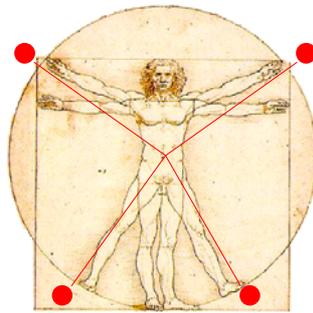


TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

VOLUMEN I. AÑO 2004

SEPARATA



ESTUDIO Y APLICACIÓN DE MODELOS ACOPLADOS DE FLUJO Y
TRANSPORTE EN AGUAS SUBTERRANEAS

Tomás García Martín y Manuel García Rodríguez



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Manuel García Rodríguez.

Diciembre, 2004

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECEOC04_001.pdf

© De la edición: *Revista Tecnológ@ y desarrollo*

Escuela Politécnica Superior.

Universidad Alfonso X el Sabio.

28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).

ISSN: 1696-8085

Editor: Julio Merino García tecnologia@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

Tecnológ@ y desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol.1. 2004.

ESTUDIO Y APLICACIÓN DE MODELOS ACOPLADOS DE FLUJO Y TRANSPORTE EN AGUAS SUBTERRANEAS

Tomás García Martín^(a) y Manuel García Rodríguez^(b)

(a) Dr. Ingeniería Química, Departamento de Tecnología Industrial, Escuela Politécnica Superior, Universidad Alfonso X el Sabio, Avda. de la Universidad nº 1, Villanueva de la Cañada, 28691 Madrid, Tf.: 918109779, e-mail: tgarcmar@uax.es

(b) Dr. Ciencias Geológicas, Departamento de Tecnología Industrial, Escuela Politécnica Superior, Universidad Alfonso X el Sabio, Avda. de la Universidad nº 1, Villanueva de la Cañada, 28691 Madrid, Tf.: 918109118, e-mail: manugaro@uax.es

RESUMEN

Las aguas subterráneas constituyen el principal agente movilizador de sustancias contaminantes procedentes de vertederos o de zonas de confinamiento de residuos. Desde el momento en que un residuo almacenado a cierta profundidad se pone en contacto con agua subterránea, se inicia un proceso de transporte de sustancias en el cual intervienen agentes contaminantes constituidos por agentes reactivos sometidos a una serie de procesos hidrodinámicos y químicos, que irán modificando sus concentraciones y propiedades. En la actualidad los diferentes estudios de modelización de flujo y transporte de agentes contaminantes constituyen una línea prioritaria en la investigación hidrogeológica, cuya finalidad es predecir la evolución geoquímica tanto del agua subterránea que interfiere con focos contaminantes en diversos medios geológicos, como la de los propios medios. A fin de ofrecer un panorama global de la utilidad que presentan los diferentes modelos matemáticos involucrados en el estudio de las aguas subterráneas, se pueden establecer diferentes categorías: modelos de flujo, modelos hidrogeoquímicos, modelos de transporte y modelos de transporte reactivo. El presente artículo pretende dar una visión global de los modelos existentes aplicables al estudio del comportamiento de las sustancias contaminantes presentes en corrientes subterráneas de agua, haciendo especial énfasis en los modelos hidrogeológicos de transporte de soluto reactivo.

PALABRAS CLAVE: Aguas subterráneas, Modelos hidrogeoquímicos, Códigos de transporte reactivo .

ABSTRACT

Groundwater constitute the main moving agent of polluting substances coming from drains or residual disposal areas. Since a store waste at certain depth puts on contact with groundwater, a substances transport process begins including polluting agents as reagents of both hydrodynamic and chemical processes wich will go modifying their concentrations and properties. Actually different studies of flow modelling and polluting agents' transport constitute a high-priority line in the hydrogeologic research whose purpose is to predict the geochemical evolution of groundwater that interferes with polluting focuses in diverse geologic means. In order to offer an overview of mathematical models utility on the study of groundwater, different categories can settle down: flow models, hydrogeochemical models, mass transport models and reagent transport models. The present article seeks to give a global overview of applicable models to the study of the behavior of the present polluting substances in groundwater, making special emphasis in the hydrogeological models for transport of reagents.

KEY-WORDS: *Groundwater, Hydrogeochemical models, Reactive transport codes.*

1. Introducción

Durante la última década se ha producido un auge sustancial en lo referente al desarrollo de modelos matemáticos capaces de simular y predecir el comportamiento del flujo y la contaminación de aguas subterráneas. Dichos modelos constituyen herramientas básicas para reproducir la respuesta de un sistema natural a diferentes estímulos externos a dicho sistema. La predicción del comportamiento del agua subterránea va a permitir resolver importantes problemas referentes a la calidad de las aguas procedentes de diferentes escenarios como son cuencas mineras, plantas industriales, vertederos, zonas de almacenamiento de residuos, etc (Ward y Robinson, 2000).

Es evidente que los cauces de aguas subterráneas constituyen el principal agente movilizador de sustancias contaminantes procedentes de vertederos o de zonas de confinamiento de residuos. Desde el momento en que un residuo almacenado a cierta profundidad se pone en contacto con agua subterránea, se inicia un proceso de transporte de sustancias en el cual intervienen agentes contaminantes constituidos por agentes reactivos sometidos a una serie de procesos hidrodinámicos y químicos, que irán modificando sus concentraciones y propiedades. En general, los contaminantes en disolución no son sustancias inertes y durante el curso de su migración pueden verse involucrados en procesos fisicoquímicos que afecten a su movilidad.

Teniendo en cuenta que los procesos movilizadores de sustancias contaminantes dependen de la naturaleza de la propia sustancia, de las características de los residuos de procedencia, de la composición química del agua y de la composición y estructura del suelo, el grado de incorporación de sustancias contaminantes al flujo subterráneo vendrá determinado por la interacción del sistema soluto-disolvente en determinadas condiciones de presión y temperatura.

En la actualidad los diferentes estudios de modelización de flujo y transporte de agentes contaminantes constituyen una línea prioritaria en la investigación hidrogeológica, cuya finalidad es predecir la evolución geoquímica tanto del agua subterránea que interfiere con focos contaminantes en diversos medios geológicos, como la de los propios medios. Dependiendo del camino seguido por una corriente de flujo y de los procesos que ocurran durante su recorrido, se podrá producir la dispersión de los contaminantes, pudiendo regresar a la superficie del terreno y resultar peligrosos para el hombre y la biosfera. Estas técnicas de modelización contribuyen a la predicción del transporte de

solutos de una fase líquida, a través de una matriz sólida, teniendo en cuenta las reacciones y fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en el sistema agua-suelo.

La mayoría de los modelos de transporte de solutos en aguas subterráneas consideran de forma rigurosa los procesos hidrodinámicos de flujo y transporte. En estos modelos, los procesos físico-químicos de interacción del agua con el medio sólido, se consideran de una forma excesivamente simplista y por tanto alejada de la realidad. Por otra parte, los modelos de equilibrio químico y de evolución química analizan un gran abanico de procesos, pero generalmente suponen condiciones estáticas de flujo nulo. En general, al conjunto constituido por el modelo desarrollado y el algoritmo matemático en el que se basa para ajustar y explicar los resultados experimentales, se le denomina “código”.

En los últimos años se han desarrollado toda una serie de códigos que permiten considerar simultáneamente los procesos de transporte y de interacción química (Carnahan, C.L., 1990). En la actualidad estos códigos están preparados para poder aplicarse al estudio de la evolución hidroquímica de sistemas multicomponentes en condiciones hidrodinámicas reales. Los principales procesos hidrodinámicos que se deben tener en cuenta en este tipo de modelización incluyen la advección y convección, dispersión y difusión, siendo los procesos químicos más comunes: la formación de complejos, reacciones de hidrólisis, reacciones ácido-base, equilibrios de disolución-precipitación, reacciones de oxidación-reducción y procesos de adsorción e intercambio iónico. Naturalmente, la modelización de los efectos combinados de todos estos procesos en el transporte del soluto debe satisfacer las ecuaciones de conservación de las tres propiedades fundamentales: materia, energía y cantidad de movimiento.

El ámbito de aplicación de los diferentes códigos dentro del área de la migración de residuos contaminantes resulta muy amplio. Cabe citar por ejemplo: (1) el estudio del comportamiento de formaciones geológicas de baja permeabilidad (García, M.G. et. al. 2001) como barreras para la migración de agentes contaminantes desde un depósito de almacenamiento subterráneo de residuos sólidos de media y alta actividad, (2) el estudio del comportamiento de una barrera de arcilla como elemento de retardo y contención de la migración de sustancias contaminantes confinadas en un vertedero, (3) el estudio de la migración a través de formaciones permeables (acuíferos) de contaminantes procedentes de plantas de proceso e instalaciones industriales de tratamiento de residuos sólidos.

A fin de ofrecer un panorama global de la utilidad que presentan los diferentes modelos matemáticos involucrados en el estudio de las aguas subterráneas, se pueden establecer diferentes categorías: modelos de flujo de las aguas, modelos hidrogeoquímicos, modelos de transporte de contaminantes y modelos de transporte reactivo.

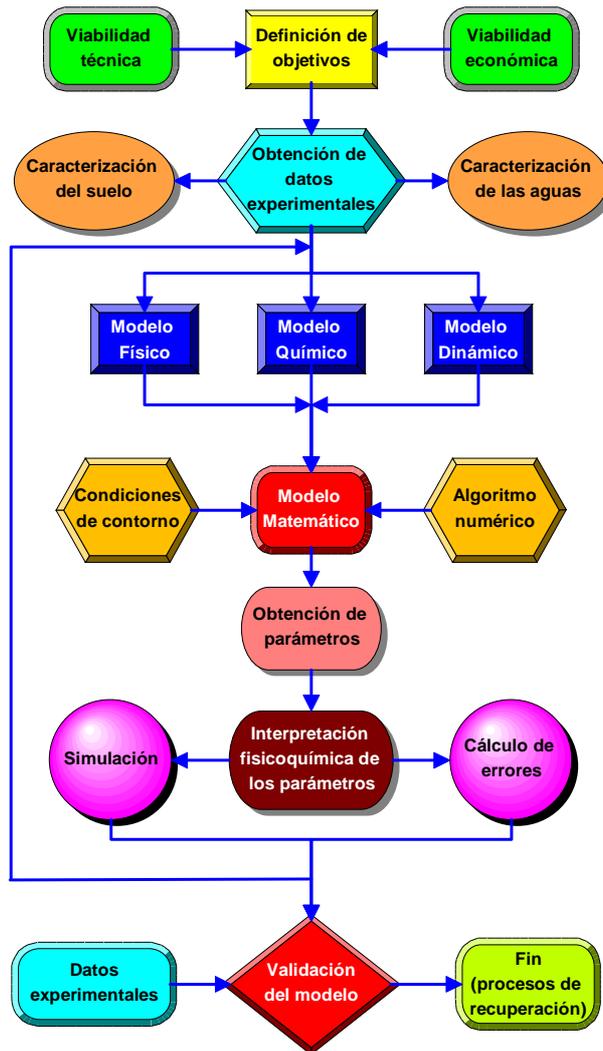


Figura 1. Diagrama de flujo para la obtención de un modelo acoplado de flujo y transporte reactivo de contaminantes para corrientes subterráneas.

En general, para la construcción de un modelo matemático de flujo y transporte de contaminantes en aguas subterráneas que pueda aplicarse con éxito a un acuífero han de contemplarse una serie de etapas. La figura 1 recoge un diagrama de flujo que trata de resumir el procedimiento que ha de seguirse para llevar a cabo un estudio capaz de obtener un modelo matemático para predecir el comportamiento de corrientes de aguas subterráneas que transportan sustancias contaminantes procedentes del subsuelo. En primer lugar hay que definir los objetivos a alcanzar, que serán en última instancia la simulación del flujo de agua subterránea y/o los procesos de transporte de contaminantes para más tarde someter al sistema natural simulado a un proceso de depuración determinado (bombeo, pretratamiento, barreras de contención, tratamiento físico, tratamiento químico, etc) y predecir el resultado, obteniendo mediante la consideración de las diferentes opciones disponibles una solución óptima desde el punto de vista de la efectividad de la descontaminación y de la viabilidad económica de la misma.

La segunda etapa será la obtención de datos experimentales para llevar a cabo de manera fiable la construcción del modelo. De esta manera, deberá obtenerse un modelo tridimensional de la zona objeto de estudio, caracterizando espacio-temporalmente y en la medida de lo posible, los parámetros geológicos, hidrogeológicos e hidrodinámicos del subsuelo: forma, distribución y extensión de las unidades hidrogeológicas y propiedades de las mismas, tales como la permeabilidad, transmisividad, coeficientes de almacenamiento, porosidades efectivas, elevaciones del agua subterránea, direcciones del flujo subterráneo, dispersividad, etc. Así como las características físico-químicas de las aguas subterráneas del emplazamiento, tales como la distribución espacio-temporal de los contaminantes implicados y sus propiedades (velocidades de degradación, coeficientes de adsorción, fracción de materia orgánica, etc). De manera análoga, deberán obtenerse datos referentes a los factores extrínsecos al sistema, tales como precipitación e infiltración, conexión con aguas superficiales (ríos, lagos, recargas naturales y/o artificiales), tasas de evapotranspiración, etc.

Hay que destacar que en la mayoría de los casos la etapa de adquisición de datos puede consumir la mayor parte de los recursos disponibles, tanto desde el punto de vista temporal como desde el económico. La adquisición de dichos datos se realiza normalmente durante la fase de investigación y caracterización del acuífero. Durante dicha fase se procederá a la realización de una campaña de perforación e instalación de piezómetros de control, toma de muestras de suelo y agua subterránea, realización de ensayos hidrogeológicos y de bombeo, ensayos con trazadores, análisis químicos detallados de suelos y aguas, etc. Es muy importante tener en cuenta que un modelo será

tanto más perfecto cuanto mejores y más numerosos sean los datos de partida disponibles.

Una vez se ha caracterizado el sistema a modelizar se procede a la construcción de un modelo conceptual que simplifique las características del mismo, para así pasar del modelo conceptual a un modelo matemático, en el que todos los parámetros se encuentren discretizados mediante un mallado tridimensional que estructure el sistema en celdas, cada una de ellas con sus características definidas (potencial hidráulico, permeabilidad, concentración, etc.). Hay que definir unas condiciones de contorno que delimiten el sistema (presencia de zonas de entrada constante de materia como ríos o lagos, presencia de zonas impermeables, etc), tras lo cual se procede a la ejecución, calibrar (cualitativa y cuantitativamente) y validar el modelo mediante iteraciones y modificación de variables, para finalmente obtener un resultado acorde con los datos de campo actuales e históricos disponibles (Lecomte, K.L, et al 2003).

Una vez construido y validado el modelo se pueden simular los efectos de diferentes procesos, tales como el sometimiento del acuífero a extracciones de agua (bombeos) mediante pozos, implantación muros de contención, drenajes, procesos de depuración de contaminantes y seguimiento de su evolución espacio-temporal.

En lo relativo a la resolución del modelo matemático planteado es preciso emplear métodos numéricos capaces de ofrecer soluciones, cuando menos, aproximadas. En general, para resolver las ecuaciones de transporte acopladas a las ecuaciones de conservación es frecuente utilizar dos tipos de algoritmos matemáticos aproximados. Los dos algoritmos suelen ser la aproximación mediante elementos finitos (o diferencias finitas), y la aproximación del estado cuasi-estacionario (Lichtner, 1992).

La aproximación por diferencias finitas se puede entender intuitivamente como si tratásemos con una fila de celdas que contuvieran un fluido y un sólido (mineral). La discretización del medio se lleva a cabo trazando una malla, en la que cada elemento constituye una celda. Cada vértice de cada celda representa un nudo, y cada incremento de tiempo (paso) viene representado por el tiempo requerido para que todo el fluido que se encuentra en una celda pase a la celda vecina. El proceso continúa hasta que llega un momento en el que la operación de paso del fluido se ha completado para todas las celdas. Cuando se llega a esta situación final, el fluido que hay en cada celda no está mucho tiempo en equilibrio con los minerales de cada celda, y comienza a reaccionar hasta que se produce el equilibrio químico. Este proceso de reacción tiene lugar durante

un intervalo de tiempo igual al paso de tiempo fijado para el transporte de fluido, produciéndose una alteración de la composición del fluido en cada una de las celdas (Peña y Gimeno, 1994; García, M. 1997a)

En esta aproximación es esencial que los cambios de ambos, cantidad de mineral y composición de la disolución acuosa se calculen simultáneamente durante cada paso de tiempo, y por ello el cálculo de esta aproximación es extremadamente lento. Por otra parte, para que se produzca un cambio significativo en la cantidad de mineral, debe producirse un número elevado de incrementos de tiempo (mucho tiempo), debido principalmente a la baja solubilidad que presentan la mayoría de los minerales dificultando y ralentizando el proceso de cálculo.

La aproximación del estado "cuasi-estacionario", también conocida como proceso geoquímico en múltiples etapas, se representa por una secuencia de estados estacionarios o etapas de reacción. Esta aproximación permite integrar ecuaciones de transporte para sistemas multicomponentes en intervalos de tiempos geológicos, incluyendo el mecanismo de transporte por advección (Lichtner, P.C., 1988).

En contraste con la aproximación de diferencias finitas, la aproximación al estado cuasi-estacionario conlleva un débil acoplamiento entre la disolución acuosa y los minerales. Con esta aproximación se supone que la fase líquida está influenciada por la fase sólida, y que la fase mineral no se ve afectada por la disolución acuosa. Considera que las reacciones del mineral son muy lentas, de modo que la composición del fluido se calcula independientemente de los cambios de la concentración de mineral.

La validación de la aproximación al estado cuasi-estacionario se basa en la propiedad física de numerosos sistemas agua-suelo, en que cualquier especie está generalmente mucho más concentrada en las fases sólidas que en la disolución acuosa, y en que los cambios de concentración en los minerales son muy pequeños comparados con la velocidad de flujo. En términos matemáticos (Peña y Gimeno, 1994), la derivada parcial temporal de la concentración de los solutos es despreciable en comparación con los restantes términos de la ecuación de transporte de masa en régimen transitorio. En consecuencia, puede plantearse el modelo de transporte considerando que se verifica la hipótesis de estado estacionario, al menos con respecto a la composición del medio fluido.

Con esta aproximación lo primero que se determina es la composición del fluido y las reacciones químicas para cada especie a lo largo de una línea de flujo, considerando que

la composición del sólido permanece constante. La composición del fluido se representa por un estado estacionario (es decir, que la variación de la concentración con el tiempo es igual a cero) formado por la reacción de un único paquete de fluido con los minerales que encuentra a lo largo de su recorrido. Los cambios en la concentración del sólido se pueden calcular considerando un intervalo de tiempo muy grande, comparado con el tiempo de transporte del fluido desde una celda a la siguiente. Al considerar un paso de tiempo mucho mayor, limitado sólo por el tiempo durante el cual la composición del fluido se mantiene estacionariamente, en comparación con el paso de tiempo de los algoritmos de diferencias finitas o elementos finitos, su resolución es mucho más sencilla.

2. Modelos de flujo de aguas subterráneas

En general, los códigos empleados para describir el flujo de corrientes subterráneas de agua se desarrollaron mayoritariamente durante la década de los 1980. Inicialmente se aplicaban a la obtención de los parámetros de flujo presentes en las ecuaciones de Darcy y en el modelo de líneas de flujo equipotencial. Posteriormente, los códigos de flujo evolucionaron hacia la simulación de acuíferos tanto en régimen estacionario como en régimen transitorio. En la actualidad, la elaboración de cualquier tipo de código pasa por la hipótesis de que el usuario dispone de medios suficientes para conocer el comportamiento del sistema desde el punto de vista del flujo

Estos códigos se utilizan para simular el movimiento del agua en medios geológicos con estructuras y litologías diferentes, en régimen estacionario y/o transitorio. En relación con los códigos acoplados de transporte de soluto reactivo, constituyen la base para la modelización del movimiento del soluto contaminante. Proporcionan una herramienta que resulta especialmente interesante en problemas de transporte de soluto en un campo lejano, es decir, en zonas alejadas de los focos de contaminación, y son de gran utilidad en trabajos de hidrogeología regional.

Existe una amplia gama de programas de este tipo y aquí se comentan sólo algunos de los más importantes. En la Tabla 1 se hace un resumen de dichos códigos.

Tabla 1. Códigos aplicables al flujo de aguas subterráneas

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| FEMWATER | Simulación de flujo | Bidimensional | Yeh y Ward (1981) |
| INFIL | Simulación de flujo | Bidimensional | Vauclín (1975) |
| INVERT 2D | Determinación de parámetros de flujo | Bidimensional | Carrera y Neuman (1983) |
| INVERT 3D | Determinación de parámetros de flujo | Tridimensional, anisotropía | Carrera (1986) |
| INVERT 4 | Determinación de parámetros de flujo | Tridimensional, acuitardos | Carrera (1988) |
| MODFLOW | Simulación de flujo | Tridimensional, conexiones a río | Mc Donald y Harbaugh (1986) |
| PLASM | Simulación de flujo | Tridimensional | Prickett et al. (1971) |
| PUMPTEST | Determinación de parámetros de flujo | Bidimensional | Beljin (1986) |
| SOIL | Determinación de parámetros de flujo | Unidimensional | El-Kadi (1985) |
| TRAFRAP | Simulación de flujo | Bidimensional, radionucleidos | Huyakorn et al. (1986) |
| TSSLEAK | Determinación de parámetros de flujo | Bidimensional, isotropía | Van der Heeijde (1985) |
| UNSAT 1 | Simulación de flujo | Monodimensional | Van Genuchten (1978) |
| UNSAT 2 | Simulación de flujo | Tridimensional, residuos radiactivos | Davis y Neuman (1983) |
| USGS-2D-FLOW | Simulación de flujo | Bidimensional | Trescott et al. (1976) |
| USGS-3D-FLOW | Simulación de flujo | Tridimensional | Trescott y Larson (1982) |

El código INVERT 2D (Carrera y Neuman, 1983) se emplea para estimar parámetros de flujo como transmisividad, coeficiente de almacenamiento, recarga superficial, niveles,

caudales y coeficientes de goteo. Está basado en el método numérico de elementos finitos y utiliza el método de máxima verosimilitud para llevar a cabo la minimización no lineal. Se utiliza para la estimación de propiedades en acuíferos heterogéneos, anisótropos, confinados y libres, en medios saturados, y opera en régimen estacionario o transitorio indistintamente. Trabaja en dos dimensiones, horizontal y vertical.

Como mejora del código anterior, y para aumentar la versatilidad, se propuso el código INVERT-3D (Carrera, 1986) que se utiliza para estimar los parámetros de la ecuación de flujo tridimensional, en régimen transitorio y estacionario. Dichos parámetros son transmisividad, coeficiente de almacenamiento (o almacenamiento específico), recarga por infiltración, coeficientes de goteo, niveles y caudales en el confinamiento, teniendo en cuenta la anisotropía de las transmisividades estimadas. La resolución de la ecuación de flujo se lleva a cabo por el método de Galerkin de elementos finitos. El problema inverso se plantea de forma estadística utilizando el método de la máxima verosimilitud. Para maximizar la función de verosimilitud, el programa emplea el método del gradiente conjugado junto con el método del estado adjunto. El algoritmo está escrito en FORTRAN y consiste en una generalización del código INVERT-2D, incorporando varias capas con flujo vertical entre ellas.

El código INVERT-4 (Carrera et al., 1988) sirve para estimar los parámetros de modelos de flujo en acuíferos. El programa es aplicable a modelos bi-cuasi-tridimensionales, o tridimensionales con simetría axial. El régimen de flujo puede ser estacionario, transitorio o mixto (transitorio con condiciones iniciales de régimen estacionario). Los parámetros que pueden estimarse con este código son transmisividades (o permeabilidades), coeficientes de almacenamiento (o almacenamiento específico), recarga superficial, niveles, caudales y coeficientes de goteo en el confinamiento y permeabilidades verticales. Esta versión admite, desde el punto de vista de la simulación, el tratamiento de almacenamiento en acuitardos.

El código PUMPTTEST (Beijin, 1986) se emplea mayoritariamente para llevar a cabo la interpretación de ensayos de bombeo en acuíferos, utilizando para ello la ecuación de Jacob. Este código sólo permite estimar los parámetros de transmisividad y coeficiente de almacenamiento. Las limitaciones de dicho código son que únicamente trabaja en dos dimensiones (con respecto a un plano horizontal) y sólo es aplicable a sistemas constituidos por acuíferos isótropos, homogéneos y confinados.

El código SOIL (El-Kadi, 1985) consiste en un programa de cálculo de parámetros empleando las ecuaciones de conservación unidimensionales. Por tanto es capaz de

estimar algunas propiedades hidráulicas de un suelo en su dirección vertical, considerando condiciones de flujo no saturado. Permite incorporar medidas directas de valores de humedad y succión y está basado en el método numérico de mínimos cuadrados no lineales.

Otro código empleado para interpretar ensayos de bombeo es TSSLEAK (Van der Heijde, 1985) que opera considerando flujo bidimensional. Permite estimar parámetros de transmisividad, permeabilidad, coeficientes de almacenamiento, y coeficientes de goteo a partir de datos experimentales obtenidos en ensayos de bombeo. El cálculo está basado en las ecuaciones de Jacob y Hantush y se emplea para flujo saturado en acuíferos isótropos, homogéneos, confinados y semiconfinados. También utiliza el método numérico de mínimos cuadrados no lineales.

FEMWATER (Yeh y Ward, 1981) es otro código que se utiliza para simular el flujo de agua subterránea empleando el método de elementos finitos en acuíferos anisótropos y heterogéneos, constituidos por medios porosos que se encuentren saturados, o no saturados, y con circulación de flujo en régimen transitorio. Se trata de un programa informático que trabaja en dos dimensiones y en secciones verticales.

En el caso de trabajos de investigación que se llevan a cabo en régimen transitorio, el código que ha ofrecido resultados de gran fiabilidad ha sido INFIL (Vauclin, 1975), que se utiliza para simular tiempos de tránsito en zonas saturadas o no saturadas para el caso de medios homogéneos, isótropos y porosos. Está basado en el método numérico de diferencias finitas y opera en dos dimensiones en un plano vertical.

El código MODFLOW (Mc Donald y Harbaugh, 1986) permite modelizar el flujo saturado de un acuífero en dos o tres dimensiones. Se trata de un programa informático basado en FORTRAN y ofrece una exactitud bastante aceptable en función de los datos consignados a la entrada para cada celda. Los datos que han de definirse son el coeficiente de almacenamiento (porosidad eficaz), conductividad hidráulica, cota del techo y fondo para cada capa del acuífero y coeficiente de goteo vertical. Está basado en el empleo del método numérico de diferencias finitas y permite trabajar con acuíferos anisótropos, heterogéneos, multicapa, confinados o libres, y medios porosos. El régimen de flujo puede ser estacionario o transitorio indistintamente y es capaz de tener en cuenta las conexiones río-acuífero. Actualmente es una de los códigos más utilizados en estudios hidrogeológicos de ámbito regional.

PLASM (Prickett, Lonquist, 1971) es uno de los primeros códigos de simulación y está basado en modelos bidimensionales y tridimensionales capaces de simular el flujo de aguas subterráneas en medio saturado, anisótropo y heterogéneo. Se puede aplicar a acuíferos multicapa que operan en régimen transitorio y que se encuentran confinados, semiconfinados o libres, indistintamente. No obstante presenta algunas deficiencias de exactitud, aunque puede emplearse para llevar a cabo valoraciones globales.

TRAFRAP (Huyakorn et al., 1986), es capaz de simular el flujo de agua subterránea en dos dimensiones aplicando el método de elementos finitos en medios fracturados y porosos, en acuíferos y acuitardos en condiciones de flujo saturado. En medios fracturados se puede hacer una modelización a partir de la geometría de cada fractura o bien según el modelo de doble capa porosa. Fue diseñado para modelar el transporte de radionucleidos.

También dentro del estudio para el transporte de sustancias residuales radiactivas se definieron dos códigos específicos. El código UNSAT-1 (Van Genuchten, 1978) está basado en el método numérico de elementos finitos y considera una sola dimensión y es capaz de simular el flujo en acuíferos heterogéneos y en medios porosos que se encuentran en condiciones de flujo saturado y no saturado. Una versión posterior, más actualizada y con mayor versatilidad fue UNSAT-2 (Davis y Neuman, 1983). Este último es un código programado para análisis de flujo tridimensional en acuíferos heterogéneos y anisótropos, donde además de las condiciones de borde convencionales, se consideran contornos controlados por ciertas condiciones atmosféricas tales como superficies de rezume, evaporación e infiltración. Las condiciones de contorno pueden variar con el tiempo. Tiene en cuenta el efecto de las raíces de las plantas y el caso de pozos parcialmente penetrantes. Emplea el método de Galerkin de los elementos finitos y se comercializa codificado en FORTRAN convencional. El flujo puede ser horizontal, vertical o tridimensional en un dominio de simetría radial, en un medio parcial o totalmente saturado. Este modelo ha sido recomendado por el NRC de EEUU para su uso en los estudios de viabilidad de almacenamiento de residuos radiactivos en formaciones geológicas profundas.

Casi paralelamente a los códigos UNSAT, se desarrollaron los códigos USGS basados en el método numérico de diferencias finitas. El primero de ellos fue el código en dos dimensiones 2D-FLOW (Trescott, Pinder y Larson, 1976), y el segundo fue el código en tres dimensiones 3D-FLOW (Trescott y Larson, 1982). La utilidad de ambos códigos resulta de su aplicación a la simulación del flujo de las aguas subterráneas en acuíferos porosos, anisótropos, heterogéneos y constituidos en multicapas. Ofrecen la posibilidad

de trabajar con sistemas confinados, semiconfinados o libres y simulan operaciones en régimen de flujo transitorio y medios saturado.

En general, a la hora de elegir un código u otro para llevar a cabo un estudio determinado, conviene realizar un análisis serio para conocer el índice impacto y el grado de fiabilidad que los diferentes algoritmos de resolución presentan en los cálculos de flujo de aguas subterráneas. Asimismo, resulta conveniente conocer la capacidad de los distintos modelos para describir experimentos de laboratorio y la influencia de incorporar diversos fenómenos físicos en los cálculos de flujos subterráneos.

3. Modelos hidrogeoquímicos

Los modelos hidrogeoquímicos se emplean fundamentalmente para predecir la distribución de las diferentes especies químicas presentes en una disolución acuosa, así como la transferencia de materia que se produce al poner en contacto diferentes fases. Los códigos propiamente dichos empleados para estos fines se pueden englobar dentro de dos grandes grupos. Por una parte se consideran los denominados códigos estáticos o códigos de equilibrio, que definen básicamente la distribución de las diferentes especies químicas en función de su solubilidad en la fase acuosa. El segundo grupo de modelos es el de los denominados códigos dinámicos o de etapas de reacción. Estos definen la distribución de las diferentes especies químicas teniendo en cuenta las diferentes etapas de reacción presentes en el medio y también se conocen como códigos de evolución geoquímica.

En cuanto a los modelos estáticos o de equilibrio hay que destacar que simplemente definen de manera estática la situación y reparto de los distintos elementos disueltos en la disolución en un momento de tiempo determinado. Estos modelos estiman las concentraciones y/o actividades correspondientes a las diferentes especies químicas presentes en la disolución, y son capaces de determinar los índices de saturación para cada especie química (Tena et al., 1989). La hipótesis de partida para este tipo de códigos supone que las especies químicas disueltas en la fase acuosa se encuentran en equilibrio homogéneo, aunque la disolución en su conjunto no esté en equilibrio con otras fases presentes, como puedan ser las diferentes especies químicas que constituyen un suelo o cualquier otra fase sólida que se encuentre en contacto con la fase acuosa original formando un equilibrio heterogéneo.

En lo referente a los modelos dinámicos o de evolución hay que hacer notar que permiten plantear problemas de equilibrio químico para las diferentes especies químicas presentes en sistemas heterogéneos multicomponentes, pudiendo abordar el estudio de la transferencia de materia entre dos o más fases del sistema agua - suelo. Asimismo, permite tratar cuestiones como el equilibrio de precipitación o la solubilidad de las posibles especies sólidas, así como la influencia de los cambios de presión y temperatura en la composición de la disolución. Este tipo de sistemas se puede enmarcar dentro de la termodinámica de procesos irreversibles. La representación de la interacción agua/suelo en estos modelos se puede llevar a cabo basándose en la hipótesis de equilibrio local (LEA) o empleando el modelo experimental que describa la cinética de reacción.

Conceptualmente, la hipótesis de equilibrio local puede entenderse simplemente como una extensión de la condición de equilibrio aplicada a sistemas que en realidad no se encuentran en equilibrio. Este postulado, aplicado a un sistema que no esté en equilibrio, establece que se puede escoger un volumen de control, de modo que todas las variables termodinámicas y relaciones que intervienen en dicho volumen de control se consideran como un sistema macroscópico en equilibrio. En el caso de un sistema de flujo de aguas subterráneas a través de un acuífero, considerando el flujo desde la zona de recarga a la zona de descarga como un sistema termodinámico, se verifica que a escala macroscópica no tiene lugar ni un equilibrio químico ni un equilibrio hidrodinámico. Por tanto, los gradientes químicos evolucionarán con el tiempo y/o con la posición, originándose procesos de reacción y/o adsorción debidos a la evolución del equilibrio de precipitación-disolución de las diferentes especies químicas. Para aplicar la aproximación del equilibrio local (LEA) es preciso que la velocidad con la que tiene lugar la de reacción química sea superior a la velocidad de flujo del agua, hecho que es bastante habitual en la circulación de aguas subterráneas (Peña y Gimeno 1994).

En definitiva, los sistemas que son susceptibles de aplicación de la aproximación del equilibrio local (LEA) son aquellos que presentan reacciones químicas que verifican que la velocidad de reacción es proporcional al producto de concentraciones de los reactivos, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos y, por lo tanto, las actividades de las especies involucradas en la reacción deben satisfacer la correspondiente expresión algebraica. La velocidad de estas reacciones debe ser tal que dicha expresión sea satisfecha para cualquier tiempo de reacción. En sistemas dinámicos complejos estas actividades están continuamente afectadas por procesos de transporte y otras reacciones químicas que actúan de una manera impredecible, de manera que la velocidad de avance de la reacción hacia el equilibrio tiene una descripción muy compleja y desconocida. La transferencia de materia debida a estas reacciones sólo se puede derivar después de determinar el tiempo de evolución de las actividades. Por lo tanto para reacciones de

equilibrio las velocidades de disolución - precipitación, adsorción e intercambio iónico no tienen expresiones explícitas. Los términos de transferencia de materia se desconocen y en lugar de una única expresión, presentan una expresión para cada reacción donde los estados de actividad de las especies deben satisfacer una ecuación determinada. Las reacciones para las cuales no se puede aceptar la hipótesis del equilibrio local deben caracterizarse llevando a cabo un estudio cinético completo (Samper, 1994).

Los cálculos geoquímicos que realizan los modelos hidrogeoquímicos están basados en el cumplimiento de las ecuaciones de conservación de materia y en los principios que rigen el equilibrio químico. Básicamente, estos códigos trabajan en dos líneas asociadas en serie-paralelo. La primera serie de cálculos está constituida por ciertos algoritmos numéricos capaces de ajustar los datos experimentales a modelos matemáticos capaces de simular el comportamiento de los sistemas, mientras que la segunda línea de trabajo consiste en un método de cálculo capaz de estimar propiedades termodinámicas a partir de una amplia base de datos termodinámica que puede ir ampliándose. La obtención e incorporación de la base de datos termodinámica para las diferentes especies químicas y minerales presentes en sólidos suelen tener una fiabilidad limitada, y constituyen uno de los mayores inconvenientes para los cálculos geoquímicos que llevan a cabo este tipo de modelos. Otra limitación que hay que tener en cuenta es que estos códigos trabajan suponiendo que los sistemas se encuentran en equilibrio químico. Esto no suele ser muy frecuente en muchos procesos naturales, por lo que dichos códigos, más que una predicción real de la evolución geoquímica, muestran una tendencia posible de los procesos, y como tal deben interpretarse los resultados que se obtienen con estos modelos. A continuación, en la Tabla 2 se recoge una breve revisión de los códigos de este tipo más utilizados, diferenciando los códigos propiamente de equilibrio (estáticos) y los de evolución geoquímica (dinámicos).

Tabla 2. Códigos hidrogeoquímicos para aguas subterráneas

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|
| EQ3NR | Sistema estático | Base de datos muy aceptable | Wolery (1983) |
| EQ6 | Sistema dinámico | Base de datos muy aceptable | Wolery y Daveler (1989) |

Tabla 2. Códigos hidrogeoquímicos para aguas subterráneas (continuación)

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|
| °PHREEQE | Sistema dinámico | Apoyo a códigos de transporte | Parkhurst et al. (1980) |
| SOLMINEQ-88 | Sistema dinámico | Simulación de pozos petrolíferos | Perkins et al. (1990) |
| WATEQ | Sistema estático | Tratamiento muy básico y eficaz | Truesdell y Jones (1974) |

Uno de los primeros códigos hidrogeoquímicos fue WATEQ (Truesdell and Jones, 1974). Este código supone un modelo estático y permite el cálculo, en condiciones de equilibrio químico, de la distribución de las principales especies inorgánicas disueltas y de algunos elementos menos importantes presentes en las aguas naturales, a partir de análisis químico y de medidas in situ de temperatura, pH, conductividad y potencial redox. El programa informático comercial es capaz de calcular el avance de la reacción entre el agua y las fases sólida y gaseosa. La estabilidad termodinámica de las especies disueltas, minerales y gaseosas que utiliza el programa, se estableció a partir de una rigurosa selección de parámetros.

El código estático EQ3NR (Wolery, 1983) se emplea para modelizar el comportamiento termodinámico de una disolución (acuosa). Está basado en un algoritmo modificado de Newton- Raphson, mediante el cual puede estimar la distribución de especies disueltas tales como iones simples, pares iónicos y complejos disueltos. El programa evalúa el grado de desequilibrio de varias reacciones y calcula cada índice de saturación o afinidad termodinámica para los minerales de la base de datos DATA0. Los datos que se introducen al EQ3NR proceden de la concentración analítica total de los componentes disueltos, incluyendo el pH, alcalinidad, potencial electroquímico, fases de equilibrio involucradas y datos de fugacidad del oxígeno. El programa EQ3RN se puede utilizar por sí sólo, y se necesita para iniciar los cálculos de los sentidos de las reacciones que realiza el código EQ6, que se comentará a continuación. Ambos programas contienen una amplia base de datos termodinámicos.

El código dinámico EQ6 (Wolery and Daveler, 1989) dio lugar a uno de los programas de evolución geoquímica capaz de estimar la dirección en la que se desplazará el equilibrio de una reacción química reversible para sistemas constituidos por agua y

especies químicas contenidas en minerales u otros sólidos. Aunque también es capaz de resolver problemas de equilibrio termodinámico, la utilidad fundamental de este tipo de código reside en la capacidad para determinar distribución de especies químicas en la disolución acuosa correspondiente. Este código es capaz de construir modelos para reacciones de neutralización, reacciones irreversibles en sistemas abiertos o cerrados, y procesos de calentamiento o enfriamiento. También puede emplearse para simular el comportamiento de mezcla de varias corrientes.

PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) es otro código de evolución capaz de simular varios tipos de reacciones químicas. Contempla varias posibilidades, entre las que se encuentran la adición de reactivos a la disolución, la mezcla de dos corrientes de agua y la reacción de neutralización de una disolución con otra. Durante la simulación de la reacción el programa es capaz de estimar parámetros como pH, pK, concentración total de especies presentes, cantidad de fases o suelos diferentes transferidos dentro o fuera de la corriente líquida, distribución de especies disueltas y estado de saturación de la fase líquida con respecto a la fase mineral especificada. Este código se utiliza como programa de apoyo en algunos programas de transporte tales como; CHEQMATE, DYNAMIX y PHREEQM-2D, que se mencionarán posteriormente. Para la simulación de reacciones de disolución y precipitación de fases minerales en hidrología de superficie se utiliza el PHREEQC (Lecomte et al, 2003).

Otro código dinámico muy extendido es SOLMINEO-88 (Perkins et al., 1990). Este código es capaz de estimar la distribución de especies químicas disueltas en el seno de una corriente acuosa, así como los índices de saturación para dichas especies. Está basado en la versión anterior SOLMNEO (Kharaka and Barnes, 1973), mejorada y adaptada. Las opciones mejoradas que presenta este código permiten calcular los efectos de ebullición y mezclas de disoluciones, siendo capaz de predecir los efectos de los equilibrios de disolución y precipitación de los diferentes minerales. Este código resulta particularmente útil para modelizar interacciones dentro de cuencas sedimentarlas y en reservas de aceite mineral (petroleo, especies orgánicas) estimuladas térmicamente, donde dominan altas temperaturas, presiones y grado de salinidad.

4. Modelos de transporte

Este tipo de modelos están basados en las ecuaciones de flujo de la corriente de agua para simular el transporte de un soluto conservativo, sin tener en cuenta las posibles

reacciones geoquímicas que se van teniendo lugar a lo largo de su recorrido. Si no consideramos el término de reacción química, la ecuación general de transporte de una sustancia en disolución tiene en cuenta cuatro posibles términos:

- Término de acumulación, o variación de la concentración de contaminante con el tiempo
- Término de transporte por dispersión, teniendo en cuenta coeficientes de dispersión efectiva
- Término de transporte por convección natural o forzada
- Término de fuente o sumidero, donde se contemplan procesos de pérdida o ganancia de componente

Las ecuaciones de flujo se resuelven empleando métodos analíticos y/o numéricos. En particular, en el caso de flujo saturado a través de medios porosos se utilizan expresiones clásicas como las de Theis, Jacob-Hantush, etc. En relación con el almacenamiento subterráneo de sustancias contaminantes presentan mayor interés los medios de baja permeabilidad, algunos de ellos conocidos como "rocas duras", en los que el movimiento de las corrientes de agua subterránea se lleva a cabo a través de fracturas. El ejemplo más común de este tipo de materiales relacionados con el almacenamiento subterráneo son los suelos graníticos, que en la actualidad están siendo objeto de investigación a nivel internacional para llevar a cabo el almacenamiento de algunas sustancias tóxicas y peligrosas.

Los principales problemas que se encuentran al intentar resolver las ecuaciones de transporte son: (1) la determinación de los coeficientes de dispersión en medios porosos saturados, sobre todo si estos varían con el tiempo y/o la posición y (2) la interpretación del transporte de contaminantes a través de medios fracturados, en los que las fracturas actúan como canales de alta velocidad.

Algunos investigadores decidieron trabajar centrándose en otros aspectos más complejos como el transporte dentro de la zona no saturada (en medio poroso y fracturado) y el transporte de sustancias contaminantes en fase gaseosa (Parker, 1989). Otro de los campos objeto de estudio que ha dado lugar a varios trabajos de investigación es la modelización de flujo y transporte a través de medios con heterogeneidad espacial, obteniendo modelos que permitan estimar el flujo efectivo y los parámetros de transporte (Freedman and Ibaraki, 2003).

Cuando se considera un proceso de transporte, la resolución numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales y ecuaciones algebraicas puede llevarse a cabo de manera acoplada o no. La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales se lleva a cabo empleando métodos de diferencias finitas o el de elementos finitos, siendo la principal diferencia entre estos dos métodos la geometría considerada para la malla utilizada en la discretización del medio, y en la direccionalidad de los gradientes (normales o tangenciales) que se suponen.

A continuación se recogen y se comentan algunos de los códigos de transporte más empleados (véase la Tabla 3).

Tabla 3. Códigos de transporte

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| CFITIM | Medio saturado y homogéneo | Unidimensional | Van Genuchten (1981) |
| CHAINT | Transporte sólo | Bidimensional | Baca et al. (1981) |
| CHEMTRN | Aguas subterráneas | Difusión y dispersión | Miller y Benson (1983) |
| CHEQMATE | Transporte iónico | Difusión unidimensional | Harworth (1988) |
| CXFIT | Medio homogéneo y saturado | Unidimensional | Parker y Van Genuchten (1981) |
| FTRANS | Desintegración | Bidimensional | Intracoin (1983) |
| LAYFLO | Elementos radiactivos | No transporte por dispersión | Gureghian y Jansen (1983) |
| MAGNUM2D | Simulación de flujo | Bidimensional | Baca et al. (1981) |
| MIGRAIN | Salmueras | Bidimensional | Rickertsen (1980) |
| MIXCELL | Transporte sólo | Reacción química | Simpson (1986) |
| PORFLOW II | Materia y calor | Bidimensional | Runchal (1981) |
| PORFLOW III | Materia y calor | Tridimensional | Runchal (1981) |
| ROBERTSON | Radionucleidos | Bidimensional | Robertson (1974) |

Tabla 3. Códigos de transporte (continuación).

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| SWIFT I | Trazadores radiactivos y calor | Métodos interactivos de resolución | Dillon et al. (1978) |
| SWIFT II | Trazadores radiactivos y calor | Versatilidad de datos | Dillon et al. (1978) |
| TRANSIT | Medio heterogéneo y saturado | Bidimensional | Carrera (1986) |
| TRUCHN | Desintegración de U-238 | Difusión | Rasmuson et al. (1982) |

CHEMTRN (Miller, 1983 y Miller and Benson, 1983) es un programa de cálculo basado en un código de simulación del transporte de especies químicas en sistemas de agua subterránea. Este código supone que todas las reacciones químicas tienen lugar hasta alcanzar el equilibrio químico y que las actividades termodinámicas de todas las especies reactantes están relacionadas mediante la expresión de acción de masas. El programa incluye los procesos de dispersión/difusión, convección, adsorción de iones y complejos dentro de la matriz, formación de complejos en fase líquida, precipitación y disolución de sólidos. Este programa no va provisto de base de datos, pero sirve de programa base para otros códigos que se verán posteriormente (CHMTRNS y THCC).

El código CHEQMATE (Harworth et al. 1988) se basa en un modelo unidimensional de difusión y electromigración de especies iónicas en equilibrio químico. El programa consta de dos bloques acoplados: equilibrio químico y procesos de migración de iones, de modo que se mantiene un equilibrio local mientras tiene lugar el proceso de transporte. La resolución química que utiliza se basa en PHREEQE y es capaz de predecir la evolución química de las diferentes especies químicas en la fase acuosa y considera la variación de la concentración de los suelos en el tiempo y la posición. El programa incluye un procedimiento automático de recuento de minerales, de modo que la fase sólida se puede incrementar o reducir en el sistema mientras se produce la precipitación o disolución. CHEQMATE considera un equilibrio químico local durante todo el tiempo, indicando que el proceso de equilibrio químico se produce con mayor rapidez que el transporte iónico

Para determinar los parámetros de transporte cuando se estudia un medio saturado y homogéneo, puede utilizarse el código CFITIM (Van Genuchten, 1981). Este modelo

resuelve la ecuación planteada en una dimensión, utilizando un algoritmo numérico capaz de optimizar el modelo. El código tiene en cuenta los procesos de transporte de convección, dispersión y algunas reacciones químicas.

El código CXFI (Parker y Van Genuchten, 1981) consiste en un programa basado en un modelo unidimensional que se emplea para determinar los parámetros de transporte en trabajos de contaminación y calidad de suelos correspondientes a un medio homogéneo y saturado. Este código emplea el método numérico analítico y de mínimos cuadrados no lineales. Considera los mecanismos de transporte de convección y dispersión.

Otro modelo empleado para estimar parámetros de flujo y de transporte de contaminantes es el que recoge el código TRANSIT (Carrera, 1986). El método de resolución de las ecuaciones de transporte está basado en el método numérico de elementos finitos y se complementa con el método de minimización no lineal de una función objetivo. El acuífero objeto de estudio ha de ser heterogéneo, anisótropo, y medio poroso. El régimen de flujo debe ser estacionario y el medio saturado. Considera mecanismos de transporte por convección, dispersión y difusión, y resuelve en dos dimensiones etapas acopladas de adsorción, desintegración lineal.

El código FTRANS (Intrancoin, 1983) está constituido por un modelo de simulación bidimensional para el flujo de agua y transporte de radioisótopos en medios porosos saturados, heterogéneos, anisótropos, fracturados o no fracturados de tipo multicapa. Considera los mecanismos de transporte por convección, dispersión, difusión molecular y reacciones sencillas de desintegración radioactiva lineal. Emplea el método de Galerkin de elementos finitos para resolver la ecuación de flujo en dos dimensiones a lo largo de fracturas y formas unidimensionales presentes a lo largo de la matriz sólida. Para el transporte de solutos emplea un esquema de ponderación en la dirección aguas arriba del acuífero.

LAYFLO (Gureghian y Jansen, 1983) es un código empleado para llevar a cabo la simulación del movimiento y la migración de una cadena radioactiva de tres elementos en una dimensión, para acuíferos estratificados y en multicapa. El régimen de flujo ha de ser transitorio y el medio saturado. Para la resolución del modelo se vale de un método numérico semianalítico. Hay que hacer notar que no tiene en cuenta el mecanismo de transporte por dispersión, aunque incluye un programa gráfico para presentar resultados.

Los códigos MAGNUM2D y CHAINT (Baca et al., 1981) se emplean para simular el movimiento de un grupo de radionucleidos en un repositorio de basaltos, en medio

poroso y fracturado (doble porosidad). Considera la temperatura como variable fundamental que influye sobre las condiciones de flujo y emplea el método numérico de elementos finitos mediante el algoritmo de Galerkin. Trabaja en modo bidimensional para medios porosos y unidimensionalmente para las fracturas. Considera las etapas de convección, dispersión, adsorción, intercambio iónico y desintegración radiactiva. MAGNUM2D resuelve el flujo el modelo de flujo y CHAINT simula los fenómenos de transporte de materia.

MIGRAIN (Rickertsen, 1980) es un código que simula el movimiento de salmueras en inclusiones de sal. El modelo de transporte planteado considera el movimiento en dos dimensiones, mientras que la resolución está basada en el empleo del método de las diferencias finitas. Este código también considera el movimiento inducido por variaciones de temperatura.

MIXCELL (Simpson, 1986) se emplea para simular el transporte de solutos mediante una serie de compartimentos en los que se supone que la concentración es constante. Está basado en el modelo de tanques en serie y calcula la edad del agua subterránea así como sus tiempos de residencia en el acuífero. Emplea el método explícito en diferencias finitas integradas y resuelve sólo la ecuación de transporte suponiendo que el régimen de flujo es conocido. Considera la transferencia de materia por convección y contempla la posibilidad de desintegración radioactiva y reacciones químicas de primer orden.

Las dos versiones del código PORFLOW II y III (Runchal, 1981) se emplean para llevar a cabo la simulación de la transferencia de materia y la transmisión de calor en acuíferos anisótropos y heterogéneos, cuando estos constituyen medios saturados que operan en régimen de flujo transitorio o estacionario indistintamente. El código emplea el método de diferencias finitas integradas para la resolución de un modelo que considera el transporte de materia por convección, dispersión y difusión, la transmisión de calor por conducción y convección, y otros posibles fenómenos como adsorción, desintegración y cambio de fase. Tiene en cuenta que las propiedades del fluido y del acuífero pueden variar en el tiempo y según se emplee uno u otro permiten tratar el modelo en los modos bidimensional y tridimensional.

El código ROBERTSON (Robertson, 1974) plantea un estudio bidimensional del movimiento de las sustancias contaminantes presentes en un medio acuoso cuando este opera en régimen transitorio. El modelo considera diferentes procesos de convección, dispersión, adsorción, intercambio iónico y desintegración. El método de resolución

aplicado es el método numérico de diferencias finitas y se ha aplicado con éxito al estudio del movimiento de radionucleidos en la Estación de Prueba de Reactores Nucleares de USA.

También para llevar el estudio de transporte de trazadores radiactivos acoplado a la transmisión de calor y al flujo de corrientes de aguas se desarrollaron los códigos SWIFT y SWIFT II (Dillon et al., 1978). La resolución de los modelos se lleva a cabo utilizando el método numérico de diferencias finitas. El programa permite la opción de resolver el sistema de ecuaciones mediante varios métodos como el de sobrerelajación sucesiva de residuos o el de eliminación de Gauss. Los fenómenos que se tienen en cuenta son convección, dispersión, difusión molecular, adsorción, intercambio iónico, desintegración radioactiva y reacciones químicas simples. La versión SWIFT II incluye una mejoras en cuanto a la entrada de datos y ha sido evaluado dentro de varios proyectos internacionales de investigación.

El código TRUCHN (Rasmuson et al., 1982) es un modelo mucho más específico que se aplica al estudio de la transferencia de materia mediante difusión de los productos de desintegración procedentes del U-238. Este código aplica un modelo modificado de TRUMP y se basa en un método numérico similar para incluir el movimiento de una cadena de radionucleidos.

5. Modelos de transporte reactivo

Este tipo de modelos acoplan los procesos de transporte de soluto teniendo en cuenta las reacciones químicas que se producen a lo largo del recorrido de una línea de flujo. El transporte de las sustancias reactivas se describe por medio de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, mientras que los procesos de reacción química, asumiendo la hipótesis de equilibrio, se describen mediante ecuaciones algebraicas no lineales.

Yeh y Tripathi, (1989) proponen tres posibles aproximaciones para resolver este tipo de modelización, que de forma general consisten en lo siguiente: (1) acoplando códigos geoquímicos y de transporte de soluto, (2) llevando a cabo una substitución directa de las reacciones químicas no lineales dentro de las ecuaciones de transporte, para reducir el sistema a un grupo de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales no lineales y (3) considerando el sistema de ecuaciones como dos grupos acoplados de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales lineales y ecuaciones algebraicas no lineales. En la actualidad muchos de los modelos que se desarrollan utilizan una combinación racional de las tres aproximaciones mencionadas.

El análisis de las interacciones hidrogeoquímicas precisa de la definición y caracterización del sistema geoquímico, que se realizará a partir de una formulación general de las reacciones químicas que intervienen en el sistema. La formulación básica de las reacciones químicas, requiere de un análisis exhaustivo basado en conceptos mucho más específicos (Samper et al., 1995). En primer lugar, debe plantearse un estudio termodinámico del sistema para conocer como afectan las variables de operación sobre el equilibrio y la cinética de los procesos. A continuación, es conveniente llevar a cabo un análisis estequiométrico completo para conocer el número de especies clave así como para definir el posible mecanismo de reacción. Seguidamente se llevará a cabo un estudio cinético para obtener modelos experimentales que permitan conocer la velocidad de reacción en función de las concentraciones de las diferentes especies químicas y de la temperatura.

También es necesario comprobar y describir los diferentes procesos fisicoquímicos que pueden tener lugar en el medio. Así, será necesario describir los procesos de adsorción física, absorción de sustancias gaseosas, quimiadsorción, intercambio iónico y demás procesos que dan lugar al movimiento de las moléculas que integran las sustancias contaminantes.

La ecuación general de conservación de propiedad para este caso, es similar a la comentada en el apartado anterior, aunque hay que incluir el término debido a reacción química. Es decir, en este caso habrá que tener en cuenta un término de acumulación en el tiempo, un término de transporte de materia por convección, un término de transporte de materia por dispersión, el término de generación o pérdidas y el término debido a reacción química. En la Tabla 4 se recogen algunos de los códigos más aplicados a la modelización del transporte reactivo.

Tabla 4. Códigos de transporte reactivo para contaminantes en corrientes subterráneas

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| CHEMFRONTS | Medio poroso unidimensional | No considera dispersión | Baverman (1993) |
| CHMTRNS | Precipitación y sistemas redox | Modelo de transporte | Noorishad y Carnahan (1987) |
| DINAMIX | Transporte multidimensional | Incluye el transporte de oxígeno | Liu y Narasimhan (1989) |

Tabla 4. Códigos de transporte reactivo para contaminantes en corrientes subterráneas (continuación)

| Denominación del código | Utilidad | Observaciones | Referencias |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| HYDROGEOCHEM | Medios porosos heterogéneos | Específico para contaminantes | Yeh y Tripathi (1991) |
| MPATH | Cinética de los porcentajes | Varias bases de datos | Lichtner (1990) |
| PHASEQL/FLOW | Unidimensional | Medio homogéneo | Wals et al. (1984) |
| PHREEQM-2D | Bidimensional | Medio homogéneo | Willemsen (1992) |
| PRECIP | Unidimensional | Medio homogéneo | Noy (1990) |
| THCC | Unidimensional | Sólo difusión | Carnahan (1990) |
| TRANQL | Sistemas multicomponentes | Etapas de equilibrio | Cederberg et al. (1985) |
| USGS-MOC | Bicomponentes y bidimensional | Desintegración radiactiva | Sandford y Konikow (1985) |

El código CHEMFRONTS (Baverman, 1993) consiste en un programa informático que resuelve de manera acoplada los modelos planteados para describir el transporte de materia y la circulación de corrientes de agua a través de sistemas rocosos. El programa se basa en una aproximación del estado cuasi-estacionario para resolver el modelo y utiliza una expresión cinética para los procesos de disolución y precipitación de minerales, acoplada a un modelo de transporte, aplicable a los procesos de reacción química. CHEMFRONTS es capaz de estimar los parámetros cinéticos para reacciones químicas que tienen lugar en presencia de un flujo por convección o difusión unidimensional, a través de un medio de porosidad media. Incluye reacciones entre el agua y la fase sólida como los posible equilibrios de disolución y precipitación. En la fase líquida también estima la formación de complejos y las reacciones redox. Los resultados de la aplicación de este programa indican que presenta una versatilidad y una fiabilidad aceptables para predecir reacciones geoquímicas. Los resultados obtenidos son satisfactorios comparados con los resultados de otros programas como DYNAMIX o PHASEQUFLOW, y aceptables con los resultados obtenidos de CHEQMATE. En este programa el mecanismo de transporte está controlado por convección, por lo que no es posible tratar procesos en los que el transporte por difusión sea representativo. Este código tampoco considera los posibles fenómenos de transporte por dispersión, aunque

permite estimar el orden numérico de propagación en el tiempo. En el caso en el que se presenten varias reacciones químicas independientes, se considera que cada reacción evoluciona con velocidad constante, de manera que unas reacciones no se ven influenciadas por las demás.

El código CHMTRNS (Noorishad and Carnahan, 1987) constituye una ampliación del programa CHEMTRN que se aplica como código de transporte. Puede simular la cinética del equilibrio de disolución - precipitación de diferentes tipos de sólido, así como la disolución de cristales y su recristalización. Las reacciones de oxidación-reducción las trata definiendo una hipotética actividad de electrónica de una especie base sujeta al transporte, como otra especie base líquida. Para elementos con valencias múltiples, se eligen las especies con mayor estado de oxidación para que sean las especies claves. La reducción para un estado bajo de oxidación se describe formalmente por una reacción de media celda en el cual la especie de mayor valencia reacciona con un hipotético electrón para formar especies de menor valencia. En CHMTRNS, si se incluye la formulación para la transmisión de calor, la formulación de la transferencia de materia no se altera en ningún sentido. Sólo se necesita añadir la formulación que permita establecer una relación funcional entre las constantes termodinámicas y la temperatura.

DYNAMIX (Liu and Narasimhan, 1989) es un código de transporte químico para especies múltiples que aplica las ecuaciones de conservación en las tres dimensiones del espacio, considerando la posibilidad de existencia de reacciones redox para las especies químicas presentes en el medio. El modelo incluye los mecanismos de transporte por convección y difusión, así como el transporte de oxígeno, reacciones redox, equilibrios ácido-base, reacciones de formación de complejos, equilibrios de precipitación - disolución, y cinética de los procesos de disolución de sólidos minerales. La distribución de minerales se ajusta automáticamente en base a la energía libre de Gibbs minimizada. El acoplamiento de las ecuaciones de transporte y reacción se pueden resolver empleando un algoritmo combinado dinámico de dos pasos. Primero resuelve la ecuación de transporte por el método explícito de diferencias finitas, y utiliza la aproximación de equilibrio químico para calcular la distribución de especies químicas en condiciones termodinámicas de equilibrio parcial. DYNAMIX acopla la distribución de especies químicas del programa PHREEQE con el programa de transporte TRUMP. El modelo viene controlado por la regla de las fases de Gibbs para que no tenga más fases sólidas que componentes y puede utilizarse para flujos bidimensionales. El empleo de la energía libre de Gibbs para calcular el índice de saturación, permite identificar cuantitativamente el producto de solubilidad del mineral que tiene un índice mayor, y

que es el más probable que aparezca en el sistema mientras se aproxima al equilibrio termodinámico. La disolución cinética de minerales está basada en los resultados de los cálculos de equilibrio.

El código HYDROGEOCHEM (Yeh and Tripathi, 1991) contempla un modelo específico acoplado para simular el transporte de contaminantes reactivos en aguas subterráneas y permite la posibilidad de trabajar en dos dimensiones. El modelo está diseñado para flujos a través de medios heterogéneos, anisótropos, saturados o no saturados, y circulación en régimen transitorio o estacionario indistintamente. Es capaz de simular simultáneamente los procesos químicos de disolución - precipitación, adsorción -desorción, intercambio iónico, reacciones redox, reacciones ácido - base y formación de complejos. El equilibrio de precipitación - disolución se determina a través del estudio del equilibrio de la fase acuosa. En los trabajos de Manuel García (1997) para el Consejo de Seguridad Nuclear (García, 1997b y 1997c), se hace una descripción detallada de los fundamentos de este código, así como de HYDROFLOW, programa de apoyo que utiliza este programa para simular el flujo. Aplicaciones concretas pueden encontrarse en investigadores del CSN – Ciemat (Peña et al 1997).

El programa informático MPATH (Lichtner, 1990) se basa en una descripción cinética de los porcentajes de las reacciones minerales que, a su vez, se estiman asumiendo la aproximación del estado cuasi-estacionario o la aproximación de etapas múltiples (Lichtner, 1988). El código resuelve la simulación de la ecuación de conservación de materia en función del tiempo y de la posición. El modelo plantea la descripción de un sistema geoquímico multicomponente de especies químicas que se encuentran reaccionando en el seno de una disolución acuosa. El programa utiliza una amplia base de datos de minerales y especies químicas disueltas, similar a la base de datos del código EQ3/6 (Wolery, 1983). El usuario debe seleccionar los minerales o especies químicas para incluirlos en los cálculos del sistema geoquímico particular considerado. Una opción del código permite a los minerales llegar a estar sobresaturados sin reaccionar hasta que se alcanza un umbral específico de afinidad. Este código resuelve un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias describiendo el transporte de materia por convección y reacciones químicas, asumiendo un medio poroso homogéneo cuyas porosidad y permeabilidad son constantes. MPATH considera reacciones reversibles homogéneas en la fase líquida, incluyendo intercambio iónico, formación de complejos, reacciones redox, y algunas reacciones heterogéneas irreversibles para los sólidos. Los intervalos de velocidad para las reacciones irreversibles se describen a través de modelos cinéticos basados en la teoría del estado de transición, mediante el

cual son posibles varias formas de modelos. Las reacciones químicas que incluye MPATH se pueden dividir en reacciones homogéneas, que tienen lugar en una sola fase (líquida), y reacciones heterogéneas, que se producen simultáneamente en la fase sólida (minerales) y fase líquida (agua). Las reacciones homogéneas suelen ser de intercambio iónicos, de formación de complejos y reacciones redox. Para describir los modelos de reacción entre varias fases es preciso considerar etapas de adsorción, difusión externa y difusión interna y construir modelos cinéticos capaces de acoplar los mecanismos serie-paralelo que tienen lugar entre todas las etapas de transporte y las etapas de reacción química. Los fundamentos y algunas aplicaciones de este código pueden verse detallados en los informes de Manuel García para el CSN - CIEMAT (García, 1997d, 1997e). Otras aplicaciones a casos reales en relación con la migración de radionucleidos pueden encontrarse en investigadores del Ciemat (Peña et al 1998).

PHASEQL/FLOW (Wals et al., 1984) es otro código capaz de estimar la composición de una disolución que fluye, como una función del tiempo y la posición, considerando un movimiento unidimensional en un medio sólido cuya porosidad puede considerarse como un valor medio constante. Este programa calcula las concentraciones considerando equilibrios de disolución y precipitación para sólidos a través de una aproximación de equilibrio. También es capaz de considerar procesos de reacciones redox y de adsorción, estimando la concentración de las diferentes especies presentes en disolución acuosa. Los cálculos se basan en los supuestos de un medio homogéneo con porosidad media constante, considerando los parámetros de viscosidad y densidad de la fase fluida independientes de la composición, y asumiendo que las fases líquida y sólida se encuentran en equilibrio químico.

El código PHREEQM-2D (Willemsen, 1992) se trata de un modelo acoplado geoquímico y de transporte que está basado en la consideración de reacciones geoquímicas que describe otro programa PHREEQE y se sirve de otro programa que analiza bidimensionalmente la transmisión de calor y la transferencia de materia para disoluciones acuosas que circulan a través de medios porosos HST2D (Hagoort, 1989).

Basado en la hipótesis de equilibrio local (LEA) se desarrolló el código PRECIP (Noy, 1990) cuya aplicación informática es capaz de estimar el comportamiento del flujo de agua en el que tiene lugar el transporte de materia por convección y dispersión. Así mismo tiene en cuenta la posibilidad de equilibrios de disolución-precipitación, la influencia del gradiente hidráulico en las variaciones de composición y densidades y la

influencia de la porosidad del medio en la velocidad de transporte de las especies químicas.

El código THCC (Carnahan, 1990) acopla modelos de procesos de equilibrio de precipitación y disolución con un transporte de materia por difusión a través de un medio de porosidad cambiante. El programa simula el transporte de especies químicas reactivas por convección y por dispersión hidrodinámica o difusión de materia en una dimensión o una geometría cilíndrica simétrica. En cuanto a las reacciones químicas se asume la hipótesis del estado de equilibrio local, lo que permite simular la formación de complejos, reacciones oxidación-reducción, procesos de ionización de agua en la fase líquida, precipitación reversible de la fase sólida e intercambio iónico. El programa puede simular sistemas con zonas de temperatura variable, en función del tiempo y de la posición, y descomposición de algunos reactantes.

USGS-MOC (Sandford y Konikow, 1985) es un código basado en un modelo de transporte de solutos para simular el movimiento de las especies constituyentes de un acuífero con flujo bidimensional y dependiente de la densidad. Es capaz de considerar posibles fenómenos de convección, dispersión, difusión molecular, adsorción física y desintegración o descomposición de reactivos. Para resolver la ecuación de flujo se utiliza el método de los incrementos finitos y se resuelve el sistema de ecuaciones lineales mediante un algoritmo implícito. La componente convectiva de transporte se modela mediante el método de las características, mientras que la componente dispersiva se modela mediante el método de incrementos finitos. Los datos de entrada son descripción física del acuífero, parámetros hidrogeológicos y de transporte, condiciones de contorno para el flujo y el transporte, bombes, condiciones iniciales, parámetros que relacionan el total de sólidos disueltos con la densidad y la viscosidad, discretización temporal y valores de los parámetros de convergencia.

4. Resumen y conclusiones

El presente artículo pretende dar una visión global de los modelos existentes aplicables al estudio del comportamiento de las sustancias contaminantes presentes en las aguas subterráneas, haciendo especial énfasis en los modelos hidrogeológicos de transporte de soluto reactivo. El artículo puede servir como base que permita al lector interesado en este campo de investigación, tener un panorama general del alcance de su aplicación y conocer los elementos que intervienen al trabajar en su modelización.

El agua subterránea es uno de los agentes que más influye en el transporte de sustancias contaminantes, especialmente cuando provienen de zonas de almacenamiento de residuos sólidos. Una de las principales características que ofrecen los códigos de transporte reactivo, es la capacidad para modelizar el transporte de residuos procedentes de vertederos subterráneos alejados, es decir, permite conocer la evolución de un contaminante que se transporta en el seno del agua subterránea a una escala regional, permitiendo por lo tanto poder evaluar los riesgos potenciales de la contaminación con una visión de conjunto (geográficamente hablando). En definitiva, la utilidad de estos modelos es de gran importancia para la resolución de los problemas de seguridad de un almacenamiento geológico de residuos en profundidad, siendo en la actualidad uno de los temas prioritarios de la investigación hidrogeológica, en particular, en relación con el almacenamiento profundo de residuos radiactivos. La hidrogeología junto con los procesos hidrogeoquímicos, térmicos y mecánicos, constituyen los principales parámetros a considerar en el análisis de la seguridad de este tipo de almacenamientos y en la evaluación del comportamiento a largo plazo.

Dependiendo de la precisión con la que se desee estudiar un problema determinado, y de los objetivos perseguidos, se puede establecer la clasificación de códigos mencionada (de flujo, hidrogeoquímicos, de transporte y de transporte reactivo). Teniendo esto en cuenta se ha pasado revista a los códigos y programas informáticos más relevantes empleados para el estudio de este tipo de sistemas.

Si se tiene en cuenta la importancia conceptual de poder predecir el comportamiento de los sistemas naturales relacionados en este trabajo, es fácil derivar la importancia del desarrollo inmediato de programas formativos con códigos ya existentes o el desarrollo de nuevos códigos específicos para vertederos ya existentes o para otros que se encuentren en fase de diseño. Esto permitirá llevar a cabo acciones correctoras o de prevención

5. Agradecimientos

A todos los investigadores del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y del Centro de Investigaciones Energéticas Tecnológicas y Medioambientales (Ciemat), que de algún modo han intervenido en el programa formativo del CSN “Modelización numérica de procesos acoplados de flujo y transporte reactivo de radionucleidos. Aplicación a escenarios relacionados con almacenamiento de residuos”.

6. Bibliografía

- BACA, R. (1981): *Rockwell Handford Operations*, (USA).
- BÄVERMAN, C. (1993): *Development of CHEMFRONTS a coupled transport and geochemical program to handle reactions fronts*, SKB, Technical Report 93-21 October.
- CARRERA, J., y NEUMAN, S. (1983): *INVERT2D*, Report, University of Arizona.
- CARRERA, J. (1986): *TRANSIT*, E.T.S.I. Caminos, Univ. Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- CARRERA, J. (1986): *INVERT, User's Guide*, E.T.S.I. Caminos, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- CARRERA, J., HEREDIA, J., VIVES, L. (1988): *INVERT-4. Manual del usuario (borrador)*, E.T.S.I. Caminos, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- CARNAHAN, C.L. (1990): *Coupling of precipitation-dissolution reactions to mass diffusion via porosity changes*, ACS Symposium series N° 416, American Chemical Society, Washington, 234-242.
- DAVIS, L. and NEUMAN S. (1983): *Documentation and User's Guide: UNSAT2, Variably Saturated Flow Model*, NUREG/CR-3390. Informe preparado para el NRC (Consejo de Seguridad Nuclear) de EEUU: NRC FIN B7361.
- DILLON (1978): *Risk methodology for geological disposal of radioactive waste: The waste isolation flow and transport (SWIFT) model*, Rep. SAN-78-1267, Sandia Natl. Lab., Albuquerque, N.M. (También disponible como U.S. NRC, Rep. NUREG/CR-0424).
- EL-KADI, A. (1985): *Soil model*, Ins.Geol.W.M.C., (USA).
- FREEDMAN, V.L., IBARAKI, M. (2003), *Coupled reactive mass transport and fluid flow: Issues in model verification*, Advances in Water Resources 26, 117 – 127.
- GARCÍA, M., (1997a), *Introducción a los modelos acoplados de flujo y transporte*, Informe 01/97 (ref. CSN/TGE/CITI/9702/644). Madrid, enero 1997, 36 pp y anejos.
- GARCÍA, M., (1997b), *Fundamentos y aplicaciones de Hydrogeochem; modelo acoplado de transporte hidrológico y reacciones geoquímicas en medio saturado y no saturado (Yeh, 1992)*, Informe 03/97 (ref. CSN/TGE/CITI/9706/717). Madrid, junio 1997, 33 pp y anejos.
- GARCÍA, M., (1997c), *Características generales de Hydroflow; un modelo de flujo hidrológico para medio saturado y no saturado (Yeh, 1992)*, Informe 02/97 (ref. CSN/TGE/CITI/9706/708). Madrid, mayo 1997, 27 pp y anejos.

- GARCÍA, M., (1997d), *Características generales del código Mpath (Lichtner, 1992)*, Informe 04/97 (ref. CSN/TGE/CITI/9712/806). Madrid, diciembre 1997, 11 pp y anejo.
- GARCÍA, M., (1997e), *Simulación del movimiento del frente redox y del desarrollo del perfil de meteorización en el reactor de Bangombé (Gabón). Aplicación del código Mpath*, Informe 05/97 (ref. CSN/TGE/CITI/9712/806). Madrid, diciembre 1997, 21 pp y anejo.
- GARCÍA, M., MISSANA, T., MINGARRO, M., SAMPER, J., DAI, Z., MOLINERO, J. (2001), *Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project*. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, vol 47, p.127 – 137.
- GUREGHIAN and JASEN (1983): *LAYFLO model*, Battelle Memorial Institute, (USA).
- HARWORTH, A., S.M. SHARLAND, P.W. TASKER and C.J. TWEED (1988): *A guide to the coupled chemical equilibria and migration code CHEQMATE*, Harwell Laboratory Report, NSS R113.
- HUYAKORN, P.(1986): *GEOTRANS guideInc.*, (USA).
- LECOMTE, K.L., PASQUINI, A.I., DEPETRIS, P.J., (2003), *Mineral weathering in a semiarid mountain river: Its assessment through PHREEQC inverse modeling*, Applied Geochemistry (en prensa).
- LICHTNER, P.C. (1988): *The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interactions in a porous medium*, Geochim Cosmochim. Acta 52, 143 – 165.
- LICHTNER, P. C. (1990): *Redox front geochemistry and weathering: theory with application to the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas*, Submitted to Chemical Geology, Special Issue on the Poços de Caldas, December.
- LICHTNER, P. C. (1992): *Time-space continuum description of Fluid/Rock interaction in permeable media*, Water Resources Research, Vol. 28, nº 12, pages 3135-3155, December.
- LIU, C. W., and T.N. NARASIMHAN (1989a): *Redox-controlled multiple reactive chemical transport. Model development*, Water Resources Research, 25 (5), 869-882.
- MC DONALDM. and HARBAUGH, A. (1986): *A modular three-dimensional finite difference groundwater flow model*, Scientific Pub. Co. , P.O.Box 23401, Washington, D.C. 20026-3041.
- MILLER, C.W. (1983): *CHEMTRN user`s manual*, DE-AC03-76-SF00098; LBL-16152.

- MILLER C.W., and BENSON L. V.(1983): *Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application*, Water Resources Research, 19 (2), 381-391.
- MISSANA, T., ALONSO, U., TURRERO, M.J., BRUNO J., DURO L., GUIMERÁ J. (2001), *Migración de radionucleidos en forma de coloides*, Proyecto CRR.T. Publicación Técnica ENRESA. Nº 10/2001, vol. IV p. 47-64.
- NOORISHAD, J. and CARNAHAN, C.L. (1987): *Development of the non equilibrium reactive chemical transport code CHMTRNS*, DE-ACO3-76SF00098; LBL-22361.
- NOY D. J. (1990), *PRECIP: a program for coupled groundwater flow and precipitation/dissolution reactions*, National Environment Research Council British Geological Survey, Technical Report WE/90/38C, August.
- PARKER, J. and VAN GENUTEN, M. (1981): *CXFIT model*, U.S. Department of Agriculture (USA).
- PARKHURST D.L., THORSTENSON and PLUMER L.N. (1980), *PHREEQE, a computer program for geochemical calculations*, Report USGS/WRI 80-96, NTIS Technical Report PB81-167801.
- PEÑA, J. y GIMENO, M.J. (1994): *Modelización cinética de la interacción agua-roca*, Estudios Geológicos, 50:387-396.
- PEÑA J., GARCÍA, M., GIMENO, M^a J., VELA, A., (1997): *Simulación del movimiento del frente redox y el transporte de uranio asociado en el reactor de Bangombé (Gabón) utilizando el código Hydrogeochem.*, Resúmenes papers -23 reunión anual de la Sociedad Nuclear Española, 5-7 noviembre, pp 123 - 124. 1997.
- PEÑA, J., GIMENO, M^a J., GARCÍA, M., VELA, A., GIL, R., (1998): *Application of the Mpath code for the simulation of a redox front movement and a weathering profile in the reactor zone of Bangombé (Gabón)*, .Research Conference on Geochemistry of Crustal Fluids: Characterisation of Reactive Transport in Natural Systems. Aghia Pelaghia, Creta, Grecia, 22-27. Libro de resúmenes, pp. 90. Mayo 1998.
- PERKINS, E.H., Y.K.KHARAKA, W.D. GUNTER and J.D.DEBRAL (1990): *Geochemical modeling of water-rock interaction using SOLMINEQ.88*, ACS Symposium series nº 416, American Chemical Society, Washington, 117 – 127.
- PRICKETT, T. and LONNQUIST (1971): *Selected digital computer techniques for groundwater resource evaluation*, Illinois State Water Survey, Bulletin 55.
- RICKERTSEN, L. (1980): *MIGRAIN model*, Report, Science Applied Inc. (USA).
- ROBERTSON, J. (1974): *ROBERTSON model*, Report, U.S.Geological Survey (USA)
- RUNCHAL, A.R. (1981): *Analytic and Computational Research Inc.*(USA).

- SANDFORD, W. and KONIKOW, L.(1985): *A two-dimensional solute transport model for groundwater having variable density*, U.S.G.S. Water Resources Investigations, Report 85-4279, 88p.
- SAMPER, J. (1985): *Multicomponent reactive solute transport model*, Final Report. Civil Engineering School University of La Coruña and Earth Sciences Institute (CSIC) Barcelona. Versión preliminar, diciembre 1995, 277 pp.
- SIMPSON, E.S. (1986): *Documentation and user's guide for MIXCELL, a discrete.state compartment model*, Departament. of Hydrology, Univ. of Arizona.
- TENA, J.M., AUQUE, L.F., FERNANDEZ, J., GIMENO, M.J., MANDADO, J.M. (1989): *Estudio comparativo de software para la resolución de equilibrios fisicoquímicos en medios acuosos naturales*, Informe parcial, Area de Petrología Química Dpto. Ciencias de la Tierra, Univ. de Zaragoza.
- TRESCOTT, P.S., PINDER, G.F., LARSON, S.P. (1976): *USGS-2D-FLOW model*, Report in U.S.G.S., USA.
- TRESCOTT, P.S., LARSON, S.P. (1982): *USGS-2D-FLOW model*, Report in U.S. Geological Survey, USA.
- TRUESDEL, A.H. and B.F.JONES (1974), *WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*, Journal Resources. U.S. Geological Survey. 2(2), 233-248.
- VAN DER HEIJDE (1985): *TSSLEAK model*, Report in I.G.W.M.C., USA.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. (1978): *UNSAT 1 model*, Princeton University, USA.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. (1981): *CFITIM*, Report in U.S. Department of Agriculture, USA.
- WALSH, M.P., S.L. BRYANT, R.S.SCHECHTER, and L.W.LAKE (1984): *Precipitation and dissolution of solids attending flow through porous media*, AIChE J., 30(2), 317-328.
- WARD, R.C. and ROBINSON, M. (2000): *Principles of hydrology*. Mc Graw Hill,. Fourth edition, London 2000.
- WILLEMSEN, A. (1992): *PHREEQM-2D, PHREEQE in a multicomponent mass transport model, coupled to HST2D, manual and user guide version 0,1*, IF Technology By, Frombergstraat 1, 6814 EA Arnhem, Nederland.
- WOLERY, T. (1983), *EQ3NR a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculation: user's guide and documentation*, Lawrence Livermore National Laboratory, April 18, UCRL-53414.

- WOLERY, T. and S.A. DAVELER (1989), *EQ6 a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: user's guide and documentation*, Lawrence Livermore National Laboratory, March 30.
- YEH, G.T. and WARD, D.S. (1981), *FEMWATER model*, Ridge Natl. Lab., USA.
- YEH, G.T. and V.S. TRIPATHI (1991), *A critical evaluation of recent developments of hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components*, *Water Resources Research*, 27(12), 3075-3094.