

## MODELOS DE TRANSPORTE DE MASA EN MEDIOS NO SATURADOS

**SAMPER, F.J.**

Departamento de Tecnología de la Construcción.  
E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.  
Universidad de La Coruña.  
Campus de Elviña s/n.  
15192 La Coruña.

### Resumen

Con el reconocimiento del importante papel que juega la zona no saturada en la retención y atenuación de contaminantes, ha crecido en los últimos años el interés en desarrollar herramientas cuantitativas para la caracterización de la transferencia de solutos a través de medios parcialmente saturados. Hoy en día existe un gran número de códigos que permiten simular el transporte de masa. En muchos casos los códigos están diseñados para la simulación del transporte de solutos débilmente reactivos a lo largo de una columna vertical de suelo homogéneo. Algunos son específicos para el análisis de determinados compuestos (pesticidas, especies de nitrógeno, etc.). Solamente existe un pequeño grupo que contemplan todo el sistema de especies químicas con sus interacciones con la fase sólida. En este trabajo se comienza presentando una breve descripción de los principales procesos físico-químicos que tienen lugar en el medio no saturado. Los mecanismos de transporte de solutos en el medio no saturado son similares a los que operan en un medio saturado. Sin embargo, existen ciertas diferencias debidas fundamentalmente a la mayor interacción soluto-medio sólido que existe en el medio no saturado. Se presenta la formulación matemática del transporte de masa y se comentan los principales enfoques numéricos para su solución. Existe un gran número de códigos de transporte de masa en medios no saturados es muy grande. Se presenta una breve descripción de aquellos que se consideran más relevantes.

### Introducción

El medio no saturado tiene una gran relevancia hidrológica ya que en él tienen lugar los procesos de infiltración, evaporación, erosión, recarga subterránea y atenuación y transformación de contaminantes líquidos y gaseosos. La zona no saturada ha sido objeto de estudio de diversas disciplinas. En general estas disciplinas sólo han abordado aspectos parciales de la misma. La investigación edafológica por ejemplo ha centrado su interés en la capa más superficial del suelo en la que se desarrollan las raíces de las plantas. En Geotécnia el interés por la zona no saturada ha estado relacionado con las propiedades mecánicas de los suelos y su dependencia con el contenido de agua. En Hidrología el interés se ha centrado en el papel del suelo como amortiguador de la erosión y la escorrentía. Para los hidrogeólogos el interés ha radicado en su papel como

fuentes de recarga de los acuíferos y elemento amortiguador de los procesos de contaminación sobre las aguas subterráneas. Esta compartimentación del conocimiento sobre el medio no saturado ha propiciado la existencia de no pocas lagunas de conocimiento (Nielsen *et al.*, 1986), entre las que destaca el conocimiento y modelación de los procesos y mecanismos de transporte de solutos. Además, han predominado dos enfoques diferentes: el hidrodinámico y el geoquímico. El enfoque hidrodinámico ha puesto el énfasis fundamentalmente en la caracterización física de los procesos de flujo y dispersión, considerando para ello que tanto el soluto como el medio son químicamente inertes (no reactivos). En el enfoque geoquímico, por el contrario, el énfasis se ha concentrado en las reacciones geoquímicas, ignorando los efectos hidrodinámicos. Sólo recientemente se ha reconocido la necesidad de abordar el estudio del medio no saturado de forma interdisciplinar. En el presente trabajo se presenta una breve descripción de los principales procesos físico-químicos que operan en el medio no saturado y que afectan a la distribución y transporte de un soluto. La cuantificación de los procesos más relevantes precede a la derivación de la ecuación general del transporte de masa. Posteriormente se describen los principales enfoques para abordar la cuantificación de dichos procesos y para la solución de las ecuaciones. Se incluye una revisión no exhaustiva de los principales códigos disponibles indicando sus principales rasgos y sus campos de aplicación. Se concluye con algunos ejemplos reales de aplicación de dichos códigos. Esta presentación es necesariamente concisa y en cualquier caso no pretende ser exhaustiva. El lector interesado puede consultar los trabajos de Nielsen *et al.* (1986), Abriola (1987 y 1989), Gee *et al.* (1991), Samper (1991), Sudicky y Huyakorn (1991) y Candela y Varela (1993).

### **Procesos físico-químicos**

En el medio no saturado coexisten tres fases: agua, aire y sólido. El agua moja las superficies de los granos de sólido y los envuelve mientras que el aire ocupa la parte central de los huecos. El agua adhesiva forma una fina película ligada a la superficie de los granos mediante fuerzas de atracción molecular. Esta adsorción de las moléculas de agua y de otros iones (especialmente cationes) está muy relacionada con la superficie específica del medio, de ahí que adquiera especial importancia en arcillas. El agua de la zona no saturada no es un líquido puro. Las especies químicas y gases en disolución están relacionadas con las propiedades físico-químicas de la fase sólida. La interacción líquido-sólido depende de la cantidad de agua existente en el suelo y sobre todo de la composición mineralógica, textura y granulometría de la fase sólida. La sustitución isomorfa en los elementos de la red cristalina de los minerales arcillosos o la ionización del hidrógeno de los oxidrilos  $\text{OH}^-$  pueden dar lugar a la acumulación de cargas eléctricas negativas en la superficie de la

fase sólida. En el primer caso, la acumulación de cargas es independiente del pH. En el segundo, sin embargo, los grupos  $\text{OH}^-$  existentes en la superficie de la mayoría de los óxidos se ionizan de distinta forma dependiendo del pH. En condiciones muy ácidas, el oxidrilo acepta un protón dando lugar a una acumulación de cargas positivas en la superficie. Cuando la solución es alcalina, el oxidrilo puede perder un protón quedándose con una carga neta negativa. Por tanto, en condiciones ácidas la carga neta en la superficie es positiva, su capacidad de intercambio catiónico es casi nula mientras que la capacidad de intercambio aniónico puede ser importante. En condiciones alcalinas sucede lo contrario, es decir, la carga neta es negativa y sólo la capacidad de intercambio catiónico es importante. El valor del pH en el que la acumulación neta de cargas es cero es el punto isoeléctrico (Drever, 1982). La determinación de este punto es importante puesto que determina el rango de valores del pH en el que predominan las propiedades de intercambio iónico. Esta carga neta en la superficie de las arcillas crea un campo eléctrico alrededor de las partículas sólidas que afecta a la distribución de los cationes y aniones en disolución. Las concentraciones de los cationes aumentan cerca de la superficie mientras que las de los aniones disminuyen drásticamente. Alrededor de la superficie sólida se crea la llamada capa doble. Dentro de la capa doble se distingue una capa fija (capa de Stern) en la que los iones están ligados a la superficie y otra capa difusa (capa de Gouy) en la que la descompensación del balance de cargas decrece casi exponencialmente. La estabilidad de la estructura coloidal está controlada por el espesor de la capa de Gouy que depende de la composición química de la solución acuosa, de la valencia e hidratación de los iones en disolución y de la composición mineralógica de las partículas. El espesor de la capa es menor para los cationes divalentes. Cuando dos partículas sólidas están muy próximas, sus capas difusas pueden llegar a solaparse. En esta situación los aniones quedan excluidos del espacio entre partículas. Este fenómeno es conocido como el efecto de exclusión iónica. En presencia de un gradiente de presiones, las moléculas de agua pueden moverse por los poros. Los aniones, sin embargo, sólo pueden acceder a los espacios no ocupados por las capas dobles. Por este motivo, ciertas arcillas muy compactadas pueden actuar como membranas semipermeables. Otros fenómenos relacionados con la existencia de la capa doble son la reducción de permeabilidad con el aumento de la concentración de ciertos cationes y el hinchamiento de suelos. La interacción agua-soluto-partículas adquiere tanta mayor importancia cuanto menor es el contenido de humedad. A igualdad de condiciones, el efecto de exclusión aniónica es mucho más acusado en medios no saturados que en los saturados.

Entre los procesos físico-químicos que controlan la transferencia de masa en un medio no saturado pueden distinguirse aquellos que determinan el movimiento o migración del soluto (es decir, los mecanismos de transporte) y los que afectan directamente a la concentración (procesos

físico-químicos de tipo fuente-sumidero tales como la adsorción, la desintegración, reacciones químicas, ..., etc.).

### Movimiento del agua

La formulación clásica de Richards (1931) del movimiento del agua en un medio no saturado sólo tiene en cuenta los gradientes de succión y de elevación. Sin embargo, el agua puede moverse por efecto de otros gradientes de tipo eléctrico, térmico y de salinidad. Aunque tanto el agua como el aire pueden circular por los huecos de un medio no saturado, generalmente se suele suponer que la presión del aire permanece constante y por tanto se ignora su movimiento. Considerando sólo el potencial de succión ( $\psi$ ) y el gravitacional ( $z$ ), el potencial total  $h$  (expresado por unidad de peso) viene dado por

$$h = z - \psi \quad (1)$$

Según la ley de Darcy el vector velocidad de flujo  $q$  viene dado por

$$q = -K(\theta)\nabla h \quad (2)$$

La ecuación de la continuidad del flujo en el medio no saturado es similar a la correspondiente a medio saturado, es decir,

$$-\nabla \cdot q + r = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3)$$

donde  $t$  es tiempo y  $r$  representa el término fuente-sumidero. Sustituyendo la ley de Darcy en (3) y suponiendo que el medio sólido es rígido, se obtiene la ecuación de Richards (Richards, 1931)

$$\nabla \cdot [K\nabla(-\psi + z)] + r = C(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4)$$

en la que  $C(\psi)$  representa la capacidad específica del medio no saturado que viene dada por la pendiente de la curva succión-humedad. Esta ecuación junto con las condiciones iniciales y las de contorno definen matemáticamente el flujo en un medio parcialmente saturado.

La formulación matemática general del problema considerando el flujo de aire y agua (tanto en fase líquida como gaseosa) y teniendo en cuenta efectos mecánicos (para medios deformables) es mucho más compleja (Alonso *et al.*, 1987).

## Transporte de masa

### Mecanismos de transporte

Los mecanismos fundamentales de transporte son la advección, la difusión molecular y la dispersión. La advección está asociada con el flujo de agua. El flujo másico advectivo  $F_A$  viene dado por

$$F_A = qc \quad (5)$$

donde  $q$  es la velocidad de flujo o de Darcy y  $c$  es la concentración.

La difusión molecular hace referencia a los fenómenos de mezcla producidos por la continua agitación térmica de las moléculas. De acuerdo con la ley de Fick, el flujo másico difusivo  $F_D$  viene dado por

$$F_D = -\theta D_m I \nabla c \quad (6)$$

siendo  $D_m$  el coeficiente de difusión molecular efectiva e  $I$  es el tensor unitario. Este coeficiente es menor que el correspondiente a la difusión molecular en agua pura  $D_a$  debido a tortuosidad del medio. Los coeficientes  $D_m$  y  $D_a$  están relacionados a través de la tortuosidad  $\tau$  mediante la siguiente expresión:

$$D_m = \frac{D_a}{\tau} \quad (7)$$

La tortuosidad entre dos puntos se define como el recíproco de la relación existente entre la trayectoria real entre los puntos y la trayectoria rectilínea. Su valor medio  $\tau$  depende de la estructura del medio y del contenido de humedad. Algunos autores proponen para medios isótropos relaciones del tipo (Bear y Bachmat, 1991)

$$\tau = \frac{\theta^{10/3}}{\phi} \quad (8)$$

Su valor puede oscilar ente 0.01 y casi la unidad. Teniendo en cuenta que la difusión molecular en agua pura es del orden de  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , la difusión molecular efectiva puede oscilar entre  $10^{-11}$  y  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La velocidad real de las partículas de agua varía de unos puntos a otros. El flujo advectivo sólo tiene en cuenta el transporte del soluto correspondiente a la velocidad media. La velocidad real sin embargo varía localmente respecto a la media tanto en dirección como en magnitud. Las desviaciones o fluctuaciones de la velocidad respecto a su valor medio producen una dispersión mecánica. Esta dispersión en combinación con la difusión molecular produce la dispersión hidrodinámica. Aunque se

cuestiona su validez, lo común es suponer que el flujo másico dispersivo  $F_H$  sigue también la ley de Fick y por tanto:

$$F_H = -\theta D_H \nabla c \quad (9)$$

donde  $D_H$  es el coeficiente de dispersión hidrodinámica que en su expresión más general es un tensor simétrico de segundo orden. En medios isótropos sus direcciones principales coinciden con la dirección de flujo y sus transversales. A lo largo de estas direcciones sus componentes principales,  $D_H^L$  y  $D_H^T$ , suelen tener las siguientes expresiones

$$D_H^L = \alpha_L v \quad (10)$$

$$D_H^T = \alpha_T v \quad (11)$$

donde  $v$  es la magnitud de la velocidad real de flujo,  $L$  y  $T$  denotan la dirección longitudinal (la de flujo) y la transversal, respectivamente,  $\alpha_L$  y  $\alpha_T$  son las dispersividades longitudinal y transversal. Esta formulación del tensor de dispersión tiene diversas limitaciones. Por un lado, las dispersividades no son parámetros característicos del medio ya que dependen de la escala. La hipótesis de que el flujo dispersivo obedece la ley de Fick parece ser cierta sólo al cabo de un cierto tiempo después del cual el soluto ha recorrido una distancia "suficientemente" mayor que la escala de las heterogeneidades del medio.

### **Términos fuente-sumidero**

Los procesos que pueden afectar a la concentración de un soluto pueden ser de muy distintos tipos dependiendo de la naturaleza del soluto. Estos procesos incluyen la desintegración radioactiva para un soluto radioactivo, la descomposición por biotransformación de compuestos orgánicos, la adsorción, el intercambio iónico, las reacciones de disolución-precipitación, las de oxidación-reducción, las de formación de complejos iónicos y las de disociación. En general, estos procesos suelen formularse mediante la utilización de términos fuente-sumidero constantes (de orden cero) o proporcionales a la concentración (de primer orden).

Una discusión detallada de todos los procesos citados anteriormente se escapa a los objetivos del presente trabajo. Por ello, sólo se presenta con algún detalle el tratamiento de los procesos de adsorción, que son los procesos que se han estudiado con mayor detalle en medios no saturados.

Adsorción: Las especies iónicas en disolución son afectadas por la existencia de cargas netas en la superficie de la fase sólida. Por este motivo pueden sufrir fenómenos de adsorción por fuerzas electrostáticas y fenómenos de intercambio iónico. Este último se refiere a la sustitución de

un catión en disolución (p.e.  $\text{Ca}^{+2}$ ) por otro existente en la estructura del sólido. Cuando la adsorción es "suficientemente rápida", en relación al resto de los procesos de transporte, se puede suponer que existe equilibrio entre la concentración del soluto en disolución ( $c$ ) y en la fase sólida ( $s$ ). En esta situación las dos concentraciones están ligadas a través de lo que se conoce como la isoterma de adsorción. Un ejemplo de isoterma para medio saturado es la de Freundlich, según la cual

$$s = K_d c \quad (12)$$

en la que  $K_d$  es el coeficiente de distribución o relación existente entre las concentraciones en las fases sólida y líquida. Puesto que  $s$  suele expresarse como masa de soluto por unidad de masa de suelo,  $K_d$  tiene unidades de concentración a la menos uno. En un medio no saturado la capacidad de adsorción suele estar ligada a la existencia de materia orgánica en la superficie de los granos. En este caso el coeficiente de distribución  $K_d$  suele relacionarse con la fracción de materia orgánica  $f_{om}$  (expresada como relación entre la masa de materia orgánica y la masa total de suelo) a través del coeficiente de distribución entre agua y octanol  $K_{ow}$

$$K_d = \beta K_{ow} f_{om} \quad (13)$$

donde  $\beta$  es un coeficiente. En un medio parcialmente saturado, sólo una parte de la superficie total del sólido está cubierta por agua. Suponiendo que la masa de soluto adsorbida por unidad de área de contacto sólido-líquido es la misma para cualquier grado de saturación, se deduce que la isoterma de Freundlich para un medio no saturado debe ser la siguiente

$$s = \frac{\theta}{\phi} K_d c \quad (14)$$

Sin embargo, hay autores que suponen que la isoterma para medio saturado es igualmente válida para medios no saturados sobre la base de que al actuar la difusión molecular sobre la fina película de agua que rodea a los granos, toda la superficie de los sólidos está expuesta a la adsorción.

La isoterma de Freundlich deja de ser válida para concentraciones altas. En estos casos deben utilizarse isotermas como las de Langmuir

$$s = \frac{ac}{1 + bc} \quad (15)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Cuando la adsorción no es "suficiente rápida" debe reemplazarse la isoterma de equilibrio por una expresión que

refleje la cinética de adsorción. Estas expresiones establecen la velocidad a la que se adsorbe el soluto y suelen depender de las concentraciones en ambas fases. La expresión de la cinética según Langmuir es del tipo

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k_r \left( \frac{ac}{1 + bc} - s \right) \quad (16)$$

en la que  $k_r$  representa la constante de la cinética de reacción.

Otros términos fuente: La forma más común de cuantificar el término fuente-sumidero  $R_q$  consiste en suponer expresiones del tipo (Nielsen *et al.*, 1986).

$$R_q = \lambda_l \theta c - \lambda_s \rho_a s + \mu_l \theta + \mu_s \rho_a \quad (17)$$

en la que  $\lambda_l$  y  $\lambda_s$  representan los coeficientes de desintegración para el soluto en las fases líquida ( $\lambda_l$ ) y sólida ( $\lambda_s$ ), respectivamente,  $\mu_l$  y  $\mu_s$  representan los términos de generación constante de soluto en ambas fases y  $\rho_a$  es la densidad aparente del medio. Este tipo de formulación del término fuente-sumidero conduce a resultados aceptables en la caracterización de la desintegración radioactiva, los procesos de descomposición orgánica y en general, para un cierto número de especies químicas débilmente reactivas.

### Ecuación del transporte

La ecuación del transporte de masa en un medio no saturado es formalmente similar a la correspondiente a medio saturado. Para un soluto presente en la fase sólida esta ecuación se obtiene a partir de la ecuación de la continuidad de masa:

$$\rho_a \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \theta c}{\partial t} = -\nabla \cdot (F_A + F_D + F_M) + R_q + rc^* \quad (18)$$

donde  $c^*$  es la concentración del término fuente  $r$  y  $R_q$  es el término fuente/sumidero correspondiente a las interacciones químicas del soluto con otras sustancias del medio, excepto las correspondientes a la adsorción. Sustituyendo en esta ecuación las expresiones de los flujos másicos (Ecuaciones 5, 6 y 9) se obtiene la siguiente ecuación

$$\rho_a \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla \cdot [(\theta D_I + \theta D_H) \nabla c - qc] + R_q + rc^* \quad (19)$$



Si en esta ecuación se sustituye la expresión de  $\nabla \cdot \mathbf{q}$  obtenida a partir de la ecuación de flujo (Ecuación 3) se obtiene

$$\rho_a \frac{\partial s}{\partial t} + \theta \frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c) - \mathbf{q} \cdot \nabla c + r(c^* - c) + R_q \quad (20)$$

En esta ecuación los efectos de la difusión molecular y de la dispersión mecánica se han agrupado en un único tensor  $\mathbf{D}$ , de forma que

$$\mathbf{D} = \theta(\mathbf{D}_I + \mathbf{D}_H) \quad (21)$$

Para flujo unidimensional vertical, en ausencia de entradas de soluto y para soluto inerte, la ecuación de transporte se reduce a:

$$\rho_a \frac{\partial s}{\partial t} + \theta \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \alpha q \frac{\partial c}{\partial z} \right) - q \frac{\partial c}{\partial z} \quad (22)$$

En esta ecuación se ha supuesto además que la difusión molecular es despreciable frente a la dispersión mecánica. Si además el flujo es estacionario y la isoterma es lineal, la ecuación se convierte en:

$$(\rho_a K_d + \theta) \frac{\partial c}{\partial t} = \alpha q \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - q \frac{\partial c}{\partial z} \quad (23)$$

Dividiendo por el contenido de humedad se obtiene

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \alpha v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (24)$$

donde  $R = (1 + \rho_a K_d / \theta)$  es el coeficiente de retardo y  $v$  es la velocidad real de flujo,  $v = q / \theta$ .

La utilización de curvas isotermas tiene un rango de validez restringido a valores bajos de la concentración. Además no permiten explicar la marcada asimetría y las colas que suelen observarse en las curvas de llegada del trazador en ensayos reales. La formulación alternativa, consiste en adoptar unos modelos cinéticos de adsorción. La cinética de adsorción puede estar controlada por reacciones químicas o por procesos de difusión. En el primer caso la cinética de la reacción suele expresarse como una función lineal de las concentraciones. En el segundo, la adsorción está condicionada por la difusión de los iones en las zonas inmóviles a través de las que existe un reducido flujo de agua. Las formulaciones basadas en la cinética química conducen a buenos resultados para velocidades de flujo relativamente bajas, sin embargo tienen el problema de que el modelo cinético suele ser cuasi empírico y sus parámetros deben determinarse por

ajuste. Una alternativa que conduce a mejores resultados es la que supone que existe una componente de adsorción gobernada por equilibrio químico instantáneo y otra que varía con el tiempo (Nkedi-Kizza *et al.*, 1984). Esta formulación responde al hecho de que el soluto interacciona de forma diferente con los distintos minerales que componen la fase sólida. Bajo ciertas condiciones, el control químico y el físico (por difusión) suelen conducir a la misma formulación matemática (Nielsen *et al.*, 1986), por lo que para poder distinguir entre ambos mecanismos es preciso realizar ensayos adicionales además de los ensayos de trazadores.

### **Modelos de transporte de masa**

El análisis de la transferencia de masa en el medio no saturado requiere la solución previa de la ecuación del flujo no saturado. Una síntesis reciente sobre modelos de flujo en zona no saturada puede encontrarse en Varela y Carrera (1993). No obstante, la mayoría de los modelos resuelven simultáneamente las ecuaciones de flujo y la de transporte de solutos.

Existen un gran número de programas para la resolución numérica de este problema en de estas ecuaciones. Son muy numerosos los que la resuelven en una dimensión (van Genuchten, 1981). En varias dimensiones, el número de programas es algo menor (Voss, 1984; Van der Heijde, 1985; Pruess, 1987). La mayoría de estos programas contemplan reacciones de adsorción e intercambio suponiendo condiciones de equilibrio y trabajando con curvas isotermas de tipo lineal (excepcionalmente se consideran isotermas no lineales como las de Freundlich y Langmuir). Una descripción más extensa sobre los métodos numéricos de solución de la ecuación del transporte es presentada por Carrera y Galarza (1993).

Entre los métodos de solución de la ecuación de transporte en medios no saturados se pueden distinguir los llamados mecanísticos, que consideran de forma explícita los procesos físico-químicos básicos, y los funcionales, basados en el concepto de las funciones de transferencia. Los métodos también se pueden clasificar en analíticos y numéricos. Entre estos últimos las técnicas más habituales son las de diferencias finitas y elementos finitos. La mayoría de los modelos de interés práctico se basan en un enfoque determinístico. En la última década han adquirido un gran auge a nivel de investigación los modelos estocásticos.

### **Modelos de funciones de transferencia**

El método de las funciones de transferencia (Jury, 1982) se basa en el principio de superposición y consiste en relacionar la salida de concentraciones,  $c_{sal}(t)$ , con las de entrada,  $c_{ent}(t)$ , mediante relaciones del tipo:

$$c_{\text{sal}}(t) = \int_0^t c_{\text{ent}}(t-t')f(t')dt' = \int_0^t c_{\text{ent}}(t')f(t-t')dt' \quad (25)$$

donde  $f(\ )$  es la función de transferencia, que se puede interpretar como la función de densidad de probabilidad de llegada al punto de salida de una hipotética partícula al cabo de un tiempo  $t'$ . Esta función también se puede interpretar como la curva de llegada al punto de salida de un pulso de masa unitaria introducida en el punto de entrada. El gran atractivo de estos modelos radica en que toda la complejidad del transporte se reduce a una sola función. Los inconvenientes de esta formulación radican en que requiere hacer múltiples hipótesis (flujo estacionario, linealidad) algunas de las cuales se pueden relajar considerablemente reconociendo que la función de transferencia puede ser función del tiempo de entrada, es decir

$$c^f(1,t) = \int_0^t c^f(0,\tau)f^f(1,t-\tau|\tau)d\tau \quad (26)$$

En principio, el cálculo de la función de transferencia se hace calibrando el modelo frente a los datos disponibles. Ejemplos de funciones de transferencia, aplicaciones a casos reales son presentadas por Jury y Roth (1990) quienes además muestran que es posible incorporar diversas formas de adsorción (instantánea y no instantánea), desintegración de primer orden y heterogeneidad a lo largo de la vertical. El modelo de funciones de transferencia puede ser útil para esquemas de gestión de transporte de solutos en zona no saturada basados en un tratamiento estocástico del medio (Jury *et al.*, 1990). Su ventaja fundamental es que necesitan pocos datos. Sin embargo, presentan serias dificultades de calibración, siendo necesario volverlos a calibrar siempre que varían las condiciones de contorno o las características del soluto.

### Modelos estocásticos

Los modelos determinísticos para la simulación del transporte en el medio no saturado presentan ciertas limitaciones, debidas fundamentalmente a la dificultad de caracterizar adecuadamente la variabilidad espacial de las propiedades hidráulicas. Por ello, los resultados obtenidos con modelos basados en los valores medios de los parámetros no son siempre satisfactorios. El inconveniente más llamativo es que si se calibra el modelo con las concentraciones correspondientes a una determinada profundidad, las predicciones a profundidades mayores tienden a presentar una dispersión mucho menor que la observada en la realidad.

Para resolver este problema es necesario tener en cuenta la variabilidad espacial. Los modelos estocásticos se basan en suponer que la permeabilidad y los parámetros de las curvas características se pueden

tratar como variables estocásticas.. Estos modelos permiten obtener la función de distribución de los resultados y los parámetros efectivos para modelos a gran escala. Los resultados más relevantes son los de Mantoglou y Gelhar (1987), quienes llegan a demostrar que, a gran escala, tanto el contenido volumétrico de agua medio como la capacidad específica muestran una extraordinaria histéresis. Además, la conductividad hidráulica efectiva presenta efectos de anisotropía e histéresis. La relación de anisotropía aumenta con el gradiente hidráulico. Ello implica que el penacho de humedad "real" tiende a ser mucho más aplanado de lo que se deduciría con la teoría determinística clásica.

### **Métodos determinísticos**

Los métodos de solución de la ecuación de transporte en medio no saturado son análogos a los de la mayoría de las ecuaciones en derivadas parciales. Se pueden clasificar en numéricos y analíticos.

El carácter no lineal de la ecuación de flujo no saturado hace que sea muy difícil obtener soluciones analíticas con un mínimo de generalidad. Por ello, solo se dispone de soluciones para casos muy sencillos, tanto en lo que se refiere a condiciones iniciales y de contorno como a propiedades del medio. Las soluciones analíticas suelen considerarse útiles para los siguientes tipos de problemas (Nielsen *et al.*, 1986): (1) Verificación de soluciones numéricas; (2) Formulación de métodos de interpretación aproximada de ensayos de laboratorio y campo para medidas de parámetros hidráulicos; y (3) Obtención de expresiones genéricas para el cálculo de infiltración y velocidad de avance de solutos. La mayoría de las soluciones analíticas disponibles requieren que el flujo sea constante. En estas condiciones, todas las soluciones disponibles para el transporte de solutos en medio saturado son válidas para el caso no saturado sin más que sustituir la porosidad por el contenido volumétrico de agua. Cleary (1978) y Van Genuchten y Alves (1982) presentan numerosas soluciones analíticas para este caso.

Los códigos que resuelven las ecuaciones de flujo y transporte en medio no saturado utilizan los mismos métodos numéricos que códigos para medios saturados. Tradicionalmente, se ha considerado que el método de elementos finitos (EF) es preferible al de diferencias finitas (DF) porque permite adaptarse mejor a contornos irregulares y porque facilita la simulación de medios heterogéneos. Sin embargo, en la práctica, los problemas de geometría son mínimos comparados con los de definición del medio y con las dificultades de tipo conceptual. En efecto, la mayoría de los modelos son unidimensionales, para los que las diferencias entre EF y DF son despreciables.

### Códigos de flujo y transporte de masa

El número de programas de flujo y transporte de masa en medios no saturados es muy grande, pudiéndose distinguir entre los denominados de mercado y los desarrollados por centros de investigación para su propio uso. La enumeración exhaustiva de todos los códigos disponibles escapa al objetivo del presente trabajo. A continuación se presenta una breve descripción de aquellos que se consideran más relevantes.

Existen varias recopilaciones de códigos como las de van der Heijde (1985), Vachaud *et al.* (1990), ENRESA (1991), Sudicky y Huyakorn (1991) y Carrera y Galarza (1993). La mayoría de los códigos emplean el método de diferencias finitas y siguen un enfoque mecanístico para resolver las ecuaciones de flujo y transporte. Respecto a los mecanismos de transporte, casi siempre se incluyen la advección y la dispersión. Prácticamente casi todos ellos incluyen adsorción y contemplan la hipótesis de no equilibrio. Sin embargo, pocos consideran explícitamente la extracción de agua a través de las raíces.

Uno de los códigos más populares es SUTRA (Voss, 1984) que permite simular problemas bidimensionales considerando procesos de transporte con isothermas de equilibrio lineales y no lineales. Ejemplos de aplicación de este código son presentados más adelante. Otros códigos con cierta popularidad son: (1) TRANS, solamente aplicable a medios homogéneos en una dimensión y ONZAT (van Drecht, 1985) que permite simular medios heterogéneos en dos dimensiones. El código VAN2D, desarrollado por Huyakorn *et al.* (1991), contempla la solución de la ecuación del flujo y del transporte de masa incorporando los fenómenos de histéresis y considerando cadenas de desintegración (suponiendo reacciones de primer orden).

El código LEACHM (Hutson y Wagenet, 1989) es un paquete de 4 programas que permiten simular: (1) el flujo de agua a través de una columna de suelo de hasta 2 m de profundidad en condiciones de flujo parcialmente saturado (programa LEACHW), (2) el transporte transitorio de los iones mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>, Cl, CO<sub>3</sub> y HCO<sub>3</sub> (LEACHC), (3) el transporte y la degradación de pesticidas (LEACHP) y (4) el transporte y la transformación de compuestos nitrogenados (LEACHN). Considera como dato de entrada la precipitación, permitiendo calcular la evaporación y la absorción de agua por las plantas. También calcula el perfil de temperatura a lo largo del suelo. Se trata de un código de gran aceptación, que ha sido utilizado para el análisis de numerosas experiencias de campo. Su principal limitación es su carácter unidimensional.

Entre los modelos de flujo y transporte de masa en medios parcialmente saturados destaca el código UNSATCHEM-2D, desarrollado por Simunek y Suarez (1994) en el Laboratorio de Riverside de California, que considera el sistema completo de reacciones químicas entre una serie de iones mayoritarios. Se trata de un programa basado en la formulación

clásica de la ecuación de transporte. Contempla el transporte en dos dimensiones de las siguientes especies: calcio, magnesio, sodio, potasio, sulfato, cloruro, nitrato, carbono (alcalinidad) y el anhídrido carbónico  $\text{CO}_2(\text{gas})$ . Todas estas especies se mueven con el agua. El programa considera además la posibilidad del transporte difusivo del  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa. El programa considera en equilibrio químico las reacciones entre especies acuosas y las de intercambio iónico. Además incluye la posibilidad de disolución/precipitación de yeso, hidromagnesita, nesquehonita, calcita y dolomita. Estos dos últimos minerales pueden disolverse en equilibrio o siguiendo un proceso cinético. Para la resolución del transporte reactivo utiliza el método de la iteración secuencial (el transporte y la química se resuelven por separado de forma iterativa hasta alcanzar convergencia de la solución numérica). Es un programa pensado para el estudio de procesos hidrogeoquímicos en suelos con cultivos de regadío. En el citado Laboratorio de Riverside también se ha desarrollado el código CHAIN\_2D (Simunek y van Genuchten, 1994) que permite simular el transporte de solutos en medios parcialmente saturados considerando reacciones cinéticas no lineales en cadena. Por ello, este código es adecuado para simular procesos de degradación en cadena como los que afectan a ciertos pesticidas, los procesos de desnitrificación y los de transporte de fosfatos orgánicos.

La mayoría de los códigos existentes resuelven las ecuaciones del flujo y del transporte de solutos para diferentes condiciones y considerando distintos tipos de procesos. En este tipo de códigos los parámetros del modelo deben ser asignados a partir de la información disponible, de datos publicados o mediante estimaciones basadas en experiencias previas. Generalmente, durante la aplicación de los modelos resulta necesario modificar los valores de algunos de los parámetros con el fin de poder explicar las respuestas observadas. Este proceso de ajuste de los parámetros es lo que se suele conocer como calibración del modelo. Esta calibración puede realizarse de forma manual (por prueba y error) o bien se puede recurrir a técnicas numéricas que abordan de forma automática la calibración. Existen muy pocos programas de flujo y transporte de solutos en medios parcialmente saturados que permitan realizar dicha calibración de forma automática. Entre ellos destaca el código TRANSIN-III (Galarza, 1993). Se trata de un código basado en la resolución por elementos finitos de las ecuaciones de Richards y de la convección-dispersión. El código considera diferentes términos fuente-sumidero (lineales y no lineales) para un único soluto.

Existe además una amplia gama de códigos que resuelven las ecuaciones de flujo y transporte de masa en medios no saturados que han sido desarrollados en el marco del almacenamiento de residuos radiactivos. El código TOUGH, por ejemplo, permite analizar el flujo multifásico bajo condiciones no isotermas (Pruess, 1987). En ENRESA (1991) puede encontrarse una detallada recopilación de los códigos disponibles en este

contexto. Algunos de ellos son de carácter general y pueden ser aplicados para el análisis de otros tipos de problemas.

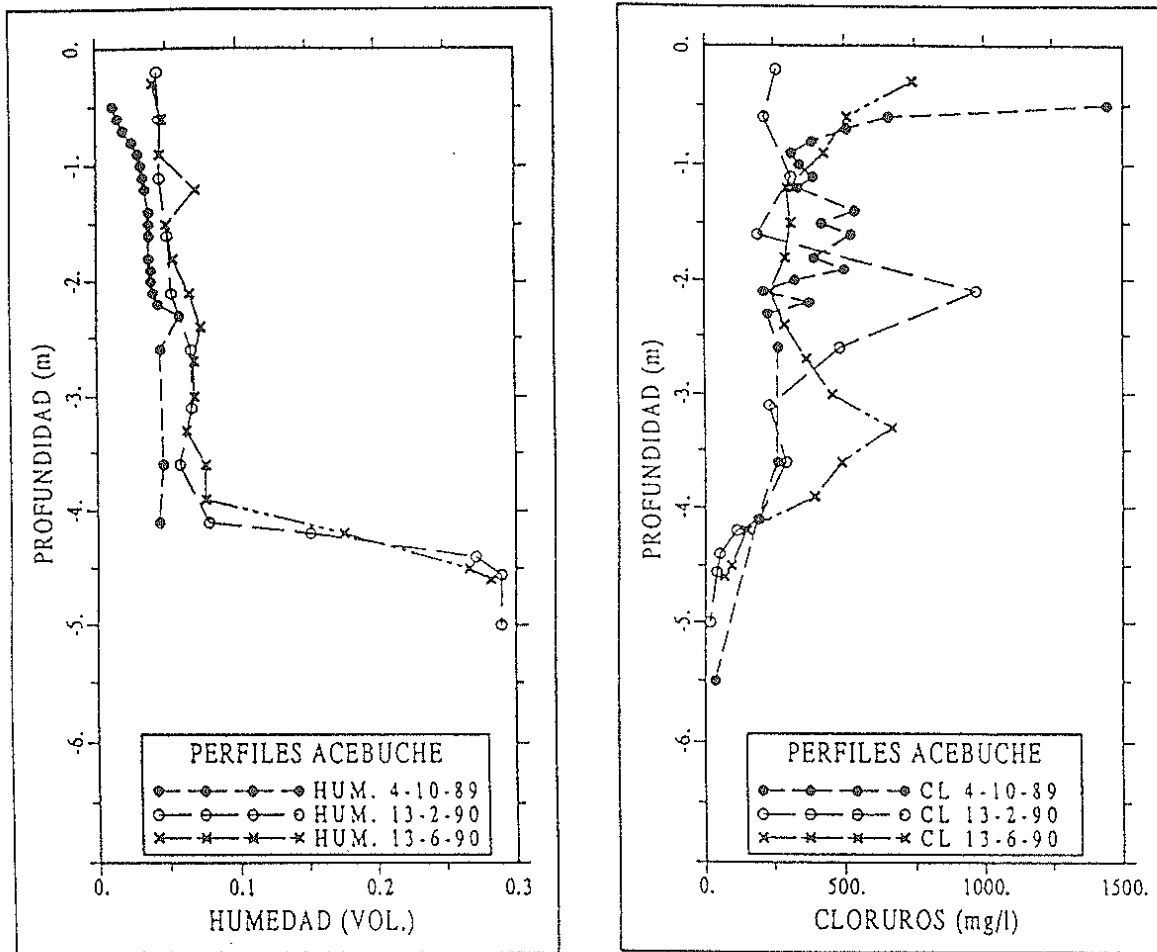
### **Ejemplo de aplicación**

A continuación se presenta una síntesis de un ejemplo de utilización de un modelo de flujo y transporte de masa para el análisis de un ensayo de campo real correspondiente a un estudio realizado por la Universidad Politécnica de Cataluña en la zona no saturada del Parque Nacional de Doñana en el sur de España. Los detalles del modelo pueden consultarse en Samper y Guimerà (1993).

Con el fin de estudiar la recarga en el acuífero de materiales cuaternarios arenosos se realizó un ensayo de trazado químico mediante la inyección de cloruro de litio en una parcela experimental de 16 m<sup>2</sup>. Para ello se siguió el movimiento del trazador a lo largo de la zona no saturada durante casi medio año (Samper y Guimerà, 1993). Los materiales de la zona no saturada son arenas silíceas que tienen un espesor medio de 5 metros. El análisis del agua intersticial se realizó tomando muestras del terreno mediante barrena manual y llevando a cabo la extracción con agua desionizada en el laboratorio. El contenido de humedad se determinó por diferencia de peso entre la muestra original y la muestra secada a 105°C. La muestra seca fue diluida con agua desionizada en una relación 1:1. Este método de muestreo es el habitual cuando no se dispone de lisímetros de succión y suele conducir a buenos resultados. Sin embargo, en ciertos casos puede no proporcionar el valor correcto de la composición química del agua intersticial.

La figura 1 muestra los perfiles de humedad y las concentraciones de cloruros medidas a lo largo de la vertical en tres fechas, la primera de las cuales corresponde a antes de la colocación del trazador. En el perfil realizado en octubre de 1989, el contenido volumétrico de humedad aumenta desde 0.003 cerca de la superficie hasta 0.04 a 4 metros de profundidad. El nivel freático (medido en un piezómetro corto) se encuentra a 5.5 metros de profundidad. En los dos siguientes muestreos el contenido de humedad es mayor debido a las fuertes lluvias acaecidas en los dos meses siguientes. Los perfiles del contenido en cloruros muestran valores muy elevados. Antes de colocar el trazador se observan valores superiores a 600 mg/l a 0.75 metros de profundidad. En los dos primeros metros los valores oscilan alrededor de 400 mg/l. A partir de los 2 metros las concentraciones disminuyen progresivamente hasta el valor observado en el acuífero (30 mg/l). Los dos perfiles siguientes muestran sendos picos que corresponden al trazador añadido. El seguimiento y el balance del trazador entre estas dos fechas indica que después de la aplicación del trazador la recarga supone el 70% de la lluvia acaecida en dicho periodo. Los escasos datos de concentración de Cl<sup>-</sup> en el agua de lluvia varían entre 4 y 16 mg/l. En las aguas subterráneas de la zona la concentración es del

orden de 40 a 50 mg/l. Para una precipitación media entre 550 y 600 mm, el balance del ión cloruro conduce a una recarga media anual entre 120 y 240 mm. El cálculo de la recarga a partir del balance de cloruros, sin embargo, comporta una serie de incertidumbres e hipótesis (Custodio y Llamas, 1976). En el área de Doñana los datos del agua de lluvia son muy variables y por ello es necesario disponer de una serie suficientemente larga para definir su valor medio. Los elevados contenidos de Cl<sup>-</sup> observados en la zona no saturada podrían ser atribuidos al aporte de Cl<sup>-</sup> existente en zonas del medio poco accesibles al flujo de agua o a la disolución de sales acumulables en el medio durante épocas pasadas en las que la zona del ensayo pudo haber constituido una zona de descarga subterránea local de un cordón de dunas litorales.



*Figura 1. Perfiles de humedad (izquierda) y concentración de cloruro (derecha) en distintas fechas obtenidas en la parcela experimental de Doñana (Samper y Guimerà, 1993)*

Un análisis detallado de los perfiles de Cl<sup>-</sup> en las tres fechas pone de manifiesto que en los dos primeros metros las concentraciones siempre se encuentran en un rango entre 200 y 500 mg/l. Estas dos concentraciones son muy superiores a las del acuífero. Aunque es de esperar que en la zona más superficial la evaporación dé lugar a fuertes aumentos de la concentración, no parece razonable suponer que los efectos de la



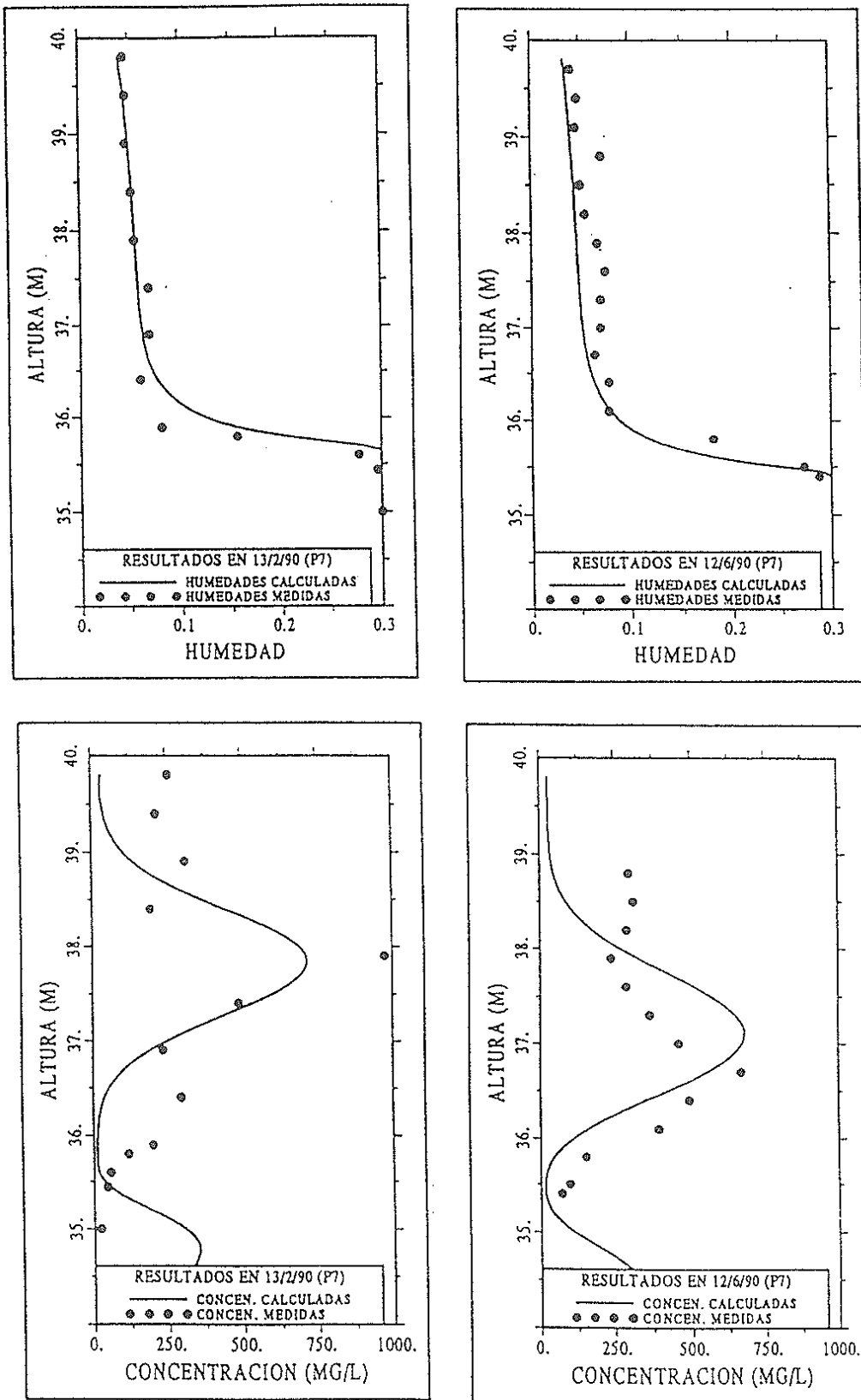


Figura 2. Perfiles medidos (símbolos) y calculados (líneas continuas) con el programa SUTRA para la humedad (parte superior) y la concentración de cloruro (parte inferior) en la parcela experimental de Doñana (Samper y Guimerà, 1993).

evaporación lleguen a notarse más allá del primer metro. Las elevadas concentraciones podrían ser consecuencia del método utilizado para su obtención. Las determinaciones realizadas indican que la concentración final del agua intersticial crece con el volumen de agua utilizado en la dilución. Esta circunstancia parece indicar que en el proceso de dilución se pueden disolver sales presentes en la fase sólida.

Un aspecto que es necesario considerar en el análisis de los perfiles verticales de concentración es la variabilidad espacial de las propiedades del medio subterráneo. Otro aspecto, ligado al anterior, y que puede afectar significativamente al movimiento del trazador, es la existencia de vías preferentes de flujo. El método de muestreo con extracción de muestra no es el más adecuado para detectar su presencia. La existencia de flujo preferente sería coherente con las elevadas concentraciones de cloruros. Con objeto de evaluar diferentes hipótesis sobre el mecanismo de recarga y cuantificar el efecto de diferentes parámetros se realizó una interpretación numérica del ensayo acoplado para ello un modelo de balance de humedad del suelo con otro modelo de flujo y transporte de masa en la zona no saturada (Samper y Guimerà, 1993). La figura 2 muestra los resultados obtenidos en una de las pasadas de sensibilidad. Dadas las incertidumbres asociadas a los valores medidos de  $Cl^-$  no se realizó una calibración detallada de los modelos. En la citada figura puede verse que el modelo es capaz de reproducir los valores medidos de humedad. Sin embargo, las concentraciones calculadas sólo reproducen cualitativamente el avance del trazador.

### **Agradecimientos**

La experiencia del autor en los temas de este trabajo fue adquirida en gran medida gracias a su participación en diferentes proyectos de investigación entre los que cabe citar los proyectos de la CICYT PB87-0842, AGR89-0146, NAT91-1001 y AMB95-0997-C02-01 y de la Xunta de Galicia XUGA 11803A94.

### **Referencias**

- ABRIOLA, L. (1987). Modeling Contaminant Transport in the Subsurface: An interdisciplinary Challenge. *Reviews of Geophysics*, Vol. 25, 2, 125-134.
- ABRIOLA, L. (1989). Modeling multiphase migration of organic chemicals in groundwater systems: a review and assessment. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 83, 117-143.
- ALONSO, E., A. GENS y D. HIGHT (1987). Special Problem Soils. General Report, 7<sup>a</sup> Conf. Europea SMFE sobre Las Acciones del Agua Subterránea en Geotecnia, Ed. E. Hanrahan, T. Orr y F. Widdis, Vol 3, 1087-1146.
- BEAR, J. y Y. BACHMAT (1991). Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media. *Kluwer Academic Pub.*, 553 pp.

- CANDELA, L. Y M. VARELA (1993). La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. (Editores). CIMNE, Barcelona.
- CARRERA, J. y G. GALARZA (1993). Transporte de solutos en el medio no saturado: 2. Métodos de solución. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. L. Candela y M. Varela De., CIMNE, Barcelona, 83-107.
- CLEARY, R.W. (1978). Analytical models for groundwater pollution and hydrology. Informe 78-WR-15, Dep. Civil Eng., Univ. De Princeton.
- CUSTODIO, E. y M.R. LLAMAS (1976). Hidrología subterránea. De. Omega. Barcelona.
- DREVER, J. (1982). The Geochemistry of Natural Waters. Prentice Hall, 388 pp.
- ENRESA (1991) "Revisión bibliográfica sobre los modelos numéricos relacionados con el almacenamiento de residuos radiactivos. Pub. Tec. 1/91. Madrid. Realizado para ENRESA por la E.T.S. de Ingenieros de Minas de la Univ. Politécnica de Madrid.
- GALARZA, G. (1993) Calibración automática de parámetros en problemas no lineales de flujo y transporte", Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería del Terreno. Univ. Politécnica de Cataluña.
- GEE, G., T. KINCAID, J. LENHARD y C. SIMMONS (1991). Recent Studies of Flow and Transport in the vadose zone. Reviews of Geophysics, U.S. National Report to International Union Of Geodesy and Geophysics, 1987-1990, 227-239.
- HUTSON, J.L. y R.J. WAGENET (1989). LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model. Version 2.0. Departamento de Agronomía de la Universidad de Cornell. USA.
- HUYAKORN, P.S., KOOL, J.B. y Y.S. WU (1991). Variably saturated analysis model in two dimensions, Version 5.2 with hysteresis and chained decay transport. Documentation and user's guide. NUREG/CR-5352, Rev. 1, U.S. Nuclear Regulatory Commission. USA.
- JURY, W.A. (1982). Simulation of solute transport using a transfer function model. *Water Resour. Res.*, 18:363-368.
- JURY, W.A. y K. ROTH (1990). Transfer functions and solute movement through soil. *Birkhauser Verlag*, Berlin, 226 pp.
- JURY, W.A., J.S. DYSON y G.L. BUTTERS (1990). A transfer function model of field scale solute transport under transient water flow. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:327-331.
- MANTOGLOU, A. y L.W. GELHAR (1987a). Stochastic modeling of large-scale transient unsaturated flow systems. *Water Resour. Res.*, 23:37-46.
- MANTOGLOU, A. y L.W. GELHAR (1987b). Capillary tension head variance, mean soil moisture content, and effective specific soil capacity of transient unsaturated flow in stratified soils. *Water Resour. Res.*, 23:47-56.
- MANTOGLOU, A. y L.W. GELHAR (1987c). Effective hydraulic conductivities of transient unsaturated flow in stratified soils. *Water Resour. Res.*, 23:57-67.
- NIELSEN, D., M. VAN GENUCHTEN y J. BIGGAR (1986). Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone, *Water Resour. Res.*, 22(9), 89S-108S.
- NKEDI-KIZZA, P., J.W. BIGGAR, H.M. SELIM, M.Th. VAN GENUCHTEN, P.J. WIERENGA, J.M. DAVIDSON y D.R. NIELSEN (1984). On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, 20(8), 1123-1130.
- PRUESS, K. (1987). "TOUGH" User's Guide, Repport LBL-20700, NUREG/CR - 4640, 80 pp.

- RICHARDS, L. (1931). Capillary conduction of liquids in porous mediums, *Physics*, 1, 318-333.
- SAMPER, J. (1991). Flujo de agua y transporte de masa en el medio no saturado: Estado del arte. En: Hidrogeología, Estado Actual y Prospectiva., C.I.H.S., Ed. F. Anguita, I. Aparicio, L. Candela y M. Zurbano, 79-100.
- SAMPER, J. (1993). Transporte de solutos: 1. Aspectos conceptuales. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. L. Candela y M. Varela De., CIMNE, Barcelona, 63-82.
- SAMPER, J. Y J. GUIMERÀ (1993). Interpretación numérica de un ensayo de trazador químico para el estudio de la recarga en el acuífero del Parque Nacional de Doñana. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. L. Candela y M. Varela De., CIMNE, Barcelona, 277-302.
- SIMUNEK, J. y D. SUAREZ (1994). Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry. *Water Resour. Res.* 30, 1115-1133.
- SIMUNEK, J. y VAN GENUCHTEN, M. Th. (1994). CHAIN\_2D code for simulating two-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated media, version 1.1. Informe Interno 136 del U.S. Salinity Laboratory. Riverside, California.
- SUDICKY, E. y P. HUYAKURN (1991). Contaminant Migration in imperfectly known heterogeneous groundwater systems. Reviews of Geophysics, U.S. National Report to International Union Of Geodesy and Geophysics, 1987-1990, 227-239.
- VACHAUD, G., M. VAUCLIN y T.M. ADDISCOTT (1990). Solute transport in the vadose zone: A review of models. Manuscrito no publicado.
- VAN DRECHT, G. (1985). Toetsing van model ONZAT m.b.v. de meetgegevens uit het hydrologisch proefgebied "Hupselve Beek". *RIVM report* 847211001.
- VAN GENUCHTEN, M.Th. (1981). A comparison of numerical solutions of the one-dimensional unsaturated-saturated flow and mass transport equations, *Adv. Water Resour.*, 5, 47-55.
- VAN GENUCHTEN, M.Th. y W. J. ALVES (1982). Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Tech. Bull. 1661-Dept. Of Agric.* Washington D.C., 151pp.
- VAN DER HEIJDE, P., Y. BACHMAT, J. BREDEHOEFT, B. ANDREWS, D. HOLTZ, y S. SEBASTIAN (1985). The use of Numerical Models, second Edition, *Water Resources Monograph 5*, American Geophysical Union, Washington.
- VARELA, M. Y J. CARRERA (1993). Condiciones de flujo. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. L. Candela y M. Varela De., CIMNE, Barcelona, 45-62.
- VOSS, C. (1984). SUTRA, A finite element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent groundwater flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport, U.S.G.S., *Water-Resources Investigations Report* 84-4369, 409 pp.