

Modelos de flujo multifásico no isoterma con reacciones químicas

R. Juncosa, J. Samper, V. Navarro, J. Delgado y P. Carretero

Departamento de Tecnología de la Construcción. E. T. S. de Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña s/n. 15192 La Coruña; e-mail: juncosa@iccp.udc.es

RESUMEN. El diseño y construcción de almacenamientos de residuos tóxicos, como por ejemplo los residuos radiactivos de media y alta actividad, requiere disponer de herramientas que permitan predecir el comportamiento a largo plazo del sistema. Por ello, es necesario el desarrollo de algoritmos para el estudio y predicción del comportamiento acoplado térmico, mecánico, hidrodinámico y geoquímico de los materiales arcillosos que se pretenden utilizar como barreras de contención y sellado en dichos almacenamientos. En este contexto, en el marco de proyectos financiados por ENRESA se han desarrollado potentes códigos para la modelación del flujo multifásico (agua, aire y otros gases), el transporte de un sistema multicomponente de solutos y las interacciones químicas en condiciones no isotermas. En este trabajo se presenta la formulación físico-matemática y numérica del problema, así como las características del código FADES-CORE (Juncosa, 1999) que permite resolver problemas acoplados termo-hidro-geoquímicos y mecánicos. Para ilustrar el potencial del código se presenta la modelización de un ensayo de laboratorio de hidratación a presión constante de una columna de bentonita no saturada sometida a un fuerte gradiente térmico. El modelo es capaz de reproducir las medidas experimentales de volumen de agua, humedad final, temperaturas y concentraciones de varias especies químicas. Se concluye indicando la aplicabilidad del código al estudio de los procesos de flujo y transporte de solutos y contaminantes a través de la zona no saturada.

ABSTRACT. The design of toxic waste disposal sites, such as nuclear waste repositories, requires the assessment of the long term performance of the sites. Such evaluation must be carried out using numerical algorithms which account for the coupled thermal, hydrodynamic, mechanical and geochemical processes that are expected to take place in the clay materials used for sealing and back-filling the repositories. In this context, powerful codes have been developed for modelling coupled multiphase flow (water, air, gases), solute and heat transport and hydrochemical interactions of multicomponent systems within the framework of R&D Project funded by ENRESA. Here we present the physical and mathematical formulation of the problem as well as the main characteristics of a recently developed code, FADES-CORE (Juncosa, 1999) which solves coupled thermo-hydro-geochemical and mechanical

problems. The potential of the code is illustrated with a model of an infiltration lab test performed on a column of compacted bentonite under a strong thermal gradient. Model results reproduce fairly well the measurements of the volume of infiltrated water, final water content, temperatures, as well as concentrations of dissolved species. We conclude indicating some of the potential applications of these numerical tools for the analysis of water flow and contaminant transport through the unsaturated zone.

1.- Introducción.

El estudio y la modelización del flujo y transporte multifásico en medios porosos tiene una larga tradición en la ingeniería del petróleo y la geotermia. Existen códigos de flujo multifásico desarrollados en el marco de la mecánica de suelos no saturados que resuelven el flujo multifásico no isoterma acoplado a deformaciones del esqueleto sólido. Entre ellos cabe citar: CODE-BRIGHT (Olivella, 1995), COMPASS (Volckaert et al., 1996) y FADES (Navarro, 1997). En hidrología subterránea estas herramientas se han comenzado a utilizar más recientemente. Entre los códigos existentes cabe citar la familia de códigos derivados del código TOUGH2 (Pruess, 1991) que resuelve el flujo multifásico no isoterma aplicando el método de diferencias finitas integradas. Son muy pocos los códigos existentes que además del flujo multifásico no isoterma resuelven el transporte de solutos reactivos. Uno de ellos es TOUGH2-CHEM (White, 1995) derivado de TOUGH2. Lichtner (1996) desarrolló el código MULTIFLO y más recientemente Juncosa (1999) ha desarrollado el código FADES-CORE mediante el acoplamiento del código termo-hidro-mecánico FADES (Navarro, 1997) y del código de flujo y transporte reactivo CORE-LE (Samper et al., 1998).

En este trabajo se presenta la formulación físico-matemática y numérica del flujo y transporte multifásico no isoterma. Se describen las características del código FADES-CORE que permite resolver problemas acoplados termo-hidro-geoquímicos y mecánicos. El potencial del código se ilustra con la modelización de un ensayo de laboratorio de hidratación de una columna de suelo bentonítico sometida a un fuerte gradiente térmico. Se concluye discutiendo otras posibles aplicaciones del código al estudio de la contaminación de suelos no saturados.

2.- Formulación físico-matemática.

El agua se mueve a través de un medio poroso en forma líquida, en respuesta al gradiente hidráulico (Ley de Darcy), y en forma de vapor, tanto en respuesta al gradiente de humedad (Ley de Fick) como de forma convectiva asociada al movimiento del aire que hay en el terreno (ley de Darcy-Buckingham). El flujo de agua en forma de vapor suele ser de varios órdenes de magnitud inferior al correspondiente en forma líquida y suele por ello despreciarse. Sin embargo en zonas muy secas del medio poroso, el flujo en forma de vapor puede suponer una parte considerable del flujo total del agua.

Los flujos de agua en forma vapor y líquido interactúan mediante la evaporación y la condensación. Cuando un frente líquido invade una zona muy seca, parte del mismo se evapora. Por el contrario, si se produce un descenso de la temperatura o de la presión del líquido, parte del vapor de agua se condensa. El paso de agua en forma de vapor a líquido y viceversa se realiza con un alto intercambio energético (585 cal/g para el agua a 20 °C), lo que implica que la energía transportada en el medio va a provenir fundamentalmente del cambio de fase del agua. El análisis del flujo multifásico no isotermo requiere considerar los siguientes procesos: a) flujo de agua en forma líquida (advección), b) flujo de agua en forma de vapor (advección y difusión), c) flujo de aire en fase gaseosa (advección y difusión), d) flujo de aire en disolución en el agua (advección), e) flujo de calor a través de la matriz sólida (conducción), f) flujo de calor a través del líquido (convección) y g) flujo de calor en la fase gaseosa (convección).

Cada uno de estos procesos está gobernado por una ecuación de conservación. A su vez, estas ecuaciones quedan ligadas por relaciones de intercambio (cambios de fases, flujos de calor entre fases, etc.). Es habitual suponer las siguientes relaciones de equilibrio: a) equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor (ecuación de Kelvin o ecuación psicrométrica, b) equilibrio térmico entre las tres fases, c) equilibrio entre el aire en disolución y el aire de la fase gaseosa, d) equilibrio entre el aire disuelto en el líquido y el líquido (Ley de Henry) y e) equilibrio entre el aire que forma parte del gas y el vapor (Ley de Dalton, Ley de las proporciones definidas).

Los mecanismos de transporte físico son: a) advección, b) difusión molecular y c) dispersión mecánica. Cada uno de estos procesos produce un flujo de masa de soluto por unidad de superficie del medio y por unidad de tiempo. Los solutos además pueden sufrir fenómenos de exclusión aniónica (Juncosa, 1999), como resultado de la repulsión electrostática experimentada entre las superficies cristalinas con exceso de carga negativa y los aniones del agua intersticial. Estos fenómenos dan como resultado que determinadas especies sólo puedan ser transportadas por una fracción de la porosidad total, denominada porosidad accesible.

Los procesos de interacción química incluyen reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas (Xu, 1996). Las reacciones homogéneas incluyen las reacciones de complejación, las reacciones ácido-base y las reacciones redox. Las reacciones heterogéneas incluyen las de intercambio catiónico, disolución-precipitación de minerales, disolución de gases y adsorción.

La ecuación general del balance de masas de una especie i se puede formular mediante la expresión

$$\frac{\partial m^i}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{q}_{tot}^i + r^i \quad (1)$$

donde m^i es la masa de la especie i por unidad de volumen del medio poroso (volumen de control), \underline{q}_{tot}^i el flujo másico total de la especie i (flujo advectivo y flujo difusivo) y r^i es el término fuente/sumidero (masa que se añade/extrae por unidad de tiempo y de volumen de medio). La Ecuación (1) es aplicable a cualquier especie del sistema (agua, aire, solutos y calor). El flujo másico total de una especie se compone de una parte convectiva, asociada al flujo advectivo de cada fase en la que está presente, y otra difusiva. Así mismo, puesto que la i -ésima especie puede estar presente en varias de las N_F fases, su masa total m^i se calcula mediante

$$m^i = \phi \sum_{k=1}^{N_F} S_k \rho_k X_k^i \quad (2)$$

donde ϕ es la porosidad, ρ_k y S_k son la densidad y el grado de saturación de la k -ésima fase, respectivamente, y X_k^i es la fracción másica de la especie i en la fase k . Sustituyendo (2) en (1) se obtiene

$$\frac{\partial \left(\sum_{k=1}^{N_F} \phi S_k \rho_k X_k^i \right)}{\partial t} = \sum_{k=1}^{N_F} \left[-\nabla \cdot \left(\rho_k X_k^i \underline{q}_k + \underline{j}_k^i \right) \right] + r^i \quad (3)$$

donde \underline{q}_k es el flujo advectivo de la fase k , \underline{j}_k^i es el flujo difusivo de la especie i en la fase k .

En esta ecuación intervienen variables dependientes y variables independientes. Las variables dependientes se calculan a partir de las variables independientes. La elección de un tipo de variable como independiente condiciona el algoritmo de resolución. Generalmente las variables independientes se seleccionan de forma que sus valores calculados se puedan comparar de forma directa con medidas experimentales. Por ello, para el flujo multifásico se toman como incógnitas o variables independientes las presiones del líquido, la del gas y la temperatura, que están asociadas al flujo de agua, aire y calor, respectivamente. Para el transporte de solutos se consideran como variables

independientes las concentraciones de las especies químicas disueltas. Una especie química es una entidad química distinguible del resto, tanto por su composición química como por la fase en la cual se presenta. El sistema químico queda definido conociendo la concentración de las especies primarias o básicas. Las concentraciones del resto de las especies se obtienen a partir de las reacciones químicas que las relacionan con las especies básicas. Las especies químicas necesarias para definir el sistema químico son las especies primarias. El resto de especies son las especies acuosas secundarias, las especies gaseosas, las fases minerales, los cationes de cambio y las especies adsorbidas. El número de especies secundarias debe ser igual al número de reacciones.

La ecuación del transporte de la j -ésima especie primaria viene dada por

$$\rho_l X_l^w \theta_l \frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l P_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l W_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l Y_j)}{\partial t} = L(C_j) + r_i(C_j^0 - C_j) \quad (4)$$

donde el subíndice l denota la fase líquida, el superíndice w denota el agua y el superíndice 0 representa el valor conocido de la variable. C_j , P_j , W_j , y Y_j son las concentraciones totales disuelta, precipitada, intercambiada y adsorbida de la especie j , respectivamente. θ_l es el contenido volumétrico de líquido y $L(\cdot)$ es un operador que viene dado por la siguiente expresión:

$$L(\cdot) = \nabla \cdot (\rho_l X_l^w \theta_l \underline{\underline{D}}^i \nabla(\cdot)) - \rho_l X_l^w \underline{\underline{q}}_l \nabla(\cdot) + (r_e - r_c)(\cdot) \quad (5)$$

donde $\underline{\underline{q}}_l$ es el flujo volumétrico del líquido (Ley de Darcy), $\underline{\underline{D}}$ es el coeficiente de dispersión y r_c y r_e son los términos de la condensación y evaporación.

3.- Esquemas numéricos y descripción del código.

Se ha desarrollado un código de flujo multifásico no isoterma y transporte con reacciones químicas, *FADES-CORE*, (Juncosa, 1999) obtenido a partir del código termo-hidro-mecánico *FADES* (Navarro, 1997) y del código de transporte reactivo *CORE-LE* (Samper et al., 1998). Este proceso ha requerido modificar *FADES*, añadir nuevas subrutinas de cálculo del transporte de solutos, modificar *CORE-LE* e introducir procesos geoquímicos y de transporte adicionales.

El código *FADES-CORE* es aplicable a flujo saturado, flujo monofásico no saturado y flujo multifásico. El flujo se resuelve en términos de presiones de líquido y presiones de gas. El transporte de calor se resuelve en términos de temperatura. Tanto el flujo multifásico como el transporte de calor se resuelven de forma acoplada. Una vez resuelto el flujo se resuelve el transporte de especies reactivas de

forma iterativa. Para resolver el transporte se calculan las velocidades de Darcy y se evalúan los coeficientes de dispersión mecánica y difusión molecular. La ecuación de transporte se resuelve en términos de concentraciones de las especies primarias. A continuación se resuelve el sistema químico, obteniéndose de forma explícita el término fuente/sumidero químico de la ecuación de transporte. Se resuelve nuevamente la ecuación de transporte teniendo en cuenta este término. El proceso se repite hasta que se cumple el criterio de convergencia establecido por el usuario. El sistema químico se resuelve nudo a nudo mediante el método de Newton-Raphson. Una vez obtenidas las concentraciones de las especies primarias se obtienen las concentraciones de las especies secundarias, la cantidad de mineral disuelto o precipitado, adsorbido e intercambiado.

Una vez resuelto el transporte de especies reactivas se evalúa la variación de la densidad de líquido al variar su composición química. Si esta variación es más del 2% se resuelve nuevamente el flujo después de actualizar la densidad del líquido para, posteriormente resolver el transporte de solutos reactivos. Generalmente no es necesario iterar ya que las disoluciones son diluidas y la influencia en la densidad del líquido es mínima.

Para la resolución del sistema de ecuaciones en derivadas parciales se utiliza el método de elementos finitos de Bubnov-Galerkin para la discretización espacial, y un método ponderado en el tiempo para la discretización temporal, aplicando una técnica que conserva la masa o "mass-conservative" (Navarro, 1997). *FADES-CORE* contempla elementos 1-D lineales y no lineales, triángulos y cuadriláteros con diferentes puntos de integración. El código tiene incorporado un algoritmo automático de generación de intervalos de tiempo de forma que, cuando el proceso no tiene variaciones importantes en las variables, aumenta el intervalo de tiempo y lo disminuye cuando hay problemas de convergencia. El criterio de optimización está relacionado con la convergencia del residuo (balance de masa) y de las variables de estado.

4.- Caso real.

El código *FADES-CORE* se ha desarrollado en el marco del Proyecto FEBEX para la modelización del flujo y transporte de solutos reactivos a través de bentonitas. En esta sección se presentan los resultados de la modelización de un ensayo de laboratorio de hidratación de una columna de bentonita no saturada sometida a un fuerte gradiente térmico.

FEBEX es un proyecto promovido por ENRESA y financiado por la Comisión Europea en el que participan varios grupos de España (CIEMAT, CSIC-Zaidín, DM-Iberia, AITEMIN y las Universidades de La Coruña, Politécnica de Cataluña y Madrid) Suiza, Francia y Alemania. Dicho proyecto consiste en el estudio del campo próximo para un almacenamiento de residuos radiactivos (RAA) en roca cristalina. El proyecto FEBEX consta de un

ensayo “in situ”, en condiciones naturales a escala real; un ensayo en maqueta, a escala casi real; y una serie de ensayos de laboratorio para completar la información de los dos ensayos a gran escala (ENRESA, 1998).

En el ejemplo que se presenta a continuación se ha modelizado el flujo multifásico no isotermo y el transporte reactivo de la celda termohidráulica CT-18 llevada a cabo por CIEMAT en muestras de bentonita compactada con el fin de caracterizar los procesos geoquímicos inducidos por el efecto combinado de un gradiente térmico y un flujo de agua (Cuevas et al., 1997).

Se ha realizado un modelo unidimensional (Juncosa, 1999) que representa longitudinalmente la celda. Por un extremo se inyecta agua destilada a una presión de 1 MPa. El otro extremo de la celda se mantiene a una temperatura constante de 100 °C. El ensayo duró 2619 horas. Para la calibración del modelo se realizaron distintas pasadas variando los parámetros hidrodinámicos y de transporte. Para la calibración de la entrada y distribución de agua se probaron distintos valores de la tortuosidad al vapor, de tal forma que para una tortuosidad de 1 se consigue que el gas se difunda más y se pueda evaporar más agua en la zona próxima al calentador. El modelo proporciona un ajuste excelente de la distribución final del contenido de humedad (Figura 1). Puede observarse que el ajuste es mejor cuando se adopta una tortuosidad para el vapor igual a la unidad. Si la tortuosidad es variable con el contenido de humedad y menor que la unidad el ajuste empeora. Este comportamiento también se observa en la distribución final de concentración de cloruro (Figura 2). En dicha figura se muestran los resultados de la calibración del transporte del cloruro variando la tortuosidad, el coeficiente de difusión y la exclusión aniónica. Para obtener un buen ajuste con el modelo sin exclusión aniónica es necesario considerar un coeficiente de difusión igual a 0.036 veces el valor de referencia. En los otros dos modelos no se ha variado dicho coeficiente de difusión.

La Figura 3 muestra los resultados de la distribución espacial de sodio proporcionados por el modelo.

En los primeros instantes del ensayo existe una disminución del Na disuelto (nótese la diferencia entre los valores para $t=0$ y $t=3.8 \cdot 10^{-3}$ en la Fig. 3). Esta disminución es provocada por el efecto del calentamiento de la celda. Al aumentar la temperatura desde el valor ambiental hasta los valores del ensayo, que oscilan entre 100 °C en el extremo del calentador y 40 °C en el extremo opuesto, se produce precipitación de calcita ya que su solubilidad decrece con la temperatura. La precipitación de calcita provoca la disminución de Ca disuelto. Por el principio de Le Chatelier, el sistema geoquímico responde para contrarrestar dicha disminución. Por ello, el calcio del complejo de cambio es reemplazado por Na disuelto. Por tanto, se produce la siguiente cadena de procesos termo-geoquímicos:

- 1) Calentamiento (aumento de temperatura)
- 2) Disminución de solubilidad de la calcita
- 3) Precipitación de calcita: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$

4) Disminución de Ca^{2+} que provoca el intercambio de Ca^{2+} por Na^+ : $2\text{Na}^+ + \text{X} - \text{Ca} \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{X} - \text{Na}_2$

5) Disminución de Na^+ disuelto

Posteriormente se observa un importante incremento de la concentración en las zonas próximas al calentador debido a los procesos de evaporación, así como una notable dilución en las zonas próximas a la fuente de hidratación debida a la entrada de agua destilada. Transcurrido la mitad del ensayo, la concentración de sodio tiende a disminuir progresivamente cerca del calentador como consecuencia del fenómeno de difusión y la llegada del frente de hidratación.

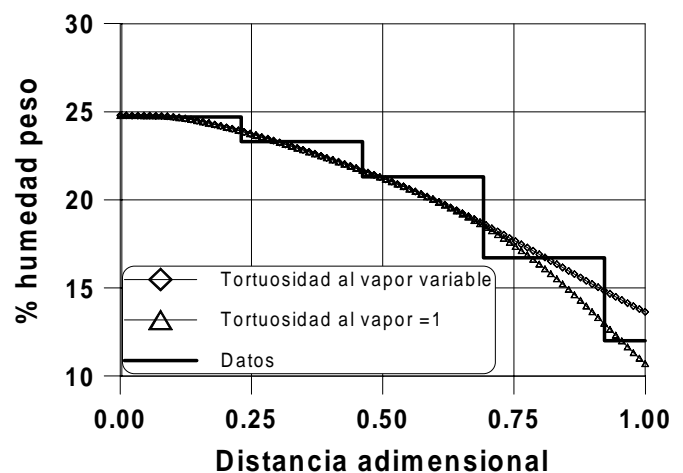


Fig. 1. Contenidos finales de humedad. Se muestran los valores medidos en las distintas rodajas y los calculados con diferentes valores de la tortuosidad al vapor. Nótese que el agua entra por el borde izquierdo y el calentador se encuentra en la lado derecho.

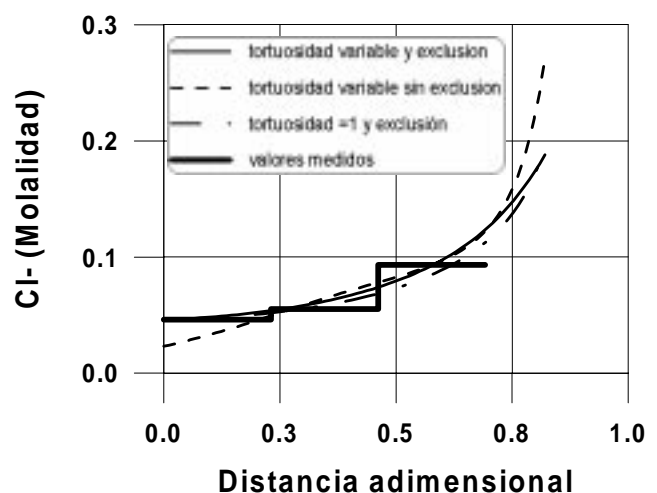


Fig. 2. Distribución de concentraciones de Cl- al final del ensayo. Nótese que el agua entra por el borde izquierdo y el calentador se encuentra en la lado derecho.

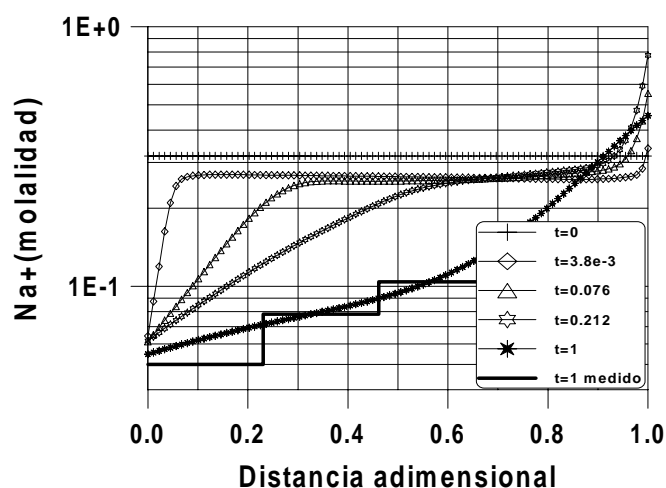


Fig. 3. Distribución espacial de sodio disuelto a distintos tiempos adimensionales. Nótese que el agua entra por el borde izquierdo y el calentador se encuentra en la lado derecho.

En general, el modelo reproduce las tendencias observadas de la mayoría de las especies químicas disueltas. Existen ciertas discrepancias en la distribución final de los cationes de cambio (Juncosa, 1999) que pueden ser debidas a incertidumbres en los valores experimentales así como en los valores de las constantes de selectividad.

5.- Otras aplicaciones.

El código FADES-CORE ha sido ampliamente verificado y aplicado a la modelización de diversos experimentos de laboratorio y ensayos a gran escala del Proyecto FEBEX (Juncosa, 1999) y del proyecto CERBERUS en el laboratorio subterráneo de Moll en Bélgica (Noynaert et al., 1999). El código es aplicable también al estudio de los procesos de flujo y transporte de solutos en suelos parcialmente saturados. Dado que sus subrutinas de transporte reactivo son genéricas, se puede utilizar para la modelización del transporte de diferentes contaminantes orgánicos (pesticidas) e inorgánicos (nitratos, metales pesados,).

6.- Conclusiones.

Para atender las necesidades de predicción cuantitativa de la evolución termo-hidrogeo-química a largo plazo de los materiales arcillosos utilizados para sellar vertederos de residuos tóxicos, ha sido necesario desarrollar potentes códigos para la modelación del flujo multifásico no isotermo y del transporte de un sistema multicomponente de solutos reactivos. Se han presentado las características de un código recientemente desarrollado, FADES-CORE, que permite resolver problemas acoplados termo-hidrogeoquímicos y mecánicos. Su aplicación al estudio de la hidrodinámica e hidrogeoquímica de bentonitas compactadas muestra claramente que es posible cuantificar

y reproducir razonablemente bien el comportamiento termo-hidro-químico de estos materiales cuando son sometidos al efecto combinado del flujo de agua y de un campo térmico. Queda por explorar el amplio potencial de este código para el estudio de las complejas interacciones termo-hidrocinéticas e hidrogeoquímicas que tienen lugar en la zona no saturada.

Agradecimientos. Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto FEBEX financiado por ENRESA a través de un Convenio Marco con la Universidad de La Coruña y la Fundación de Ingeniería Civil de Galicia (Proyecto FEBEX, código 703231). El conjunto del Proyecto forma parte de un Proyecto financiado por la Comisión Europea (Proyecto F14W-CT95-006 del Programa de Fisión Nuclear). Queremos agradecer al resto de los grupos participantes en el Proyecto FEBEX sus comentarios, sugerencias, críticas y aportaciones a los modelos termo-hidrogeoquímicos del proyecto. En particular, las interacciones con el grupo de la UPC han sido fructíferas en lo relativo a los aspectos termo-hidrocinéticos. Las aportaciones de los grupos del CIEMAT, CSIC-Granada y UAM (autores de la mayoría de los experimentos hidrogeoquímicos) han sido esenciales en los aspectos hidrogeoquímicos. Los modelos actualmente disponibles han sido el resultado de numerosas y enriquecedoras discusiones mantenidas con el resto de los grupos participantes en las tareas hidrogeoquímicas del proyecto que incluyen: P. Rivas, M. V. Villar, A. M. Fernández, M. García, P.L. Martín y A. Yllera del CIEMAT, J. Linares, J. Huertas, E. Caballero y C. Jiménez del CSIC-Granada, J. Cuevas, S. Leguey, M. Martín y J. Cobaña de la UAM y P. Fariña de DM-IBERIA, a quienes estamos muy agradecidos. Una parte de los trabajos también ha sido realizado dentro del Proyecto CICYT HID98-282.

Referencias.

- 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, *App. Geoch.*, 12: 473-481.
- ENRESA. 1998. FEBEX, Full-scale engineered barriers experiment in crystalline host rock, Pre-operational Stage Summary Report, *Publicación técnica num. 01/98*, 185 pp.
- Juncosa, R. 1999. Modelos de flujo multifásico no isotermo y de transporte reactivo multicomponente en medios porosos. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. 346 pp.
- Lichtner, P. C. 1996. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport, *Rev. Min.*, 34, MSA.
- Navarro, V. 1997. Modelo de comportamiento mecánico e hidráulico de suelos no saturados en condiciones no isotermas. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Cataluña. 329 pp.
- Noynaert, L., De Cannière, P., De Bruyn, D., Volckaert, G., Put, M., Kursten, B., Sneyers, A., van Iseghem, P., Beaucaire, C., Pitsch, H., Bouchet, A., Parneix, J.C., Samper, J., Delgado, J., Navarro, V., Montenegro, L., Zhang, G. 1999. CERBERUS: Study of the effect of heat and radiation on the near field of a HLW or spent fuel repository in a clay formation, *Informe Final del Proyecto F14W-CT95-0008*. Mol, Bélgica, 160 pp.
- Olivella, S. 1995. Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Cataluña, 197 pp.
- Pruess, K. 1991. TOUGH2 A general-purpose numerical simulator for multiphase fluid and heat flow. *Earth Sciences Division LWL*. Berkeley.
- Samper, J., Juncosa, R., Delgado, J. y Montenegro, L. 1998. *CORE-LE Users Manual. Draft version*. Universidad de La Coruña, 207 pp.
- Volckaert, G., Bernier, F., Alonso, E., Gens, A., Samper, J., Villar, M., Martín, P.L., Cuevas, J., Campos, Thomas, H., Imbert, C. y Zingarelli, V. 1996. Thermo-hydro-mechanical code development and applications. Thermal-hydraulic-mechanical and geochemical behaviour of the clay barrier in radioactive waste repositories (model development and validation). *Informe EUR 16744*. 772 pp.
- White, A. F. 1995. Multiphase nonisothermal transport of systems of reactive chemicals, *Water Resour. Res.*, 31: 1761-1772.

Xu, T. 1996. Modelización del transporte no isoterma de sistemas de solutos reactivos a través de medios porosos parcialmente saturados. *Tesis Doctoral*. Universidad de La Coruña, 310 pp.