

FORMULACIÓN COMPOSICIONAL PARA EL TRANSPORTE REACTIVO EN LA ZONA NO SATURADA

P. Gamazo^{1,2}, M.W. Saaltink², J. Carrera³, L. Slooten³, C. Ayora³, S. Bea⁴.

¹ Water Department, North Headquarters, University of the Republic, Gral. Rivera 1350, 50000 Salto, Uruguay, pablogamazo@gmail.com

² GHS, Dept Geotechnical Engineering and Geosciences, Universitat Politècnica de Catalunya, UPC-BarcelonaTech, Barcelona, Spain, maarten.saaltink@upc.edu

³ GHS, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC, c/Lluís Solè Sabaris, s/n, 08028 Barcelona, Spain, jcarrera@ija.csic.es, luitjan.slooten@gmail.com, cayora@ija.csic.es

⁴ Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, One Cyclotron Road, M.S. 90-1116, Berkeley, CA 94720 USA, sbea@eos.ubc.ca

RESUMEN. La mayoría de las formulaciones para la modelación de transporte reactivo en la zona no saturada desacoplan los cálculos de flujo de los de transporte reactivo. Este enfoque resulta inadecuado para casos en los que las reacciones químicas afectan variables que controlan el flujo (como la presión parcial de gases o la actividad del agua). Para resolver este problema, presentamos una formulación composicional coherente que acopla la conservación de todos los componentes del sistema. Dicha formulación no necesita considerar explícitamente la conservación de fases ya que las mismas se obtienen al sumar las conservaciones de las especies que pertenecen a cada fase. Esta formulación se emplea para modelar un experimento de evaporación de una columna inicialmente saturada con una solución de $MgSO_4$. Los resultados muestran que el acoplamiento entre procesos hidrodinámicos y geoquímicos puede tener un efecto significativo sobre la salida de vapor de la columna y sobre la distribución espacial de la precipitación de sales.

ABSTRACT. Vadose zone reactive transport formulations usually decouple phase flow from reactive transport. This approach is not appropriate when reactions affect flow controlling variables (such as the partial pressure of gaseous components or the activity of water). We present a consistent compositional formulation that couples the conservation of all components. No explicit conservation of phase mass is required since they result from the conservation of all species in each phase. The formulation is used to model a laboratory experiment where a sand column saturated with an $MgSO_4$ solution is subject to evaporation. Model results shows that the coupling between hydrodynamic and geochemical process can have an appreciable effect on the outlet of vapor from de column and explain spatial fluctuation on salt precipitates.

1.- Introducción

El enfoque más utilizado para resolver problemas de transporte reactivo se basa en desacoplar las ecuaciones. Por un lado, se resuelve el flujo de las fases fluidas y

opcionalmente el de energía, y por otro las ecuaciones de conservación de componentes, que incluyen las reacciones químicas. La mayoría de códigos para flujo saturado, no saturado y multifase resuelven el transporte reactivo de esta manera (Clement et al. 1998, Parkhurst et al. 2004, van der Lee 2003, Mayer 2002, Molins y Mayer 2007, Saaltink et al., 2004, Xu y Pruess 1998, Mills et al. 2007). Este enfoque ha sido aplicado exitosamente a una gran variedad de problemas de transporte reactivo multifásico, pero puede resultar inadecuado para algunos casos, como por ejemplo la evolución de residuos mineros. En este tipo de casos la oxidación de la pirita y Fe producen un consumo importante de oxígeno. No es posible evaluar correctamente el efecto del consumo de oxígeno sobre el flujo de la fase gaseosa si se resuelven de manera desacoplada el flujo y las reacciones químicas. Otro ejemplo es la evolución de suelos con un gran contenido de sal en condiciones de extrema sequedad. En estos casos la cantidad de agua líquida puede ser tan pequeña que tanto el vapor como los minerales hidratados pueden ser fuentes o sumideros relevantes para el balance de agua. Wissmeier y Barry (2008) desarrollaron un código capaz de modelar el efecto de fuentes y sumideros químicos de agua en el flujo de la fase líquida, pero solo para casos donde el transporte se limita a la fase líquida en la zona no saturada. Sin embargo, bajo estas condiciones el transporte en la fase gaseosa es también importante y la actividad del agua (que controla la presión de vapor) se ve afectada por efectos capilares y osmóticos. Más aún, ciertas paragénesis (las que producen puntos invariantes) pueden fijar la actividad del agua causando que la geoquímica controle la presión de vapor, que es clave para el flujo de gas. (Risacher y Clement, 2001, Gamazo et al. 2011). Por tanto, se necesita una solución acoplada para resolver este tipo de problemas de transporte reactivo en flujo multifásico.

El objetivo de este trabajo es presentar una formulación composicional novedosa capaz de resolver de manera adecuadas los casos en los que los procesos geoquímicos afectan de manera significativa el flujo de fases fluidas.

2.- Ecuaciones de transporte reactivo multifásico

La modelación de transporte reactivo multifásico implica resolver tanto ecuaciones globales como locales. Las ecuaciones globales son ecuaciones en derivadas parciales que expresan principios de conservación (masa, energía). Un ejemplo de estas es la ecuación de conservación de especies (ecuación 1). Las ecuaciones locales incluyen leyes constitutivas y expresiones termodinámicas, tales como la curva de retención, expresiones para viscosidad y densidad y leyes de acción de masa. Todos los códigos de transporte reactivo que conocemos consideran un conjunto de ecuaciones para representar la conservación de fases (de las cuales calculan los flujos) y otro conjunto para representar la conservación de componentes. Esta división, sumado a que las ecuaciones son resueltas separadamente, incrementa la dificultad de modelar efectos acoplados. A continuación presentamos una formulación que se basa solo en conservación de componentes y opcionalmente conservación de energía. La conservación de fases está implícitamente considerada ya que es igual a la suma de la conservación de todas las especies que las componen.

2.1.- Ecuaciones globales

La ecuación de conservación de la especie *i* que pertenece a la fase *α* se escribe como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\alpha c_{i,\alpha}) = L_\alpha(c_{i,\alpha}) + \sum_{j=1}^{N_e} S_{e_{j,i}} \cdot r_{e_j} + \sum_{j=1}^{N_k} S_{k_{j,i}} \cdot r_{k_j} + f_i \quad (1)$$

donde θ_α es el contenido volumétrico de fase, $c_{i,\alpha}$ es la concentración de la especie *i*, $S_{e_{j,i}}$ es el coeficiente estequiométrico de la reacción de equilibrio *j* para la especie *i* y r_{e_j} es la tasa de reacción para la reacción de equilibrio *j*. $S_{k_{j,i}}$ y r_{k_j} son análogos a $S_{e_{j,i}}$ y r_{e_j} pero para reacciones cinéticas. f_i representa fuentes y sumideros externos y $L()$ es el operador de transporte para las fases móviles que considera procesos advectivos y difusivos-dispersivos. $L_\alpha(c_{i,\alpha}) = -\nabla \cdot (c_{i,\alpha} \mathbf{q}_\alpha) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_{D\alpha,i})$. Los flujos de las fases móviles \mathbf{q}_α son calculados mediante la ley de Darcy y los flujos difusivos-dispersivos $\mathbf{j}_{D\alpha,i}$ mediante la ley de Fick. Nótese que la ecuación (1) aplica a todas las especies del problema incluyendo el agua líquida. Por lo tanto, el agua líquida se verá afectada por procesos advectivos y difusivos-dispersivos.

De aquí en adelante la conservación de todas las especies en el sistema (ecuación 1) se representarán considerando una notación matricial:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \mathbf{c}) = \mathbf{L}(\mathbf{c}) + \mathbf{S}_e^{\text{tr}} \cdot \mathbf{r}_e + \mathbf{S}_k^{\text{tr}} \cdot \mathbf{r}_k + \mathbf{f} \quad (2)$$

donde \mathbf{c} es el vector de concentraciones de todas las especies $\mathbf{c}^{\text{tr}} = (\mathbf{c}_l^{\text{tr}} \ \mathbf{c}_g^{\text{tr}} \ \mathbf{c}_{imm,va}^{\text{tr}} \ \mathbf{c}_{imm,ca}^{\text{tr}})$. Distinguiamos entre especies líquidas \mathbf{c}_l y gaseosas \mathbf{c}_g ya que el operador de transporte $\mathbf{L}()$ será diferente para cada grupo. Las especies inmóviles con actividad variable $\mathbf{c}_{imm,va}$ (como las especies adsorbidas) se distinguen de las especies de actividad constante $\mathbf{c}_{imm,ca}$ (normalmente minerales) debido a que pueden ser eliminadas de la ecuación de conservación de componentes (Saaltink et al., 1998). \mathbf{S}_e^{tr} y \mathbf{S}_k^{tr} son las transpuestas de las matrices estequiométricas y cinéticas respectivamente, \mathbf{r}_e y \mathbf{r}_k son vectores que contienen las tasas

de reacción de equilibrio y cinéticas y \mathbf{f} es el vector de términos fuente sumidero externos.

No existe una expresión explícita para evaluar las tasas de reacción en equilibrio, pero sus valores pueden calcularse a partir de los procesos de transporte (De Simoni et al. 2005). Los procesos de transporte tienden a apartar la solución del estado de equilibrio, pero las reacciones en equilibrio neutralizan este efecto. La falta de dicha expresión explícita se resuelve reformulando la ecuación (2) en términos de componentes, que son independientes de las reacciones en equilibrio (Rubin 1983). Esto no implica ninguna pérdida de información o simplificación ya que todas las especies pueden ser representadas como una combinación de uno o más componentes (Yeh y Tripathi, 1989). Los componentes pueden ser definidos a través de la matriz de componentes \mathbf{U} , que permite eliminar las reacciones en equilibrio cuando se la multiplica por la ecuación (2):

$$\mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_e^{\text{tr}} = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_e^{\text{tr}} \cdot \mathbf{r}_e = \mathbf{0} \quad (3)$$

Molins et al. (2004) mostraron diferentes formas de definir la matriz \mathbf{U} . En este trabajo consideramos la definición de componentes de Saaltink et al. (1998) en la cual las especies de actividad constante son eliminadas.

Las dimensiones de la matriz \mathbf{U} son $[Nc', Ns]$, considerando:

$$Nc' = Ns - Ne - Nca \quad (4)$$

donde Ns es el número de especies, Ne es el número de reacciones en equilibrio y Nca es el número de especies con actividad constante. Nótese que el número de componentes Nc' definido por la matriz \mathbf{U} es menor que el de la definición de componentes clásica $Nc = Ns - Ne$ (Steeffel y MacQuarrie, 1996).

Al multiplicar la ecuación (2) por \mathbf{U} se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{U} \cdot \theta \cdot \mathbf{c}) = \mathbf{L}(\mathbf{U} \cdot \mathbf{c}) + \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_k^{\text{tr}} \cdot \mathbf{r}_k + \mathbf{U} \cdot \mathbf{f} \quad (5)$$

Definiendo para los componentes las partes acuosas o líquidas \mathbf{u}_l , gaseosas \mathbf{u}_g , inmóviles $\mathbf{u}_{imm,va}$ e inmóviles de actividad constante $\mathbf{u}_{imm,ca}$:

$$\mathbf{u}_l = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{aq} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{u}_g = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{c}_g \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \mathbf{u}_{imm,va} = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mathbf{c}_{imm,va} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

y sus términos cinéticos y de fuente-sumidero externo

$$\mathbf{k}' = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_k^{\text{tr}} \cdot \mathbf{r}_k, \quad \mathbf{f}' = \mathbf{U} \cdot \mathbf{f} \quad (7)$$

la ecuación (5) puede escribirse como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial t}(\theta_g \mathbf{u}_g) + \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{u}_{imm,va}) = \mathbf{L}_l(\mathbf{u}_l) + \mathbf{L}_g(\mathbf{u}_g) + \mathbf{k}' + \mathbf{f}' \quad (8)$$

Esta es la ecuación de conservación de componentes.

La temperatura afecta las leyes constitutivas y las relaciones termodinámicas. Por lo tanto, si el problema es no isoterma se debe considerar también el balance de energía, lo cual implica resolver un ecuación en derivadas parciales extra. Detalles sobre la ecuación de conservación de energía han sido discutido por varios autores (Olivella

et al. 1996, Pruess et al. 1999, Mills et al. 2007).

2.2.- Ecuaciones locales

Propiedades de las fases móviles y del medio

Existen diversos modelos para la densidad, viscosidad y coeficientes de difusión para las fases móviles (Fredlund y Rahardjo 1993). Todos estos parámetros se expresan como una función explícita de la composición de las fases, su presión y temperatura.

La saturación del medio se describe mediante el uso de curvas de retención. Varios modelos (como los de van Genuchten, 1980 y Brooks-Corey, 1964) expresan la saturación como una función explícita de la capilaridad, presión y tensión superficial. Estos modelos también proveen de expresiones para la permeabilidad relativa de las fases móviles.

Flujo de fases móviles

El cálculo de los flujos de las fases móviles está normalmente asociado a las ecuaciones de conservación de fases. Debido a que en la formulación propuesta no se plantea explícitamente la conservación de fases, los flujos de fases se consideran como ecuaciones locales y se calculan de acuerdo a la ley de Darcy.

Reacciones en equilibrio

Varios procesos pueden expresarse como reacciones en equilibrio: adsorción, la formación de complejos acuosos, precipitación y disolución mineral, y reacciones heterogéneas como la ley de Henry (Langmuir 1997, Appelo y Postma 2005). Estas relaciones se expresan mediante leyes de acción de masa, las cuales relacionan las actividades de las especies (o fugacidades para gases) que participan en la reacción:

$$\sum_{i=1}^{N_s} Se_{j,i} \cdot \log a_i = \log K_j \quad (9)$$

donde $Se_{j,i}$ es el coeficiente estequiométrico para la especie i , a_i es la actividad o fugacidad de la especie i y K_j es la constante de equilibrio de la reacción j . K_j puede depender de la presión y la temperatura. Las constantes de equilibrio para reacciones de adsorción que involucran modelos electrostáticos pueden depender también de potenciales superficiales.

La actividad para especies líquidas, o fugacidad para gaseosas, representa la disponibilidad química de las especies. Dado que estas variables tienen un significado físico similar llamaremos a ambas a . La actividad de una especie i puede escribirse como:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (10)$$

El significado de γ_i y x_i dependen de la fase a la cual la especie pertenece.

Para especies líquidas x_i representa la molalidad [mol/KgH₂O] y γ_i los coeficientes de actividad. Dependiendo de la fuerza iónica, la actividad de las especies líquidas pueden considerarse igual a uno o calcularse mediante distintos modelos como Debye-Hückel (1923), o Pitzer (1973).

La ley psicrométrica es utilizada para calcular los efectos capilares sobre la actividad del agua (Edlefsen y Yerson 1943):

$$f_{cap} = \exp\left(\frac{(p_g - p_l) \cdot M_{H_2O}}{RT \rho_l}\right) \quad (11)$$

donde p_l y p_g son las presiones de las fases líquida y gaseosa, M_{H_2O} es el peso molar del agua, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y ρ_l es la densidad del líquido. Por lo tanto la actividad del agua será:

$$a_{H_2O(l)} = f_{cap} \cdot a_{H_2O(l)}^{osmotic} \quad (12)$$

donde $a_{H_2O(l)}^{osmotic}$ es el valor de la actividad del agua líquida calculada por el modelo termodinámico considerando solo efectos osmóticos (como los de Debye-Hückel 1923 o Pitzer 1973).

Para las especies gaseosas x_i representa la presión parcial y γ_i representa el coeficiente de fugacidad. Dependiendo de la presión y de la temperatura γ_i puede considerarse igual a uno o puede calcularse considerando modelos como el de van der Waals o relaciones viriales particulares (Atkins y De Paula, 2006).

Concentración en las fases y restricciones

La concentración de especies (ecuación 1) está formulada considerando la concentración volumétrica en la fase $c_{i,a}$, pero los modelos geoquímicos utilizan diferentes unidades de concentración, x_i , dependiendo de la fase a la cual la especie pertenece. Para cada fase existe una relación entre $c_{i,a}$ y x_i . Y a su vez cada fase da lugar a una restricción adicional que puede deducirse de las unidades de x_i .

La concentración de una especie i que pertenece a la fase líquida l se expresa como:

$$c_{i,l} = \rho_l \omega_l^{H_2O} m_i \quad (13)$$

donde ρ_l es la densidad líquida, $\omega_l^{H_2O}$ es la fracción másica del agua y m_i es la molalidad de la especie i .

Los modelos termodinámicos utilizan la molalidad como unidad de concentración (moles por kilogramo de solvente). Por lo tanto, la concentración del agua es constante (moles de agua por kilogramo de agua). La fracción másica de H₂O en la fase líquida, $\omega_l^{H_2O}$, puede ser calculada considerando que la suma de las fracciones másicas de todas las especies suman 1:

$$\omega_l^{H_2O} = \left(1 + \sum_{i \neq H_2O}^{N_a} m_i M_i\right)^{-1} \quad (14)$$

donde ω_l^i es la fracción másica y M_i es el peso molar de la especie líquida i . La concentración volumétrica para la especie i perteneciente a la fase gaseosa g puede obtenerse de la ley general de gases:

$$p_i V_g = n_i Z_i R T \Rightarrow \frac{n}{V_g} = c_i = \frac{p_i}{Z_i R T} \quad (15)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la

temperatura, V_g es el volumen del gas, p_i y Z_i son la presión parcial y el factor de compresibilidad para la especie gaseosa i respectivamente. Los valores de Z_i pueden ser calculados considerando relaciones viriales o considerarse igual a uno si el gas se asume como ideal.

La presión de la fase gaseosa puede ser expresada en función de la presión parcial de todas las especies gaseosas mediante la ley de Dalton:

$$p_g = \sum_{i=1}^{N_g} p_i \quad (16)$$

donde p_g es la presión de la fase gaseosas y N_g es el número de especies gaseosas.

3.- Resolución

3.1.- Grados de libertad y estrategia de resolución

Todas las leyes constitutivas y modelos termodinámicos usados en problemas de transporte reactivo pueden ser expresadas en función de la distribución de fases y su composición química. Por ejemplo, conociendo la composición de las fases y su distribución (lo que implica conocer la presión de las fases) es posible calcular variables como la densidad, viscosidad, saturaciones e incluso sus flujos (utilizando la ley de Darcy). Por lo tanto el mínimo número de variables que permita representar la composición de fases y su distribución serán las variables de solución del problema.

La regla de las fases de Gibbs indica el número de grados de libertad termodinámicos $df_{ph,rule}$ de un sistema:

$$df_{ph,rule} = Nc - Nph + 2 \quad (17)$$

donde Nc es el número de componentes (igual al número de especies Ns menos el número de reacciones en equilibrio Ne), Nph es el número de fases y el 2 corresponde a la presión y la temperatura. La regla de las fases indica el mínimo número de variables necesarias para calcular la composición de las fases, pero no brinda información sobre el número o distribución de fases. Por lo tanto el sistema tiene grados de libertad adicionales que corresponden a la distribución de fases (Pruess et al. 1999). Como la suma de todas las fracciones volumétricas de las fases debe ser igual a uno, el número de grados de libertad asociados a la distribución de fases $df_{ph,dist}$ es:

$$df_{ph,dist} = Nph - 1 \quad (18)$$

Por lo tanto el número total de grados de libertad del sistema df es:

$$df = df_{ph,rule} + df_{ph,dist} = Nc + 1 \quad (19)$$

Si el problema es isotermo el número de grados de libertad sería igual al número de componentes. Saaltink et al. (1998) demostraron que las especies de actividad constante pueden ser eliminadas del sistema reduciendo el número de componentes a:

$$Nc' = Nc - Nca \quad (20)$$

Por lo tanto el mínimo número de variables necesarias para representar la composición y distribución de fases, y evaluar todas las relaciones constitutivas es Nc' . Este número es igual al número de ecuaciones de conservación de

componentes obtenidas en la sección 2.1. Por lo tanto todas las variables del problema pueden ser calculadas resolviendo las ecuaciones de conservación de componentes (8). Como el número de especies de actividad constante, como los minerales, pueden aparecer o desaparecer el número de componentes Nc' cambiará en el espacio y en el tiempo.

3.2.- Variables de solución y especiación

La especiación consiste en calcular la composición química de todas las fases a partir de lo que llamamos variables de solución. La concentración total de componentes o la concentración de especies primarias pueden ser consideradas como variables de solución. Las especies primarias se definen como un subgrupo de especies tales que a partir de sus concentraciones pueden calcularse las del resto de especies. Consideramos las especies primarias como variables de solución ya que las mismas facilitan los cálculos de especiación cuando se consideran modelos complejos.

La especiación se realiza formulando y resolviendo todas las reacciones en equilibrio. De acuerdo con la ecuación (9) el conjunto de todas las reacciones en equilibrio puede expresarse como:

$$S_e \cdot \log a = \log K \quad (21)$$

donde S_e es la matriz estequiométrica, y $\log a$ y $\log K$ son vectores con los logaritmos de las actividades de todas las especies y los logaritmos de las constantes de equilibrio de todas las reacciones respectivamente.

La actividad de una especie a se expresa como el producto de dos variables: x que representa una especie de concentración química y γ que es un coeficiente de corrección para la actividad. Como estos últimos coeficientes son funciones de las concentraciones, el conjunto de ecuaciones (21) puede ser considerado como un sistema no lineal de ecuaciones con x como variable.

$$S_e \cdot \log x + S_e \cdot \log \gamma(x) = \log K - S_e \cdot \log a_{imm,ca} \quad (22)$$

donde x y γ son vectores que contienen las concentraciones químicas y los coeficientes de actividad de todas las especies. Se considera normalmente que los valores de actividad constante son iguales a uno, con lo que el término $\log a_{imm,ca}$ es igual a cero.

El sistema de ecuaciones 22 está compuesto por Ne ecuaciones (número de ecuaciones en equilibrio, incluso las de especies de actividad constante). Por lo tanto, es posible calcular la concentración de Ne especies, llamadas secundarias N_{xs} , en función del resto llamadas primarias. Nótese que el número de especies primarias $N_{xp} = Ns - Nca - Ne = Nc'$ es igual al número de grados de libertad obtenidos en la sección anterior.

El hecho de que la molalidad del agua es constante reduce el número de especies primarias en uno. $N'_{xp} = Nc' - 1 = N'_{xp} - 1$. Por lo tanto, se consideran como variables primarias para especiación las concentraciones químicas de N'_{xp} especies primarias más la presión de la fase líquida (en lugar de la molalidad del agua), ya que la misma afecta la actividad del agua (ecuación 12).

La distribución de fases puede ser calculada a partir de estas variables a través de curvas de retención. Por lo tanto, las variables de solución para resolver todo el problema de transporte reactivo multifásico son las mismas que se necesitan para resolver la especiación.

3.3.- Cálculo de concentración de especies de actividad constante

Una vez resuelto el sistema (5), se conocen las concentraciones de todas las especies excepto las de actividad constante, ya que las mismas fueron eliminadas mediante la matriz de componentes U . Estas concentraciones pueden ser calculadas a posteriori considerando la ecuación de conservación de especies (2). Las únicas incógnitas de este sistema son las N_{ca} concentraciones de especies de actividad constante y las N_e tasas de reacciones en equilibrio. Como el número de especies N_s es mayor que $N_{ca} + N_e$, el sistema tiene más ecuaciones que incógnitas. Dicho sistema puede ser resuelto mediante el uso de técnicas de mínimos cuadrados o alternativamente puede reducirse el número de ecuaciones consideradas.

4.-Aplicación: Evaporación de una columna de arena saturada en una solución rica en $MgSO_4$

Gran et al. (2011) realizaron un experimento de laboratorio en el que una columna de 24 cm de suelo, inicialmente saturada en una solución de $MgSO_4$, era expuesta a una fuente constante de calor que provoca evaporación llegando a condiciones de extrema sequedad. Este experimento involucra flujos de la fase líquida y gaseosa, flujos de masa advectivos y difusivos-dispersivos y flujos de energía. Además, la interacción entre fenómenos es importante. Por ejemplo, la actividad del agua, que es un parámetro clave para la evaporación, remarca la naturaleza acoplada del sistema ya que su valor se ve afectado por efectos osmóticos debidos a altas concentraciones de solutos y por efectos capilares debido a bajos grados de saturación (ecuación 12).

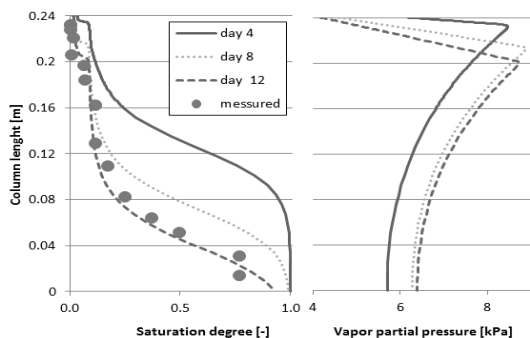


Fig.1. Saturación y presión parcial de vapor

En la Fig. 1 se muestran los perfiles de saturación y presión parcial de vapor. En el perfil de presión parcial de vapor se puede observar un frente de evaporación descendente el cual divide la columna en dos zonas: una zona seca donde las concentraciones son altas y una zona húmeda con

concentraciones bajas.

Al evaporar un agua rica en $MgSO_4$ se espera una secuencia de minerales hidratados (epsomita, hexahidrita y kieserita). La coexistencia de epsomita y hexahidrita o de hexahidrita y kieserita produce lo que se conoce como punto invariante, lo que provoca que el valor de la actividad del agua permanezca constante (Risacher y Clement 2001, y Gamazo et al. 2011). La actividad del agua se calcula considerando efectos osmóticos y efectos capilares (12). Por lo tanto, cuando la misma es fijada por los minerales no solo las variables geoquímicas del problema se ven afectadas, sino que también la presión de las fases.

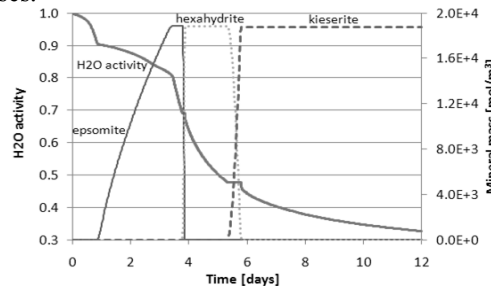


Fig. 2. Masa mineral y actividad del agua para el nodo superior del dominio

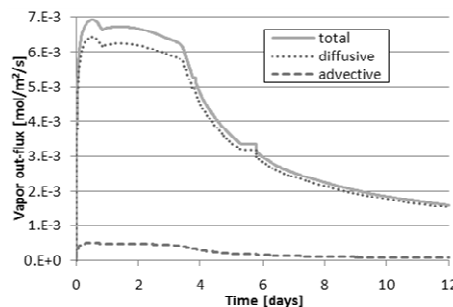


Fig. 3. Flujos de vapor hacia el exterior de la columna

Como puede verse en las Figs. 2 y 3 el hecho de que la actividad del agua permanezca fija en el nodo superior del dominio afecta la evolución del sistema. En la Fig. 2 puede observarse que la actividad del agua permanece constante durante dos intervalos, uno breve para el punto invariante de la epsomita y hexahidrita (antes del día 4) y otro para la hexahidrita y kieserita (entre el día 5 y 6). El flujo de vapor que deja la columna también permanece constante durante estos intervalos (Fig. 3). Durante los puntos invariantes la precipitación-disolución de minerales actúa como una fuente de agua, liberando tanta agua como sea necesaria para mantener la actividad del agua constante. Como se considera que la presión parcial de vapor externa tiene un valor fijo y la presión en el contorno está controlada por la actividad del agua el flujo de salida de vapor permanece constante. Por lo tanto, durante estos intervalos la paragénesis mineral está controlando la cantidad de vapor que deja la columna. Este efecto es notorio cuando el punto invariante ocurre en el nodo superior, ya que en el mismo se produce la mayor precipitación de minerales de la columna. Esto coincide

cualitativamente con los experimentos donde se observó la formación de una costra de precipitación mineral en la parte superior de la columna.

5.- Conclusiones

En este trabajo se presentó una formulación composicional para resolver problemas de transporte reactivo con flujo multifase. La formulación evita el enfoque clásico de desacoplar la conservación fases y componentes, con lo que es posible representar adecuadamente la influencia de los procesos geoquímicos en el flujo de las fases. Así, se puede modelar casos en que el transporte de especies reactivas afecta el flujo de fluidos (líquidos y/o gas), tales como el efecto del consumo de O₂ por oxidación en el flujo de gas y el efecto de la precipitación-disolución de minerales hidratados en el flujo de agua líquida y gas.

Se ha utilizado una implementación de la formulación para modelar un experimento de laboratorio donde una columna de arena saturada en una solución rica en SO₄ es sometida a una fuente de calor. El experimento implica modelar condiciones de extrema sequedad, alta salinidad, y diferentes efectos de acoplamiento entre los procesos hidrodinámicos y geoquímicos, tales como términos fuente sumidero de agua debido a la evaporación y condensación, precipitación disolución de minerales hidratados y efectos capilares y osmóticos sobre la actividad del agua. Por tanto, es un ejemplo en que el transporte de especies reactivas tiene un efecto importante en el flujo del líquido.

El modelo fue capaz de representar varios puntos invariantes asociados a la precipitación de minerales de SO₄ hidratados. Los resultados del modelo mostraron que la formación de puntos invariantes (que fijan la actividad del agua) en la parte superior del dominio tienen un efecto apreciable sobre la salida de vapor de la columna.

Agradecimientos. Este trabajo fue financiado por los proyectos del Gobierno Español PSS-120000-2008-31, CTM2007-66724-C02 y CGL2010-21956-C02. El trabajo del primer autor (P.G.) fue financiado por la beca UPC-Recerca de la Universidad Politécnica de Cataluña.

6.-Referencias

Appelo, C. A. J. ; Postma, Dieke, *Geochemistry, Groundwater And Pollution*, Taylor & Francis; 2 edition (April 15, 2005)

Atkins, P. y De Paula, J. *Atkin's Physical Chemistry*, Oxford, New York 2006

Brooks, R.H., Corey, A.T.. Hydraulic properties of porous media. Hydrology Paper No. 3. Civil Engineering Dept., Colorado State Univ., Fort Collins, CO., 1964

Clement, T., Sun, Y., Hooker, B. y Petersen J. Modeling multispecies reactive transport in ground water. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 18(2):79–92, 1998.

De Simoni, M., Carrera, J., Sanchez-Vila, X. y Guadagnini, A. A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems. *Water Resources Research*, 41(11):W11410, November 2005.

Debye, P., Hückel, E., The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift* 24, 185–206, 1923

Edlefson, N. E. y Anderson, A. B. C.: Thermodynamics of soil moisture, *Hilgardia* 15(2), 31–298. 1943

Fredlund, D.G.; Rahardjo, H. *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*, John Wiley & Sons, 1993

Gamazo, P., et al. Modeling the interaction between evaporation and chemical composition in a natural saline system. *J. Hydrol.* (2011), doi:10.1016/j.jhydrol.2011.02.018

Gran, M, Carrera, J., Olivella, S., Massana, J., Saaltink, M. W., Ayora, C and Lloret, A. Dynamics of water vapor flux and water separation processes during evaporation from a salty dry soil. *Journal of Hydrology*, 396 (2011) 215–220, 2011.

Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, 1997

Mayer, K. U.; Frind, E. O. y Blowes, D. W. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions, *Water Resources Research*, 38, 1174, 2002.

Mills, R., Lu, C., Lichtner, P.C. y Hammond, G. (2007) Simulating Subsurface Flow and Transport on Ultrascale Computers using PFLOTRAN, *Journal of Physics Conference Series* , 78, 012051 doi:10.1088/1742-6596/78/1/012051, 2007.

Molins, S., Carrera, J., Ayora, C. y Saaltink, M.W. A formulation for decoupling components in reactive transport problems. *Water Resour. Res.*, 40(10):W10301–, October 2004.

Molins, S. y Mayer, K. U. Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media: A reactive transport modeling study. *Water Resources Research*, 43(5):W05435, May 2007.

Olivella, S., Gens, A., Carrera, J., y Alonso, E.E.. Numerical formulation for a simulator (code_bright) for the coupled analysis of saline media. *Engineering Computations*, 13:87–112, 1996.

Parkhurst, D.L., Kipp, K.L., Engesgaard, Peter, y Charlton, S.R. PHAST—A program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6–A8, 154 p, 2004.

Pitzer, S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* 77 (2), 268–277, 1973

Pruess, K., C. Oldenburg and G. Moridis. TOUGH2 User's Guide, Version 2.0, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-43134, Berkeley, CA, November 1999.

Risacher, F. and Clement, A. A computer program for the simulation of evaporation of natural waters to high concentration. *Computers & Geosciences*, 27(2):191–201, March 2001.

Rubin, J., Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, *Water Resour. Res.*, 19(5), 1231–1252, 1983.

Saaltink, M. W., Ayora, C., and Carrera, J. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, 34(7):1649–1656, July 1998.

Saaltink, M. W., Batlle, F., Ayora, C., Carrera, J., y Olivella, S. Retraso, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologicaacta*, 2, N°3:235–251, 2004.

Steefel, C. I. y MacQuarrie, K.T.B. Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry (Reactive Transport in Porous Media)* January 1996; v. 34;1; p. 85–129, 34:85–129, 1996.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. y Goblet, P. Module-oriented modeling of reactive transport with hytec. *Computers & Geosciences*, 29(3):265–275, April 2003.

van Genuchten, M.Th. A closed form equation for predicting hydraulic conductivity in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898, 1980.

Wissmeier, L. y Barry, D.A. Reactive transport in unsaturated soil: Comprehensive modelling of the dynamic spatial and temporal mass balance of water and chemical components. *Advances in Water Resources*, 31(5):858–875, 2008.

Yeh, G. T., y V. S. Tripathi. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multielemental components, *Water Resour. Res.*, 25(1), 93–108, 1989.

Xu, T., Pruess, K., Coupled modeling of non-isothermal multiphase flow, solute transport and reactive chemistry in porous and fractured media: 1. Model development and validation. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-42050, Berkeley, California, 38 pp, 1998.