

MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DE EXTRACTOS ACUOSOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA INTERSTICIAL

F. J. Samper, A. M. Vázquez y L. Montenegro

E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña s/n 15192-La Coruña.
jsc@iccp.udc.es, t_vazquez@iccp.udc.es

RESUMEN. Se presenta una metodología numérica para la interpretación de los resultados de ensayos de extractos acuosos basada en la modelización hidrogeoquímica del ensayo. El modelo numérico se ha resuelto con el código de transporte reactivo CORE desarrollado en la Universidad de La Coruña y permite tener en cuenta: (1) La dilución del agua intersticial inicial; (2) Los procesos cinéticos de disolución/precipitación de fases minerales; (3) La disolución/precipitación de fases minerales en condiciones de equilibrio; (4) El intercambio catiónico; (5) las reacciones ácido-base y de formación de complejos acuosos; y (6) La disolución/ex-solución de gases. La metodología se ha aplicado con éxito a la modelización de ensayos de extractos acuosos realizados con agua destilada y agua granítica a distintas duraciones (entre 1 y 30 días) y a distintas relaciones R entre la masa de agua añadida y la masa de muestra que varían entre 1 y 16. Aunque la metodología ha sido desarrollada para las bentonitas utilizadas como material de relleno y sellado de almacenamientos de residuos radiactivos, es aplicable a cualquier tipo de suelo.

ABSTRACT. A numerical method to interpret aqueous extract methods is presented. The numerical model is solved with CORE and allows to account for: 1) dilution, 2) kinetic mineral dissolution and precipitation processes; 3) equilibrium mineral dissolution and precipitation processes; 4) cation exchange; 5) aqueous complexation and acid base reactions; and 6) gas dissolution/ex-solution. The methodology has been successfully applied to model aqueous extract tests performed with distilled and granitic waters of several durations and at different ratios R between mass of added water to mass of soil sample ranging from 1 to 16. Although the method has been tested with bentonites used for sealing and backfilling radioactive waste disposal, it should be applicable to any type of soil.

1. Introducción

En el contexto del almacenamiento geológico profundo

de residuos radiactivos de alta actividad se contempla la utilización de arcillas expansivas compactadas como material de relleno de las galerías y el sellado de los huecos existentes entre los contenedores y las paredes de las galerías horizontales excavadas en la roca a 500 m de profundidad. Este material arcilloso constituye una de las partes de la barrera de ingeniería. Para demostrar la viabilidad de este concepto de referencia y para desarrollar los conocimientos y métodos de cálculo necesarios, ENRESA puso en marcha en 1995 junto con la colaboración de otras agencias europeas el proyecto FEBEX (Full-Scale Engineered Barriers Experiment; ENRESA, 2000), dentro del cual se está realizando un ensayo *in situ* a escala real en una galería en granitos en Grimsel (Suiza) y otro ensayo en maqueta en el CIEMAT además de un extenso programa de ensayos de laboratorio y trabajos de modelización acoplada termo-hidro-mecánica-geoquímica. Uno de los objetivos de este proyecto es la caracterización y el estudio de la evolución de las propiedades geoquímicas, mecánicas e hidrodinámicas de la bentonita en las condiciones reales.

Son numerosos los estudios experimentales que abordan la interacción agua-arcilla (Fritz et al., 1985; Grambow et al., 1985; Wanner, 1986; Wanner et al., 1992; Beaucaire et al., 1995; Sasaki et al., 1995; Cuevas et al., 1997; Snellman et al., 1987; Cranga et al., 1998; Muurinen et al., 1998; Rivas et al., 1998). Existen también numerosos trabajos sobre modelización geoquímica del agua intersticial en medios arcillosos (Curti, 1993; Wieland et al., 1994; Bradbury & Baeyens, 1998; Pearson et al., 1998) que ponen de manifiesto que las concentraciones de las disoluciones en contacto con la bentonita y la evolución del agua intersticial dependen fundamentalmente de la disolución/precipitación de los minerales accesorios más solubles presentes en la bentonita, del intercambio catiónico y de las relaciones sólido:líquido, S/L, implicadas en el sistema (Fernández et al., 1999).

Existen diferentes métodos para determinar la composición química del agua intersticial de la bentonita. Para condiciones próximas a saturación es posible extraer el agua intersticial mediante un ensayo de consolidación. Para las condiciones iniciales de la barrera en las que el contenido gravimétrico de humedad es del 14% el método

de consolidación no es viable y por ello se ha recurrido a otros métodos como el de los extractos acuosos.

La técnica de extractos acuosos es ampliamente utilizada para la caracterización de las sales solubles de suelos. (Parker, 1921). También puede servir para deducir la composición química del agua intersticial de la muestra, especialmente en el caso de suelos arcillosos expansivos de muy baja permeabilidad para los que la técnica de extractos acuosos puede ser el único método factible para la obtención de muestras de agua representativas. El método consiste en añadir a una determinada masa de muestra de suelo M_s una masa de agua R veces M_s (generalmente $R = 4$). La mezcla de agua y muestra de sólido se mantiene en agitación durante un cierto tiempo (2 días) después del cual se separa por centrifugación el sobrenadante para su análisis químico. Hay que indicar que si la muestra de suelo está seca, la relación S/L del extracto coincide con la relación R . Si la muestra tiene un contenido gravimétrico de humedad w_0 , la relación S/L del extracto acuoso cumple que

$$\frac{S}{L} = \frac{1}{w_0 + R(1 + w_0)} \quad (1)$$

Nótese además que la relación sólido/líquido, S/L, es el recíproco del contenido gravimétrico de humedad, w . En el proceso de mezcla se pueden disolver sales solubles, producir procesos de intercambio catiónico, así como otros procesos químicos. La existencia de sales solubles (halita, carbonatos y yesos) en suelos con una cierta capacidad de intercambio catiónico, como la mayoría de los suelos arcillosos, introduce numerosas dificultades en la interpretación de los resultados de este tipo de ensayos.

Para analizar el contenido en sales solubles y determinar los procesos de interacción agua-bentonita, CIEMAT realizó ensayos de extractos acuosos a diferentes relaciones S/L, extractos a diferentes tiempos de agitación o lixiviación y ensayos de relavado (Fernández et al., 1999).

Las concentraciones deducidas a partir de los extractos acuosos pueden diferir de las del agua intersticial de la bentonita ya que al efectuarse a bajas relaciones S/L se producen procesos de disolución de fases solubles de la arcilla que alteran las concentraciones acuosas y modifican las relaciones catiónicas, induciendo por tanto procesos de intercambio catiónico. La cinética de las reacciones de disolución/precipitación es otro factor a considerar en los extractos acuosos.

Dadas las dificultades experimentales para obtener la composición química de las aguas intersticiales en muestras con bajos contenidos de humedad, y la complejidad que plantea la interpretación de los resultados de los ensayos de extractos acuosos, se ha desarrollado en la Universidad de A Coruña un método de interpretación basado en la modelización hidrogeoquímica de los procesos geoquímicos que sufre la muestra durante el ensayo de extractos acuosos. La composición inicial del agua intersticial se obtiene mediante modelización hidrogeoquímica inversa utilizando el código de transporte reactivo, CORE (Samper et al., 2000). Dicha composición se puede obtener de forma automática mediante la solución

del problema inverso (véase Montenegro et al., 2003) o por tanteos sucesivos. Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos por tanteos. En este trabajo se presentan los resultados de la aplicación de la metodología a la modelización de ensayos de extractos acuosos realizados con agua destilada a distintas duraciones (entre 1 y 30 días) y a distintas relaciones R entre la masa de agua añadida y la masa de muestra que varían entre 1 y 16.

2. Material y métodos

Con el propósito de obtener un modelo capaz de inferir el agua intersticial de la bentonita FEBEX a cualquier contenido de humedad, se ha llevado a cabo la modelización hidrogeoquímica de los ensayos de extractos acuosos realizados por CIEMAT (Fernández et al., 1999).

El objetivo de los ensayos a distintas relaciones S/L es el estudio de las modificaciones de la composición química del agua que interacciona con la bentonita en función de la relación S/L y los procesos involucrados en el sistema agua-bentonita dependiendo del tipo de agua de interacción (bidestilada o granítica). Con ello se pretende obtener criterios que permitan extrapolar los resultados a relaciones S/L para las que es difícil obtener muestras de agua por consolidación a altas presiones.

El objetivo de los ensayos de extractos acuosos a distintos tiempos de agitación es estudiar la dependencia de la cantidad de sales que se disuelven con el tiempo para estimar la cinética de disolución de las fases minerales más solubles de la bentonita.

La modelización de los diferentes ensayos se ha realizado con el código CORE (Samper et al. 2000), simulando con dicho programa diversos problemas directos y estimando por tanteos sucesivos las concentraciones del agua intersticial de la muestra de suelo antes de ser sometida al extracto. Partiendo de la concentración de la bentonita a un contenido gravimétrico de humedad $w_0=14\%$ se añade agua hasta conseguir los diferentes contenidos de humedad para los que existen datos experimentales de los diferentes ensayos.

El modelo considera un bloque de bentonita no saturada con un volumen de $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ dm}^3$. La malla empleada consta de 5 nudos y 4 elementos. Por los 5 nudos de la malla entra agua (destilada o granítica según el ensayo). Para los parámetros de la curva de retención se ha empleado la ecuación de van Genuchten. Se han considerado valores de permeabilidad, porosidad y conductividad hidráulica suficientemente elevados para que el agua entre por igual a toda la muestra de arcilla.

La formulación termodinámica de los procesos de intercambio catiónico se basa en el empleo de coeficientes de selectividad de acuerdo con la ley de acción de masas, donde la actividad de los iones en el intercambiador se calculan mediante el uso de fracciones equivalentes de dichas especies. El convenio de Gaines Thomas es la formulación matemática utilizada para el intercambio catiónico. Los valores de CEC empleados para el cálculo de los coeficientes de selectividad han sido obtenidos por

el Paul Scherrer Institut de Suiza (B. Bayens., comunicación personal).

2.1. Modelo conceptual

La metodología desarrollada requiere un modelo conceptual geoquímico (CGM) con sus correspondientes procesos geoquímicos y especies químicas, con el cual explicar la evolución geoquímica del agua intersticial de la bentonita, identificar los procesos relevantes e inferir su composición química a diferentes contenidos de humedad.

La UDC ha desarrollado 3 modelos conceptuales geoquímicos para la bentonita FEBEX. El modelo CGM0 se basa en los datos obtenidos mediante ensayos de consolidación por CIEMAT. Se utiliza el código geoquímico EQ3/6 o el código de transporte reactivo CORE^{2D} como herramienta numérica. Partiendo del agua intersticial de la bentonita saturada en agua (26-30%) se modeliza el proceso de disminución del contenido de agua. El modelo CGM1 se basa en utilizar los datos obtenidos de ensayos extractos acuosos por CIEMAT. La composición química del agua intersticial de la bentonita al contenido deseado se calcula por prueba y error utilizando el código CORE^{2D}. El modelo CGM2 está basado en los datos obtenidos de ensayos de consolidación por CIEMAT. El agua intersticial se infiere por prueba y error con el código CORE^{2D}.

La Tabla 1 muestra un listado de las especies primarias, secundarias, complejos acuosos, minerales y cationes intercambiables utilizadas en el modelo CGM1.

Tabla 1. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales, cationes intercambiables y gases usados en el modelo CGM1

Especies primarias (10)	H ₂ O, H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SiO _{2(aq)}
Complejos acuosos (17)	OH ⁻ , CaSO _{4(aq)} , CaCl ⁺ , MgCl ⁺ , NaCl _(aq) , MgHCO ₃ ⁺ , NaHCO _{3(aq)} , CaHCO ₃ ⁺ , MgCO _{3(aq)} , CaCO _{3(aq)} , CO _{2(aq)} , CO ₃ ⁻² , KSO ₄ ⁻ , MgSO _{4(aq)} , NaSO ₄ ⁻ , H ₂ SiO ₄ ²⁻ , HSiO ₃ ⁻
Minerales (4)	calcita y dolomita (cinética), calcedonia y yeso (equilibrio)
Cationes intercambiables (5)	H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (constantes de selectividad)
Gases (1)	CO _{2(g)}

El agua que se añade a las muestras es agua destilada, con una concentración de 1.0·10⁻²⁰ mol/l y un pH= 7. La presión de CO_{2(g)} se fija en un valor igual al correspondiente a la presión atmosférica (10^{-3.5} bar).

Las reacciones geoquímicas consideradas en la modelización incluyen las de complejación acuosa, ácido base, disolución/precipitación de minerales bajo equilibrio químico o cinética, las de intercambio catiónico y las de disolución/ex-solución de gases.

La Tabla 2 contiene las expresiones de las leyes cinéticas y los valores de la superficie específica utilizados en el modelo para la calcita y la dolomita desordenada. En esta tabla, *k* representa la constante cinética y *a* la actividad de la especie. La ley cinética empleada para la calcita ha sido obtenida de Plummer et al. (1979) y la de la dolomita desordenada de Ayora et al. (1994). Para el yeso se supone

equilibrio. La Tabla 3 muestra los valores de las constantes cinéticas de la calcita y la dolomita desordenada.

Tabla 2. Parámetros de las leyes cinéticas utilizadas para la calcita (Plummer et al., 1979) y la dolomita desordenada (Ayora et al., 1994).

Mineral	Ley cinética	Superficie específica (m ² /m ³)
Calcita	$R_{dis} = k_1 \cdot a_{H^+} + k_2 \cdot a_{H_2CO_3} + k_3 \cdot a_{H_2O} - k_4 \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}$	0.1
Dolomita desordenada	$R_{diss} = k$	0.5

Tabla 3. Valores de las constantes cinéticas de la calcita y la dolomita

	Calcita (Mol/m ² s)	Dolomita desordenada (Mol/m ² s)
k ₁	8.91·10 ⁻⁵	2.2·10 ⁻⁶
k ₂	5.01·10 ⁻⁸	-
k ₃	6.46·10 ⁻¹¹	-
k ₄	1.86·10 ⁻⁰²	-

La Tabla 4 muestra las constantes de selectividad calculadas a partir de los datos de los cationes de cambio.

Tabla 4. Constantes de selectividad y meq/100g empleados en el modelo

	Constante selectividad	Cationes de cambio (meq/100g)
NaX	1	26.95
KX	1.43·10 ⁻¹	2.29
Mg ₂ X	4.40·10 ⁻¹	33.15
Ca ₂ X	5.63·10 ⁻¹	33.1
HX	8.40·10 ⁻⁶	1

Conocidas las concentraciones de las especies acuosas de la bentonita saturada y los procesos químicos que tienen lugar (complejación acuosa, reacciones de intercambio catiónico, reacciones de disolución/precipitación bajo equilibrio químico o cinética, reacciones de intercambio catiónico y de disolución/ex-solución de gases), la modelización hidrogeoquímica permite calcular las concentraciones del agua intersticial a diferentes contenidos de humedad. El método permite inferir las concentraciones en el agua intersticial conocidas las concentraciones de los extractos acuosos, simulando para ello el proceso real y considerando procesos químicos cinéticos.

La Tabla 5 muestra la composición química del agua intersticial deducida con el modelo CGM1 para un contenido de humedad gravimétrico del 14%. Esta composición se ha utilizado para la modelización hidrogeoquímica de los diferentes ensayos.

Tabla 5. Composición química del agua intersticial de la arcilla FEBEX al 14% deducida por modelización

Especie	Concentraciones (mg/l)
Cl ⁻	5502
SO ₄ ²⁻	2976
HCO ₃ ⁻	17
SiO ₂	16.8
Ca ²⁺	840
Mg ²⁺	535
Na ⁺	2944
K ⁺	89.7
pH	7.62

La Tabla 6 muestra un resumen de los experimentos

realizados por CIEMAT para el estudio de la composición química del agua intersticial de la arcilla FEBEX

3. Resultados y discusión

3.1. Extractos acuosos a diferentes tiempos de agitación

Las Figuras 1 a 8 muestran los resultados de la modelización del ensayo de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos de agitación. En las figuras se representan los resultados del modelo con líneas y los datos experimentales con símbolos. Las barras de error de los símbolos indican los errores de medida experimental.

En las Figuras 1 y 2 se observa que tanto el cloruro como el sulfato tienen un comportamiento conservativo. En los primeros 20 minutos tiene lugar la entrada de agua, lo que da lugar a una acusada dilución inicial que se observa en ambos gráficos. A partir de entonces, tanto el cloruro como el sulfato alcanzan valores estacionarios de concentración. Se observa que los resultados obtenidos con el modelo reproducen adecuadamente los datos experimentales.

Tabla 6. Resumen de los ensayos realizados por CIEMAT (Fernández et al., 1999).

Ensayo	S/L	Humedad (%)	Tiempo (días)
Ensayos de compactación	3.3:1	30.0%	24
	3.8:1	26.5%	34
	4.2:1	23.8%	21
Extractos con diferentes relaciones S/L	1:1.28	128%	2
	1:2.42	242%	2
	1:4.70	470%	2
	1:9.25	925%	2
	1:11.53	1153%	2
	1:1.18.40	1840%	2
Extractos con diferentes tiempos de agitación	1:4.7	470%	2
	1:4.7	470%	4
	1:4.7	470%	6
	1:4.7	470%	10
	1:4.7	470%	30

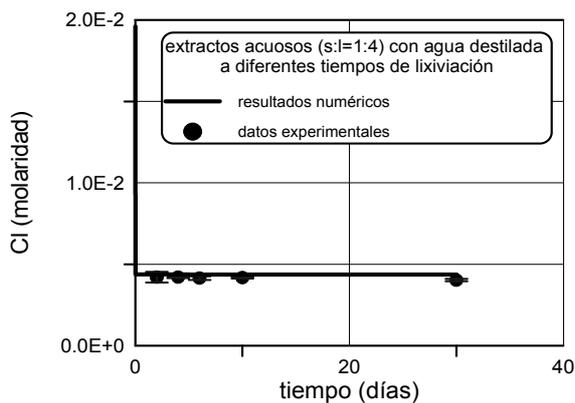


Fig. 1. Evolución temporal de cloruro en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

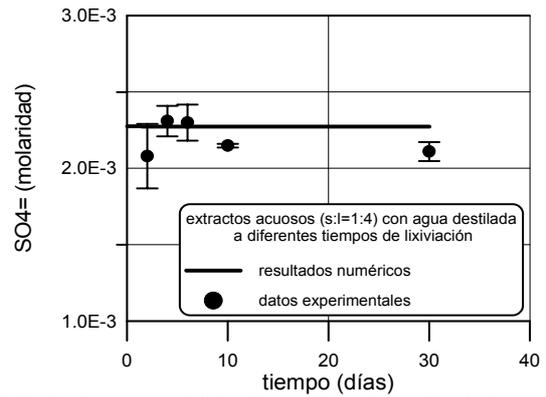


Fig. 2. Evolución temporal del sulfato en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

Los resultados de la modelización del bicarbonato (Figura 3) muestran un incremento en su concentración como consecuencia de la disolución de calcita y dolomita. Se observa también un aumento durante los 6 primeros días del ensayo en los datos experimentales, lo que indica que existe una cinética de disolución de los carbonatos. Los resultados numéricos concuerdan con los datos experimentales (Figura 3).

Para los cuatro cationes Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} , los datos experimentales indican en general un aumento en la concentración. Este aumento no solo se ve afectado por la disolución de los minerales, sino también por las reacciones de intercambio catiónico. Las Figuras 4 a 7 muestran los resultados de la modelización para el calcio, magnesio, sodio y potasio. Se observa que los resultados del modelo reproducen satisfactoriamente la tendencia de los datos experimentales.

La Figura 8 muestra los resultados obtenidos para el pH mediante la modelización hidrogeoquímica. Los resultados numéricos reproducen la tendencia de los datos experimentales, excepto para el dato de 30 días.

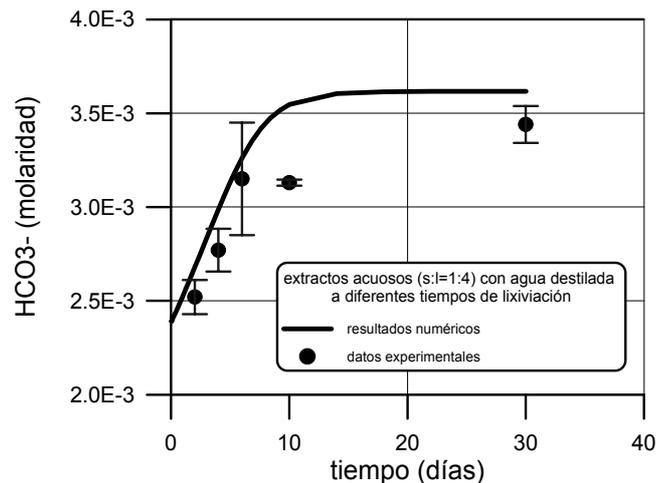


Fig. 3. Evolución temporal de bicarbonato en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

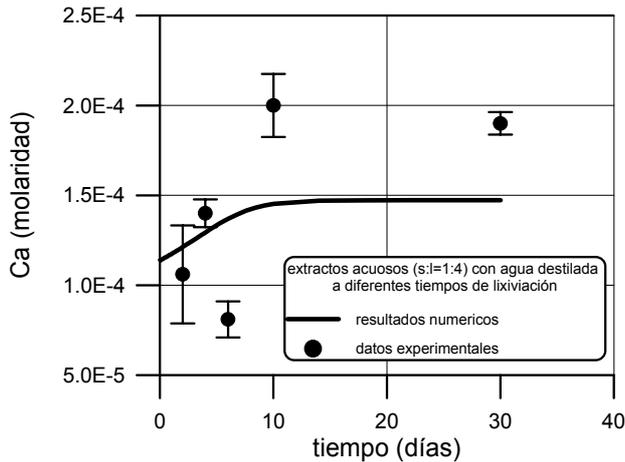


Fig. 4. Evolución temporal de calcio en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

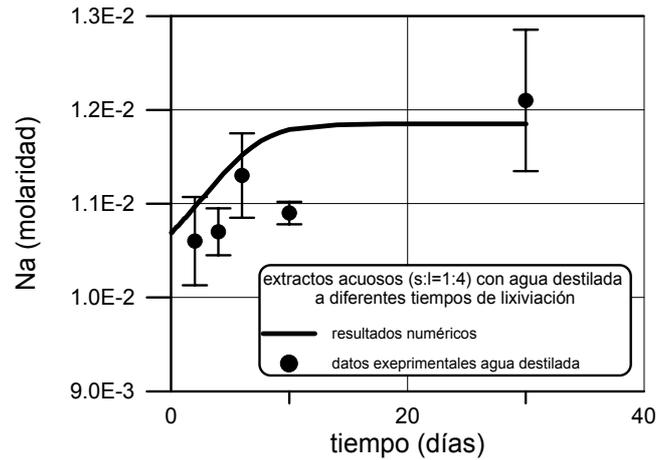


Fig. 7. Evolución temporal de sodio en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

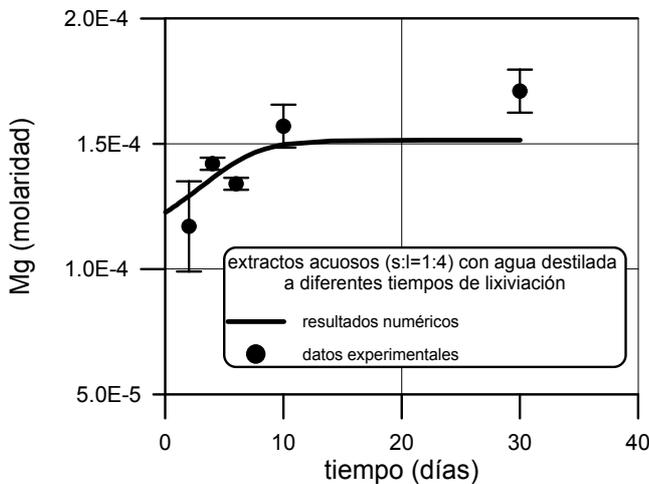


Fig. 5. Evolución temporal de magnesio en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

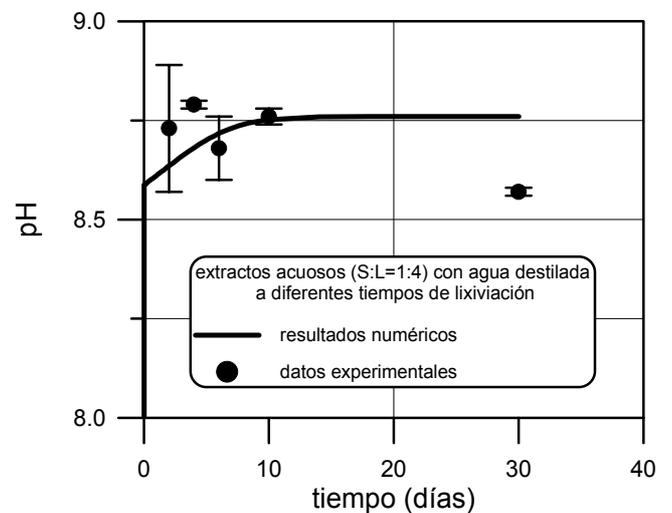


Fig. 8. Evolución temporal del pH en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

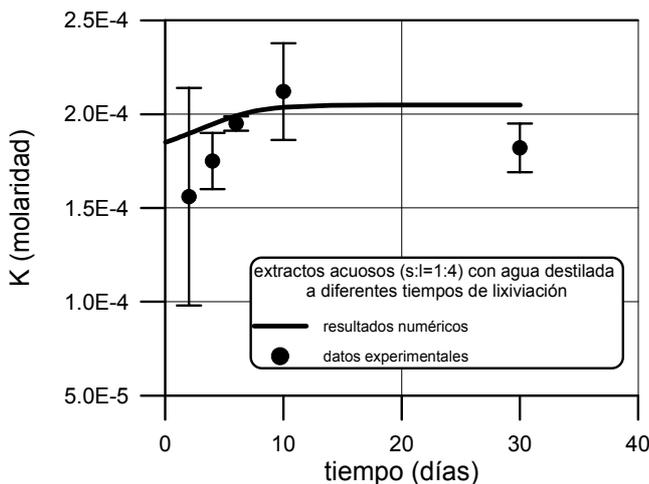


Fig. 6. Evolución temporal de potasio en la modelización de los extractos acuosos con agua destilada a diferentes tiempos.

3.2. Extractos acuosos a diferentes relaciones S/L

Las Figuras 9 a 16 muestran los resultados de la modelización de los ensayos a diferentes relaciones S/L con agua destilada. Los valores que aparecen en el recuadro de la Figura 9 representan la relación entre la masa de arcilla (a contenido de humedad ambiente) y la masa de agua añadida. Se observa una línea recta para el caso del cloruro (Figura 9), lo que indica un comportamiento puramente conservativo de dicha especie. Los resultados obtenidos con el modelo reproducen satisfactoriamente los datos experimentales excepto para la relación 1:1. En el caso del sulfato se observa un comportamiento conservativo (Figura 10).

Las especies Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} , se ven afectadas por las reacciones de disolución/precipitación y de intercambio catiónico, por lo que su tendencia se desvía del comportamiento conservativo. Los resultados numéricos para el Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} reproducen satisfactoriamente la tendencia de los datos experimentales (Figuras 11 a 14).

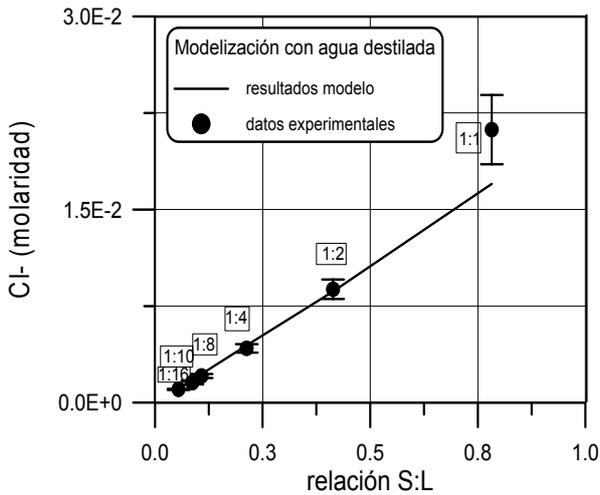


Fig. 9. Resultados de la modelización de los extractos a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el Cl⁻. Los recuadros indican los valores de R (relación de cantidad de agua añadida respecto a la masa de suelo).

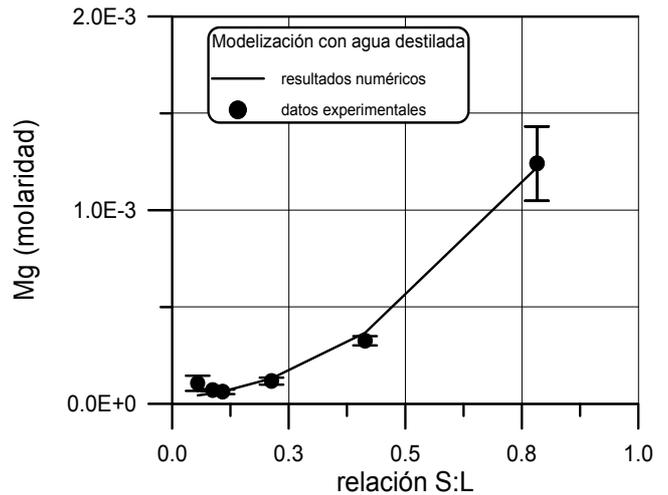


Fig. 12. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el Mg⁺².

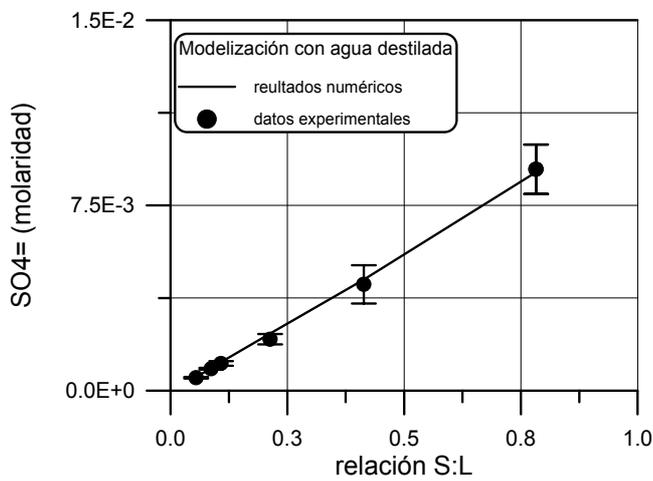


Fig. 10. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el SO₄⁻.

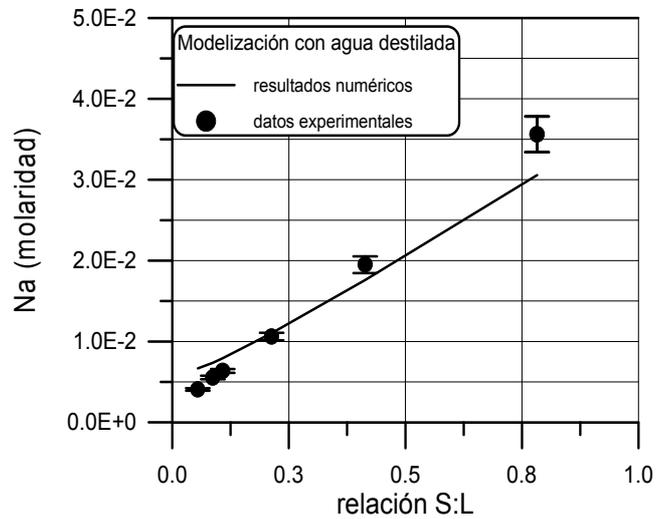


Fig. 13. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el Na⁺.

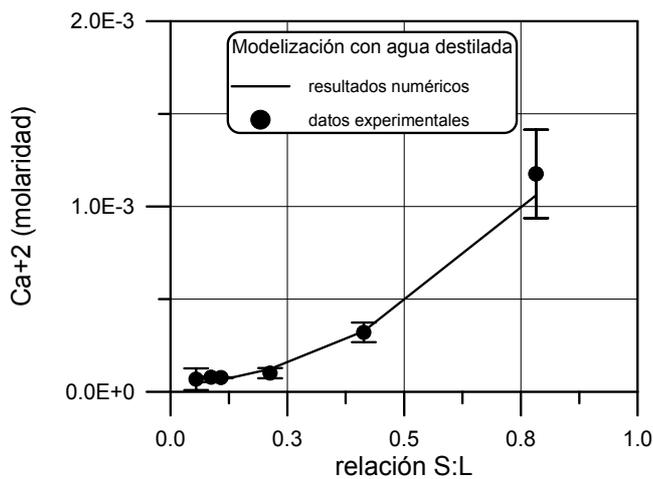


Fig. 11. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el Ca⁺².

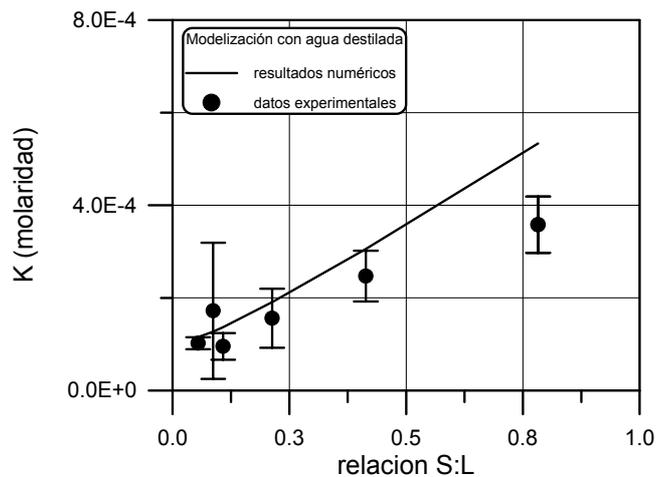


Fig. 14. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el K⁺.

Para el HCO_3^- se observa que la tendencia obtenida con el modelo es opuesta a la obtenida con los datos experimentales (Figura 15), que posiblemente están afectados por la desgasificación de la muestra durante la realización del ensayo con la consiguiente pérdida de $\text{CO}_2(\text{g})$. Hay que tener en cuenta que la pérdida de $\text{CO}_2(\text{g})$ provoca la precipitación de fases minerales carbonatadas y consecuentemente una reducción del contenido de HCO_3^- . El modelo utilizado considera que la presión del $\text{CO}_2(\text{g})$ es constante a lo largo del ensayo y por tanto no puede reproducir los datos medidos de HCO_3^- .

Los resultados numéricos del pH reproducen satisfactoriamente los valores experimentales a relaciones S/L elevadas. Sin embargo, para relaciones S/L bajas, los resultados del modelo se alejan de los datos experimentales (Figura 16) posiblemente de nuevo debido a variaciones en la presión del $\text{CO}_2(\text{g})$ no tenidas en cuenta por el modelo.

A sugerencia del revisor anónimo se incluye en la Figura 17 los resultados del análisis de sensibilidad de las concentraciones de HCO_3^- a variaciones en la presión del $\text{CO}_2(\text{g})$. La mayoría de los datos se encuentran contenidos dentro de la banda definida por las curvas correspondientes a presiones de $\text{CO}_2(\text{g})$ de $10^{-4.4}$ y 10^{-3} atm. De lo anterior se concluye que sería posible explicar cada dato utilizando una presión diferente.

4. Contraste con otros modelos

Con el modelo obtenido a partir de los extractos acuosos, modelo CGM1 se modelizaron los ensayos de consolidación a humedades de 23.5 y 26%. Se observó que los resultados obtenidos con este modelo para el sulfato mostraban valores por encima de los datos experimentales como consecuencia posiblemente de la disolución de yeso. Una posible explicación para esta discrepancia podría consistir en suponer que inicialmente no existe yeso en el sistema. De este modo, se optó por no considerar una fracción inicial de yeso y bajar la concentración inicial de SO_4^{2-} . Así mismo, se aumentaron las concentraciones iniciales de calcio y magnesio. Para poder calibrar el cloruro se aumentó su concentración inicial. Esto provocó el desarrollo de otro modelo conceptual geoquímico, CGM2, basado en los datos de consolidación.

La Tabla 7 muestra la lista de especies primarias, secundarias, complejos acuosos, minerales y cationes intercambiables usados en el modelo CGM2.

Tabla 7. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales, cationes intercambiables y gases usados en el modelo CGM2

Especies Primarias (10)	H_2O , H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $\text{SiO}_2(\text{aq})$
Complejos acuosos (17)	OH^- , $\text{CaSO}_4(\text{aq})$, CaCl^+ , MgCl^+ , $\text{NaCl}(\text{aq})$, MgHCO_3^+ , $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, CaHCO_3^+ , $\text{MgCO}_3(\text{aq})$, $\text{CaCO}_3(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$, CO_3^{2-} , KSO_4^- , $\text{MgSO}_4(\text{aq})$, NaSO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_3^-
Minerales (4)	calcita y dolomita (cinética), calcedonia (equilibrio) y yeso (equilibrio, sólo precipit.)
Cationes intercambiables (5)	H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ (constantes de selectividad)
Gases (1)	CO_2

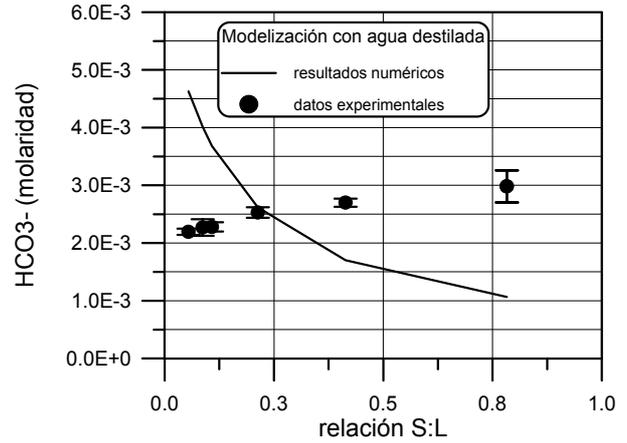


Fig. 15. Modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el HCO_3^- .

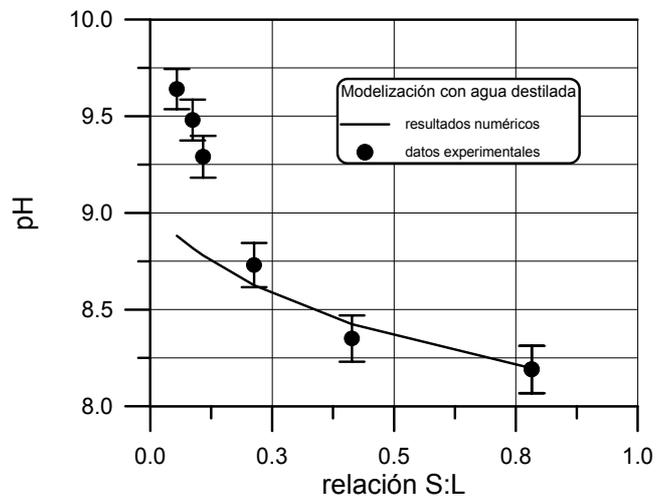


Fig. 16. Resultados de la modelización del ensayo de interacción agua-bentonita a diferentes relaciones S/L con agua destilada para el pH.

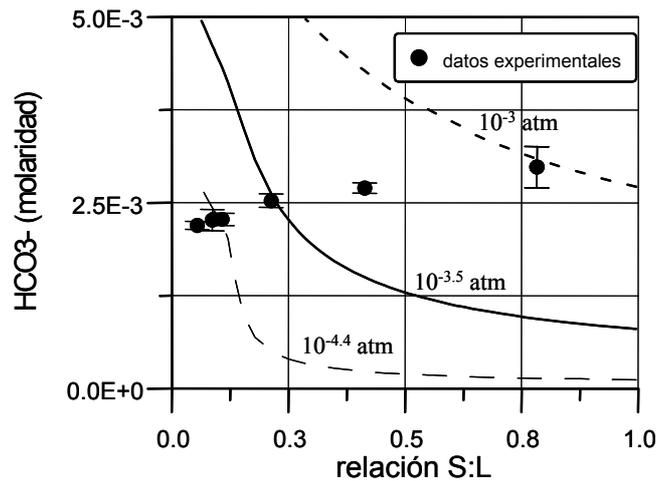


Fig. 17. Resultados de la modelización del ensayo de interacción bentonita-agua a diferentes relaciones S/L (agua destilada) variando la presión de $\text{CO}_2(\text{g})$.

Las Figuras 18 a 24 muestran los resultados de la comparación entre los resultados numéricos obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L y los datos experimentales.

Se observa que los resultados numéricos del modelo CGM2 reproducen satisfactoriamente los datos experimentales para relaciones S/L altas a excepción del potasio. En la Figura 19 se observa la comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 para el sulfato. Se observa que con el modelo CGM1, que considera la existencia de yeso en el sistema, se ajustan los datos de los ensayos de los extractos acuosos pero no los datos del ensayo de consolidación. Por otro lado, con el modelo CGM2 se ajustan los datos medidos con el método de consolidación, ya que al no existir yeso inicialmente en el sistema los valores de sulfato obtenidos son mucho menores. Sin embargo, este modelo no reproduce los datos de los ensayos de extractos acuosos. Para el resto de las especies los dos modelos dan resultados similares.

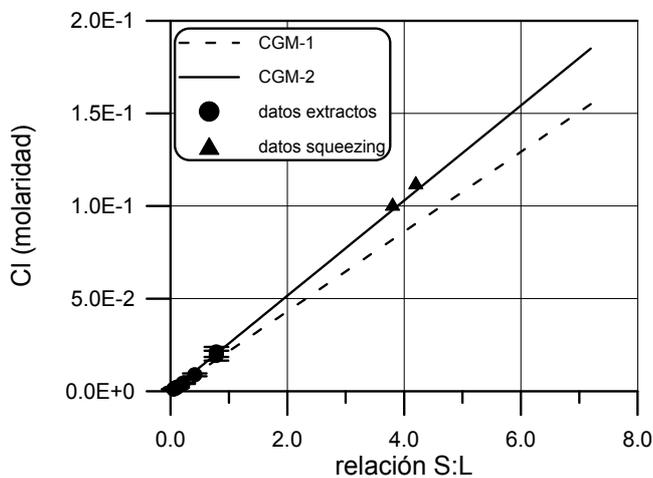


Fig. 18. Comparación de los resultados con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el Cl^- .

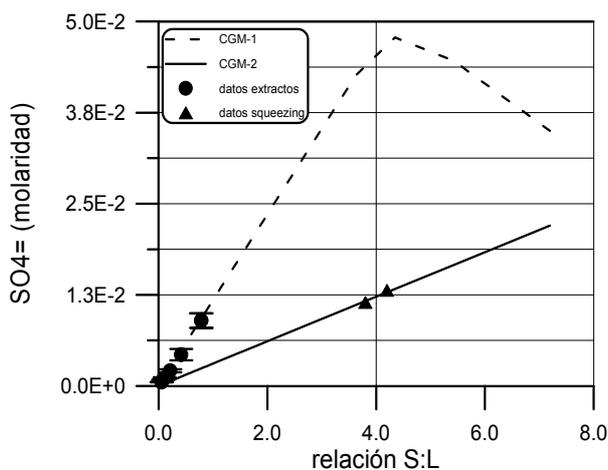


Fig. 19. Comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el SO_4^{2-} .

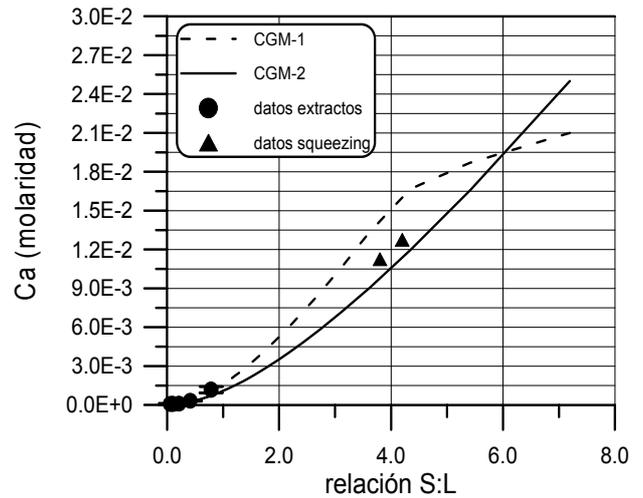


Fig. 20. Comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el Ca^{2+} .

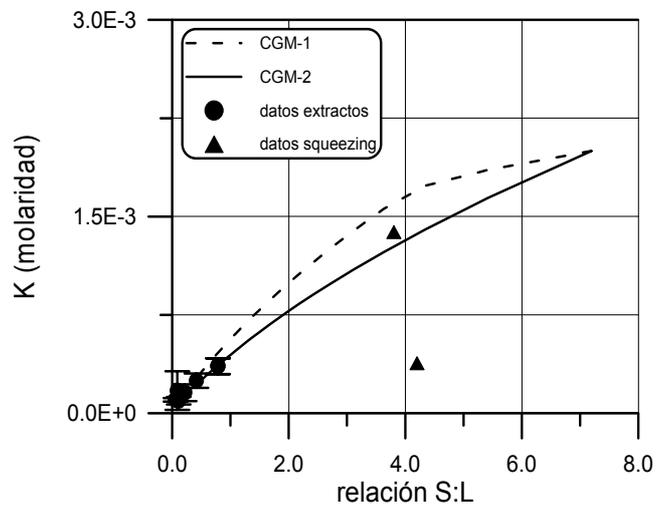


Fig. 21. Comparación de los resultados con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el K^+ .

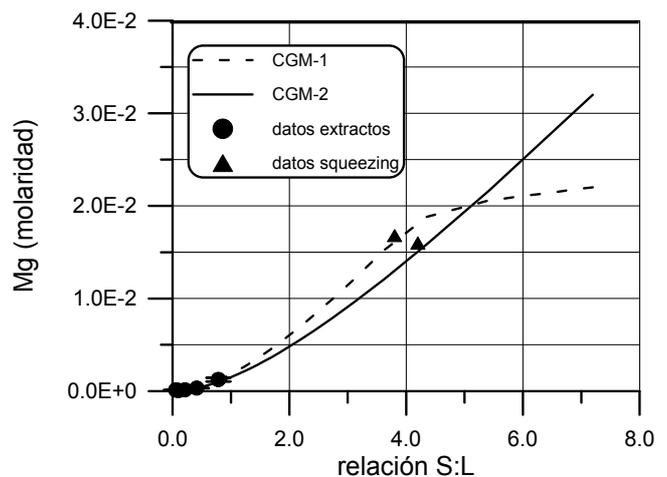


Fig. 22. Comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el Mg^{2+} .

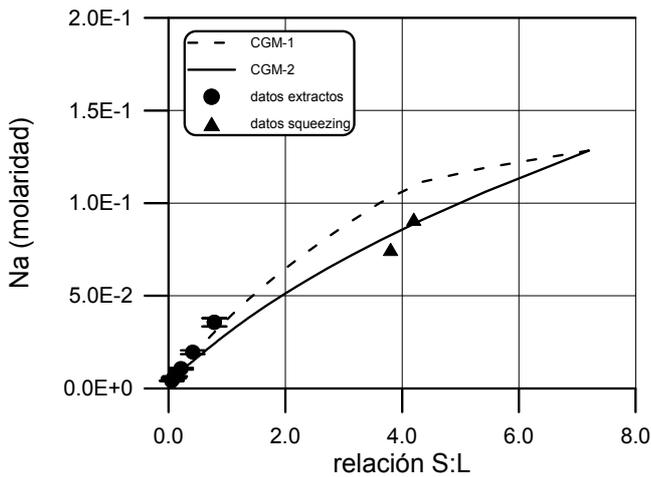


Fig. 23. Comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el Na⁺.

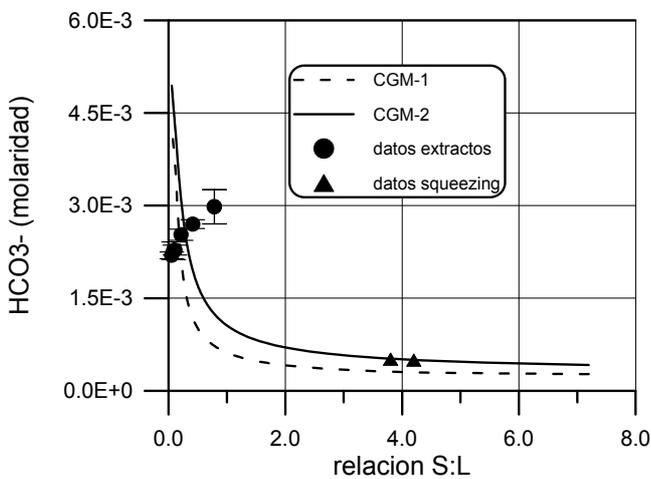


Fig. 24. Comparación de los resultados obtenidos con los modelos CGM1 y CGM2 a diferentes relaciones S/L para el HCO₃⁻.

Previamente al desarrollo de los modelos conceptuales CGM1 y CGM2, el grupo de hidrología subterránea de la UDC había desarrollado un modelo basado en los datos de consolidación, CGM0 (Samper et al., 2001), similar al CGM2, pero que difiere en que no considera dolomita y supone que todos los minerales se encuentran en equilibrio. La Tabla 8 muestra el listado de especies primarias, complejos acuosos, minerales y cationes intercambiables empleados en el modelo CGM0.

Tabla 8. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales y cationes intercambiables usados en el modelo CGM0.

Especies Primarias (10)	H ₂ O, H ⁺ , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , SiO _{2(aq)}
Complejos acuosos (17)	OH ⁻ , CaSO _{4(aq)} , CaCl ⁺ , MgCl ⁺ , NaCl _(aq) , MgHCO ₃ ⁺ , NaHCO _{3(aq)} , CaHCO ₃ ⁺ , MgCO _{3(aq)} , CaCO _{3(aq)} , CO _{2(aq)} , CO ₃ ²⁻ , KSO ₄ ⁻ , MgSO _{4(aq)} , NaSO ₄ ⁻ , H ₂ SiO ₄ ²⁻ , HSiO ₃ ⁻
Minerales (3)	calcita y calcedonia (equilibrio) yeso (equilibrio, sólo precipitación)
Cationes intercambiables (5)	H ⁺ , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ (constantes de selectividad)

Las Tablas 9 y 10 muestran los resultados obtenidos para el agua intersticial de la arcilla FEBEX a contenidos de humedad del 14% y 23.8% con los modelos CGM0, CGM1 y CGM2 así como los obtenidos por CIEMAT utilizando su propio modelo geoquímico basado en los datos de extractos acuosos y de consolidación (Fernández et al., 1999, 2001). Se observa que las concentraciones obtenidas para la humedad de 14% con los diferentes modelos son en general coherentes entre sí. Para el 23.8% de humedad se observan diferencias para el sulfato, bicarbonato y calcio.

Tabla 9. Composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX para un contenido de humedad del 14% deducidas a partir de diferentes modelos conceptuales.

	CGM0	CGM1	CGM2	CGM-Ciemat
Cl ⁻	1.8·10 ⁻¹	1.55·10 ⁻¹	1.85·10 ⁻¹	1.6·10 ⁻¹
SO ₄ ²⁻	2.1·10 ⁻²	3.1·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²	3.2·10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	5.7·10 ⁻⁴	3.9·10 ⁻⁴	4.1·10 ⁻⁴	4.1·10 ⁻⁴
Ca ²⁺	1.1·10 ⁻²	2.1·10 ⁻²	2.5·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²
Mg ²⁺	1.4·10 ⁻²	2.2·10 ⁻²	3.2·10 ⁻²	2.3·10 ⁻²
Na ⁺	1.8·10 ⁻¹	1.28·10 ⁻¹	1.28·10 ⁻¹	1.3·10 ⁻¹
K ⁺	1.6·10 ⁻³	2.3·10 ⁻³	2.3·10 ⁻³	1.7·10 ⁻³
pH	7.86	7.62	7.62	7.72

Tabla 10. Composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX para un contenido de humedad del 23.8% deducidas a partir de diferentes modelos conceptuales.

	CGM0	CGM1	CGM2	CGM-Ciemat
Cl ⁻	1.12·10 ⁻¹	1.10·10 ⁻¹	1.39·10 ⁻¹	1.13·10 ⁻¹
SO ₄ ²⁻	1.27·10 ⁻²	4.37·10 ⁻²	1.65·10 ⁻²	4.30·10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	6.45·10 ⁻⁴	4.15·10 ⁻⁴	4.55·10 ⁻⁴	1.54·10 ⁻³
Ca ²⁺	6.34·10 ⁻³	1.92·10 ⁻²	1.66·10 ⁻²	1.54·10 ⁻²
Mg ²⁺	8.82·10 ⁻³	2.14·10 ⁻²	2.16·10 ⁻²	1.94·10 ⁻²
Na ⁺	1.14·10 ⁻¹	1.20·10 ⁻¹	1.06·10 ⁻¹	1.29·10 ⁻¹
K ⁺	1.04·10 ⁻³	2.15·10 ⁻³	1.64·10 ⁻³	1.24·10 ⁻³
pH	7.94	7.65	7.69	7.43

5. Conclusiones

Los métodos experimentales utilizados para extraer el agua intersticial de la bentonita FEBEX mediante consolidación no se pueden emplear para muestras con muy bajos contenidos de humedad. Por ello, es necesario recurrir al método de los extractos acuosos e inferir la composición química de las aguas intersticiales mediante la modelización hidrogeoquímica de dichos ensayos.

La interpretación numérica mediante modelos hidrogeoquímicos permite tener en cuenta la escala temporal de los ensayos y por tanto considerar los procesos cinéticos que son especialmente relevantes para bajas relaciones sólido:líquido (extractos acuosos). Los resultados obtenidos con este método reproducen aceptablemente los datos experimentales. Las concentraciones del agua intersticial de la bentonita FEBEX a diferentes grados de saturación obtenidos con los diferentes modelos en general son coherentes entre sí.

Los datos experimentales tienden a rechazar la hipótesis de que la presión del CO_{2(g)} es constante a lo largo del

ensayo. Esta hipótesis del modelo deberá ser revisada en futuros trabajos.

Agradecimientos. El trabajo presentado forma parte del proyecto FEBEX financiado por ENRESA y la Unión Europea mediante los Contratos FI4W-CT95-0006 y FIKW-CT-2000-0016 del programa de Seguridad de la Fisión Nuclear. Queremos agradecer al revisor anónimo del trabajo sus comentarios y sugerencias que han contribuido a mejorar la versión final del mismo.

Referencias

- Ayora C., Taberera C., Samper J. 1994. Modelización de transporte reactivo: Aplicación a la dedolomitización. *Estudios Geológicos*. Vol 50, pp 397-410.
- Beucaire C., Toulhoat P., And Pitsch H. 1995. Chemical characterization and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Water-Rock Interaction*, Balkema, pp.779-782.
- Bradbury M. and Baeyens B. 1998. A physicochemical characterization and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.62. No.5, pp.783-795.
- Bradbury M. y Baeyens B. 2002. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. Waste Management laboratory. PSI Bericht Nr. 02-10.
- Cranga M., Trotignon L., Martial C. y Castelier E. 1998. Simulation of the evolution of a Clay Engineered Barrier by interations with granitic groundwater: Dynamics and Characteristic Timescales. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.506, pp.629-636.
- Cuevas J., Villar M.V., Fernández A.M., Gómez P. Y Martín P.L. 1997. Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration, *Applied Geochemistry*, Vol 12, pp. 473-481.
- Curti E. 1993. Modelling bentonite porewaters for the Swiss High-level Radioactive Waste Repository. Nagra Technical Report NTB 93-45.
- ENRESA, 2000, Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository in crystalline host rock (FEBEX Project), European Commission, EUR 19147 EN. 403 pp.
- Fernández A.M., Rivas P. y Cuevas J. 1999. Estudio del agua intersticial de la arcilla FEBEX. Informe 70-IMA-L-0-44.
- Fernández A.M., Cuevas J. y Rivas P. 2001. Pore water chemistry of the Febex bentonite. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 603, pp. 573-588.
- Fritz B. y Kam M. 1985. Chemical interactions between the bentonite and ory, Livermore, California.
- the natural solutions from the granite near a repository for spent nuclear fuel. SKB 85-10, pp.24.
- Grambow B., Hermansson H.P., Björner I.K. y Werme L. 1985. Glass/water reaction with and without bentonite present-experiment and model. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.50, pp.187-194.
- Montenegro, L., J. Samper, L. Zheng, A. Vázquez y Ch. Yang, 2003, Modelización hidrogeoquímica de la arcilla española de referencia, Informe técnico para ENRESA, Universidad de La Coruña, 110 pp.
- Muurinen A. y Lehikoinen J. 1998. Evolution of the porewater chemistry in compacted bentonite. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.506, pp.415-422.
- Parker, F.W. 1921. Methods of studying the concentration and composition of soil solution. *Soil Science*, 12:209.
- Pearson F.J. Waber H.N. y Scholtis A. 1998. Modelling the chemical evolution of porewater in the Palfris Marl, Wellenber, Central Switzerland. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.506, pp.789-796.
- Rivas P., García M., Fernández A.M., Villar M.V., Leguey S., Cuevas J., Martín M. y Cobeña J.C. 1998. Thermo-hydro-geochemical Tests for the FEBEX Project. 2nd Annual FEBEX meeting. Septiembre 1998.
- Samper J. Ayora C., 1993. Acoplamiento de modelos de transporte de solutos y de modelos de reacciones químicas. *Estudios Geológicos*. Volumen 49 3-4.
- Samper J., Juncosa R., Delgado, J., Montenegro L. 2000. Core ^{2D}. A code for non-isothermal water flow and reative transport. Users manual version 2. Publicación técnica de Enresa 6/2000.
- Samper, J., Juncosa, R., Montenegro, L. y Vázquez, A. 2001. Update of the thermo-hydro-geochemical model of the mock-up test, Technical report FEBEX Project 70-ULC-L-5-022. Universidad de La Coruña.
- Sasaki Y., Shibata M., Yui M. y Ishikawa H. 1995. Experimental studies on the interaction of groundwater with bentonite. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.353, pp.337-344.
- Snellman M., Uotila H. y Rantanen J. (1987). Laboratory and modelling studies of sodium bentonite groundwater interaction. *Mat. Res. Soc. Proc.* Vol. 84, pp. 781-790.
- Wanner H. 1986. Modelling interaction of deep groundwaters with bentonite and radionuclide speciation. Nagra Technical Report. NTB 86-21, 103 pp.
- Wanner H., Wersin P., y Sierro N. 1992. Thermodynamic modelling of bentonite groundwater interaction and implications for near field chemistry in a repository for spent fuel. SKB 92-37, 28 pp.
- Wieland E., Wanner H., Albinsson Y., Wersin P., Karnland O. 1994. A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel. SKB. Technical report 94-26.
- Wolery T.J. 1992, EQ3/6, A software Package for Geochemical modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laborat