

MODELIZACIÓN DIRECTA E INVERSA DEL TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE EN MEDIOS DE DOBLE POROSIDAD

J. Samper¹, A. M. Fernández², L. Zheng¹, L. Montenegro¹, P. Rivas² y Z. Dai³

1 ETS Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña s/n. 15192 La Coruña. jsc@iccp.udc.es

2 CIEMAT. Avenida Complutense, 22. 28040 Madrid

3 Department of Geological Sciences. Wright State University. OH 45435, USA

RESUMEN. Se presenta la aplicación de una metodología numérica para resolver el problema inverso del flujo y transporte de solutos reactivos a través de medios porosos, implementada en el código INVERSE-CORE^{2D}, a la interpretación de un ensayo de permeabilidad de larga duración realizado sobre una muestra de bentonita compactada del proyecto FEBEX (Full-scale Engineered Barrier Experiment). Este proyecto se enmarca dentro de las actividades de I+D realizadas por ENRESA para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos de alta actividad. Los principales procesos geoquímicos que controlan la geoquímica de las aguas intersticiales de la bentonita son: las reacciones ácido-base, de complejación acuosa, intercambio catiónico, disolución/ex-solución de gases (CO₂) y disolución/precipitación de minerales tales como calcita, dolomita, calcedonia y yeso/anhidrita. Todos estos procesos tienen lugar en equilibrio químico. El agua salina inicial de la bentonita es desplazada por un agua granítica menos salina. Se registraron durante el ensayo los caudales y la química de los efluentes. Se han puesto a punto modelos de flujo directo e inverso del experimento considerando modelos conceptuales con una o con doble porosidad. Las curvas de salida del cloruro son coherentes con un modelo de doble porosidad. En general, el modelo reproduce las tendencias de los datos con excepción del bicarbonato y del pH que están afectados por incertidumbres en la variación de la presión del CO_{2(g)} durante el ensayo.

ABSTRACT. A numerical methodology for solving the inverse problem of coupled water flow and multicomponent reactive solute transport in porous media implemented in INVERSE-CORE^{2D} is applied here to the interpretation of a long-term permeation test performed on a sample of FEBEX compacted bentonite. FEBEX (Full-scale Engineered Barrier Experiment) is a demonstration and research project dealing with the bentonite engineered barrier designed for sealing and containment of waste in a high level radioactive waste repository. Hydrogeochemical modelling of porewaters indicate that the main geochemical processes controlling the chemistry of the bentonite are: acid-base reactions, aqueous complexation, cation

exchange, dissolution/ex-solution of CO₂ and dissolution/precipitation of highly soluble minerals such as calcite, dolomite, chalcedony and gypsum/anhydrite. All these processes are assumed to take place under equilibrium conditions. The initial saline porewater of the bentonite is flushed with a fresh water with a chemical composition typical of granite formation. Water flux and chemical data of effluent waters were measured during the experiment. Direct and inverse modelling of this experiment has been carried out. Models of chloride breakthrough curves indicate that bentonite exhibits a double porosity behavior. The model reproduces the trends of measured data except for bicarbonate and pH which are affected by uncertainties in the evolution of CO_{2(g)} pressures.

1. Introducción

Las bentonitas compactadas están siendo utilizadas en muchos países como material de relleno y sellado en el concepto de almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) debido a su baja permeabilidad y su elevada capacidad de hinchamiento, plasticidad y retención de solutos. El conocimiento de la composición química del agua intersticial de la bentonita es esencial en los ejercicios de evaluación del comportamiento y de la seguridad de un AGP, ya que esta composición controla los procesos implicados en la liberación y transporte de radionucleidos como: la corrosión de la cápsula, la disolución de la propia forma química del residuo, la sorción en superficies minerales y la solubilidad de los radionucleidos.

FEBEX (Full-scale Engineered Barrier Experiment) es un proyecto de demostración e investigación que aborda el uso de una barrera de ingeniería de bentonita diseñada para el sellado y confinamiento de RRAA en un AGP (ENRESA, 1998). La modelización hidrogeoquímica de las aguas intersticiales indica que los principales procesos geoquímicos que controlan la química de la bentonita son las reacciones ácido-base, de complejación acuosa, las de

intercambio catiónico, la disolución/ex-solución de CO_2 y la disolución/precipitación de minerales muy solubles como la calcita, dolomita, calcedonia y yeso/anhidrita (Fernández et al., 1999; ENRESA, 2000; Samper et al., 2001).

Es difícil la obtención de datos fiables de la composición del agua intersticial de la bentonita compactada a una densidad seca de $1,65 \text{ g/cm}^3$ en condiciones ambientales para las que el contenido gravimétrico de humedad es del 14%. Las diferentes técnicas utilizadas en laboratorio para obtener el agua intersticial de la bentonita como los ensayos de consolidación a alta presión y de extractos acuosos alteran el sistema e introducen artefactos de muestreo en los datos experimentales. En el caso de ensayos de consolidación a alta presión, al someter a la muestra a presiones elevadas se puede producir una serie de procesos entre los que destaca la oxidación de minerales presentes en la bentonita como la pirita o la desgasificación de $\text{CO}_{2(g)}$. Además, este método experimental sólo permite obtener muestras de agua intersticial en muestras con un contenido de humedad por encima del 20%, por lo que no es un método útil para determinar el agua intersticial para las condiciones iniciales de la barrera de ingeniería (contenido de humedad del 14%). El método de los extractos acuosos proporciona una alternativa para cuantificar el contenido total de sales solubles ya que funciona con relaciones sólido-líquido bajas. Durante la extracción, las concentraciones de las especies disueltas varían debido a la disolución de diversos minerales solubles presentes en la bentonita y a los procesos de intercambio catiónico. Por esta razón, la obtención de la composición química del agua intersticial requiere la utilización de métodos indirectos basados en la modelización hidrogeoquímica (véase el trabajo de Samper et al., 2003a en estas mismas actas).

La composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX ha sido analizada con gran detalle por Fernández et al. (1999, 2001).

Para la obtención directa de esta composición química CIEMAT realizó un experimento a largo plazo de circulación de agua a través de una muestra de bentonita FEBEX utilizando un esquema experimental similar al de los ensayos de permeabilidad (Fernández et al., 2002). El experimento consistió en desplazar el agua intersticial original de una bentonita compactada inicialmente saturada mediante la inyección de agua granítica. El caudal de agua a la salida de la celda y diversos parámetros químicos del efluente incluídas la conductividad eléctrica, pH, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} y Zn^{2+} fueron analizados durante cinco años.

Aquí se presenta la aplicación de una metodología inversa desarrollada por Dai y Samper (2001, 2003a,b) para resolver el problema inverso del acoplamiento del flujo de agua y transporte reactivo multicomponente a través de medios porosos, que fue implementada en el código INVERSE-CORE^{2D} V1. Esta metodología permite la estimación de parámetros de flujo, transporte y geoquímicos mediante la minimización de un criterio de mínimos-cuadrados por medio del método de Gauss-Newton-Levenberg-Marquardt.

Primeramente se puso a punto el modelo directo y se

realizó un análisis de sensibilidad de los resultados. Algunos de los parámetros que no pudieron ser obtenidos en el experimento fueron estimados a priori. Se probaron diferentes condiciones de contorno y se utilizaron tres modelos conceptuales geoquímicos obtenidos a partir de otros experimentos del proyecto FEBEX. Finalmente, se postuló un modelo preliminar de doble porosidad.

En primer lugar se presentan los resultados experimentales del ensayo de permeabilidad. Posteriormente, se presentan los modelos conceptuales geoquímicos, el modelo numérico y los códigos utilizados para la solución del problema directo (CORE²) e inverso (INVERSE-CORE^{2D}). Finalmente, se presentan los resultados numéricos del ensayo de permeabilidad para modelos de porosidad simple y doble.

2. Descripción del ensayo de permeabilidad

La columna experimental utilizada para el ensayo de permeabilidad consiste en una celda de acero inoxidable en la que la muestra de arcilla compactada se somete a un flujo de agua (Fig. 1). El diámetro interno de la celda es de 50 mm y su longitud de 25 mm. Una bomba HPLC inyecta agua granítica a una presión de 40 bar a través de un filtro de acero inoxidable, que, después de la estabilización, proporciona un flujo constante de aproximadamente 2 ml

ml/mes. El agua que sale de la celda atraviesa otro filtro de acero inoxidable y es recogida en una jeringa (Fernández et al., 2002).

La Tabla 1 muestra las principales características del ensayo (Fernández et al., 2002). El agua intersticial de la arcilla compactada comenzó a ser desplazada el 29 de septiembre de 1998 inyectando agua granítica. En la Tabla 2 se muestra la composición química del agua granítica de entrada (Fernández et al., 2002). La composición inicial de la bentonita compactada FEBEX a la densidad seca de $1,65 \text{ g/cm}^3$ depende del modelo conceptual geoquímico utilizado en el modelado THG (véase sección 4).

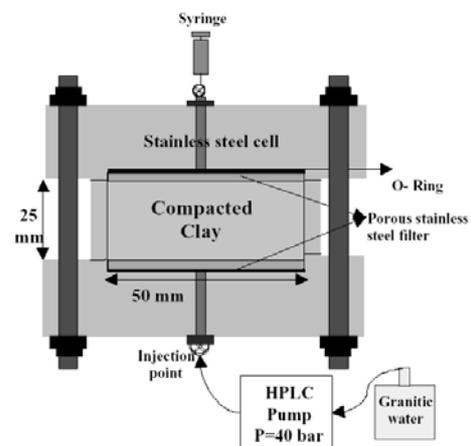


Fig. 1. Diseño esquemático del ensayo de permeabilidad (Fernández et al., 2002).

Tabla 1. Principales características del ensayo de permeabilidad.

Tiempo inicial	ρ_d inicial (g/cm ³)	Contenido gravimétrico de humedad inicial (%)	Peso de arcilla (g)	Volumen de poros (cm ³)	Presión de inyección (cm H ₂ O)
29/9/98	1.65	23.1	99.7	19.09	4.08·10 ⁴

Tabla 2. Composición química (en mg/L) del agua granítica de entrada

Cationes	mg/L	Aniones	mg/L
Na ⁺	11.5±0.7	F ⁻	0.20
K ⁺	1.0±0.00	Cl ⁻	13.5±0.7
Ca ²⁺	40±7.1	Br ⁻	<0.10
Mg ²⁺	8.9±0.7	NO ₂ ⁻	<0.10
Sr ²⁺	0.09±0.01	NO ₃ ⁻	4.3±0.7
Ba ²⁺	0.04±0.01	HCO ₃ ⁻	144.5±0.7
Cs ⁺	5.6·10 ⁻³	SO ₄ ²⁻	14±0.0
Al ³⁺	80·10 ⁻³	PO ₄ ³⁻	<0.10
B ³⁺	31·10 ⁻³ ±41·10 ⁻³	SiO ₂	22.1±0.1
Mn ²⁺	<0.03	I ⁻	10.7·10 ⁻³ ±03·10 ⁻³
Th	0.18·10 ⁻³	pH	8.15±0.21
U	8.7·10 ⁻³ ±0.7·10 ⁻³	Eh	262 mV
Fe	<0.03	conductividad	291µS/cm

3. Resultados experimentales

Los datos hidrodinámicos y químicos fueron monitorizados durante la realización del experimento. Eran necesarios casi 2 ml para poder realizar un análisis químico completo, por lo que las muestras sólo podían tomarse una vez que la celda había producido la cantidad suficiente de agua. La primera muestra de 2 ml se obtuvo después de 69 días, la segunda después de 107 días y el resto de alícuotas fueron obtenidas, regularmente, cada mes con un flujo aproximado de 2ml/mes.

Existen varias posibles razones para explicar el hecho de que las dos primeras muestras necesitasen más tiempo antes de ser recogidas que el resto, entre las que cabe mencionar: (1) que la bentonita compactada no estuviese inicialmente completamente saturada y por ello fuese necesario cierto tiempo para saturar la muestra, y (2) que la permeabilidad de la muestra aumentase con el tiempo.

La muestra de arcilla tiene una densidad seca de 1.65 g/cm³ y una porosidad de 0.39. El volumen de agua intersticial es de 19.09 ml y el volumen total recogido después de 1177 días es de 91.13 ml. La conductividad hidráulica en estado cuasi estacionario es 2.7 10⁻¹⁴ m/s. La conductividad eléctrica del agua eluída disminuyó desde 15536 µS/cm en la primera alícuota hasta 700 µS/cm en la última. La mayoría de las especies químicas mostraron una clara tendencia a la dilución como se muestra más adelante. Por ejemplo el cloruro disminuyó desde 3500 mg/l hasta 64 mg/l.

4. Modelo conceptual

Los esfuerzos de modelización se concentraron en establecer e identificar el modelo conceptual geoquímico apropiado. Se han propuesto hasta cuatro posibles modelos conceptuales geoquímicos que incluyen un modelo geoquímico desarrollado por CIEMAT (Fernández et al.,

1999, 2001) que a partir de ahora se referirá como CGM-CIEMAT y tres modelos conceptuales geoquímicos propuestos por el grupo de la Universidad de la Coruña (véase el trabajo de Samper et al., 2003a en estas mismas actas) que se denominarán CGM-0, CGM-1 y CGM-2.

El modelo conceptual considera las siguientes reacciones químicas: complejación acuosa, ácido/base, disolución/precipitación de minerales, intercambio catiónico y dissolution/ex-solución de gases. Las Tablas 3 a 5 muestran un listado de las especies primarias, complejos acuosos, minerales, cationes intercambiables y gases utilizados de los modelos CGM-0, CGM-1 y CGM-2. El volumen de agua accesible para los procesos geoquímicos se considera igual al contenido total en agua (23.8%). La Tabla 6 muestra la composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX para un contenido en agua del 23.8% estimada con los modelos CGM-0, CGM-1 y CGM-2 (véase el trabajo de Samper et al., 2003a en estas mismas actas) y el del CIEMAT (Fernández et al., 1999, 2001).

Tabla 3. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales y cationes intercambiables usados en el modelo CGM-0 (Samper et al., 2003a).

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 ⁻ , calcita y calcedonia (equilibrio)
Minerales (3)	yeso (equilibrio, sólo precipitación)
Cationes intercambiables (5)	H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (constantes de selectividad)

*Número de especies entre paréntesis

Tabla 4. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales, cationes intercambiables y gases usados en el modelo CGM-1 (Samper et al., 2003a).

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)}

Tabla 5. Lista de especies primarias, complejos acuosos, minerales, cationes intercambiables y gases usados en el modelo CGM-2 (Samper et al., 2003a).

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 (equilibrio) y yeso (equilibrio, sólo precipit.)
Cationes intercambiables (5)	H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ (constantes de selectividad)
Gases (1)	CO ₂

Tabla 6. Composición química del agua intersticial de la bentonita FEBEX (en mol/l) para un contenido de agua del 23.8% estimadas utilizando diferentes modelos conceptuales.

Especies	CGM-0	CGM-1	CGM-2	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

Tabla 7. Parámetros de la bentonita FEBEX (θ_a es el contenido de humedad accesible).

Propiedad	Valor
Conductividad hidráulica saturada	K 2.19·10 ⁻⁸ dm/día
Porosidad total	Φ 0.39
Coefficiente de difusión molecular en agua	D ₀ 1.27·10 ⁻⁷ dm ² /día
Dispersividad longitudinal	DS _L 0.001 dm
Tortuosidad	τ $\theta_a^{7/3} / \Phi^2$

Tabla 8. Parámetros del filtro de acero inoxidable (θ_a es el contenido de humedad accesible).

Propiedad	Valor
Conductividad hidráulica saturada	K 2.19·10 ⁻² dm/ día
Porosidad total	Φ 0.80
Coefficiente de difusión molecular	D ₀ 1.27·10 ⁻³ dm ² / día
Dispersividad longitudinal	DS _L 0.001 dm
Densidad seca	ρ 1.20 kg/dm ³
Tortuosidad	τ $\theta_a^{7/3} / \Phi^2$

5. Modelo numérico

El experimento de permeabilidad se modeló utilizando la versión 4 de CORE^{2D} (Samper et al., 2000) puesta a punto recientemente por Samper et al. (2003b) así como INVERSE-CORE^{2D} V1 (Dai y Samper 1999a,b). CORE^{2D} V4 es un código de elementos finitos que modeliza el flujo de agua subterránea, el transporte de calor y el transporte de solutos reactivos multicomponentes bajo las siguientes condiciones:

- Flujo confinado o libre, saturado o parcialmente saturado en régimen estacionario o transitorio.
- El transporte de solutos incluye la advección, la difusión molecular y la dispersión mecánica
- Las reacciones de equilibrio químico incluyen: ácido-base, redox, complejación acuosa, intercambio catiónico, disolución/precipitación de fases minerales (en equilibrio o con cinética), adsorción superficial a través de complejación superficial y aproximación con K_d, disolución/ex-solución de gases, y desintegración radiactiva.

INVERSE-CORE^{2D} V1 utiliza el algoritmo de Gauss-Newton-Levenberg-Marquardt para minimizar la función objetivo siguiendo un proceso iterativo, partiendo de unos valores iniciales dados. Las derivadas de la función objetivo con respecto a los parámetros se calculan mediante diferencias finitas explícitas o implícitas. Por comparación

del cambio en los parámetros y la mejora en la función objetivo obtenida en la iteración, el algoritmo decide si merece la pena continuar con la optimización o no. Si la mejora está por encima de un determinado criterio, se repite todo el proceso. Generalmente se requieren cinco o seis iteraciones. En algunos casos la convergencia puede ser lenta, requiriéndose más iteraciones. El proceso iterativo finaliza cuando se alcanza la convergencia o cuando se excede el número máximo de iteraciones.

El código proporciona los valores óptimos de los parámetros y además cuantifica el error de estimación de cada parámetro y calcula una medida estadística de la bondad del ajuste, permitiendo con ello evaluar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Además, el código calcula las matrices de varianza-covarianza y de correlación de los parámetros a partir de las cuáles estima intervalos de confianza aproximados para los parámetros (Dai, 2000).

6. Resultados numéricos

6.1. Modelo de porosidad simple

En el modelo de porosidad simple el dominio se divide en dos zonas de materiales, una para la bentonita y otra para los filtros de acero inoxidable situados a ambos lados de la muestra de arcilla. Los parámetros usados para estas dos zonas se muestran en las Tablas 7 y 8. La conductividad hidráulica saturada de la bentonita se calcula a partir de los resultados experimentales de Fernández et al. (2002). La densidad y porosidad total para el transporte se obtuvieron mediante medidas de laboratorio (Fernández et al., 2002).

Los coeficientes de difusión se tomaron a partir de los utilizados en los modelos acoplados termo-hidro-geoquímicos de los experimentos en maqueta e in situ del proyecto FEBEX (ENRESA, 2000). La dispersividad longitudinal se estimó con INVERSE-CORE ajustando los resultados modelizados a los datos medidos del cloruro. Para el filtro se utilizó una conductividad hidráulica 6 órdenes de magnitud mayor que la de la bentonita para tener en cuenta su mayor elevada permeabilidad comparada con la de la bentonita.

Se han probado dos tipos de condiciones de contorno para el flujo: (1) Dirichlet y (2) Neuman. Existen pequeñas diferencias en el volumen acumulado calculado con ambas condiciones de flujo (Figura 2).

La condición de tipo Dirichlet debería ser más apropiada para representar una presión constante de inyección. Sin embargo, el hecho de que el flujo de agua medido disminuya con el tiempo durante el experimento, por razones desconocidas, hace preferible la utilización de la condición de Neuman con caudal de salida impuesto e igual al valor medido.

Para el transporte de solutos, se utiliza una condición de contorno según la cual el flujo másico de soluto es igual al producto de la concentración del soluto por el flujo de agua. Sólo se considera exclusión aniónica para el cloruro.

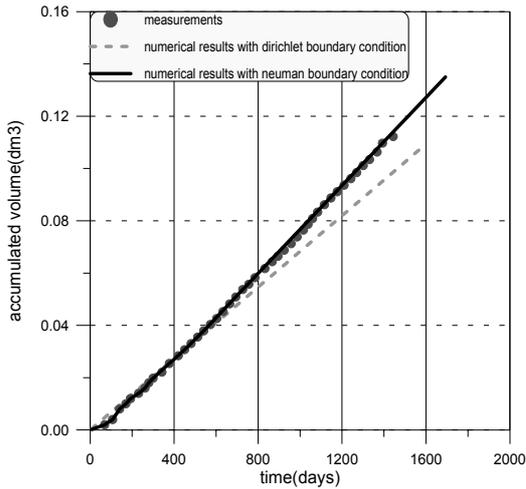


Fig. 2. Resultados de modelización del volumen acumulado de agua a la salida utilizando condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neuman.

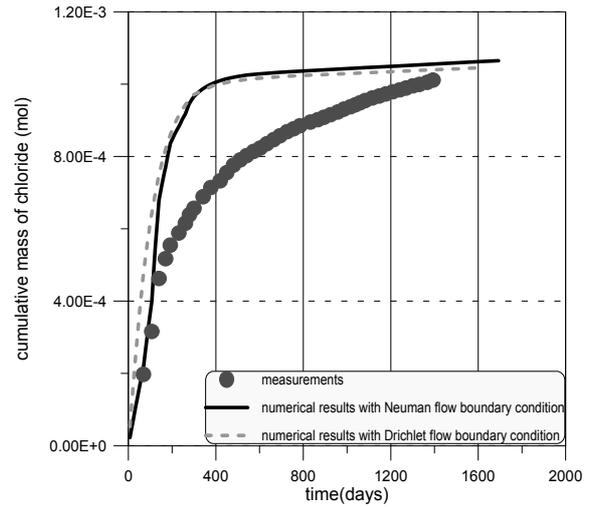


Fig. 5. Resultados de la modelización de la masa de cloruro con las condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neumann utilizando el modelo CGM-CIEMAT.

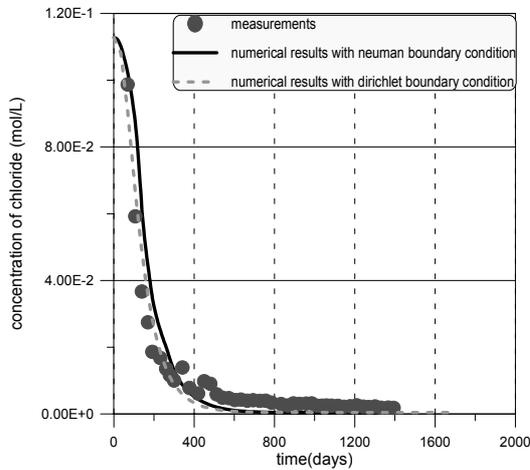


Fig. 3. Curvas de paso del cloruro medida (símbolos) y calculadas (líneas) utilizando condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neuman.

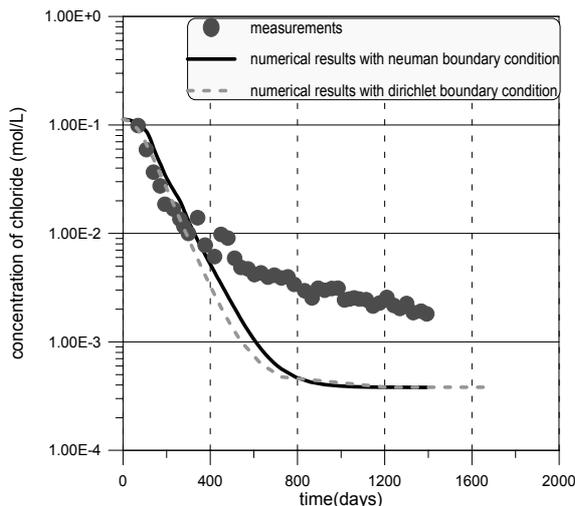


Fig. 4. Curvas de paso del cloruro en escala semilogarítmica: valores medidos (símbolos) y calculados (líneas) utilizando condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neuman.

La porosidad accesible para el cloruro fue estimada con INVERSE-CORE^{2D}, obteniéndose un valor de 0.19 mientras que la porosidad total es 0.39.

La Figura 3 muestra las curvas de ruptura o de paso del cloruro calculadas con el modelo CGM-CIEMAT y utilizando condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neuman. De la comparación de los valores calculados con los datos experimentales se deduce que el ajuste es en general satisfactorio.

Sin embargo, la representación en un gráfico semi-logarítmico de las concentraciones (ver Figura 4) revela que el modelo no reproduce adecuadamente la cola parte final de la curva. El modelo tiende a subestimar las concentraciones en los tiempos finales. La Figura 5 compara la cantidad calculada y medida de masa de cloruro acumulada. Puede verse que, a pesar de que el modelo obtiene una cantidad similar de masa total al final del experimento, hay una discrepancia significativa durante el transitorio (Figura 5), que podría ser causada por fenómenos de doble porosidad.

La simulación numérica del experimento se realizó utilizando los modelos conceptuales CGM-0, CGM-1 y CGM-2. Los resultados de la modelización se comparan con los datos para las principales especies químicas estudiadas. La Figura 6 muestra los resultados para el sulfato, la Figura 7 para el cloruro, la Figura 8 para el calcio, la Figura 9 para el magnesio, la Figura 10 para el sodio, la Figura 11 para el potasio, la Figura 12 para el bicarbonato y la Figura 13 para el pH.

Puede observarse cómo los resultados numéricos para el sulfato obtenidos con los diferentes modelos conceptuales muestran una gran dispersión. Los datos medidos se encuentran dentro del intervalo de los valores calculados.

Los resultados de los tres modelos para el cloruro son similares y reproducen en gran medida los datos experimentales. Los modelos CGM-1 y CGM-2 ajustan mejor los datos medidos de calcio (Figura 8). Los valores medidos del magnesio se encuentran entre las curvas calculadas por los tres modelos (Fig. 9).

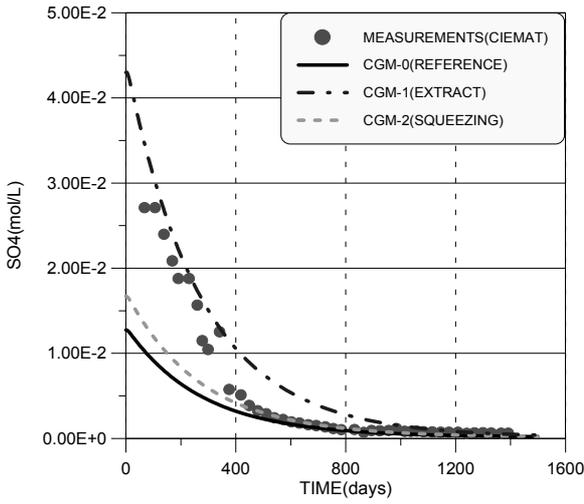


Fig. 6. Resultados de la modelización del sulfato con los modelos CGM-0, -1 y -2.

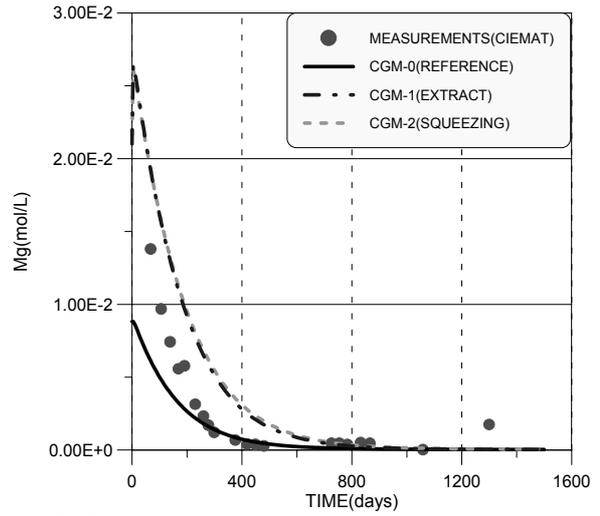


Fig. 9. Resultados de la modelización del magnesio con los modelos CGM-0, -1 y -2.

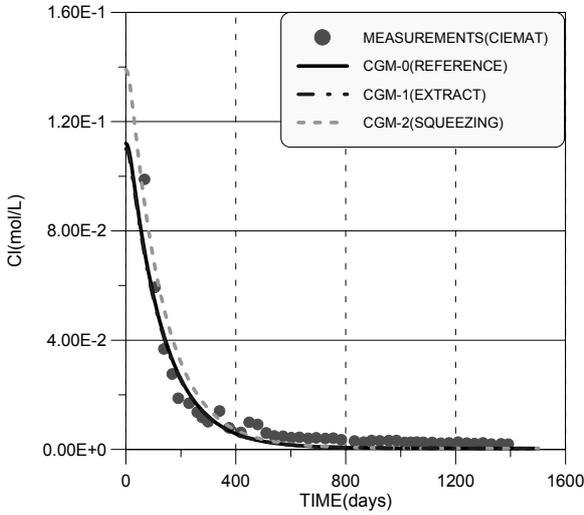


Fig. 7. Resultados de la modelización del cloruro con los modelos CGM-0, -1 y -2.

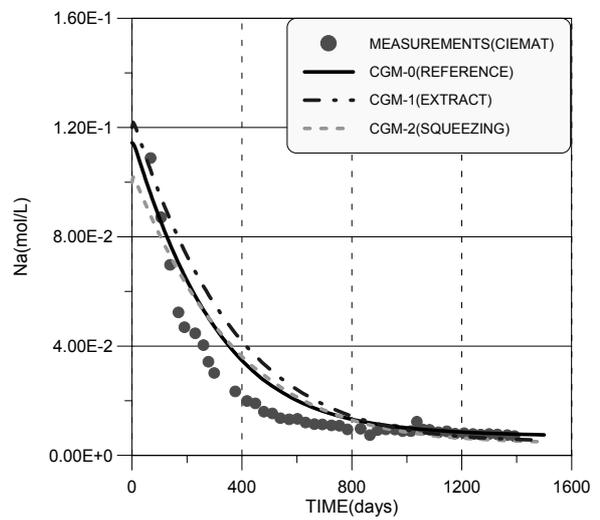


Fig. 10. Resultados de la modelización del sodio con los modelos CGM-0, -1 y -2.

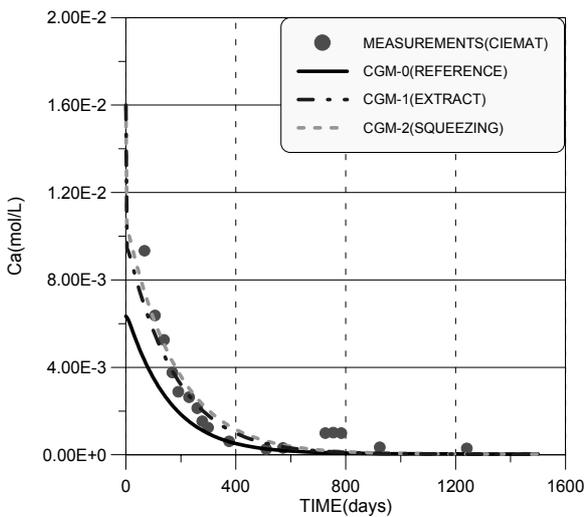


Fig. 8. Resultados de la modelización del calcio con los modelos CGM-0, -1 y -2.

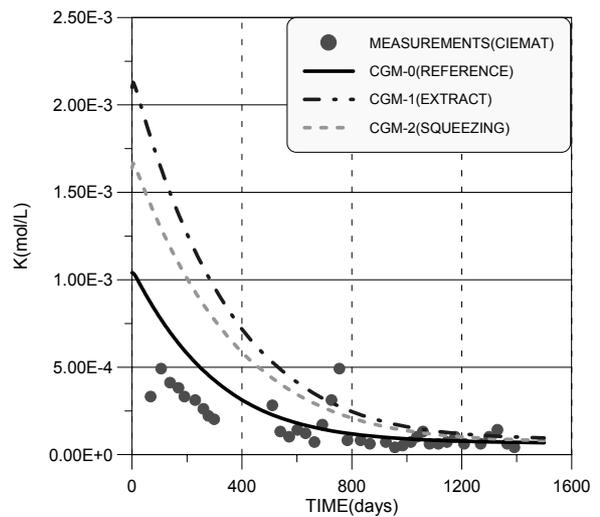


Fig. 11. Resultados de la modelización del potasio con los modelos CGM-0, -1 y -2.

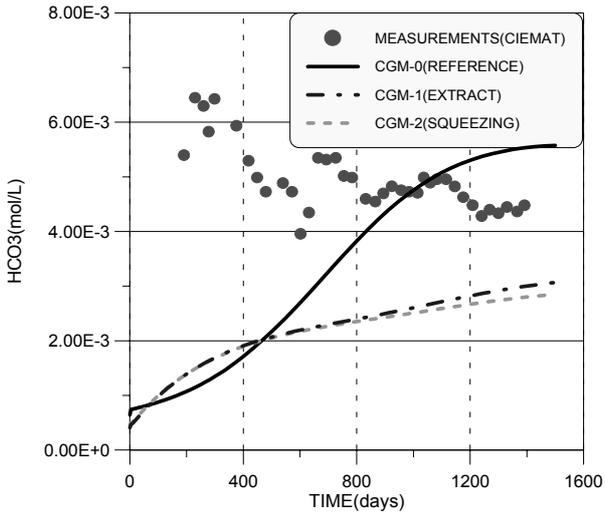


Fig. 12. Resultados de la modelización del bicarbonato con CGM-0, -1 y -2.

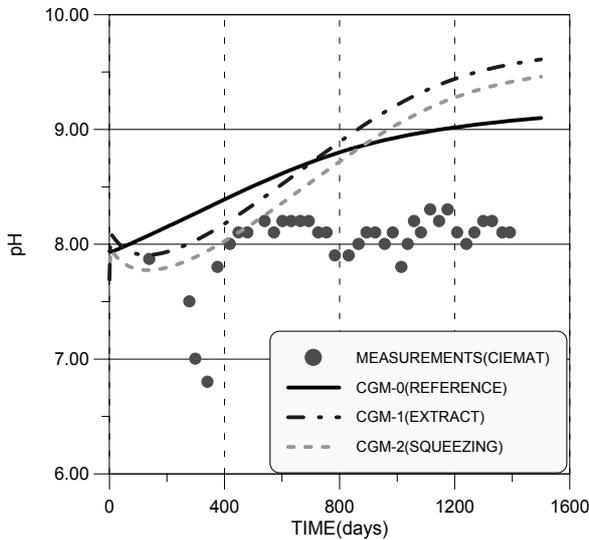


Fig. 13. Resultados para la modelización del pH utilizando los modelos CGM-0, -1 y -2.

Los tres modelos son incapaces de reproducir los datos de sodio a tiempos intermedios.

Ninguno de los tres modelos reproduce las tendencias del bicarbonato y el pH, posiblemente debido a una definición inadecuada de las presiones de CO₂.

6.2. Modelo de doble porosidad

Generalmente, el término “doble porosidad” se utiliza para representar un modelo conceptual basado en heterogeneidades macroscópicas. El medio es dividido en dos o más dominios que están acoplados por un término de interacción y que permiten modelizar el transporte de agua y solutos. Este tipo de modelo conceptual puede ser denominado de “dos dominios”, “dos regiones” o “multi-región”. Los diferentes subdominios pueden ser dos o más regiones móviles (Gwo et al., 1995) o una móvil y otra inmóvil.

Los modelos de porosidad dual o doble porosidad fueron introducidos inicialmente para la simulación del

flujo monofásico en medios facturados (Barenblatt et al., 1960). Se basan en suponer que el medio consiste en dos dominios separados pero conectados. De ellos, uno es asociado a una red de fracturas, macroporos o poros intra-agregados, mientras que el otro dominio representa bloques de la matriz o agregados de suelo. Así, los modelos de porosidad doble generalmente implican dos ecuaciones de flujo/transporte que están acopladas mediante un término fuente/sumidero que permite representar la transferencia de agua/soluto entre ambos subdominios.

El concepto de doble porosidad ha sido utilizado habitualmente para describir el flujo preferente de agua y solutos a escala macroscópica, un fenómeno que ocurre habitualmente en medios naturales (Schwartz et al., 2000). Este modelo de doble porosidad ha sido utilizado para la predicción del flujo de agua y el transporte de solutos en medios fracturados en régimen de flujo estacionario o transitorio. Existen intentos recientes que pretenden extender el concepto de doble porosidad a suelos estructurados y rocas fracturadas parcialmente saturadas (Gerke y van Genuchten 1993a, 1993b, 1996; Saxena et al., 1994; Chittaranjan et al., 1997; Larson y Jarvis 1999). Hoy en día, algunos investigadores en suelos utilizan este modelo para predecir el lixiviado de contaminantes en suelos y acuíferos (Hantush, et al., 2000, 2002) y el transporte de solutos a través de suelos arcillosos (Jaivis et al., 1991a; 1991b).

La arcilla compactada también presenta un comportamiento de doble porosidad (Alonso et al., 1995; Kim et al., 1997). Como se muestra en la Figura 14, un modelo de doble porosidad incluye dos partes: macroporos a través de los cuáles el agua fluye y por lo tanto es considerada la parte móvil y micro-poros a través de los cuales no existe flujo y puede considerarse como parte inmóvil. Pueden obtenerse mayores niveles de complejidad en el modelo suponiendo que no se alcanza equilibrio entre la parte móvil (macroporos) e inmóvil (micro-poros que pueden no estar bien conectados). Además, se asume que la mayor parte del agua fluiría por la parte móvil, pero que existirá una transferencia de materia (por difusión molecular) entre las partes móvil e inmóvil.

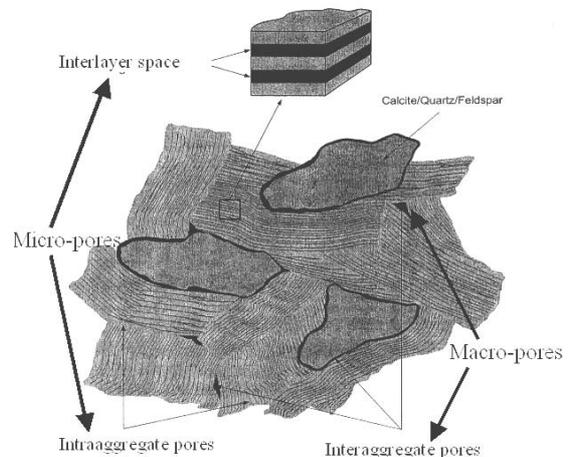


Fig. 14. Representación esquemática de los macro-poros y micro-poros en el modelo de doble porosidad.

El código CORE^{2D} no es un modelo que contemple específicamente medios de doble porosidad. Por ello, para poder representar las dos regiones, se definen tres zonas de materiales diferentes. El material 1 corresponde a la parte móvil, el material 2 a la parte inmóvil mientras que el material 3 es utilizado para modelar los dos filtros de acero inoxidable situados a la entrada y salida de la muestra de arcilla (Figura 15).

Sean f_m y f_{im} las fracciones del volumen total ocupadas por los dominios móvil e inmóvil, respectivamente. Mediante prueba y error se obtuvo para la bentonita FEBEX que $f_m = 0.3$ y $f_{im} = 0.7$. Por tanto, la zona móvil ocupa el 30 % del volumen total de la muestra, mientras que la zona inmóvil es el 70% restante.

Es importante destacar que en nuestra formulación del modelo de doble porosidad, para las zonas móvil e inmóvil (materiales 1 y 2) no se trabaja con porosidades globales, sino relativas. Las porosidades relativas de las dos zonas, Φ_m y Φ_{im} , se definen como las relaciones entre el volumen de huecos de un subdominio y el volumen total de dicho subdominio. De acuerdo con esta formulación, la porosidad total de la muestra viene dada por $\Phi = \Phi_m f_m + \Phi_{im} f_{im}$.

Los parámetros Φ_m y Φ_{im} tienen un significado físico claro, aunque pueden ser difíciles de medir. Hay que tener en cuenta que la porosidad total de la región móvil puede ser calculada como $\Phi_m f_m$. Del mismo modo, $\Phi_{im} f_{im}$ representa la porosidad total de la región inmóvil. De acuerdo con nuestra experiencia, esta forma de parametrizar la doble porosidad no se ve afectada por la geometría adoptada en el modelo. Por lo tanto, los valores de $\Phi_m f_m$ y $\Phi_{im} f_{im}$ son independientes de la geometría del modelo.

Las porosidades totales accesibles, los coeficientes de difusión y las dispersividades para cada zona material se estimaron con el código INVERSE-CORE. Los parámetros finalmente utilizados para cada zona material se muestran en las Tablas 9, 10 y 11. Puesto que el transporte en la bentonita compactada es un proceso dominado por la difusión, para hacer el modelo numérico de doble-porosidad, los coeficientes de difusión en la zona inmóvil son mucho menores que los de la zona móvil, en la que el transporte puede ser debido a la advección y la difusión.

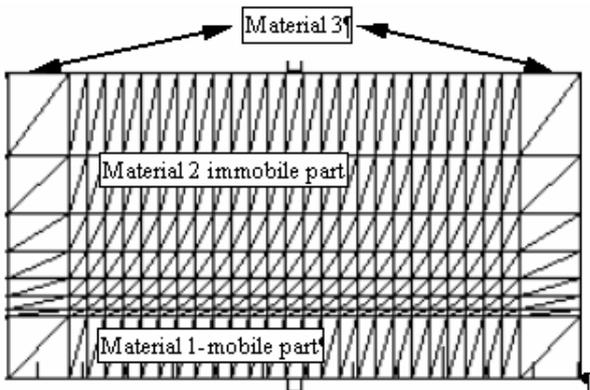


Fig. 15. Malla utilizada en el modelo de doble porosidad.

Tabla 9. Parámetros de las diferentes zonas de material para los modelos de doble porosidad. K_1 es la conductividad hidráulica en la dirección del flujo mientras que K_2 es la conductividad hidráulica en la dirección transversal. DS_L y DS_T son las dispersividades longitudinal y transversal.

Material	K_1 (dm/día)	K_2 (dm/día)	Porosidades	DS_L (dm)	DS_T (dm)
1	$7.27 \cdot 10^{-8}$	$7.27 \cdot 10^{-8}$	$\Phi_m = 0.7$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$
2	$2.18 \cdot 10^{-11}$	$2.18 \cdot 10^{-11}$	$\Phi_{im} = 0.257$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$
3	$2.19 \cdot 10^{-2}$	2.19	$\Phi = 0.8$	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
Valor físico	$2.18 \cdot 10^{-8}$	$2.20 \cdot 10^{-9}$	$\Phi = 0.39$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$

Tabla 10. Coeficientes de difusión efectivos para el modelo de doble porosidad.

Especies	Coeficientes de difusión efectivos (dm ² /día)		
	Material 1	Material 2	Material 3
h+	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$3.79 \cdot 10^{-8}$	$5.97 \cdot 10^{-2}$
ca+2	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	$5.09 \cdot 10^{-3}$
mg+2	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	$4.52 \cdot 10^{-3}$
na+	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	$8.54 \cdot 10^{-3}$
k+	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$
cl-	$1.51 \cdot 10^{-6}$	$6.30 \cdot 10^{-9}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$
so4-2	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	6.86-03
hco3-	$2.81 \cdot 10^{-4}$	$3.79 \cdot 10^{-11}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$

Tabla 11. Porosidades totales y accesibles en las partes móvil e inmóvil.

Porosidades del material 1 (parte móvil)		Porosidades del material 2 (parte inmóvil)	
total	accesible	total	accesible
0.21	0.0735	0.1799	0.105

En el modelo de doble porosidad se utilizaron diferentes coeficientes de difusión para cada especie química (Tabla 10). La exclusión aniónica se consideró en las regiones móvil e inmóvil. Las porosidades accesibles de cada dominio se presentan en la Tabla 11.

El modelo de doble porosidad produce mejores resultados para el cloruro, bicarbonato y sodio como ponen de manifiesto las Figuras 16, 17 y 18 en los datos experimentales se comparan con los resultados de los modelos de porosidad simple y doble.

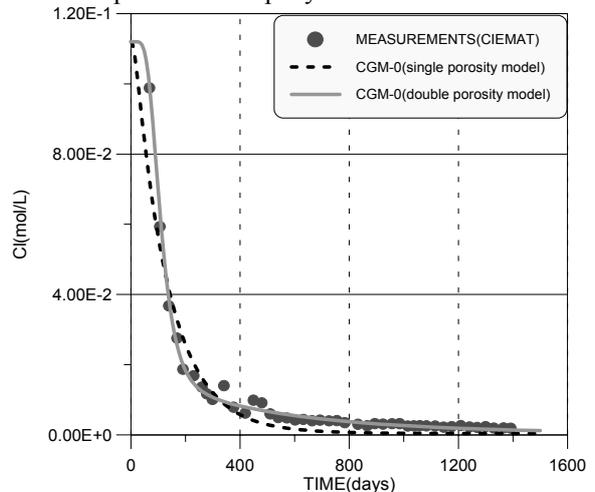


Fig. 16. Resultados numéricos del cloruro con los modelos de una y doble porosidad.

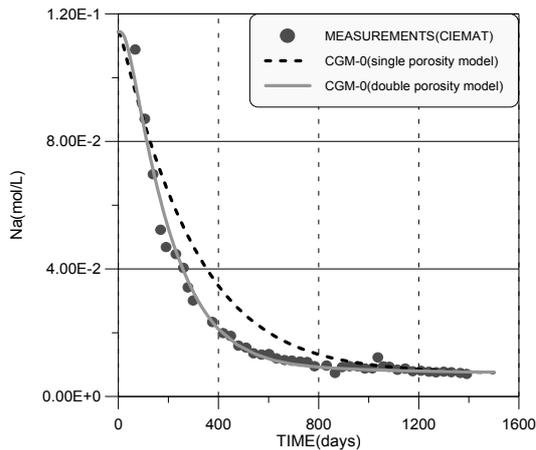


Fig. 17. Resultados numéricos del sodio con los modelos de una y doble porosidad utilizando el modelo conceptual CGM-0.

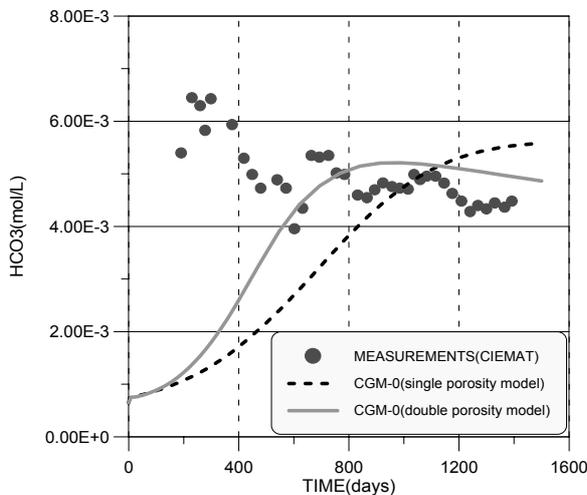


Fig. 18. Modelización de los resultados del bicarbonato con los modelos de una única y doble porosidad.

7. Conclusiones

El ensayo de permeabilidad se ha modelizado utilizando los modelos de porosidad simple y doble y suponiendo varios modelos conceptuales geoquímicos. A partir de los resultados modelizados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La exclusión aniónica es relevante para el transporte de cloruros.
- 2) El modelo de doble porosidad reproduce los datos de sodio y cloruro mejor que el de porosidad simple. Este resultado no se puede todavía extrapolar al resto de las especies químicas.
- 3) En general los datos medidos caen dentro de las bandas de los resultados modelizados obtenidos mediante los modelos conceptuales CGM-0, 1 y 2.
- 4) El modelo no reproduce las tendencias de los datos de pH y bicarbonato, posiblemente debido a incertidumbres en las condiciones de las fases gaseosas.

Teniendo en cuenta la complejidad de la porosidad de la

bentonita compactada, un modelo de doble porosidad sería más adecuado que un modelo de una única porosidad. El aumento de la complejidad del modelo introduce incertidumbres adicionales que deberán ser analizadas en futuros trabajos.

Estas incertidumbres incluyen: 1) La relación existente entre las partes móvil e inmóvil; 2) Otras formas para describir las interacciones entre dichos subdominios; y 3) Las relaciones existentes entre las propiedades de las zonas móvil e inmóvil con las del conjunto de la muestra de arcilla.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido realizado con fondos de ENRESA. El conjunto del proyecto ha sido financiado por la Unión Europea (Contratos FI4W-CT95-0006 y FIKW-CT-2000-0016 del programa de Seguridad de Fisión Nuclear). Agradecemos al revisor anónimo por sus útiles y pertinentes comentarios y la secretaria de las jornadas por su traducción al castellano del texto original en inglés.

Referencias

Alonso, E., Lloret, A., Gens, A. y Yang, D.Q. 1995. Experimental behaviour of highly expansive double-structure clay. *Unsaturated Soils*, 11-16.

Barenblatt, G.I., Zheltov, I. y Cochina, I. 1960. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *Prikl. Mat. Mekh.*, 24, 852-864.

Chittaranjan, R., Timothy, R. Ellsworth, A. J., Valocchi, y Boast, Ch.W. 1997. An improved dual porosity model for chemical transport in macroporous soils. *J. Hydrol.*, 193, 270-292.

Dai, Z. 2000. Inverse Problem of Water Flow and Reactive Solute Transport in Variably Saturated Porous Media. Ph.D. Dissertation, University of La Coruña, 334 pp.

Dai, Z. y Samper, J. 1999a. Estimación automática de parámetros de flujo no saturado mediante ensayos de infiltración. *IV Jornadas sobre Investigación en la Zona no Saturada del Suelo, Tenerife*, 175-180.

Dai, Z. y Samper, J. 1999b. INVERSE-CORE^{2D}. A Code for inverse problem of water flow and reactive solute transport. Users Manual. Version 0. University of La Coruña, 240 pp.

Dai, Z. y Samper, J. 2001. Inverse problem of water flow and multicomponent reactive solute transport: Application to the Delta Acuitard in Spain. *XXXI Int. IAH Congress on New Approaches Characterizing Groundwater Flow, Munich*, K. Seiler y Wöhnlich Ed. Balkema Pub. 289-292.

Dai, Z. y Samper, J. 2003a. Inverse problem of coupled water flow and multicomponent reactive transport in porous media: Formulation and Application to Synthetic Experiments, *Water Resour. Res.*, (submitted).

Dai, Z. y Samper, J. 2003b. Inverse problem of coupled water flow and multicomponent reactive transport in porous media: Application to Laboratory and Field Data, *Water Resour. Res.* (submitted).

ENRESA. 1998. FEBEX Full-scale engineered barriers experiment in crystalline rock: Pre-operational Stage Summary Report, ENRESA Tech. Pub. 1/98.

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.

Fernández A.M., Montenegro L., Rivas P. y Samper, J. 2002. Pore water chemical composition obtained in a permeability cell: infiltration flow test. Informe Técnico Proyecto FEBEX.

- Gerke, H.H. y van Genuchten, M.Th. 1993a. A dual porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour.Res.* 29,305-319.
- Gerke, H.H. y van Genuchten, M.Th. 1993b, Evaluation of a first order water transfer term for variably saturated dual porosity flow models. *Water Resour. Res.* 29, 1225-1238.
- Gerke, H.H. y van Genuchten, M.Th. 1996. Macroscopic representation of structural geometry of simulating water and solute movement in dual-porosity media. *ADV. Water Resour.* 19, 343-357.
- Gwo, J.P., Jardine, P.M., Wilson, G.V., Yeh, G.T. 1995. A multiple-pore-region concept to modeling mass transfer in subsurface media. *J. Hydrol.*, 164, 217-237.
- Hantush, M.M., Mariño, M.A. y Islam, M.R., 2000. Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. *J. Hydrol.* 227, 66-83.
- Hantush, M.M., Govindaraju, R.S., Mariño, M.A., y Zhonglong, Z. 2002. Screening mode for volatile pollutants in dual porosity soils. *J. Hydrol.*, 260, 58-74.
- Kim, J.Y., Edil, T.B. y Park, J.K. 1997, Effective porosity and seepage velocity in column tests on compacted clay. *J. Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol.123, No.12, 1135-1141.
- Jaivis, N.J., Jansson, P.E., y Dik, P.E., Messing, I. 1991a. Modelling water and solute transport in macroporous soil. I. model description and sensitivity analysis. *Journal of Soil Science*, 42, 59-70.
- Jaivis, N.J., Bergstrom, L., y Dik, P.E., 1991b. Modelling water and solute transport in macroporous soil. II. Chloride breakthrough under non-steady flow. *Journal of Soil Science*, 42, 71-81.
- Larsson M.H. y Jaivis, N.J. 1999. Evaluation of a dual-porosity model to predict field scale solute transport in a macroporous soil. *J. Hydrol.*, 215, 153-171.
- 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.
- Samper, J., Vázquez, A. y Montenegro, L. 2003a. Modelización hidrogeoquímica de extractos acuosos para la obtención de la composición química del agua intersticial. ZNS 2003, Valladolid (en estas jornadas).
- Samper, J., Yang, Ch. B. y Montenegro, L. 2003b. Users Manual of CORE^{2D} V4. A code for non-isothermal water flow and reactive solute transport, Informe Técnico para ENRESA. Universidad de La Coruña, 131 pp.
- Saxena, R.K., Jaivis, N.J. y Bbergstrom, L. 1994. Interpreting non-steady state tracer breakthrough experiments in sand and clay soils using a dual-porosity model. *J. Hydrol.*, 162, 279-298.
- Schwartz, R.C., Juo, A.S.R. y McInnes, K.J. 2000. Estimating parameters for a dual-porosity model to describe non-equilibrium, reactive transport in a fine-textured soil. *J. Hydrol.*, 229, 149-167.