agua por unidad de peso y tiene unidades de longitud (o de $p/\rho g$). A veces, en la literatura de carácter agronómico se utiliza el término potencial. En todo caso, consta de varias componentes, de las cuales aquí solo destacamos dos:

$$\phi = \phi_g + \phi_c \quad (7)$$

donde ϕ_g es el potencial gravitatorio (semejante a h en el experimento de Darcy) y ϕ_c el capilar (también llamado potencial de matriz).

El potencial gravitatorio es igual a la cota del punto en que se mide y equivale al nivel de agua del experimento de Darcy. El potencial capilar no es tan intuitivo y viene a ser una medida de la altura que alcanza el agua debido a la capilaridad.

$$\phi_c = \frac{P_w - P_a}{\rho g} \quad (8)$$

donde p_w es la presión del agua, p_a la presión del aire. El potencial capilar es también una medida de cómo el medio poroso retiene el agua o cuanto hemos de succionar (presión negativa) para extraer al agua del suelo como cuando succionamos la limonada de un granizado. Por ello, a $-\phi_c$ también se le llama succión (ψ).

Para entender de forma cuantitativa el potencial o ascenso capilar es conveniente recordar la ley de Laplace:

$$\phi_c = -\psi = \frac{\sigma}{\rho g} c \quad (9)$$

donde σ es la tensión superficial agua-aire y c es la curvatura de esta interfaz (positiva cuando, mirada desde el aire, la interfaz es convexa, y negativa cuando es cóncava). Es decir, la curvatura es positiva en una gota de agua, por lo que ϕ_c es positiva y la presión de agua es mayor que la del aire (ecuación 8). En cambio, en una burbuja de aire o en el aire de los poros, la curvatura es negativa, ϕ_c es negativo, y la presión del líquido es

menor que la del aire que le rodea. Esta presión negativa es el motor del ascenso capilar. En el caso de un tubo capilar $c = \cos \alpha / r$, siendo α el ángulo de contacto y r el radio del tubo capilar. El ángulo α es función de la humectabilidad, que es la adherencia entre el líquido (agua) y el sólido (Figura 4). Cuando el sólido es hidrófilo, cosa que pasa con la mayoría de las superficies minerales, el ángulo es agudo ($\cos \alpha > 0$).

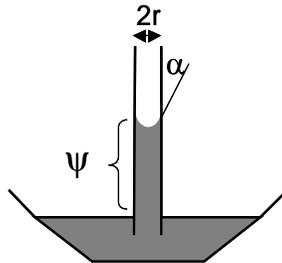


Figura 4. Esquema del ascenso capilar.

De momento desconocemos el valor del potencial capilar, ϕ_c , y también el de la humedad relativa del aire de los poros, pero sabemos que ambas propiedades están relacionadas por la ley de Kelvin o ley psicrométrica:

$$h_r = \exp\left[\frac{g\phi_c M_w}{RT}\right] \quad (10)$$

donde M_w es el peso molecular del agua y R es la constante de los gases. Para presiones próximas a la atmosférica, el valor de h_r es muy próximo a la unidad. Por ejemplo, para una presión capilar de 1.5 Mpa (suelo seco hasta el punto de marchitez), la humedad relativa es de 99%. Por ello, puede suponerse que el aire del suelo está prácticamente siempre saturado en vapor de agua. La única excepción es el suelo próximo a la superficie, donde se seca por la insolación y donde la humedad puede ser mucho menor.

Como acabamos de ver, el ascenso capilar (ψ) depende inversamente del radio del tubo capilar. Si consideramos el suelo como un conjunto de tubitos capilares de distintos radios, cuanto mas finos sean los tubitos, la curvatura será muy negativa y mayor será ψ o, lo que es lo mismo, a valores altos de ψ solo los tubitos finos están llenos. Para valores bajos de ψ también los gruesos están llenos. Por tanto, hay una relación entre ψ y la cantidad de agua que llena los poros o tubitos (expresada como grado de saturación, S_L ó V_L/V_{poro}). Esta relación se llama curva de retención, y es una relación empírica o semiempírica (dependiente de la granulometría).

Como la composición granulométrica determina en gran parte los radios de los tubos capilares, la curva de retención es una característica de cada tipo de suelo. La Figura 5 muestra curvas de retención características de algunos suelos representativos. Cabe destacar que los suelos con granulometrías finas (p.e., arcillas) contienen más agua que los de granulometrías gruesas (p.e., arenas) a igual succión o ascenso capilar. Hay varias ecuaciones matemáticas para expresar las curvas de retención. Una de las más corrientes es la de Van Genuchten (1980):

$$S_L = \left[1 + \left(\frac{\psi}{\psi_0} \right)^{1-\theta} \right]^{-\theta} \tag{11}$$

donde ψ es un parámetro de ascenso capilar básico o de escala y θ es un parámetro de forma.

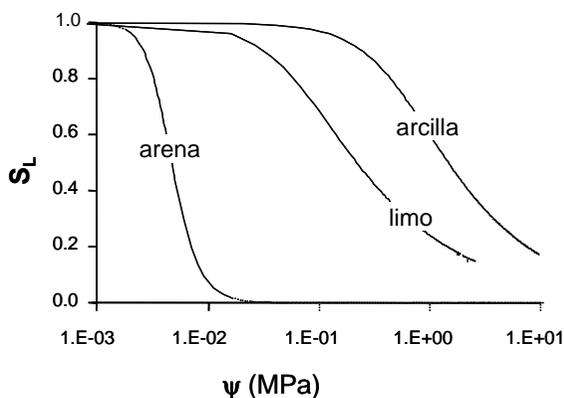


Figura 5. Curvas de retención tipo para varios tipos de materiales.

La permeabilidad intrínseca, k , parámetro que interviene en la ley de Darcy, está afectada por la saturación. Como el agua fluye sólo por las zonas donde hay agua, la permeabilidad se reduce bastante cuando se seca el suelo. Una relación entre la permeabilidad y la saturación usada corrientemente es la de Van Genuchten (1980):

$$k = k_s \sqrt{S_L} \left[1 - (1 - S_L^{1/\theta})^\theta \right]^2 \tag{12}$$

donde k es la permeabilidad (correspondiente a un grado de saturación determinado) y k_s la permeabilidad del medio saturado. La medida de permeabilidad de un suelo no saturado es muy difícil, por lo que es habitual ajustar la curva de retención a datos

experimentales (la medida de contenidos de agua a varias succiones es menos complicada) y utilizar el parámetro η para la curva de permeabilidad relativa.

3.4. El transporte por difusión

La difusión es un proceso por el cual la masa tiende a ir de puntos de mayor a puntos de menor concentración. Es la misma ley física general que describe la conducción de calor entre puntos de mayor a menor temperatura. El flujo de masa por difusión es directamente proporcional al gradiente de concentración entre dos puntos o ley de Fick:

$$j_{dif} = -D\nabla c \quad (13)$$

donde j es el flujo por unidad de superficie ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) y D es la constante de proporcionalidad o coeficiente de difusión del medio. El signo negativo es un convenio que indica que la difusión se realiza en el sentido de disminuir el gradiente. Este coeficiente varía muchos órdenes de magnitud según la densidad del medio: $10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para gases, 10^{-9} para líquidos y menor de 10^{-16} para sólidos a 25°C . En un medio poroso el flujo de masa a través del líquido puede expresarse como:

$$j_{dif,L} = \eta S_L \frac{1}{\tau_L} D_0 \nabla c \quad (14)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido, η la porosidad y τ_L es la tortuosidad que tiene en cuenta que en un medio poroso el camino de difusión en el líquido es más largo que en un gas puro y es difícil de determinar experimentalmente. La difusión en líquidos puede ser relevante en medios donde el agua prácticamente no fluye y para periodos de tiempo largos ($>10^5$ años). Sin embargo, la difusión puede ser el proceso más importante de transporte en la fase gaseosa de un suelo no saturado (vapor de agua, CO_2 , O_2 , etc.). Así, en nuestro ejemplo, la difusión es el mecanismo más importante de flujo de vapor y se produce cuando hay diferencias de humedad absoluta:

$$j_{dif,L} = \eta(1 - S_L) \frac{1}{\tau_v} D_0 \nabla \rho_v \quad (15)$$

donde ρ_v es la humedad absoluta (masa de vapor por volumen de gas), D_0 es el coeficiente de difusión de vapor en gas, θ es el contenido de agua (volumen de agua por volumen de suelo) y τ_v es la tortuosidad del vapor de agua en la fase gas.

3.5. El transporte por advección

El flujo de masa por advección es proporcional al flujo de agua o de gas y a su concentración:

$$j_{adv} = qc \quad (16)$$

donde j_{adv} es el flujo por unidad de superficie ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Imaginemos un volumen longitudinal de acuífero en el agua de los poros, que es invadido por un caudal q de concentración c_0 (Figura 6A), la evolución de la concentración a la salida del volumen de acuífero dibujará un escalón o frente abrupto de avance (Figura 6B). En dos dimensiones la distribución de la pluma de concentraciones sería estrictamente longitudinal en la dirección del flujo (Figura 6C).

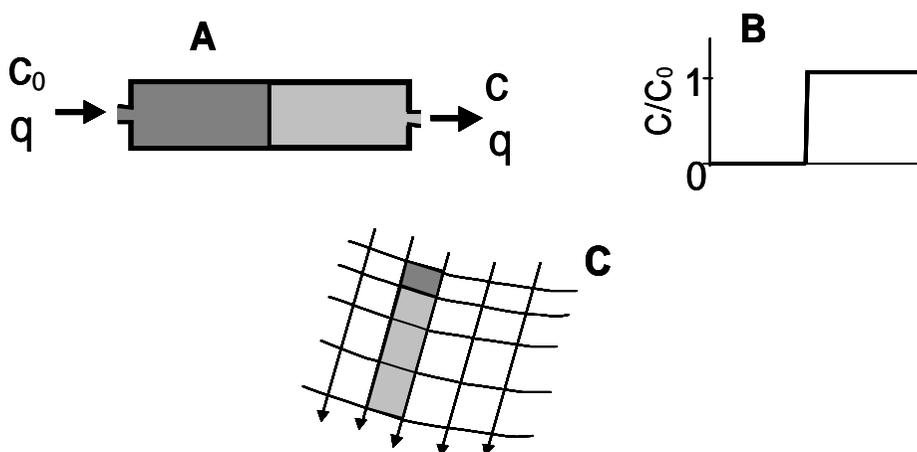


Figura 6. A) Avance longitudinal de un frente con un flujo q y una concentración c_0 . B) Evolución de la concentración a la salida del volumen. C) Distribución de concentraciones en 2D a partir de una fuente.

3.6. El transporte por dispersión

El transporte puramente advectivo descrito hasta ahora es únicamente un caso teórico de referencia. En un medio poroso real las partículas de soluto o de gas toman caminos diferentes, por lo que no todas llegan al mismo tiempo al final del recorrido (Figura 7A). Respecto a una media, hay partículas que llegan antes y otras después, por lo que la distribución de las mismas es una campana normal, con un parámetro D_L , que describe la amplitud de la misma. Igualmente, las partículas sufren una dispersión transversal respecto al eje de avance, con un parámetro D_T que mide esta dispersión. Como consecuencia, la evolución del avance de una determinada concentración c_0 a la salida del recorrido es un sigmoide característico que substituye al escalón abrupto anterior (Fig. 7B). Igualmente, la concentración de un foco puntual en 2D se dispersa

longitudinalmente en la dirección del flujo y transversalmente a él, dibujando una pluma característica (Figura 7C).

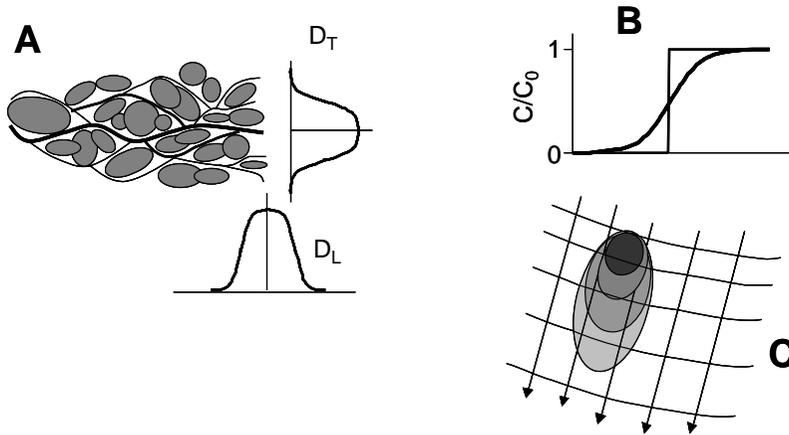


Figura 7. A) Líneas de flujo en un medio poroso y dispersión longitudinal y transversal resultante. B) Evolución de la concentración a la salida del volumen, comparada con la del flujo anterior sin dispersión. C) Distribución de concentraciones en 2D a partir de una fuente en un medio con dispersión. Las flechas indican la dirección del flujo.

La dispersión es un fenómeno aleatorio dentro de un gradiente de concentración y es físicamente semejante a la difusión. Así, el transporte de masa por dispersión también es directamente proporcional al gradiente de concentración entre dos puntos, y puede expresarse como la difusión:

$$j_{dis,L} = \eta S_L \frac{1}{\tau_L} D' \nabla c \quad (17)$$

donde j es el flujo por unidad de superficie ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) y D' es la constante de proporcionalidad o coeficiente de dispersión en el medio fluido (agua o gas). El valor de este coeficiente es proporcional a la velocidad del agua en los poros, v :

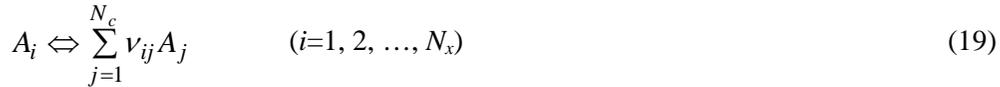
$$D' = \alpha v \quad (18)$$

donde α (α_L y α_T) es la dispersividad (m). Para las velocidades habituales en los acuíferos, el valor del coeficiente de dispersión es mucho mayor que el de difusión. Sin embargo, para velocidades muy lentas, como en las arcillas, el coeficiente de dispersión es despreciable y el transporte predominante es la difusión, como ya vimos. La dispersividad α es un parámetro muy difícil de determinar ya que depende de la heterogeneidad del medio y ésta varía con la escala de observación, desde micras a kilómetros.

3.7. Reacciones químicas

Durante el flujo por los poros, las especies químicas que transporta el agua o que se difunden en la fase gas, por ejemplo, interaccionan entre ellas y con los minerales del medio sólido. Los principales procesos de interacción son: especiación acuosa, disolución/precipitación, adsorción e intercambio catiónico y reacciones agua-gas. En este apartado describimos la forma de calcular la masa de contaminante transferida entre los medio acuoso, gas y mineral. Para ello siempre tomamos como base el agua. En el agua siempre hay un número de especies en solución (N_{tot}), como por ejemplo Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , etc.. Hay algunas de ellas que se pueden expresar en función de otras mediante reacciones, como por ejemplo, $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$. Por ello, se pueden distribuir entre N_c especies primarias y N_x especies secundarias. El número de especies primarias (N_c), que es equivalente al número de componentes químicos independientes en el sistema, es igual al número total de especies en solución (N_{tot}) menos el número de reacciones en equilibrio que las relacionan.

Las reacciones entre especies acuosas son muy rápidas y se puede considerar que las especies primarias y secundarias alcanzan el equilibrio químico. Estas se pueden escribir como:



donde A_j y A_i son las fórmulas químicas de las especies secundarias y primarias, respectivamente, y ν_{ij} es el número de moles de especie primaria j en un mol de especie secundaria i . El equilibrio químico proporciona una relación algebraica entre las concentraciones de especies primarias y secundarias mediante la ley de acción de masas. Así, para cada reacción, la concentración x de especie secundaria i viene dada por

$$x_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j c_j)^{\nu_{ij}} \quad (i=1, 2, \dots, N_x) \quad (20)$$

donde K_i es la constante de equilibrio de la reacción, C_j es la concentración molal de especie primaria j , y γ_j y γ_i son los coeficientes de actividad de las especies primarias y secundarias, respectivamente. Los coeficientes de actividad se pueden calcular de diversas maneras, en los cálculos del ejemplo que describimos aquí se emplea la fórmula de Debye-Hückel ampliada, que se escribe como

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + Ba_i I^{1/2}} + bI \quad (21)$$

donde z es la carga iónica, I es la fuerza iónica, y los parámetros A , B , \dot{a}_i y \dot{b} están tabulados. Siguiendo el tratamiento matemático expuesto anteriormente, la concentración total del componente j en solución (u_j) se define como

$$u_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} x_i \quad (22)$$

La disolución de los minerales que forman el medio poroso representa la destrucción de los enlaces de la estructura cristalina en la superficie de los minerales, y el consiguiente aporte de masa al agua. La precipitación es el proceso inverso. Para entender la interacción agua-roca de forma cuantitativa es necesario medir las velocidades de la disolución o precipitación. Así, una disolución lenta respecto a la velocidad del flujo prácticamente no aportará masa a la solución. Por el contrario, una velocidad de la reacción muy rápida aportará masa, aunque existe un límite. En efecto, el producto de concentraciones de iones disueltos puede alcanzar un valor característico de cada sólido, por encima del cual no se disuelve: es el producto de solubilidad.

Las leyes cinéticas de disolución mineral tienen una formulación general que se puede escribir como

$$r_m = A_m k_m f(\Delta G) \quad (23)$$

(negativo para disolución y positivo para precipitación), A_m es la superficie reactiva de mineral por volumen de medio poroso, k_m es la constante de reacción, que es específica para cada mineral y depende de la temperatura y de la concentración de algunos catalizadores o inhibidores; y $f(\Delta G)$ es la función que describe la dependencia de la velocidad de reacción con respecto al estado de saturación de la solución. Esta función tiene la forma

$$f(\Delta G) = \left[\left[\left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^M - 1 \right] \right]^n \quad (24)$$

donde Q_m es el producto de actividades iónicas, K_m es la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de disolución de un mineral m , y los exponentes M y n son dos números positivos que se determinan experimentalmente. Para soluciones subsaturadas, Q_m es menor que K_m , y el término $f(\Delta G)$ es negativo y el mineral se disuelve, y para soluciones sobresaturadas lo contrario.

Las fracciones volumétricas (η_m) y superficies de mineral (A_m) se calculan de acuerdo a:

$$\eta_m = \frac{4}{3} \pi r_m^3 N_m \quad (25)$$

$$A_m = 4\pi r_m^2 N_m \quad (26)$$

donde r_m es el radio de los granos de mineral y N_m es el número de granos por volumen de medio poroso. La porosidad, que se actualiza durante el cálculo, se calcula a partir de

$$\eta = 1 - \sum_m \eta_m \quad (27)$$

Respecto a la precipitación mineral, se conocen muy pocas leyes cinéticas experimentales. Por ello, es común considerar que los minerales precipitan en equilibrio químico con la solución (no siempre es cierto, ya que ésta puede estar sobresaturada, especialmente si el mineral tiene un tamaño de grano muy pequeño). Las ecuaciones que legislan el equilibrio mineral-solución son semejantes a las del equilibrio entre especies acuosas:

$$\chi_m \lambda_m K_m = \prod_{i=1}^{N_c} (c_i \gamma_i)^{\nu_{mi}} \quad (28)$$

donde χ_m es la fracción molar de la especie en el mineral m , λ_m es su coeficiente de actividad termodinámica, c_i y γ_i son la concentración molal y el coeficiente de actividad termodinámica de la especie acuosa i , y ν_{mi} es su coeficiente estequiométrico en la reacción de disolución del mineral m . Habitualmente, los minerales se consideran fases puras, y χ_m y λ_m se suponen igual a 1. Esto no siempre es cierto, por ejemplo, en el ejemplo que nos ocupa, la fase sólida mayoritaria del cemento portland es un gel de composición variable (CSH de la Tabla 2, ver más abajo). Esta fase se puede modelar mediante una solución sólida entre dos especies extremas, CaO y SiO₂, donde χ_m y λ_m varían en función de la composición de la solución (Lichtner y Carey, 2006).

Finalmente, las reacciones entre las fases acuosa y gaseosa son suficientemente rápidas respecto a la velocidad del flujo como para poder considerar que se alcanza el equilibrio químico entre las especies químicas de ambas:

$$p_j \Gamma_j K_j = \prod_{i=1}^{N_c} (c_i \gamma_i)^{\nu_{ji}} \quad (29)$$

donde p_j es la presión parcial de la especie j en la fase gas y Γ_j es su coeficiente de actividad. Para presiones bajas (cercanas a la atmosférica por ejemplo), los gases y sus mezclas se comportan como ideales. En estas condiciones Γ_j se puede suponer igual a 1 y p_j es igual a la fracción molar χ_f por la presión total (ley de Raoult). Entonces, la

concentración de la especie gaseosa puede obtenerse a partir de la presión parcial mediante la ley de los gases ideales:

$$c_j = \frac{P_j}{RT} \quad (30)$$

Esta suposición de idealidad es válida para ejemplo que tratamos aquí, pero no lo es en condiciones metamórficas, diagenéticas o de inyección de CO₂ supercrítico.

4. Principios de conservación

Solo a título de exposición separaremos el flujo y el transporte. El problema de flujo está formulado como multifase, es decir, el medio poroso compuesto de granos sólidos, agua y gas. Como hemos visto, en este medio se tienen en cuenta aspectos térmicos e hidráulicos, que interaccionan entre ellos. A efectos de flujo, se han considerado tres fases: líquida (agua y aire disuelto), gas (mezcla de aire seco y vapor) y sólida (mineral); y tres componentes: agua, aire seco y calor.

La conservación de masa de agua puede plantearse como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_L^w \rho_L S_L \eta + \omega_G^w \rho_G (1 - S_L) \eta) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_L^w + \mathbf{j}_G^w) = f^w \quad (31)$$

donde los subíndices L y G indican líquido o gas y el superíndice w indica agua, ω es la fracción másica del componente en la fase (L o G), \mathbf{j} es el flujo total (advectivo, dispersivo y difusivo) y f es un término fuente/sumidero externo. El primer término indica la variación de masa de agua en la fase líquida, el segundo término representa el cambio de masa de agua en la fase gas y el tercer término representa el aporte de agua debido al transporte en las dos fases. De forma similar se puede plantear la conservación de masa de aire:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_L^a \rho_L S_L \eta + \omega_G^a \rho_G (1 - S_L) \eta) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_L^a + \mathbf{j}_G^a) = f^a \quad (32)$$

donde el superíndice a se refiere al aire. La conservación de energía del medio poroso se establece teniendo en cuenta la energía de cada una de las tres fases (E_S , E_L , E_G):

$$\frac{\partial}{\partial t} (E_S \rho_S (1 - \eta) + E_L \rho_L S_L \eta + E_G \rho_G (1 - S_L) \eta) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_c + \mathbf{j}_{E_L} + \mathbf{j}_{E_G}) = f^Q \quad (33)$$

donde \mathbf{i}_c es el flujo de calor por conducción a través del medio poroso (ecuación 1), mientras que los otros flujos (\mathbf{j}_{EL} , \mathbf{j}_{EG}) son flujos advectivos de calor causados porque la masa de líquido o de gas se mueve, y f^Q es una fuente externa (radiación solar) o interna (reacciones químicas) de calor. Con las ecuaciones de conservación y de las leyes físicas descritas se pueden obtener los valores de tres variables de estado: presión (o potencial) de líquido (p_L), presión de gas (p_G) y temperatura (T). A partir de ellas se pueden obtener otras variables, como el flujo advectivo (ecuación 6).

Una vez resuelto el problema de flujo, se aborda el problema del transporte reactivo. El concepto de componente en este caso es muy diferente, e intuitivamente guarda relación con el concepto de componente químico (elemento químico, óxidos, especies químicas, etc.), aunque a veces conviene definir otros componentes, como combinaciones de los anteriores. Para cada componente se puede plantear una ecuación de conservación de su masa:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\eta S_L \mathbf{u}_a + (1 - \eta) \mathbf{c}_m + \eta(1 - S_L) \mathbf{c}_g) = L_L(\mathbf{u}_a) + L_G(\mathbf{c}_g) + R(\mathbf{c}_i) \quad (34)$$

donde los vectores \mathbf{u}_a , \mathbf{c}_m y \mathbf{c}_g son las concentraciones de las especies químicas en el agua (ecuación 22), en los minerales y en la fase gaseosa, respectivamente. R es el término fuente/sumidero del componente debido a reacciones químicas entre las fases. L_L y L_G son los operadores para la advección y dispersión/difusión, respectivamente:

$$L_L(\mathbf{u}_a) = -\nabla \mathbf{q}_L \mathbf{u}_a + \nabla \eta S_L (\mathbf{D}_{dis,a} + \mathbf{D}_{dif,a}) \nabla \mathbf{u}_a \quad (35)$$

$$L_G(\mathbf{c}_g) = -\nabla \mathbf{q}_G \mathbf{c}_g + \nabla \eta(1 - S_L) (\mathbf{D}_{dis,g} + \mathbf{D}_{dif,g}) \nabla \mathbf{c}_g \quad (36)$$

Dado que $D_{dif,g}$ es habitualmente 5 órdenes de magnitud mayor que $D_{dif,a}$, el término advectivo-dispersivo es el de más peso en L_L , mientras que el difusivo lo es para L_G . La ecuación (34) puede leerse como la variación de masa del componente en las diferentes fases ha de ser igual a la masa de componente transportada por advección y dispersión/difusión más la masa de componente que proviene de reacciones químicas entre las fases.

Como se ha explicado antes, las variables \mathbf{u}_a , \mathbf{c}_d y \mathbf{c}_g pueden expresarse en función de las concentraciones de un subconjunto de N_C especies acuosas llamadas primarias \mathbf{c}_i (ecuaciones 20, 21, 28 y 29). Lo mismo puede decirse del valor de R (por ejemplo, a través de Q_m en la ecuación 23). Por ello, en realidad el problema se reduce a conocer la concentración de estas especies primarias, c_i , una por cada componente. El resto de información se puede obtener a partir de ellas (por ejemplo, ecuaciones 20, 24, 29).

5. Soluciones del problema

Las ecuaciones de conservación descritas (31 a 34) constituyen sistemas de ecuaciones no lineales en derivadas parciales. No existe una solución analítica general para este tipo de ecuaciones, por lo que se debe recurrir a métodos numéricos. Esencialmente se trata de dividir los dominios espacial y temporal donde se busca la solución en intervalos discretos de espacio y tiempo. Estos métodos permiten conocer la solución en puntos concretos o nodos y para tiempos determinados, basados en el conocimiento de la solución en todos los puntos en algún momento (condiciones iniciales) y en algunos puntos del espacio a lo largo de todo el tiempo (condiciones de contorno). La solución en cualquier otro punto del dominio espacio-tiempo debe hacerse por extrapolación. Existen varios métodos de resolución de las ecuaciones de flujo no saturado y de transporte reactivo que no se tratarán en este resumen. El lector es remitido a Steefel y MacQuarrie (1996), Saaltink et al. (2001) y Batlle et al. (2002) para más información. En este caso la resolución del problema se ha llevado a cabo mediante el código RETRASO (Saaltink et al., 2001). Los datos termodinámicos del sistema hormigón-agua se han tomado de Lothenbach y Winnefeld (2006).

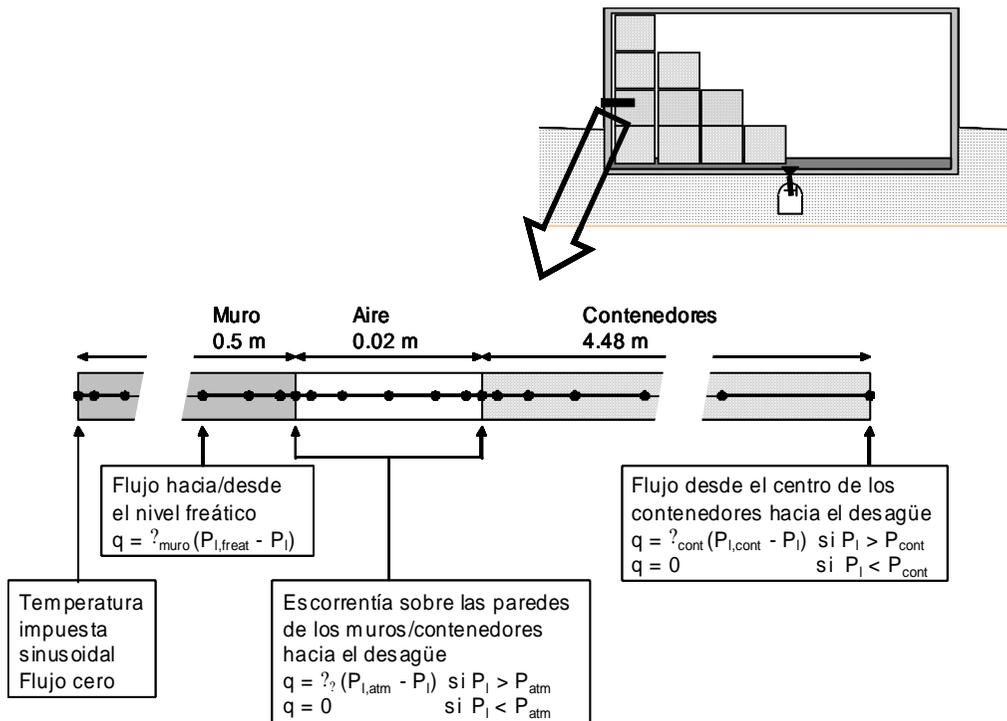


Figura 8. Geometría, red numérica y condiciones de contorno de flujo del modelo numérico.

La Figura 8 muestra la discretización espacial y las condiciones de contorno de flujo del problema de los contenedores de hormigón que tratamos aquí. Las propiedades físicas del medio están descritas en la Tabla 1. Los valores utilizados para las mismas proceden de la literatura (Neville, 1995; Gens et al., 1999). Las propiedades químicas (Tabla 2) responden a la composición de un cemento Pórtland ordinario (se supone que el árido no es reactivo prácticamente) y las condiciones iniciales y de contorno químicas se basan en análisis del agua de poro (M. Castellote, ICCET-CSIC, comunicación personal) y del agua subterránea de El Cabril (C. Bajos, ENRESA).

Tabla 1. Parámetros más importantes del modelo base.

Parámetro o ley constitutiva	Material 1: Hormigón (muro y contenedores)	Material 2: Aire
Porosidad, η	0.08	1.00
Permeabilidad intrínseca, $k(\text{m}^2)$	10^{-17}	10^{-11}
Curva de retención		
ψ_0 (MPa)	0.5	-
θ	0.3	-
Conductividad térmica, λ		
λ_{sol} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1.56	-
λ_{gas} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.024	0.024
λ_{liq} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.6	-
Densidad sólido, ρ_{sol} (kg m^{-3})	2360	-
Calor específico sólido ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	789	-
Coefficiente de difusión, D (m^2s^{-1})		
Fase líquida	10^{-11}	-
Fase gas	10^{-4}	10^{-4}
Dispersividad (m)	0.02	

Tabla 2. Fases sólidas, constante cinética, área superficial reactiva y fracción volumétrica inicial utilizadas en los cálculos.

Fase sólida	Estequiometría	$A_m \cdot k_m$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	η_m
CSH	$0.64\text{CaO} \cdot 0.36\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-8}	0.487
portlandita	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-4}	0.149
$\text{C}_4\text{AsH}_{12}$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-9}	0.135
C_3AH_6	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-10}	0.033
ettringita	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-8}	0.036
cuarzo	SiO_2	2.0×10^{-9}	0.219
calcita	$\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$	4.6×10^{-6}	0.0
yeso	$\text{CaO} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.1×10^{-2}	0.0
aphthitalita	$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_4$	1.0×10^{-2}	0.0
arcanita	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$	1.0×10^{-2}	0.0

Tabla 3. Composición química (mol/kg) del agua inicial de los poros del hormigón y del agua subterránea de contorno.

	Agua de poro	Agua subterránea
pH	13.4	7.7
C	3.10E-04 ⁽¹⁾	3.30E-4
SO ₄	4.03E-03	2.90E-03
Cl	1.00E-03 ⁽³⁾	2.00E-04
Ca	5.12E-04 ⁽²⁾	9.00E-04
Al	2.60E-05	1.00E-08 ⁽³⁾
SiO ₂	5.80E-05	1.00E-06 ⁽³⁾
Na	5.80E-02	8.30E-04
K	2.30E-01	1.30E-04

⁽¹⁾ Equilibrio con calcita; ⁽²⁾ equilibrio con portlandita; ⁽³⁾ Estimada.

6. Resultados

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra las distribuciones espaciales de las variables de estado para el modelo base. Se constata la presencia de un importante salto término en el espacio ocupado por aire (Figura 9A), causado por el hecho que aire es un buen aislante térmico. También se puede observar que el lado caliente se seca bastante, de modo que se llegan a alcanzar saturaciones de hasta 0.3 o 0.4 justo en la pared (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**B), que corresponden a presiones capilares de más de 10 MPa (o lo que es lo mismo, 1 km de columna de agua). La Figura 9C muestra los flujos de agua. Podemos observar que el agua fluye en estado líquido (regido por la ley de Darcy) en el hormigón, donde la saturación es alta. En el espacio de aire, donde hay gas, el agua fluye por difusión (= flujo total menos flujo de agua líquida). Tanto en verano como en invierno hay una franja delgada de hormigón donde domina la difusión de vapor. Esta franja se corresponde con las zonas secas de la Figura 9B. En verano, el flujo va creciendo de izquierda a derecha hasta la pared interior del muro, mientras que en los contenedores el flujo es constante. Este incremento de agua proviene del secado progresivo del muro. En el contenedor el flujo es constante y, por tanto, el hormigón se mantiene saturado. Obsérvese, que en la pared del contenedor hay un salto brusco del flujo. Significa que no todo el flujo, que viene por difusión del espacio de aire, puede entrar al contenedor. Esta diferencia de flujo corresponde al agua condensada y que llega a recogerse en el punto inferior de la celda. El invierno muestra la imagen inversa: un flujo creciente hacia la izquierda en los contenedores, condensación y posterior escorrentía en la pared interior del muro y un flujo constante en el muro. Se ve que la escorrentía es más alta en invierno que en verano.

En la Figura 10 se representan las evoluciones temporales de las variables más representativas en el modelo base. La primera variable de interés es la temperatura, que en el exterior debe cumplir una condición de contorno de oscilación periódica. Hacia el interior, estas oscilaciones se van atenuando y retrasando (Fig. 10A). La segunda variable de interés es el grado de saturación. En verano, la pared del contenedor se satura completamente, mientras que la pared interior del muro se seca. En invierno se produce el efecto contrario (Fig. 10B). Por último se muestran los resultados en términos de caudales (Fig. 10C). La evolución temporal de los caudales muestra en verano un pico pequeño de escorrentía proveniente de la pared del contenedor y en invierno un pico algo mayor proveniente de la pared interior del muro. No hay ninguna salida de agua en el centro de los contenedores.

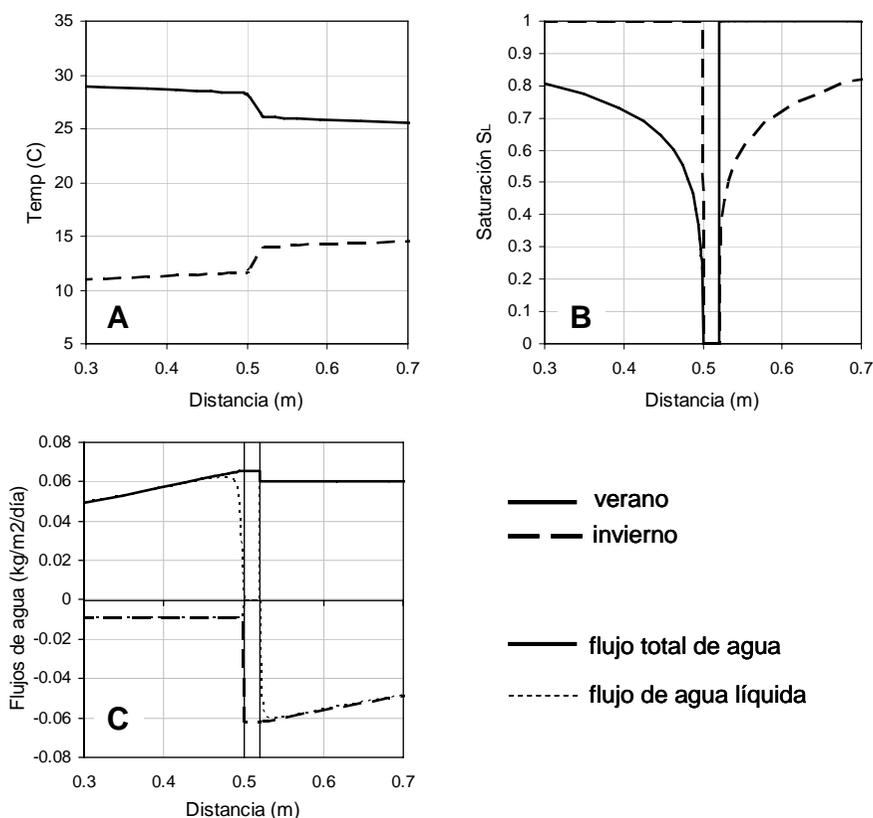


Figura 9. Distribuciones espaciales de las variables de estado obtenidas con el modelo base después de 821 días (verano) y 1004 días (invierno). Sólo se muestra la proximidad del espacio de aire entre el muro y los contenedores (el muro de la celda está ente 0 y 0.50 m; el espacio de aire entre 0.50 y 0.52 m y los contenedores entre 0.52 y 5.00 m). En la Fig. C un valor positivo significa un flujo hacia la derecha (hacia el interior, cosa que sucede en verano) y un valor negativo un flujo hacia la izquierda (hacia el exterior, cosa que sucede en invierno).

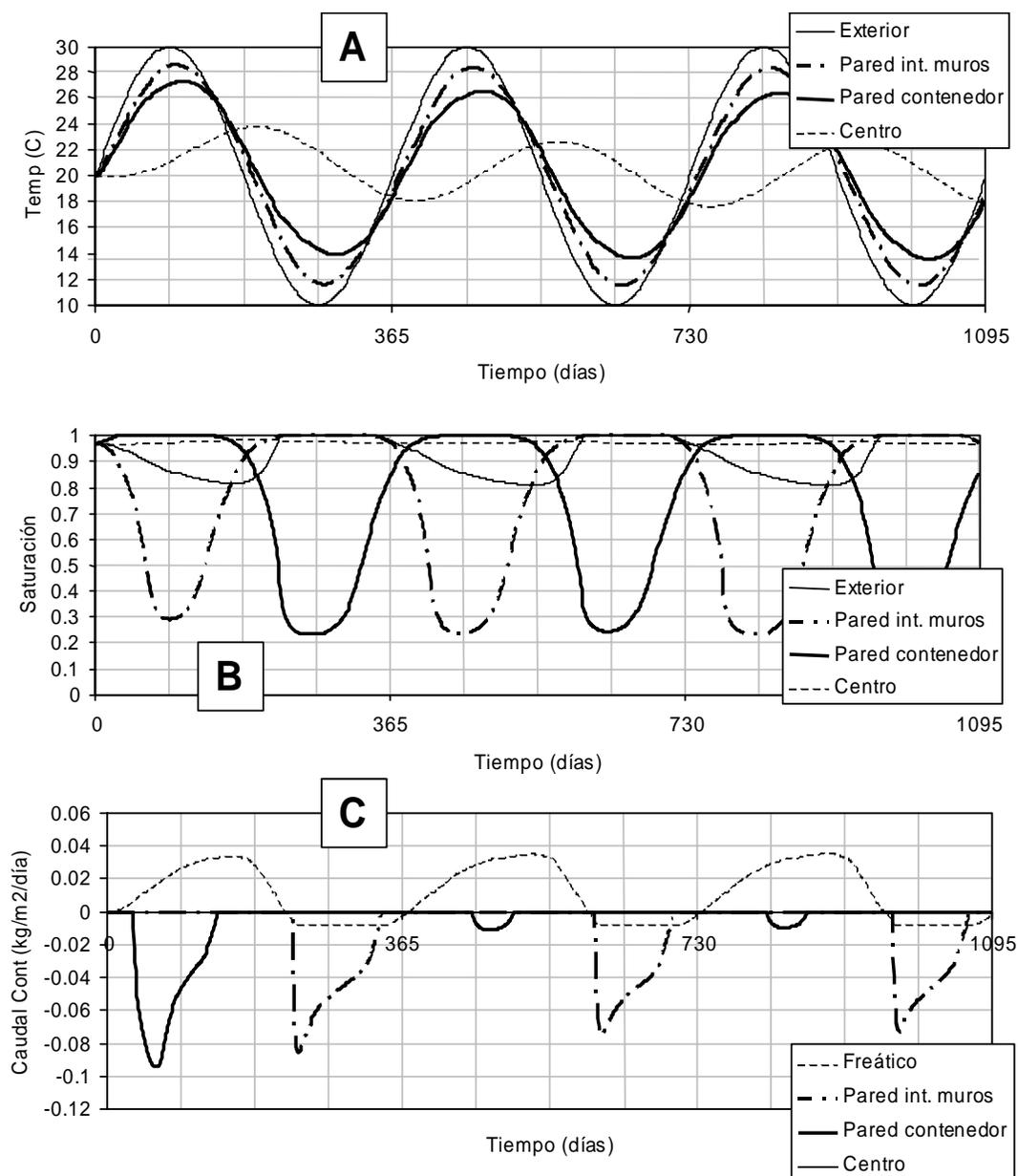


Figura 10. Evoluciones temporales de las variables de estado obtenidas con el modelo base. *A*) variaciones de temperatura en distintos nudos del modelo. *B*) Grado de saturación (V_L/V_{poro}). *C*) Caudales procedentes del nivel freático, así como los que se recogen en la pared del muro y del contenedor. Los valores positivos de caudales significan entradas y los negativos salidas. El tiempo inicial corresponde a la primavera.

Los resultados del transporte reactivo muestran una variabilidad espacial, otra estacional y una evolución a largo plazo. El cálculo comienza en primavera. En primer

lugar, la concentración de solutos en un momento dado refleja la evolución de la saturación de agua en los poros junto con procesos de disolución-precipitación. La Figura 11 muestra la química de los poros en un momento de la primavera al cabo de tres años de funcionamiento. Se ha optado por este periodo de tiempo para reducir la influencia de las condiciones iniciales.

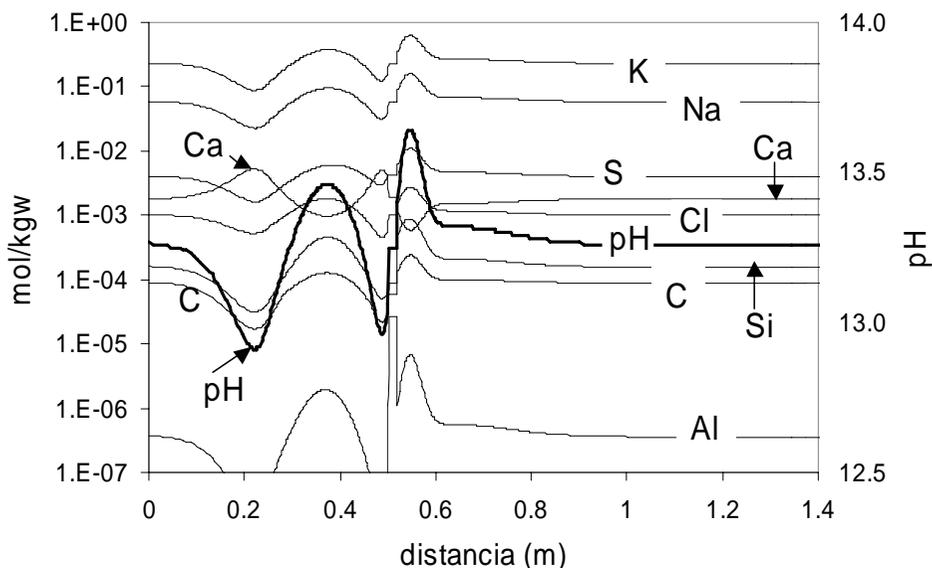


Figura 11. Concentración de solutos (mol/kg) y pH del agua de los poros en primavera después de 3 años de funcionamiento del sistema.

Cl, Na y K no están involucrados en procesos de disolución-precipitación y permiten observar un comportamiento conservativo. Estos elementos muestran una concentración constante, excepto en tres puntos. A la distancia de 0.2 m se observa una dilución causada por el agua subterránea, que accede al sistema sólo a través de este punto. Este acceso probablemente tiene lugar de manera distribuida, pero de esta forma se visualiza más claramente el impacto. En la pared interior del muro de hormigón (0.5 m) se ha producido una disminución de la concentración causada por la condensación invernal (dilución). El aumento de concentración en ese contorno durante el verano anterior provocó una difusión de soluto hacia los nudos más interiores (~0.4 m), que no ha sido completamente compensada por la dilución invernal justo en el contorno. Con más detalle, justo en el contorno (0.5 m) ya se inicia un aumento de concentración debida a la evaporación incipiente de la primavera. En la pared del contenedor (0.52 m) tiene lugar el proceso exactamente inverso.

Al, SO_4 y Si muestran un comportamiento parecido al anterior. A pesar de que están involucrados en reacciones de disolución-precipitación, la cinética de las mismas es muy lenta comparada con el transporte por difusión y flujo advectivo-dispersivo. Ca, C y pH muestran un comportamiento influido por las reacciones de disolución-precipitación. El componente mayoritario de los tres es el OH, que muestra un comportamiento ligado a los procesos estacionales. Sin embargo, Ca muestra un comportamiento antitético debido a la restricción de equilibrio con portlandita y ser su concentración menor a la de OH (efecto de divisoria geoquímica). Por la misma razón, C muestra un comportamiento antitético a Ca, debido a la precipitación-disolución de calcita con cinética muy rápida (prácticamente en equilibrio).

La distribución espacial de la masa de sólidos disueltos o precipitados después de 20 años de acumulación se muestra en la Figura 12. La fase sólida más reactiva es la portlandita. La disolución de este mineral tiene lugar en casi todo el dominio, aunque es muy acentuada en 0.25 m debido a la entrada de agua subterránea subsaturada (430 mol/m^3 hormigón). Existe una disolución acumulada aún mayor en la pared interior del muro (1100 mol/m^3) y la del contenedor (1140 mol/m^3), debido a la subsaturación inducida por la condensación estacional. Esta máxima disolución equivale a una fracción volumétrica de portlandita 0.038. Teniendo en cuenta que la fracción inicial de portlandita se supuso igual a 0.149, la disolución completa de este mineral en los 2 mm de pared interior del muro y del contenedor sucedería al cabo de unos 80 años.

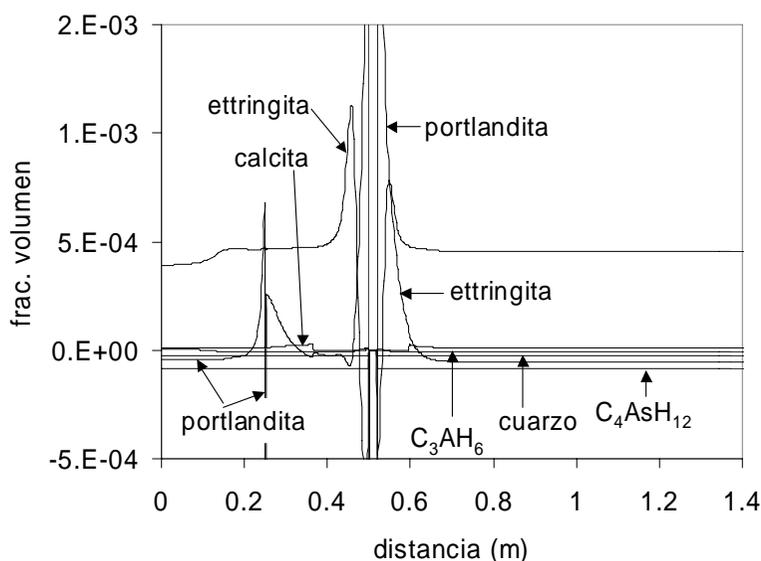


Figura 12. Masa de mineral disuelta (<0) o precipitada (>0) después de 20 años de funcionamiento del sistema.

La disolución de portlandita causa el aumento puntual de Ca, su difusión hacia los lados y la precipitación de menores cantidades del mismo mineral en los alrededores del punto de disolución (Figura 12). Debido a este incremento de Ca, se produce también la precipitación de calcita en la entrada de agua subterránea (0.25 m). La difusión de Ca también causa la precipitación de ettringita y calcita cerca de la pared interior del muro y del contenedor. Sin embargo, a esta precipitación se superpone la disolución de estas fases causada por la dilución estacional del agua de poro. La precipitación de calita es mucho menor que la de ettringita porque está limitada por el aporte de C disuelto en el agua. Las fases menores del cemento C_3AH_6 y C_4AsH_{12} , así como el cuarzo que representa el árido de forma simplificada, experimentan ligeras disoluciones y la fase CSH una ligera precipitación, de acuerdo con la cinética lenta que se ha supuesto para estas fases.

La evolución temporal de los solutos está fuertemente influenciada por la evaporación y la saturación hidráulica de los poros (Figura 10B). Así, en el exterior del muro y en el interior del contenedor apenas hay variación en la concentración de Cl, un soluto no afectado por reacciones químicas (Figura 13). En cambio, en la pared interior del muro y exterior del contenedor se observan máximos de concentración, que corresponden a las estaciones de verano e invierno, donde se produce máxima evaporación y mínima saturación hidráulica.

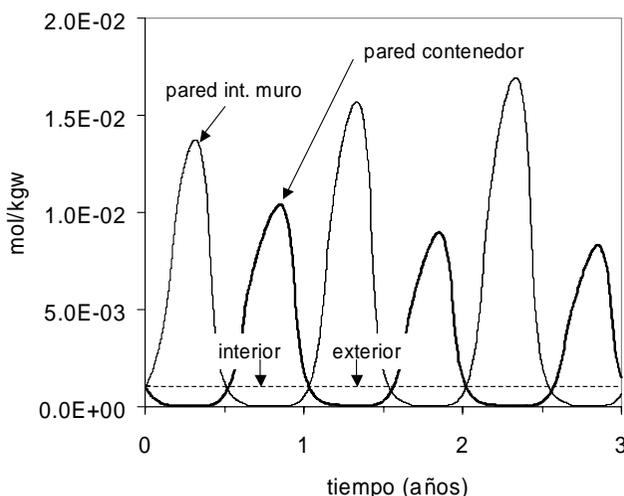


Figura 13. Evolución de la concentración de cloruro en cuatro puntos característicos del dominio a lo largo de 3 años de funcionamiento.

En la evolución temporal hay que distinguir entre el muro (0 a 0.5 m), y el contenedor (0.52 a 5.0 m). Debido a la mayor insolación y temperatura, la saturación en agua de los poros del muro alcanza valores inferiores en verano a la del contenedor en invierno (Figura 10B). Esto causa que la concentración de solutos es algo mayor en el muro, como puede observarse para los máximos de Cl, que es conservativo desde el punto de vista de reacciones químicas (Figura 13). En el resto del sistema la concentración de Cl es semejante al agua inicial y tiende a la del agua subterránea con el tiempo. Otros solutos mayoritarios, como K, Na y OH, se comportan de la misma forma que el Cl.

La evolución temporal del comportamiento de los minerales también está influenciada por las condiciones hidráulicas. Así, la portlandita se disuelve en la pared del contenedor en verano, cuando se produce condensación y dilución de la solución de los poros, que queda subsaturada en el mineral (Figura 14). En cambio, en la pared interna del muro se produce evaporación, concentración de la solución y precipitación del mineral. Por otra parte, en la pared exterior del muro y en el interior del contenedor, donde no alcanzan las oscilaciones estacionales, se mantiene en equilibrio y no se disuelve ni precipita portlandita. Un ejemplo de evolución más espectacular lo protagonizan las sales evaporíticas, como la aphthitalita, $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$, y la arcanita K_2SO_4 . La intensa evaporación que tiene lugar durante el verano en la pared interior del muro causa la sobresaturación y precipitación de estas sales (Figura 14), y su disolución posterior al aumentar la saturación hidráulica y dilución del agua de poro. La concentración de sales en la pared del contenedor no llega a ser suficiente como para precipitar estas sales en invierno.

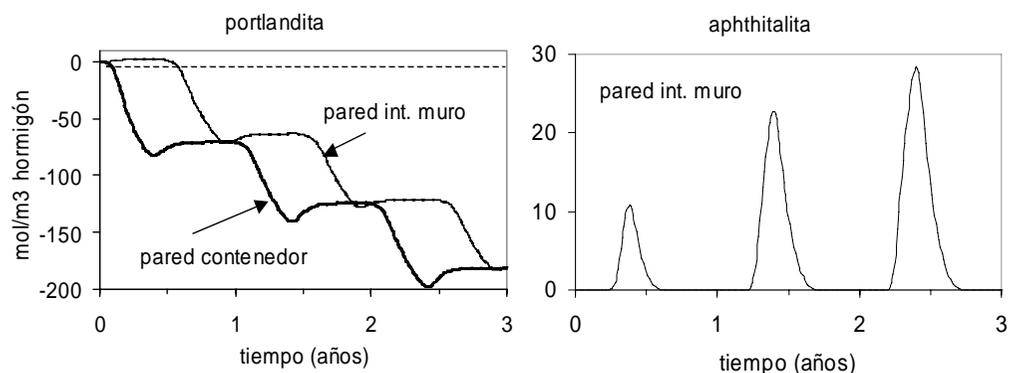


Figura 14. Evolución de la disolución- precipitación de portlandita y aphthitalita en cuatro puntos característicos del dominio a lo largo de 3 años de funcionamiento.

En la modelización existen normalmente indeterminaciones en algunos de los parámetros utilizados en los cálculos. Así, el análisis de sensibilidad muestra que el modelo es sobre todo sensible a los parámetros hidráulicos (permeabilidad, curva de retención) y apenas a los parámetros térmicos (conductividad térmica, amplitud de oscilación de temperatura). Esto pone de manifiesto que, para los rangos de parámetros estudiados, el factor limitativo es el flujo de agua y no las diferencias de temperatura entre muro y contenedores, a pesar de ser ésta la causa primaria del flujo y el motor de todo el proceso descrito.

Un factor importante, pero incierto, es la difusión de vapor en la capa de pintura utilizada para impermeabilizar las paredes exteriores de la celda. Si esta capa imposibilita la difusión, los caudales del desagüe son bastante altos (más altos que los medidos). Si la capa no tuviese ningún efecto inhibitor (o si la celda no estuviera pintada), no saldría nada del desagüe y toda el agua se evaporaría hacia el exterior.

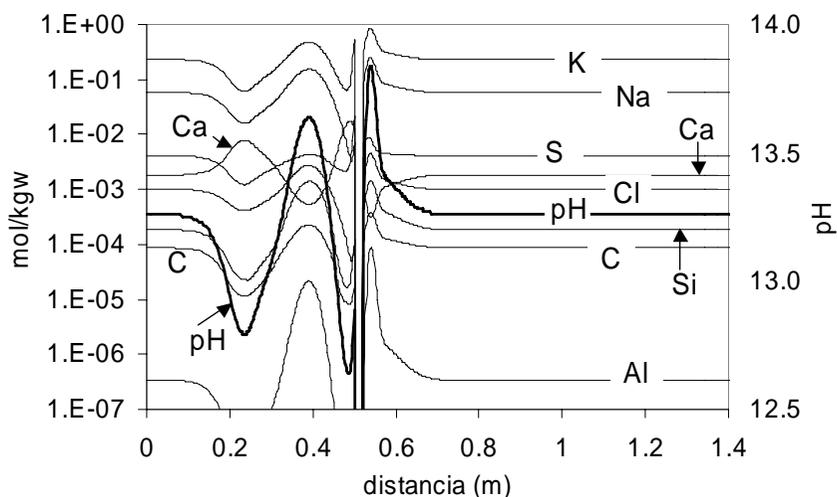


Figura 15. Concentración de solutos (mol/kg) y pH del agua de los poros en la primavera después de 3 años de funcionamiento del sistema. Dispersividad de 0.002 m.

El análisis de sensibilidad del resultado frente los parámetros de coeficiente de difusión y de dispersión en un aspecto importante que permite concentrar futuras acciones en los parámetros más relevantes. Como ejemplo comentamos a continuación la sensibilidad del resultado de nuestro ejemplo frente a la difusión y dispersión. En primer lugar variaciones de un orden de magnitud en el coeficiente de difusión apenas causan variación en la distribución espacial de las concentraciones descritas en la Figura

11 (no se reproducen por abreviar). Por otro lado, para observar el efecto de la dispersión se ha calculado un caso con una dispersividad de 0.002 m, un orden de magnitud inferior a la empleada en el ejemplo descrito (Tabla 1). La disminución del valor de la dispersión tiende a aumentar los contrastes de concentración entre los diferentes puntos del domino calculado, como puede observarse comparando la Figura 15 con la Figura 11. El efecto más importante se produce en la pared interior del muro y en la del contenedor. La evaporación estacional causa un aumento importante de la concentración de soluto en el agua de poro. Esta concentración no es dispersada, por lo que la concentración de soluto alcanza valores muy altos.

Como consecuencia de la disminución de la dispersión se produce un aumento de magnitud y un estrechamiento de los picos de disolución y precipitación mineral (no representado). Las concentraciones de Na y K alcanzan los valores de saturación de los sulfatos apthitalita ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$) y arcanita (K_2SO_4), no solo en la pared interior del muro (verano), sino también en la del contenedor (invierno). La falta de sensibilidad del modelo a la difusión y la alta sensibilidad a la dispersión indica que en nuestro ejemplo el transporte predominante es la advección-dispersión causada por las diferencias de presión capilar entre los poros donde hay evaporación y el nivel de agua subterránea. Este punto es importante, ya que hasta la fecha todos los trabajos experimentales sobre la durabilidad del hormigón suponen que el único mecanismo causante de la degradación del hormigón es la difusión de componentes desde el exterior.

El punto más importante de toda modelización es la comparación de los resultados con la realidad. En nuestro caso no se puede conocer el que pasa en el interior de la celda. La única información de que disponemos es la cantidad, distribución en el tiempo y composición química del agua que se recoge diariamente en la base de la celda. De acuerdo con el modelo conceptual descrito, el agua que se recoge representa la mezcla de agua que escurre por la pared interior del muro y por la pared de los contenedores.

Si nos fijamos en la Figura 10C, la evolución temporal calculada de los caudales muestra en verano un pico pequeño de escorrentía proveniente de la pared del contenedor y en invierno un pico algo mayor proveniente de la pared interior del muro. No hay ninguna salida de agua en otras épocas del año. Cabe destacar, que los dos picos coinciden, de manera cualitativa, con los caudales medidos en el desagüe y que se representan en la Figura 16. El cálculo del total de agua recogida en un año puede llevarse a cabo integrando el caudal de la Figura 10C y suponiendo una superficie de contenedores y muro de 140 m^2 . El total de agua recogida es estimado en unos 650 L/año, superior a los 250 L recogidos en 2005, aunque del mismo orden de magnitud. Dada la incertidumbre asociada a algunos parámetros de flujo que se han usado, la comparación en las épocas de drenaje y el caudal total recogido es satisfactoria.

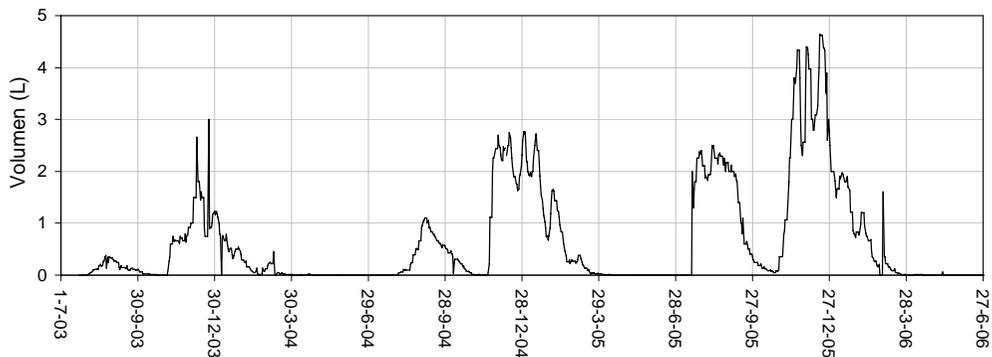


Figura 16. Volumen de agua recogido en el desagüe de la Celda 16.

También se ha comparado las proporciones de K, Na y SO₄ en el agua de poro de la pared interna del muro y externa del contenedor (donde se produce en escurrimiento estacional), con los análisis. Según se observa en la Figura 17, la proporción de K/Na en los análisis es generalmente mayor en los análisis que en el agua de poro calculada. Dado que ambos componentes son mayoritarios en al agua de poro y tienen un comportamiento geoquímica muy similar, es difícil pensar en algún proceso de reacción química que los desequilibre y que no ha sido contemplado en los cálculos. Es más razonable pensar que la proporción inicial de ambos componentes supuesta en los poros del hormigón debería ser algo más rica en K. Dada la alta concentración de Na y K de los análisis, el enriquecimiento relativo en SO₄ observado en una parte las muestras representa en realidad un aumento muy significativo de la concentración de SO₄, que podría proceder de la lixiviación de aphythitalita de las paredes que predice el modelo. La validación de los cálculos del modelo con los datos geoquímicas del agua recogida es en este caso poco concluyente.

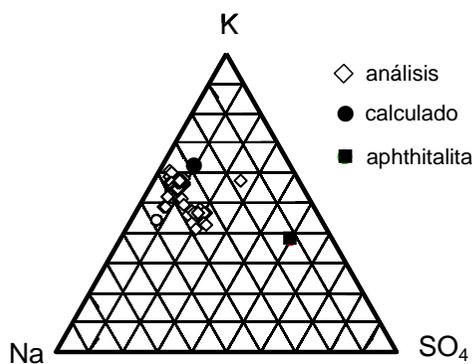


Figura 17. Representación ternaria de las concentraciones de K, Na y SO₄ (en equivalente/L) de los análisis de las aguas recogidas en la celda 16, del agua de poro.

7. Conclusiones

La modelización del transporte reactivo es un instrumento esencial para integrar procesos complejos y no lineales, como la mayoría de los procesos geoquímicos e interacción agua-roca, que tienen lugar en el sistema Tierra. Estos procesos abarcan desde aspectos de ingeniería y durabilidad de materiales, como el explicado aquí, hasta transporte y retardo de contaminantes en acuíferos y suelos, química de ríos y estuarios, almacenamiento de residuos y génesis de yacimientos minerales, por citar algunos de los más relevantes.

Llegados a este punto el lector puede pensar que el transporte reactivo es un instrumento muy potente que nos permite, una vez conocidas las leyes que regulan los procesos y sus interrelaciones, predecir el comportamiento futuro de los mismos. Estrictamente esto cierto. Sin embargo, debemos recordar que ‘ningún modelo es mejor que las leyes de las que parte’. Estamos muy lejos de comprender y tener buenas ‘hipótesis’ de los procesos involucrados, particularmente de las interacciones químicas y biológicas.

Por lo tanto, dada la complejidad de los procesos naturales y las incertidumbres asociadas, no es en general posible utilizar los modelos de transporte reactivo en un sentido predictivo estricto. En cambio resultan muy eficaces en el análisis riguroso de los procesos y en la evaluación de la predominancia de unos sobre otros. Así, en el ejemplo utilizado, el modelo muestra que el funcionamiento del sistema es poco sensible a los parámetros térmicos, a pesar de ser los desencadenantes, y también pone de manifiesto la importancia del transporte advectivo sobre el difusivo, contrariamente a las ideas ‘intuitivas’ que se tienen del hormigón como poco permeable.

Aunque ningún cálculo es posible sin un modelo conceptual, podemos decir que el transporte reactivo es un control de calidad que imponemos a este modelo conceptual. Esto debería ser especialmente útil a los científicos de la Tierra. Así, aunque no podamos saber con certeza qué procesos geoquímicos tienen o han tenido lugar en el pasado, al menos podremos descartar con rigor los que no son o no han sido posibles.

Agradecimientos

El estudio de procesos complejos necesariamente requiere del concurso de un equipo pluridisciplinar. Quisiera agradecer especialmente la colaboración y enseñanzas de Jesús Carrera, y Josep Soler (CSIC) y Maarten W. Saaltink, Sebastià Olivella y Francesc Batlle (UPC). Los datos del ejemplo presentado han sido amablemente proporcionados y

discutidos por Pablo Zuloaga y Carmen Bajos (ENRESA). Los cálculos se han realizado con el programa RETRASO (REactive TRAnsport of SOLutes), realizado mediante contratos de I+D con ENRESA.

Referencias

- Ayora C., Soler J.M., Saaltink M.W., Carrera J. (2006) Modelo de transporte reactivo sobre la lixiviación del hormigón por agua subterránea en la celda 16 de El Cabril. Informe CSIC, Institut de Ciencies de la Terra Jaume Almera, 40 pp.
- Battle, F., Carrera, J., Ayora, C. (2002). A comparison of Lagrangian and Eulerian formulations for reactive transport modelling. In: S.M. Hassanizadeh, R.J. Schotting, W.G. Gray, G.F. Pinder (eds.), *Computational Methods in Water Resources*, Elsevier, Amsterdam, 571-578.
- Gens, A., Olivella, S., Vallejan, B. (1999) Modelling of the THM behaviour of a concrete based engineered barrier (B waste canister), CRC OUPC 99-001/A, ANDRA, Châtenay-Malabry Cedex.
- Lichtner P.C., Carey J.W. (2006) Incorporating solid solutions in reactive transport equations using a kinetic discrete-composition approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1356-1378.
- Lothenbach B., Winnefeld, F. (2006) Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36: 209-226.
- Neville, A.M. (1995), *Properties of Concrete*, Longman, Harlow.
- Saaltink, M.W., Battle, F., Ayora, C., Carrera, J., Olivella, S. (2004) RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica Acta* 2, 235-251.
- Saaltink, M.W., Carrera, J., Ayora, C. (2001). On the behavior of approaches to simulate reactive transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48(3-4), 213-235.
- Saaltink M.W., Sánchez-Vila X., y Carrera J. (2005) Estudio Cualitativo sobre la Posibilidad que el Agua Recogida en la Celda 16 Proceda de un Proceso de Condensación, Octubre 2005. *Informe UPC, Dep. de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica*, 31 pp.
- Steeffel, C.I., MacQuarrie, K.T.B. (1996) Approaches to modeling reactive transport. In: *Reactive transport in porous media*, Rev. Mineral., 34, 83-129, Mineral Soc. of Am., Washington, D.C.