

MODELOS NUMÉRICOS PARA LA GESTIÓN DE LA CALIDAD Y CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS: ESTADO DEL ARTE Y EJEMPLOS

SAMPER CALVETE, J.*; DELGADO MARTÍN, J.*; MONTENEGRO PÉREZ, L.* y MOLINERO HUGUET, J.*

(*) Escuela de Caminos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña, s/n 15192 LA CORUÑA. E-mail: samper@iccp.udc.es - <http://hydra.udc.es>

RESUMEN

En el ámbito de la gestión de residuos tóxicos y peligrosos se han desarrollado toda una serie de códigos de cálculo para la simulación numérica del flujo y del transporte reactivo de sistemas multicomponente de especies químicas que contemplan una amplia gama de procesos hidroquímicos. Estas herramientas permiten analizar y modelar el transporte de contaminantes que interaccionan entre sí o con el medio. Además de presentar el estado actual del conocimiento y desarrollo de estas herramientas, en este trabajo se presenta un ejemplo que ilustra el potencial de estas herramientas para el estudio e investigación de las variaciones naturales de la calidad de las aguas subterráneas y la cuantificación de la contaminación difusa y puntual.

Palabras Clave: *Modelos numéricos, transporte reactivo, calidad, contaminación.*

1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de la seguridad de instalaciones que albergan residuos tóxicos y peligrosos (como un almacenamiento de residuos radioactivos) requiere un análisis cuantitativo de los procesos de transferencia de solutos. Para ello es necesario el uso de herramientas de modelización que consideren tanto el transporte de las especies disueltas como las interacciones entre ellas y con las fases sólidas. Además de presentar el estado actual de conocimiento y desarrollo de estas herramientas, en este trabajo se presenta un ejemplo real que ilustra el potencial de estas herramientas para el estudio e investigación de las variaciones naturales de la calidad de las aguas subterráneas. Otros ejemplos de aplicación pueden encontrarse en Xu (1996).

ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

Durante el transporte subterráneo, los solutos reactivos están sujetos a una serie de procesos hidrodinámicos y químicos. Los principales procesos hidrodinámicos son la advección, la dispersión y la difusión. Los procesos químicos más relevantes son las reacciones de formación de complejos acuosos, las de ácido-base, las de disolución-precipitación, de oxidación-reducción, y las de adsorción e intercambio iónico. Los modelos tradicionales de transporte de solutos incorporan los procesos hidrodinámicos de manera rigurosa pero simplifican las interacciones químicas entre las especies acuosas, y para las reacciones heterogéneas utilizan aproximaciones empíricas como el coeficiente de distribución, K_d . Los modelos hidroquímicos, por otro lado, incorporan una gran variedad de procesos químicos pero no consideran el flujo subterráneo (Truesdell y Jones, 1974; Westall et al., 1976; Parkhurst et al., 1980; Wolery, 1984).

En la última década se han desarrollado modelos acoplados que consideran los procesos hidrológicos y químicos con diferentes grados de sofisticación. Los modelos existentes de transporte reactivo utilizan dos grupos básicos de ecuaciones. El transporte de solutos es descrito por un grupo de ecuaciones en derivadas parciales, mientras que los procesos químicos, bajo la hipótesis de equilibrio, son descritos por un grupo de ecuaciones algebraicas no lineales. Tradicionalmente se han utilizado tres enfoques para resolver el problema (Yeh y Tripathi, 1989): (1) el acoplamiento de códigos hidrodinámicos e hidroquímicos ya existentes, (2) la sustitución directa de las reacciones químicas no lineales en las ecuaciones de transporte, y (3) la iteración secuencial en la que las ecuaciones de transporte y las químicas se resuelven por separado y de forma secuencial.

La filosofía general de la modelización del transporte reactivo multicomponente es discutido a fondo por Rubin y James (1973), Rubin (1983), Kirkner y Reeves (1988), Reeves y Kirkner (1988) y Xu (1996). Estos autores describen varios métodos de solución e identifican las aparentes sistemas de ecuaciones que se resuelven simultáneamente (desacoplados) son mucho más pequeños que en la sustitución directa, se pueden abordar problemas con mayor número de componentes químicos. Este método ha sido usado por Kirkner et al. (1984), White et al. (1986), Cederberg et al. (1985), Narasimhan et al. (1986), Liu y Narasimhan (1989a, b), Yeh y Tripathi (1991), Engesgaard et al. (1992), Samper et al. (1993,1995), y Xu et al. (1995a,b). Lensing et al. (1994) desarrolló un modelo basado en el método del doble paso que utiliza equilibrio y cinética para las reacciones químicas, mientras que Zysset et al. (1994a, b) logró el mismo objetivo con dos modelos paralelos. Como señala Cederberg et al. (1985), el método del doble paso se aprovecha del hecho de que sólo las ecuaciones de transporte físico están conectadas espacialmente, mientras que las ecuaciones químicas dependen estrictamente de las condiciones locales en cada punto del sistema.

Un modelo mixto que contiene intercambio iónico y complejación superficial es incluido en el código PHREEQM (Appelo, 1994). Consiste en un código de transporte unidimensional acoplado al código geoquímico PHREEQE. La solución del transporte advec-

tivo-dispersivo se basa en un modelo de mezcla en celdas. Para cada paso de tiempo y para cada celda, la versión modificada de PHREEQE calcula la especiación acuosa y la masa transferida por interacción con los minerales. PHREEQM se ha aplicado con éxito a la descripción de la zonación de la composición química del agua subterránea en procesos de intrusión salina en acuíferos costeros. Walter et al. (1994) presentan el código MINTRAN, que consiste en el acoplamiento del modelo de transporte en elementos finitos PLUME2D y el modelo de geoquímica de equilibrio MINTEQA2. Los autores proponen que haciendo uso del equilibrio local, la no linealidad inherente al sistema químico, se confina al dominio químico. Esto linealiza el acoplamiento entre los procesos físicos y químicos y lleva a un algoritmo simple y eficaz de tipo doble paso secuencial (sin la iteración). El programa puede manejar de forma realista los parámetros del acuífero y las condiciones de contorno. El modelo de equilibrio geoquímico MINTEQA2 incluye complejación acuosa, reacciones ácido-base, oxidación-reducción, intercambio catiónico por modelos de carga constante y adsorción superficial por los modelos de capacitancia constante, capa difusa y triple-capa. Marzal (1992) desarrolló el código ACUITRAQ que acopla un código de transporte bidimensional convectivo-dispersivo con reacciones químicas de especiación acuosa, equilibrio mineral-agua y reacciones de sorción superficial. El acoplamiento entre transporte y las ecuaciones químicas se realiza mediante iteración secuencial. Consideran procesos de adsorción como la formación de complejos superficiales, usando un modelo de triple capa. Además de equilibrio, ACUITRAQ puede considerar cinética de adsorción superficial. ACUITRAQ se ha aplicado para modelizar experimentos publicados de sorción en columnas. Simunek y Suarez (1994) ha desarrollado un código bidimensional de elementos finitos, UNSATCHEM-2D, para modelar reacciones de equilibrio y de cinética química en medios porosos variablemente saturados. El código usa la iteración secuencial para resolver el transporte de solutos y de calor y el movimiento de agua subterránea en medios porosos variablemente saturados. El sistema químico incluye Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl, NO₃, alcalinidad y CO₂ como variables principales para la zona no saturada.

Diferentes aproximaciones para el método del doble paso son discutidos en Herzer y Kinzelbach (1989), Kinzelbach y Schäfer (1989), y Yeh y Tripathi (1991). Debido a las características altamente no lineales del sistema global de ecuaciones, la mayoría de los autores recomienda métodos iterativos para acoplar los pasos físicos y químicos. Rubin (1992) proporciona un análisis sistemático del método de la solución secuencial, poniendo énfasis en la resolución de las ecuaciones para varios tipos de condiciones químicas. Kirkner y Reeves (1988), Reeves y Kirkner (1988), y Yeh y Tripathi (1989) discuten posibles opciones para las variables dependientes primarias que pueden afectar a la exactitud global y eficacia de un modelo multicomponente. El método de Newton-Raphson se recomienda para resolver el sistema altamente no lineal de ecuaciones químicas.

Un aspecto importante de cualquier código de transporte de solutos reactivos es que debe ser capaz de tratar con una gama amplia de procesos químicos en sistemas hidrodinámicos complejos. La mayoría de los códigos existentes entran en una de estas tres categorías: (1) los códigos con subprogramas geoquímicos muy sofisticados, y una representación demasiado simplista de procesos hidrodinámicos; (2) códigos con el flujo de agua y los procesos de transporte de solutos incorporados de una manera rigurosa pero

que consideran los procesos químicos de manera simplificada; y (3) códigos que pueden manejar ambos rigurosamente pero que sólo están preparados para algunas aplicaciones específicas. Algunos de los códigos existentes sólo son aplicables o bien a régimen de flujo estacionario uni-dimensional, o velocidad uniforme para todo el dominio, con la condición de contorno muy simple, o tratamiento del transporte simple como celdas de mezcla con métodos de diferencias finitas explícitos. A menudo, los códigos consideran condiciones sólo isotermas a pesar de que los procesos químicos dependen fuertemente de la temperatura. Sólo en algunos códigos se incorpora el transporte de calor, como por ejemplo en UNSATCHEM-2D (Simunek y Suarez, 1994) y 1DREACT (Steefel, 1993). La mayoría de los códigos sólo son válidos para simular transporte de solutos reactivos en medios porosos saturados, con excepciones para los medios variablemente saturados, como UNSATCHEM-2D y HYDROGEOCHEM (Yeh y Tripathi, 1991). UNSATCHEM-2D considera flujo variablemente saturado, transporte de calor y CO_2 , pero puede manejar sólo un número limitado de especies acuosas y minerales, y no puede simular sorción por complejación superficial. MINTRAN (Walter et al., 1994) es un código sofisticado que incorpora aspectos hidrodinámicos y químicos de una manera rigurosa. Sin embargo, no considera flujo en medios parcialmente saturados ni transporte de calor. La ecuación de flujo en medios parcialmente saturados es altamente no lineal y se requieren esquemas iterativos eficaces para la resolución. UNSATCHEM-2D usa un esquema de iteración de Picard para resolver el flujo no saturado. Este esquema presenta problemas de convergencia y puede requerir incrementos de tiempo muy pequeños (Paniconi y Putti, 1994). Las revisiones más recientes sobre el transporte de solutos reactivos pueden encontrarse en Appelo y Postma (1994) y Lichtner et al. (1996).

3. EL CÓDIGO CORE-LE

El grupo de Hidrología Subterránea de la Universidad de La Coruña ha desarrollado el código CORE-LE, un **C**ódigo para la simulación numérica de procesos de flujo de agua, transferencia de calor y transporte de solutos **R**Eactivos bajo condiciones de **E**quilibrio químico **L**ocal (Samper et al., 1998). Este código es una versión ampliada y extendida de un código anterior, TRANQUI, desarrollado en el marco de proyectos de I+D financiados por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos de España, ENRESA y la Comisión Europa (ENRESA, 1995). El código CORE-LE presenta las siguientes mejoras respecto a TRANQUI: 1) Flujo no saturado, 2) Condiciones de contorno y de recarga variables en el tiempo, 3) la verificación sistemática del transporte reactivo no isoterma, 4) exclusión aniónica para medios saturados y no saturados, 5) retardo mediante el concepto de K_d , 6) cadenas de desintegración radioactiva, 7) disolución de gases, 8) algoritmos de ponderación contra-corriente para problemas con una fuerte componente advectiva, y 9) varios esquemas de iteración secuencial para resolver las ecuaciones acopladas de transporte y de reacciones químicas.

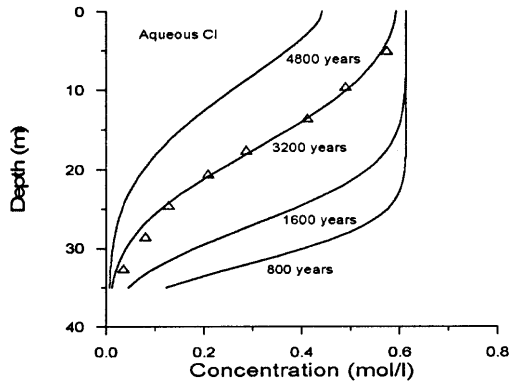
CORE-LE se basa en el método de elementos finitos y permite resolver problemas con contornos irregulares y propiedades físicas y geoquímicas no uniformes. El código contempla medios anisótropos en planos bidimensionales y regiones tridimensionales con simetría axial. Posibilita el tratamiento del flujo en acuíferos tanto confinados como libres,

así como en medios porosos parcialmente saturados. El flujo altamente no lineal en medios parcialmente saturados se resuelve por el método iterativo de Newton-Raphson. Se contemplan las condiciones de contorno de nivel fijo, flujo de agua impuesto y condición de tipo mixto. Los procesos de transporte que se consideran en el código son: advección, difusión molecular y dispersión hidrodinámica. Las condiciones de contorno del transporte de solutos pueden ser: (1) flujo másico de solutos impuesto, (2) concentración fija, y (3) fuentes de soluto asociadas a las entradas de fluido. El código permite tratar los siguientes tipos de reacciones bajo la hipótesis de equilibrio local: ácido-base, complejación acuosa, redox, precipitación y disolución de minerales, disolución y exolución gaseosa, intercambio iónico (mediante el modelo de carga constante), y complejación en superficie (basada en el modelo de capa difusa). CORE-LE permite considerar cualquier número de especies químicas, bien sean acuosas, precipitadas, gaseosas, intercambiadas o adsorbidas. El transporte de calor se resuelve con el objetivo de actualizar las constantes de equilibrio, dependientes de la temperatura, y las constantes para el cálculo de los coeficientes de actividad. Además del flujo térmico debido a las entradas de agua se consideran otros términos fuente/sumidero de calor.

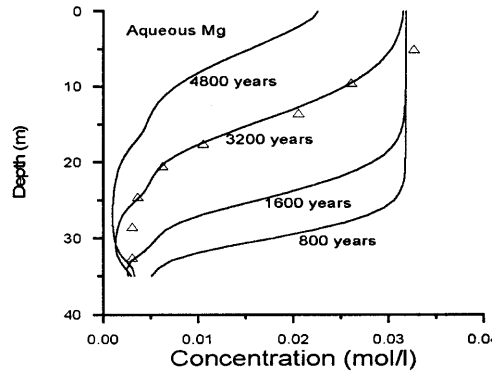
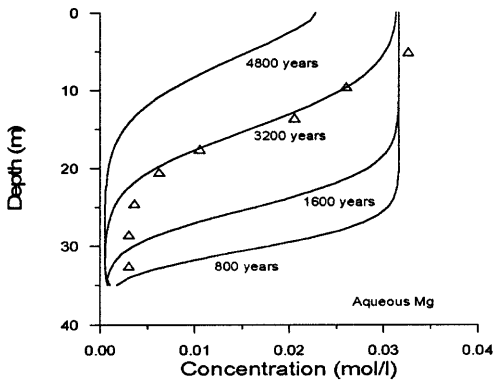
CORE-LE ha sido verificado con soluciones analíticas de flujo, calor y transporte de solutos conservativos. Dado que no hay soluciones analíticas disponibles para el transporte reactivo, la verificación de las reacciones químicas se ha realizado mediante la comparación con los resultados obtenidos con otros códigos de dominio público (véase Xu, 1996 y Samper et al., 1998). El código ha sido aplicado a casos reales (Xu et al., 1998) y al estudio e interpretación de diferentes ensayos de laboratorio y de campo en el contexto de varios proyectos financiados por la Unión Europea (proyectos FEBEX y CERBERUS) en el marco de la gestión de los residuos radiactivos. A continuación se presenta uno de los ejemplos reales en el que se ha aplicado el código al estudio de las variaciones naturales de la hidroquímica en el acuitardo del Llobregat.

4. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE REACTIVO EN EL ACUITARDO DEL LLOBREGAT

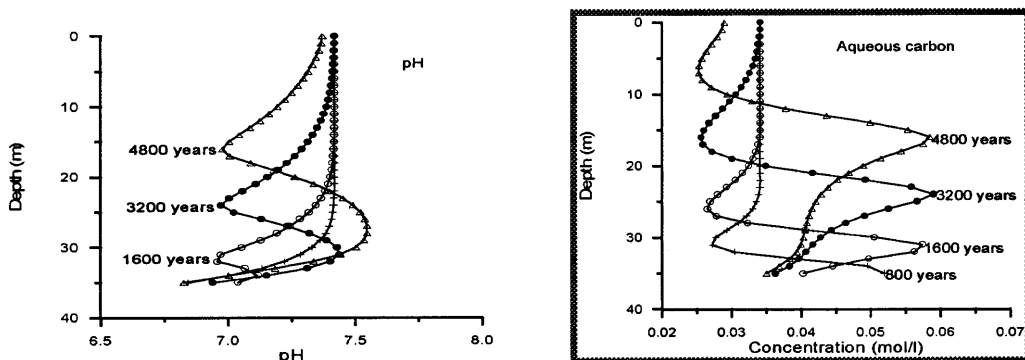
Durante los últimos 5.000 años ha existido un lento flujo ascendente a través del acuitardo del Delta del Llobregat que ha ido desplazando las aguas nativas de los limos del acuitardo. La simulación numérica del flujo y del transporte reactivo a través del acuitar-



do permite explicar la composición química actual de las aguas intersticiales del acuitardo como resultado de la evolución del sistema. Se simuló el flujo y el transporte reactivo a través de una columna vertical del acuitardo de 35 m de longitud. El medio se supone homogéneo con una porosidad de 0.411, una dispersividad de 2.04 m y un flujo ascen-



dente estacionario de 2.373 mm/año (Xu, 1996; Xu et al., 1998). Inicialmente los poros de los limos contenían agua de mar en condiciones reductoras ($pE = -5$). El flujo ascendente de agua dulce con condiciones oxidantes desplaza el agua salina e induce los siguientes procesos geoquímicos: disolución de calcita (aumento del pH y del carbono total), intercambio catiónico (Na por Ca, Mg y K), y procesos redox (con oxidación del metano). Las reacciones químicas consideradas en el modelo numérico incluyen: 1) complejación acuosa, 2) intercambio catiónico de Na, Ca, Mg y K, 3) disolución-precipitación de calcita y 4) redox (oxidación del metano). Los valores calculados de las concentraciones acuosas de Cl, Ca, Mg y Na concuerdan razonablemente bien con los valores medi-



dos en las aguas intersticiales. La Figura 1 muestra cómo los valores calculados por el modelo al cabo de 3,200 años reproducen los valores medidos de Cl. Los procesos redox tienen un marcado efecto en las concentraciones de los cationes ya que afectan al pH y al carbono total, el cual determina la magnitud de la disolución de los carbonatos los cuales a su vez afectan a la concentración de Ca. Las concentraciones calculadas de Mg^{2+} se ajustan mejor a los valores observados cuando se tienen en cuenta los procesos redox (Figura 2).

Figura 1. Valores medidos de Cl (símbolos) y calculados (líneas) al cabo de 800, 1,600, 3,200 y 4,800 años

Figura 2. Valores medidos de la concentración de Mg disuelto (símbolos) y valores calculados (líneas) al cabo de 800, 1600, 3200 y 4800 años, con (figura de la derecha) y sin (figura de la izquierda) procesos redox sin considerar procesos de oxidación.

Las curvas calculadas del pH y del carbono inorgánico total (Figura 3) muestran claramente los efectos de la disolución de la calcita y de la oxidación del metano. Este caso real ilustra cómo el código CORE-LE-2D es capaz de reproducir las variaciones hidroquímicas producidas por la acción simultánea de varios procesos geoquímicos durante largos periodos de tiempo.

Figura 3. Distribución del pH (figura de la izquierda) y del carbono inorgánico total (figura de la derecha) a lo largo de la vertical al cabo de 800, 1600, 3200 y 4800 años cuando se consideran los procesos redox (pE inicial= -5; pE del agua dulce=0)

AGRADECIMIENTOS

Los trabajos presentados han sido desarrollados en el marco de proyectos de investigación financiados por la Unión Europea a través del Programa RADWAS (Proyecto FEBEX, código FI4W-CT95-00008 y Proyecto CERBERUS, código FI4W-CT95-00006), por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, ENRESA, a través de un Convenio

Marco con la Universidad de La Coruña y la Fundación de la Ingeniería Civil de Galicia (Proyecto FEBEX, código 703231 y Proyecto de Validación de Códigos, código 703334) y parcialmente por la Comisión Interministerial para la Ciencia y Tecnología (Proyecto CICYT HID98-0282).

REFERENCIAS

- APPELO, C. A. J. y POSTMA, D. (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Ed. Balkema. Rotterdam, 536 pp.
- ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.) (1995). *Manual del Usuario del código TRANQUI*, Informe Técnico de la Universidad de La Coruña y el Instituto Jaime Almera del CSIC.
- SAMPER, F.J; JUNCOSA, R; DELGADO, J. y MONTENEGRO, L. (1998). *CORE-LE-2D: A code for water flow and reactive solute transport*, Users manual, Universidad de La Coruña. 207 pp.
- SAMPER, J; AYORA, C; XU, T. y CUELLAR, N. (1995). *Reactive solute transport modeling: numerical formulation and computer codes*. *VI Simposio de Hidrogeología. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, vol XIX, pp:785-800.
- XU, T. (1996). *Modeling non-isothermal multicomponent reactive solute transport through variably saturated porous media*, Tesis Doctoral, Universidad de La Coruña, La Coruña, España.
- XU, T; SAMPER, J; AYORA, C; MANZANO, M. y CUSTODIO, E. (1998). *Modeling of non-isothermal multi-component reactive transport in field scale porous media flow systems*, *J. of Hydrology* (en prensa).
- NOTA: Por problemas de espacio no se han incluido todas las referencias citadas en el texto. Estas referencias pueden encontrarse en los trabajos de XU (1996), XU et al. (1998) y SAMPER et al. (1995).