

APÉNDICE A. ECUACIONES DE BALANCE DE LA FORMULACIÓN THM

A.1. Sumario de las ecuaciones de balance

Balance de masa de la fase sólida:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s] + \nabla \cdot [(1 - \phi)\rho_s \mathbf{\dot{u}}] = f_s \quad (\text{A.1})$$

donde ρ_s es la densidad de la fase sólida y el término fuente/sumidero f_s representa la transferencia de masa debido a las reacciones heterogéneas entre las fases líquida y sólida. A partir de esta ecuación se demuestra que los cambios de porosidad se deben básicamente a la transferencia de masa (f_s , principalmente por disolución y precipitación de minerales) y a la deformabilidad del medio poroso ($\nabla \mathbf{\dot{u}}$). De momento se considera que los cambios de porosidad debido a disolución/precipitación de minerales son pequeños respecto a los cambios de porosidad mecánicos, así se desprecia el término f_s . En la presente formulación, los cambios de porosidad de origen químico se deben exclusivamente al acoplamiento químico-mecánico establecido en el capítulo 5, que en última instancia son cambios de porosidad mecánicos.

Balance de masa de agua:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l w_l^w + \phi S_g \rho_g w_g^w) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_l^w + \mathbf{j}_g^w) = f^w \quad (\text{A.2})$$

El término de almacenamiento incluye el agua en las fases líquida y gaseosa. El flujo de agua tiene lugar en las fases líquida y gaseosa. Cada uno de estos flujos es la suma de los flujos advectivo y no advectivo.

Balance de masa de aire seco:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g \rho_g w_g^a + \phi S_l \rho_l w_l^a) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_g^a + \mathbf{j}_l^a) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Los términos de esta ecuación son análogos a los de la ecuación anterior. Excepto por la disolución en la fase líquida, el aire seco es una especie inerte (conservativa).

Equilibrio de tensiones en el medio como un todo:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (\text{A.4})$$

Esta ecuación se corresponde con la ecuación de balance de momento lineal del medio poroso.

Balance de energía interna del medio en conjunto:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s E_s + \phi S_l \rho_l E_l + \phi S_g \rho_g E_g] + \nabla \cdot (\mathbf{i}_c + \mathbf{j}_{Es} + \mathbf{j}_{El} + \mathbf{j}_{Eg}) = f^E \quad (\text{A.5})$$

La energía interna de cada fase se encuentra en el término de almacenamiento. El flujo conductivo de calor es un flujo no advectivo que se suma a los flujos advectivos de calor para cada una de las fases. Se puede tener en cuenta la producción o pérdida de energía interna debido a las reacciones químicas a través del término de fuente/sumidero f^E (despreciado en esta formulación).

A.2. Acoplamiento de la ecuación de balance de agua con las ecuaciones de transporte

Con el objetivo de aclarar el significado físico de cada uno de los términos de la ecuación de balance de masa de agua, en esta sección se deduce rigurosamente esta ecuación a partir de la ecuación de balance de masa de la fase líquida (ecuación de flujo) considerando en esta última los términos de transferencia de masa entre la fase líquida y las fases sólida y gaseosa. Además de la evaporación del agua y de la disolución del aire seco, en coherencia con las ecuaciones de transporte reactivo también se consideran los términos fuente/sumidero debido a la participación del agua y de los solutos en las reacciones heterogéneas (intercambio de cationes y disolución y precipitación de minerales).

Para la fase líquida, la ecuación de flujo viene dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_l) = f_l^w + f_l^a + f_l^{\text{soluto}} \quad (\text{A.6})$$

donde para un medio poroso deformable \mathbf{j}_l es el flujo másico advectivo total de la fase líquida, que viene definido por la suma del movimiento de la fase líquida respecto a la fase sólida (flujo de Darcy, \mathbf{q}_l) y de la fase sólida respecto a la configuración de referencia:

$$\mathbf{j}_l = \rho_l \mathbf{q}_l + \phi S_l \rho_l \dot{\mathbf{u}} \quad (\text{A.7})$$

donde $\dot{\mathbf{u}}$ es la velocidad de la fase sólida.

En la ecuación de flujo de la fase líquida (A.6), se considera que el agua puede evaporar y también participar de las reacciones químicas heterogéneas (f_l^w), el aire seco puede disolverse en el líquido (f_l^a) y los solutos participan de las reacciones heterogéneas (f_l^{soluto}).

Por tanto, el término de transferencia de masa de agua f_l^w viene dado por la suma:

$$f_l^w = f^w - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g \rho_g w_g^w) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_g^w) \right] \quad (\text{A.8})$$

donde el primer término a la derecha de la igualdad, f^w , se debe a la participación del agua en las reacciones heterogéneas, que en el contexto de esta formulación son las reacciones de disolución/precipitación de minerales. f^w se obtiene a partir de las ecuaciones de balance de masa de los minerales precipitados en cinética y equilibrio local que contienen el agua (especie primaria número 1) en su fórmula química. El término subsecuente en la ecuación (A.8) representa la pérdida de masa de la fase líquida por la evaporación del agua.

El término fuente/sumidero que tiene en cuenta la disolución del aire seco en el líquido, f_l^a , viene dado por:

$$f_l^a = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l w_l^a) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_l^a + w_l^a \mathbf{j}_l) \quad (\text{A.9})$$

donde \mathbf{i}_l^a es el flujo másico no advectivo de aire disuelto.

Como los solutos participan en las reacciones heterogéneas, también habrá en la ecuación de flujo de líquido (A.6) un término debido a esta transferencia de masa dado por:

$$f_l^{\text{soluto}} = \sum_{j=2}^{N_c} M_j \left[\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l U a_j) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_j + U a_j \mathbf{j}_l) \right] \quad (\text{A.10})$$

donde $U a_j$ es la concentración total acuosa de la especie primaria j , M_j su masa molar y \mathbf{i}_j es el flujo no advectivo de la especie primaria j asociado a su concentración total acuosa $U a_j$, denominado flujo total no advectivo de la especie primaria j . Aplicando el sumatorio en la ecuación (A.10) a cada uno de sus términos se obtiene:

$$f_l^{soluta} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_l \rho_l \sum_{j=2}^{N_c} M_j U a_j \right] + \nabla \cdot \left[\sum_{j=2}^{N_c} M_j \mathbf{i}_j + \mathbf{j}_l \sum_{j=2}^{N_c} M_j U a_j \right] \quad (\text{A.11})$$

A partir de la definición de las concentraciones totales acuosas en la ecuación (2.15) y desarrollando el sumatorio en el término de almacenamiento de la ecuación (A.11) se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{N_c} M_j U a_j &= \sum_{j=2}^{N_c} \left(M_j \lambda_j C_j + M_j \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i X_i \right) \\ &= \sum_{j=2}^{N_c} M_j \lambda_j C_j + \sum_{j=2}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_x} M_j v_{ij} \lambda_i X_i \\ &= \sum_{j=2}^{N_c} M_j \lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i X_i \sum_{j=2}^{N_c} v_{ij} M_j \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

donde C_j y X_i son las respectivas concentraciones de las especies primarias y secundarias, λ_j y λ_i sus respectivas movilidades y M_j y M_i sus masas molares.

Dado que las reacciones químicas conservan el número de elementos atómicos, a partir de la reacción (2.8) se establece la siguiente relación entre las masas molares de las especies primarias y secundarias:

$$M_i = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} M_j \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (\text{A.13})$$

En el apéndice B de Lichtner (1985) se hace un análisis más detallado de la conservación de los elementos atómicos en las reacciones químicas y ecuaciones de transporte.

Sustituyendo (A.13) en el resultado final de (A.12) y considerando además la definición de fracción másica total de soluto en la fase líquida (w_l^{soluta}) de la ecuación (2.33), se llega a:

$$\sum_{j=2}^{N_c} M_j U a_j = \sum_{j=2}^{N_c} \lambda_j M_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i M_i X_i = w_l^{soluta} \quad (\text{A.14})$$

En (A.14) se demuestra que el equilibrio químico en la fase líquida conserva la masa total de solutos en esta fase.

Considerando ahora que el flujo total no advectivo de la especie primaria j (\mathbf{i}_j) viene definido por:

$$\mathbf{i}_j = \lambda_j \mathbf{j}_j^{NA} + \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i \mathbf{j}_i^{NA} \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (\text{A.15})$$

donde \mathbf{j}_j^{NA} y \mathbf{j}_i^{NA} son los flujos no advectivos de las respectivas especies primarias y secundarias, desarrollando el sumatorio de \mathbf{j}_j en (A.11) se llega a:

$$\begin{aligned} \sum_{j=2}^{N_c} M_j \mathbf{i}_j &= \sum_{j=2}^{N_c} \left(M_j \lambda_j \mathbf{j}_j^{NA} + M_j \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i \mathbf{j}_i^{NA} \right) \\ &= \sum_{j=2}^{N_c} M_j \lambda_j \mathbf{j}_j^{NA} + \sum_{j=2}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_x} M_j v_{ij} \lambda_i \mathbf{j}_i^{NA} \\ &= \sum_{j=2}^{N_c} M_j \lambda_j \mathbf{j}_j^{NA} + \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i \mathbf{j}_i^{NA} \sum_{j=2}^{N_c} v_{ij} M_j \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

que es un resultado análogo al de la ecuación (A.12) para las concentraciones totales acuosas. Por tanto, procediendo igual que antes, se sustituye la ecuación (A.13) en (A.16) y lo que resulta es:

$$\sum_{j=2}^{N_c} M_j \mathbf{i}_j = \sum_{j=2}^{N_c} \lambda_j M_j \mathbf{j}_j^{NA} + \sum_{i=1}^{N_x} \lambda_i M_i \mathbf{j}_i^{NA} = \mathbf{i}_l^{soluto} \quad (\text{A.17})$$

donde \mathbf{i}_l^{soluto} es flujo no advectivo másico total de solutos definido en la ecuación (2.5).

Sustituyendo (A.14) y (A.17) en (A.11), el término fuente/sumidero f_l^{soluto} finalmente se escribe como:

$$f_l^{soluto} = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l w_l^{soluto}) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_l^{soluto} + w_l^{soluto} \mathbf{j}_l) \quad (\text{A.18})$$

Ahora, sustituyendo los términos de transferencia de masa de las ecuaciones (A.8), (A.9) y (A.18) en la ecuación de flujo (A.6), se obtiene:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [\phi S_l \rho_l (1 - w_l^a - w_l^{soluto}) + \phi S_g \rho_g w_g^w] \\ & + \nabla \cdot [-\mathbf{i}_l^a - \mathbf{i}_l^{soluto} + (1 - w_l^a - w_l^{soluto}) \mathbf{j}_l + \mathbf{j}_g^w] = f^w \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Considerando la ecuación (2.4) que define el flujo no advectivo de agua en la fase líquida (\mathbf{i}_l^w) y la ecuación (2.32) que define la fracción másica de agua en la fase líquida (w_l^w), se verifica que en realidad la ecuación (A.19) representa el balance de masa de agua en el medio:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l w_l^w + \phi S_g \rho_g w_g^w) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_l^w + w_l^w \mathbf{j}_l + \mathbf{j}_g^w) = f^w \quad (\text{A.18})$$

donde el flujo másico total de agua en la fase líquida \mathbf{j}_l^w en las ecuaciones (2.1) y (A.2) viene dado por la suma de los flujos advectivo y no advectivo de agua:

$$\mathbf{j}_l^w = \mathbf{i}_l^w + w_l^w \mathbf{j}_l \quad (\text{A.19})$$

APÉNDICE B. RESTRICCIONES DE EQUILIBRIO Y ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE LA FORMULACIÓN THM

En este apéndice se presentan las restricciones de equilibrio y ecuaciones constitutivas utilizadas en la aplicación de las celdas termohidráulicas de CIEMAT (sección 4.2, capítulo 4). Para más detalles de la modelación constitutiva del material utilizado en esta aplicación, la bentonita FEBEX, consultar la referencia FEBEX (2000). Se adoptan para la fase líquida las propiedades del agua pura (hipótesis de solución diluida), y no las de una salmuera como en Olivella *et al.* (1994).

- Ley psicrométrica (Edlefson and Anderson, 1943; Sprackling, 1985):

$$\theta_g^w = \rho_g w_g^w = (\theta_g^w)^\circ \exp\left[\frac{-(P_g - P_l)M_w}{R(273.15 + T)\rho_l}\right] \quad (\text{B.1})$$

$(\theta_g^w)^\circ$ es la densidad del vapor de agua en la fase gaseosa en contacto con una superficie plana ($P_g - P_l = 0$). M_w es la masa molar de agua y R es la constante de los gases perfectos.

- Densidad del vapor (ley de los gases ideales):

$$(\theta_g^w)^\circ = \frac{M_w P_v(T)}{R(273.15 + T)} \quad (\text{B.2})$$

$$P_v(T) = 136075 \exp\left(\frac{-5239.7}{273.15 + T}\right) \text{MPa} \quad (\text{B.3})$$

La presión parcial de agua en (B.3) se obtiene usando las propiedades termodinámicas del agua líquida y del vapor de agua para la reacción de evaporación de agua (Castellan, 1983).

- Solubilidad del aire en agua (Ley de Henry):

$$w_l^a = \frac{P_a M_a}{H M_w} \quad (\text{B.4})$$

$P_a = P_g - P_v$ es la presión parcial de aire como un componente de la fase gaseosa y $H = 1000$ MPa es la constante de Henry. M_a es la masa molar media del aire seco.

- Función para la densidad de la fase líquida (Kg/m³):

$$\rho_l = 1002.6 \exp(4.5 \times 10^{-4} (P_l - 0.1) - 3.4 \times 10^{-4} T) \quad (\text{B.5})$$

- Densidad del aire (ley de los gases ideales):

$$\theta_g^a = \frac{M_a P_a}{R(273.15 + T)} \quad (\text{B.6})$$

- Densidad de la fase gaseosa, suma de las densidades parciales de las especies:

$$\rho_g = \theta_g^a + \theta_g^w \quad (\text{B.7})$$

- Curva de retención (modificación de la expresión de van Genuchten basada en datos experimentales) (FEBEX, 2000):

$$\frac{S_l - S_{lr}}{S_{ls} - S_{lr}} = S_e = \left[1 + \left(\frac{P_g - P_l}{P} \right)^{\frac{1}{1-\lambda}} \right]^\lambda \left[1 - \frac{P_g - P_l}{P_s} \right]^{\lambda_s}, \quad P_g - P_l \geq 0, \quad (\text{B.8})$$

λ_s , P_s , λ y P son parámetros del material. El parámetro P y la tensión superficial σ están relacionados por:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{P_0}{\sigma_0} \quad (\text{B.9})$$

P_0 y σ_0 son parámetros de material.

- Función para la tensión superficial (N/m):

$$\sigma = 0.03059 \exp\left(\frac{252.93}{273.15 + T}\right) \quad (\text{B.10})$$

Se ajustó esta función a partir de los valores de tensión superficial dados en Custodio and Llamas (1983).

- Energía interna de la fase gaseosa (J/Kg):

$$E_g = E_g^w w_g^w + E_g^a w_g^a \quad (\text{B.11})$$

con $E_g^w = 2.5 \times 10^6 + 1900.0T$ y $E_g^a = 1000.0T$ usada por Pollock (1986).

- Energía interna de la fase líquida (J/Kg):

$$E_l = E_l^w w_l^w + E_l^a w_l^a \quad (\text{B.12})$$

con $E_l^w = 3144.0T$ (Wood, 1976) y $E_l^a = 1000.0T$.

- Energía interna de la fase sólida (J/Kg):

$$E_s = E_s^0 T + \frac{c_p}{2} T^2 \quad (\text{B.13})$$

E_s^0 y c_p son parámetros del material.

- Flujo no advectivo para las especies en las fases fluidas, dado por la suma de los flujos por difusión molecular (ley de Fick) y dispersión mecánica:

$$\mathbf{i}_\alpha^i = \mathbf{D}_\alpha \nabla \omega_\alpha^i = -(\phi \rho_\alpha \tau S_\alpha D_m^i \mathbf{I} + \rho_\alpha \mathbf{D}'_\alpha) \nabla \omega_\alpha^i \quad (\text{B.14})$$

En (B.14), α se refiere a las fases líquida (l) y gaseosa (g) y i se refiere a las especies: agua (w), aire (a) y solutos. τ es la tortuosidad del medio poroso.

- Difusión molecular para el vapor y aire (Pollock, 1986) (m^2/s):

$$D_m^w = 5.9 \times 10^{-12} \frac{(273.15 + T)^{2.3}}{P_g} \quad (\text{B.15})$$

P_g en MPa.

- Difusión molecular para solutos (m^2/s):

$$D_m^{soluto} = (D_m)^\circ \exp\left[\frac{-q}{R(273.15 + T)}\right] \quad (B.16)$$

$(D_m)^\circ$ y q en esta formulación son los mismos parámetros para todas las especies acuosas.

- Tensor de dispersión mecánica:

$$\mathbf{D}'_\alpha = d_t |\mathbf{q}_\alpha| \mathbf{I} + (d_l - d_t) \frac{\mathbf{q}_\alpha \mathbf{q}'_\alpha}{|\mathbf{q}_\alpha|} \quad (B.17)$$

En (B.17), α se refiere a las fases líquida (l) y gaseosa (g).

- Flujos volumétricos de las fases líquida y gaseosa, Ley de Darcy (Bear, 1972):

$$\mathbf{q}_\alpha = -\frac{\mathbf{k}k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{g}) \quad (B.18)$$

En (B.18), α se refiere a las fases líquida (l) y gaseosa (g).

- Viscosidad de la fase líquida (MPa.s):

$$\mu_l = 2.1 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{1808.5}{273.15 + T}\right) \quad (B.19)$$

La dependencia con la temperatura se obtuvo de Rossel (1974).

- Tensor de permeabilidad intrínseca (m^2) basada en datos experimentales (ley exponencial):

$$\mathbf{k} = k_0 \exp[a(\phi - \phi_0)] \mathbf{I} \quad (B.20)$$

k_0 , a y ϕ_0 son parámetros del material.

- Permeabilidad relativa de las fases líquida y gaseosa (ley cúbica basada en datos experimentales):

$$k_{rl} = S_l^3 \quad (B.21)$$

$$k_{rg} = 1 - k_{rl}$$

- Flujo conductivo de calor (Ley de Fourier):

$$\mathbf{i}_c = \lambda \nabla T \quad (B.22)$$

- Conductividad térmica (dependencia con el grado de saturación):

$$\lambda = \lambda_{dry} (1.0 - \sqrt{S_l}) + \lambda_{sat} \sqrt{S_l} \quad (B.23)$$

- Modelo constitutivo mecánico: en los ensayos de las celdas termohidráulicas se utilizó un modelo termo-elasto-plástico para suelos no saturados (Gens, 1995), que es la extensión del Modelo Básico de Barcelona (BBM) (Alonso *et al.*, 1990) considerando el efecto de la temperatura. A continuación se describen brevemente el modelo y los parámetros utilizados en la modelación de la bentonita. Detalles de la implementación en CODE_BRIGTH se encuentran en García-Molina *et al.* (1996).

En la Mecánica de Suelos Clásica, el comportamiento mecánico de los suelos saturados viene dado únicamente en función de las tensiones efectivas: $\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} - P_l \mathbf{m}$, donde \mathbf{m}^T es el vector auxiliar [1,1,1,0,0,0]. Para materiales no saturados se hace necesaria la consideración de dos variables tensionales independientes (Gens, 1996). En el modelo que se presenta se adoptó la tensión neta ($\boldsymbol{\sigma} - P_g \mathbf{m}$) y la succión capilar $s = P_g - P_l$. Cuando el suelo se satura, la tensión neta y la tensión efectiva corresponden a la misma variable tensional. Por simplicidad de notación, se representará la tensión neta por $\boldsymbol{\sigma}$.

En el modelo constitutivo mecánico, el incremento de tensión neta viene dado por:

$$d\boldsymbol{\sigma} = D d\boldsymbol{\varepsilon} + h ds + \boldsymbol{\beta} dT \quad (B.24)$$

Se adoptó una ley constitutiva termo-plástica (Alonso *et al.*, 1990; Gens, 1995) basada en una superficie de fluencia generalizada que, además de depender de la tensión neta y de las variables de historia, también depende de la temperatura y de la succión:

$$F = F(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varepsilon}_v^p, s, \Delta T) \quad (B.25)$$

donde $\Delta T = T - T_o$ es la diferencia de temperatura T con respecto a una temperatura de referencia T_o . Se define la deformación volumétrica como:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (\text{B.26})$$

y ε_v^p es la deformación volumétrica plástica.

En términos de invariantes de tensiones:

$$F = F(p, J, \theta, \varepsilon_v^p, s, \Delta T) \quad (\text{B.27})$$

donde:

$$p = \left(\frac{1}{3}\right)(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (\text{B.28})$$

$$J^2 = \frac{1}{2}\text{traza}(s^2) \quad (\text{B.29})$$

$$\theta = -\frac{1}{3}\sin^{-1}(1,5\sqrt{3}\text{dets}/J^3) \quad (\text{B.30})$$

$$s = \boldsymbol{\sigma} - p\mathbf{I} \quad (\text{B.31})$$

e \mathbf{I} es el tensor identidad.

Por simplicidad, se adoptó como modelo de referencia para el comportamiento mecánico del suelo saturado en condiciones isotérmicas el Modelo Cam-Clay Modificado (Roscoe & Burland, 1968). La superficie de fluencia del modelo termo-elasto-plástico para suelos no saturados se expresa matemáticamente por:

$$F = \frac{3J^2}{g_y} - L_y^2(p + p_s)(p_o - p) = 0 \quad (\text{B.32})$$

donde g_y es una función del ángulo de Lode (θ) y L_y viene dado por:

$$L_y = \frac{M}{g_y \left(\theta = -\pi/6 \right)} \quad (\text{B.33})$$

Una hipótesis básica del modelo es la dependencia de la tensión de preconsolidación aparente p_o con la succión y la temperatura:

$$p_o = p^c \left(\frac{p_c}{p^c} \right)^{\frac{\lambda(o)-k_{io}}{\lambda(s)-k_{io}}} \quad (\text{B.34})$$

$$p_c = p_o^* + 2(\alpha_1 \Delta T + \alpha_3 \Delta T |\Delta T|) \quad (\text{B.35})$$

$$\lambda(s) = \lambda(0)[(1-r)\exp(-\beta s) + r] \quad (\text{B.36})$$

Además, en (B.32) se tiene que:

$$p_s = k_s \exp(-\rho \Delta T) \quad (\text{B.37})$$

Tal como en otros modelos de estados críticos, se considera la ley de endurecimiento ("hardening") del material en función únicamente de la deformación volumétrica plástica:

$$dp_o^* = \frac{1+e}{\lambda(0)-k_{io}} p_o^* d\varepsilon_v^p \quad (\text{B.38})$$

En el modelo, el potencial plástico viene dado por:

$$G = \frac{3J^2}{g_p} - \alpha L_p^2 (p + p_s)(p_o - p) \quad (\text{B.39})$$

donde α es el parámetro de no asociatividad del modelo, g_p una función del ángulo de Lode y L_p viene dado por:

$$L_p = \frac{M}{g_p \left(\theta = -\pi/6 \right)} \quad (\text{B.40})$$

Finalmente, considerando el alto grado de compactación de la bentonita, el comportamiento de este material dentro de la superficie de fluencia es especialmente importante. Se considera la influencia de la succión en la rigidez del suelo y su potencial de hinchamiento depende de las tensiones y succiones aplicadas. El modelo elástico resultante de estas consideraciones viene dado por:

$$d\varepsilon_v^e = \frac{k_i(s) dp}{1+e} + \frac{k_s(p,s)}{1+e} \frac{ds}{s+0,1} - (\alpha_o + 2\alpha_2 \Delta T) dT \quad (\text{B.41})$$

$$k_i(s) = k_{i_o} (1 + \alpha_{i_s} s) \quad (\text{B.42})$$

$$k_s(p,s) = k_{s_o} [1 + \alpha_{s_p} \ln(p/p_r)] \exp(\alpha_{s_s} s) \quad (\text{B.43})$$

$$dE_s = dJ / G \quad ; \quad G = E/2(1 + \nu) \quad (\text{B.44})$$

Los parámetros de la bentonita para una densidad seca inicial de 1,62 g/cm³ se presentan en la tabla I. Estos parámetros están basados en los parámetros de la bentonita adoptados en las fases pre-operacional y operacional del proyecto FEBEX (FEBEX, 1997b; FEBEX, 1997c). Se obtuvo un mejor ajuste de la distribución final de porosidad del material en las celdas considerando la bentonita ligeramente más rígida para estos ensayos.

Tabla I. Parámetros del modelo termo-elasto-plástico para la bentonita en las celdas termohidráulicas.

Parámetros Elásticos	
k_{io}	0,035
k_{so}	0,175
ν	0,40
α_{ss} (MPa ⁻¹)	0
α_{is} (MPa ⁻¹)	-0,003
α_{sp}	-0,1609
p_r	0,01
α_0 (°C ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-4}$
α_2 (°C ⁻²)	0
Parámetros Plásticos	
λ (0)	1,50
r	0,75
β (MPa ⁻¹)	0,05
ρ (°C ⁻¹)	0,2
k	0,1
p^c (MPa)	0,1
M	1,50
α	0,395
p_o^* (MPa)	8
α_1 (MPa°C ⁻¹)	0
α_3 (MPa°C ⁻²)	0

APÉNDICE C. MODELOS PARA LAS ACTIVIDADES QUÍMICAS DE LAS ESPECIES EN SOLUCIÓN

La actividad química de un soluto en solución electrolítica normalmente viene dada por:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (\text{C.1})$$

donde a_i es la actividad del soluto i , m_i su concentración en mol/Kg de H₂O y γ_i su coeficiente de actividad.

Para pasar las concentraciones de mol/Kg de solución para molalidad (mol/Kg de H₂O) se utiliza la fracción másica de agua (w_l^w) como factor de conversión:

$$m_i = \frac{c_i}{w_l^w} \quad (\text{C.2})$$

donde c_i es la concentración del soluto i en mol/Kg de solución, que es la unidad de las concentraciones en las ecuaciones de transporte (2.13). w_l^w se calcula a través de la ecuación (2.32).

Los coeficientes de actividad expresan la no idealidad de la solución y tienen en cuenta todas las interacciones entre el soluto i y los demás componentes de la solución despreciadas en la solución ideal (Nordstrom & Munoz, 1994). En realidad, son funciones complejas de la temperatura, presión y composición de la solución y en soluciones electrolíticas vienen influenciados principalmente por interacciones eléctricas (Wolery, 1992). Se puede expresar su comportamiento en términos de fuerza iónica, definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{C.3})$$

donde en (C.3) se hace la sumatoria para todas las especies disueltas en la fase líquida y z_i es la carga eléctrica del soluto. Pero los modelos donde los coeficientes de actividad únicamente dependen de la fuerza iónica tienen su aplicación restringida a las soluciones diluidas. En realidad existe también la dependencia con el tipo de solución y por este motivo hay diferentes modelos para los diferentes tipos de solución. En general, para soluciones electrolíticas diluidas se utilizan modelos basados en la teoría de Debye-Hückel (Helgeson, 1969; Wolery, 1992; Parkhurst & Apello, 1999) y para soluciones electrolíticas concentradas

se utilizan los modelos basados en el modelo de Pitzer (Harvie & Weare, 1980; Møller, 1988; Greenberg & Møller, 1989).

C.1. Modelo para soluciones diluidas

Para soluciones diluidas se adoptó el modelo B-dot implementado según Wolery (1992). Se desarrolló el modelo (Helgeson, 1969; Helgeson & Kirkham, 1974) para el rango de temperaturas de 0°C a 300°C y para soluciones de hasta 3 molal de fuerza iónica donde el NaCl es el soluto dominante. Se considera que este modelo predice correctamente las actividades de los iones Na⁺ y Cl⁻ en soluciones concentradas y también las actividades de las demás especies en soluciones de 0,3 hasta 1 molal (Bethke, 1996). Además, dispone de bases de datos que consideran un amplio número de especies acuosas, minerales y gases (Delany & Lundeen, 1989).

El nombre "B-dot" del modelo se origina de la ecuación para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies con carga eléctrica, que tiene un término adicional (\dot{B}) que corrige el coeficiente de actividad de la teoría de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \dot{a}_i B \sqrt{I}} + \dot{B}I \quad (\text{C.4})$$

donde los coeficientes A , B , y \dot{B} dependen de la temperatura y \dot{a}_i es el parámetro de tamaño del ion, que tiene un valor diferente para cada ion en solución.

Para solutos de carga eléctrica neutra no se utiliza la ecuación (C.4) del modelo B-dot. En su lugar, para las especies no polares como O₂(ac), H₂(ac) o N₂(ac) se utiliza la expresión empírica (Wolery, 1992):

$$\ln \gamma_i = \left(C + FT + \frac{G}{T} \right) I - (E + HT) \left(\frac{I}{I+1} \right) \quad (\text{C.5})$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin y $C=-1,0312$; $F=0,0012806$; $G=255,9$; $E=0,4445$ y $H=-0,001606$.

Para especies acuosas neutras y polares, el coeficiente de actividad vale 1:

$$\log \gamma_i = 0 \quad (\text{C.6})$$

Finalmente, como en Wolery (1992), se adopta para el cálculo de la actividad del agua una ecuación simplificada "cuasi-consistente" (del punto de vista termodinámico) con la ecuación del modelo B-dot para las especies acuosas:

$$\log a_w = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\sum m_i}{2.303} + \frac{2}{3} AI^{\frac{2}{3}} \sigma(4B\sqrt{I}) - BI^2 \right) \quad (C.7)$$

donde Ω es el número de moles del disolvente (agua) en una masa de 1Kg de solución ($\Omega \approx 55,51$) y la función σ viene dada por:

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left(1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right) \quad (C.8)$$

C.2. Modelos para soluciones concentradas

Los modelos de Pitzer, basados en los modelos de interacción iónica específica, son modelos semi-empíricos que tienen como campo de aplicación los sistemas salinos (salmueras) muy no ideales (Harvie & Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984; Møller, 1988; Greenberg & Møller, 1989).

Desde el punto de vista conceptual son diferentes de los demás modelos porque prácticamente no tienen en cuenta la distribución de las especies en solución. En su forma más sencilla (como por ejemplo en Harvie & Weare, 1980), sus ecuaciones solamente reconocen los iones libres, o sea, como si cada sal estuviera totalmente disociada en la solución. En este caso, los coeficientes de actividad tienen en cuenta implícitamente la reducción de la actividad de los iones debido a la formación de complejos acuosos (combinación de iones en solución no considerada explícitamente en el modelo). Consecuentemente, además de los factores tradicionalmente considerados como interacciones electrostáticas e hidratación iónica (solvatación), los coeficientes de actividad también tienen en cuenta la distribución de las especies en solución (Bethke, 1996).

Se implementó en la presente formulación el modelo propuesto por Møller (1988) de la familia de los modelos de Pitzer. El modelo es compatible con el modelo de Harvie *et al.* (1984) para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O a 25°C. Sin la necesidad de implementaciones adicionales, Greenberg & Møller (1989) lo extendieron para el sistema Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O a temperaturas entre 0°C y 250°C. El modelo de Møller (1988) considera explícitamente el complejo CaSO₄⁰, que aumenta su importancia con la temperatura.

También se implementó el modelo de Yuan & Todd (1991) basado en los modelos de Pitzer y utilizado en la predicción de la formación de incrustaciones por la acumulación de sedimentos minerales en la producción de petróleo (Bethke, 1996; Crabtree *et al.* 1999). El modelo predice la tendencia a la precipitación de los sulfatos de bario, estroncio y calcio resultante de la mezcla del agua inyectada (generalmente del mar, rica en sulfato) con el agua de la formación (rica en Ba^{2+} para el caso de incrustaciones de sulfato de bario) para los rangos de temperatura y presión adecuados a este problema.

A continuación se describe resumidamente el modelo de Møller (1988). Cualquier otro modelo de la familia de modelos de Pitzer sigue la misma estructura de este. En estos modelos, la actividad del agua viene dada por:

$$\ln a_w = -\frac{W}{1000} \emptyset \sum m_i \quad (C.9)$$

En (C.9), la sumatoria se hace para todos los solutos (cationes, aniones y especies neutras), W es el peso molecular del agua (18,016) y \emptyset es el coeficiente osmótico.

Las expresiones para el coeficiente osmótico (\emptyset) y para los coeficientes de actividad ($\ln \gamma_i$) de un cation M , un anion X y una especie neutra N vienen dadas por:

$$(\emptyset - 1) = \frac{2}{\sum m_i} \left\{ \begin{array}{l} -\frac{A^\emptyset I^{\frac{3}{2}}}{1+1,2\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\emptyset + ZC_{ca}) \\ + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\emptyset + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) \\ + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\emptyset + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) \\ + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \\ + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} \end{array} \right\} \quad (C.10)$$

$$\ln \gamma_M = \left\{ \begin{aligned} & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) \\ & + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{naM} \end{aligned} \right\} \quad (C.11)$$

$$\ln \gamma_X = \left\{ \begin{aligned} & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{Xac} \right) \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nX}) \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncX} \end{aligned} \right\} \quad (C.12)$$

$$\ln \gamma_N = \sum_c m_c (2\lambda_{Nc}) + \sum_a m_a (2\lambda_{Na}) + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} \quad (C.13)$$

En las ecuaciones (C.10) a (C.13), los subíndices M , c y c' se refieren a los cationes, los subíndices X , a y a' se refieren a los aniones y para las especies neutrales se usa N y n . M es un cation específico, X un anion específico y N una determinada especie eléctricamente neutral.

Las demás funciones que aparecen en estas ecuaciones vienen dadas por:

$$F = \left\{ \begin{aligned} & -A^\theta \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \right\} \quad (C.14)$$

$$Z = \sum |z_i| m_i \quad (C.15)$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\theta}{2\sqrt{|z_M z_X|}} \quad (C.16)$$

Los coeficientes B_{MX} son funciones de la fuerza iónica (I) y vienen dados por expresiones basadas en datos experimentales:

$$B_{MX}^{\emptyset} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_{MX}\sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-12\sqrt{I}} \quad (C.17)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX}\sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \quad (C.18)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_{MX}\sqrt{I})/I + \beta_{MX}^{(2)} g'(12\sqrt{I})/I \quad (C.19)$$

donde las funciones $g(x)$ y $g'(x)$ vienen dadas por:

$$g(x) = 2(1 - (1+x)e^{-x})/x^2 \quad (C.20)$$

$$g'(x) = -2(1 - (1+x + \frac{1}{2}x^2)e^{-x})/x^2 \quad (C.21)$$

con $x = \alpha_{MX}\sqrt{I}$ o $x = 12\sqrt{I}$. Cuando el cation M o el anion X (o ambos) son monovalentes $\alpha_{MX} = 2,0$. Para electrolitos 2-2 o de mayores valencias $\alpha_{MX} = 1,4$.

Los coeficientes Φ también son funciones de la fuerza iónica y se escriben como:

$$\Phi_{ij}^{\emptyset} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (C.22)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (C.23)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (C.24)$$

donde ${}^E\theta_{ij}(I)$ y ${}^E\theta'_{ij}(I)$ son funciones únicamente de la fuerza iónica y del par de iones i y j . Las integrales que definen estas funciones se encuentran en Harvie & Weare (1980). En Pitzer (1991) se calculan numéricamente estas funciones sin grandes dificultades.

Por tanto, a una temperatura y presión constantes, los parámetros del modelo son: A^{\emptyset} , que es el término electroestático con orígenes en la teoría de Debye-Hückel; C_{MX}^{\emptyset} , $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y $\beta_{MX}^{(2)}$ para cada par cation-anion; θ_{ij} para cada par cation-cation o anion-anion; ψ_{ijk} para los conjuntos de tres iones del tipo cation-cation-anion o anion-anion-cation; λ_{ni} para los pares especie neutra-ion; ζ_{nca} para las interacciones del tipo especie neutra-cation-anion.

En Møller (1988), la dependencia de estos parámetros con la temperatura se ajusta utilizando la ecuación (T en grados Kelvin):

$$\text{Parámetro}(T) = a_1 + a_2T + \frac{a_3}{T} + a_4 \ln T + \frac{a_5}{T - 263} + a_6T^2 + \frac{a_7}{680 - T} + \frac{a_8}{T - 227} \quad (\text{C.25})$$

también implementada en la presente formulación. En Møller (1988), la dependencia con la temperatura de las constantes de equilibrios y potenciales químicos patrones de solutos y minerales también se establece a través de la ecuación (C.25).

APÉNDICE D. INTERCAMBIO DE CATIONES Y TRANSPORTE REACTIVO

D.1. El intercambio de cationes en el modelo de equilibrio químico

Otro tipo de proceso químico que merece especial atención en esta formulación es el intercambio de cationes. El mineral de arcilla tiene carga eléctrica neta negativa y puede adsorber cationes e intercambiarlos con la solución. Para los cationes intercambiables no hay consenso sobre el cálculo de sus actividades químicas y se utilizan diferentes convenciones como las de Gapon y Gaines-Thomas (Appelo & Postma, 1993).

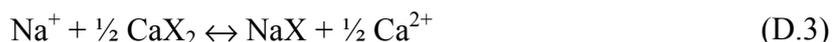
En la convención de Gaines-Thomas, adoptada en esta formulación, las actividades de los cationes adsorbidos vienen dadas por sus fracciones equivalentes, definidas como:

$$x_i = \frac{\text{concentración del cation intercambiable en meq/100g de sólido}}{CIC \text{ (meq/100g de sólido)}} \quad (\text{D.1})$$

donde x_i es la fracción equivalente del cation adsorbido i y CIC es la capacidad de intercambio de cationes de la arcilla, dada en meq/100g de sólido. Normalmente en geoquímica se utiliza β_i para representar la fracción equivalente del cation intercambiable, aquí se adoptó x_i para esta variable porque, en el capítulo 5, β_i ya representa otra variable (mecánica) también relacionada con los cationes intercambiables. Se considera que la capacidad de intercambio de cationes (CIC) de la arcilla es constante y, por tanto, es un parámetro del material. Por tratarse de fracciones equivalentes, los x_i tienen las siguientes restricciones:

$$\sum_i x_i = 1 \quad ; \quad 0 \leq x_i \leq 1 \quad (\text{D.2})$$

El estado patrón (actividad del cation intercambiable igual a 1) se refiere a la arcilla homoionizada, o sea, cuando hay un único cation en el complejo de cambio. La reacción de intercambio del cation Ca^{2+} por el Na^+ en la convención de Gaines-Thomas se escribe como:



donde las especies NaX y CaX_2 son respectivamente los cationes adsorbidos sodio y calcio, presentes en el complejo de cambio de la arcilla. X^- representa el mineral de la arcilla de

superficie negativamente cargada. La convención de Gaines-Thomas establece la siguiente ley de acción de masas para la reacción (D.3):

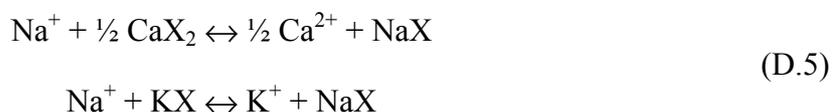
$$K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}} = \frac{x_{\text{NaX}} (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0,5}}{(x_{\text{CaX}_2})^{0,5} a_{\text{Na}^+}} \quad (\text{D.4})$$

donde x_{NaX} y x_{CaX_2} son las respectivas fracciones equivalentes de los cationes intercambiables NaX y CaX₂ definidas anteriormente en la ecuación (D.1). a_{Na^+} y $a_{\text{Ca}^{2+}}$ son las actividades químicas de los cationes en solución. La constante de equilibrio de la reacción de intercambio de cationes $K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}}$ (que no es realmente una constante termodinámica) se llama coeficiente de intercambio o selectividad (Appelo & Postma, 1993).

Es posible incluir las reacciones de intercambio de cationes (D.3) en el problema de equilibrio descrito en la sección 2.5 escribiendo estas reacciones como en (2.8), sin la necesidad de introducir cambios en el algoritmo. Para ello, se adopta para los cationes intercambiables el estado patrón de 1 mol/Kg de H₂O utilizado para los solutos (Appelo & Postma, 1993). Algunas implementaciones de este tipo de reacción en modelos de equilibrio químico utilizan las medias reacciones de X⁻, considerando la superficie cargada del mineral de arcilla (X⁻) como una especie más del sistema (Appelo & Postma, 1993). En un procedimiento equivalente, aquí se adoptará uno de los cationes intercambiables como especie primaria y los demás serán especies secundarias.

La implementación de estas reacciones en la presente formulación se explica a continuación a través de un ejemplo para un sistema geoquímico simplificado. Posteriormente se generalizará el problema para un sistema cualquier.

Sea un sistema compuesto por las especies acuosas Na⁺, Ca²⁺, K⁺ y Cl⁻ y los cationes intercambiables NaX, CaX₂ y KX. Las reacciones que tienen lugar en el medio poroso no saturado son las reacciones de intercambio de cationes:



donde el sodio es el cation de referencia y cuyas leyes de acción de masas definidas según la convención de Gaines-Thomas son:

$$K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}} = \frac{x_{\text{NaX}} (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0,5}}{(x_{\text{CaX}_2})^{0,5} a_{\text{Na}^+}} \quad (\text{D.6})$$

$$K_{\text{Na/K}}^{\text{GT}} = \frac{x_{\text{NaX}} a_{\text{K}^+}}{x_{\text{KX}} a_{\text{Na}^+}}$$

Por otro lado, si se elige como especies primarias las especies: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- y NaX , las especies secundarias CaX_2 y KX vienen dadas por (2.8):



donde las constantes de equilibrio de estas reacciones se escriben de acuerdo con la ley de acción de masas en (2.39):

$$\begin{aligned} K_{\text{Na/Ca}}^{\text{M}} &= \frac{(m_{\text{NaX}})^2 a_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{CaX}_2} (a_{\text{Na}^+})^2} \\ K_{\text{Na/K}}^{\text{M}} &= \frac{m_{\text{NaX}} a_{\text{K}^+}}{m_{\text{KX}} a_{\text{Na}^+}} \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

siendo m_{NaX} y m_{CaX_2} las concentraciones de los cationes adsorbidos en mol/Kg de H_2O y $K_{\text{Na/Ca}}^{\text{M}}$ y $K_{\text{Na/K}}^{\text{M}}$ los coeficientes de las reacciones de intercambio en (D.7) con respecto al estado patrón de 1 mol/Kg de H_2O .

El problema está en calcular $K_{\text{Na/Ca}}^{\text{M}}$ y $K_{\text{Na/K}}^{\text{M}}$ en función de los respectivos coeficientes de selectividad de la convención de Gaines-Thomas $K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}}$ y $K_{\text{Na/K}}^{\text{GT}}$ dados en (D.6). Para ello, se convierten las concentraciones de los cationes intercambiables de fracciones equivalentes para molalidades de acuerdo con:

$$\begin{aligned}
 \phi S_i \rho_i w_i^w m_{\text{NaX}} &= (1-\phi) \rho_s \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{NaX}}}{z_{\text{Na}}} \Rightarrow m_{\text{NaX}} = \frac{(1-\phi) \rho_s}{\phi S_i \rho_i w_i^w} \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{NaX}}}{1} \\
 \phi S_i \rho_i w_i^w m_{\text{CaX}_2} &= (1-\phi) \rho_s \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{CaX}_2}}{z_{\text{Ca}}} \Rightarrow m_{\text{CaX}_2} = \frac{(1-\phi) \rho_s}{\phi S_i \rho_i w_i^w} \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{CaX}_2}}{2} \\
 \phi S_i \rho_i w_i^w m_{\text{KX}} &= (1-\phi) \rho_s \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{KX}}}{z_{\text{K}}} \Rightarrow m_{\text{KX}} = \frac{(1-\phi) \rho_s}{\phi S_i \rho_i w_i^w} \frac{CIC}{100} \frac{x_{\text{KX}}}{1}
 \end{aligned} \tag{D.9}$$

donde z_{Na} , z_{Ca} y z_{K} son las respectivas cargas eléctrica de los cationes Na^+ , Ca^{2+} y K^+ .

Considerando el resultado de (D.9) en (D.8):

$$K_{\text{Na/Ca}}^M = 2 \left(\frac{(1-\phi) \rho_s}{\phi S_i \rho_i w_i^w} \frac{CIC}{100} \right) \frac{(x_{\text{NaX}})^2 a_{\text{Ca}^{2+}}}{x_{\text{CaX}_2} (a_{\text{Na}^+})^2} = 2CIC^M (K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}})^2 \tag{D.10}$$

$$K_{\text{Na/K}}^M = \frac{x_{\text{NaX}} a_{\text{K}}}{x_{\text{KX}} a_{\text{Na}^+}} = K_{\text{Na/K}}^{\text{GT}}$$

donde CIC^M es la capacidad de intercambio de cationes dada en mol/Kg de H_2O :

$$CIC^M = \frac{(1-\phi) \rho_s}{\phi S_i \rho_i w_i^w} \frac{CIC}{100} \tag{D.11}$$

Finalmente, según las ecuaciones (2.14) y (2.15), las concentraciones totales y acuosas de las especies primarias en este sistema simplificado vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Na}} &= C_{\text{Na}^+} - 2X_{\text{CaX}_2} - X_{\text{KX}} & Ua_{\text{Na}} &= C_{\text{Na}^+} \\
 U_{\text{Ca}} &= C_{\text{Ca}^{2+}} + X_{\text{CaX}_2} & Ua_{\text{Ca}} &= C_{\text{Ca}^{2+}} \\
 U_{\text{K}} &= C_{\text{K}^+} + X_{\text{KX}} & Ua_{\text{K}} &= C_{\text{K}^+} \\
 U_{\text{Cl}} &= C_{\text{Cl}^-} & Ua_{\text{Cl}} &= C_{\text{Cl}^-} \\
 U_{\text{NaX}} &= C_{\text{NaX}} + 2X_{\text{CaX}_2} + X_{\text{KX}} & Ua_{\text{NaX}} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.12}$$

En (D.12), se consideró que las movilidades de las especies adsorbidas valen cero ($\lambda_i=0$). Desarrollando la concentración total de NaX teniendo en cuenta la conversión de mol/Kg de líquido para molalidad y las ecuaciones en (D.9), se llega a:

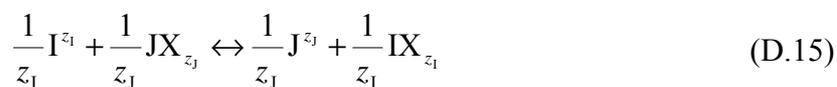
$$\begin{aligned}
 U_{\text{NaX}} &= C_{\text{NaX}} + 2X_{\text{CaX}_2} + X_{\text{KX}} \\
 &= w_l^w (m_{\text{NaX}} + 2m_{\text{CaX}_2} + m_{\text{KX}}) \\
 &= \frac{(1-\phi)\rho_s}{\phi S_l \rho_l} \frac{CIC}{100} (x_{\text{NaX}} + x_{\text{CaX}_2} + x_{\text{KX}})
 \end{aligned} \tag{D.13}$$

Según la ecuación (D.2), la suma de las fracciones equivalentes vale 1, o sea, en (D.13) se tiene que $x_{\text{NaX}} + x_{\text{CaX}_2} + x_{\text{KX}} = 1$. Por tanto, la concentración total U_{NaX} viene dada por:

$$U_{\text{NaX}} = \frac{(1-\phi)\rho_s}{\phi S_l \rho_l} \frac{CIC}{100} = w_l^w CIC^M \tag{D.14}$$

que representa la capacidad de intercambio de cationes en unidades de mol/Kg de líquido. En un medio poroso deformable y no saturado, esta variable dependerá del grado de saturación, porosidad y densidades sólida y líquida, además de la propia CIC en meq/100g de sólido (que se considera constante y, por tanto, un parámetro del suelo).

Generalizando la notación, la reacción de intercambio entre los cationes I^{z_1} y J^{z_j} de respectivas cargas eléctricas z_i y z_j se escribe según la convención de Gaines-Thomas como:



que define para esta convención el siguiente coeficiente de selectividad:

$$K_{I/J}^{\text{GT}} = \frac{(x_{IX_{z_1}})^{\frac{1}{z_1}} (a_{J^{z_j}})^{\frac{1}{z_j}}}{(x_{JX_{z_j}})^{\frac{1}{z_j}} (a_{I^{z_1}})^{\frac{1}{z_1}}} \tag{D.16}$$

Adopando I^{z_1} , J^{z_j} y IX_{z_1} como especies primarias, el cation intercambiable JX_{z_j} será una especie secundaria que viene dada por:

$$JX_{z_j} = J^{z_j} + \frac{z_j}{z_1} IX_{z_1} - \frac{z_j}{z_1} I^{z_1} \tag{D.17}$$

La reacción en (D.17) define el coeficiente de intercambio para el estado patrón de 1mol/Kg H₂O:

$$K_{I/J}^M = (CIC^M)^{\frac{z_I-1}{z_I}} \frac{z_J}{(z_I)^{\frac{z_J}{z_I}}} (K_{I/J}^{GT})^{z_J} \quad (D.18)$$

donde además, considerando el resultado de la ecuación (D.14) en que la concentración total analítica del cation de referencia será la capacidad de intercambio de cationes dada en mol/Kg de líquido, se llega a:

$$K_{I/J}^M = \left(\frac{U_{IX_{z_I}}}{w_I^w} \right)^{\frac{z_I-1}{z_I}} \frac{z_J}{(z_I)^{\frac{z_J}{z_I}}} (K_{I/J}^{GT})^{z_J} \quad (D.19)$$

donde $U_{IX_{z_I}}$ es la incógnita de la ecuación de transporte (y por tanto constante en el subproblema de equilibrio químico). En este caso, la ecuación de transporte representa el balance de la capacidad de intercambio de cationes en mol/Kg de líquido en un medio poroso deformable y no saturado, garantizando la actualización de esta variable siempre que existan cambios de grados de saturación y porosidad en el medio.

Por tanto, sin la necesidad de cambios en el problema de equilibrio químico descrito en la sección 2.5, se puede incluir las reacciones de intercambio de cationes según la convención de Gaines-Thomas escribiéndolas como en la ecuación (D.17) y calculando los coeficientes de intercambio a través de (D.19).

D.2. Formulación alternativa para el intercambio de cationes

Una manera alternativa de considerar los cationes intercambiables en el problema de transporte reactivo es considerar sus concentraciones directamente en las ecuaciones de transporte, externamente al problema de equilibrio químico.

Esto es posible porque se puede realizar el equilibrio químico entre especies acuosas y minerales sin la consideración de los cationes intercambiables y posteriormente, conociendo las actividades químicas de los solutos, se resuelve el problema de equilibrio de la solución con los cationes intercambiables de manera independiente.

Sea el sistema geoquímico simplificado de la sección anterior, donde las especies acuosas son Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Cl^- y los cationes intercambiables NaX , CaX_2 y KX . Considerando la convención de Gaines-Thomas, las ecuaciones que describen el problema de equilibrio entre la solución y los cationes intercambiables son:

$$K_{\text{Na/Ca}}^{\text{GT}} = \frac{x_{\text{NaX}} (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0.5}}{(x_{\text{CaX}_2})^{0.5} a_{\text{Na}^+}}$$

$$K_{\text{Na/K}}^{\text{GT}} = \frac{x_{\text{NaX}} a_{\text{K}^+}}{x_{\text{KX}} a_{\text{Na}^+}} \quad (\text{D.20})$$

$$x_{\text{NaX}} + x_{\text{CaX}_2} + x_{\text{KX}} = 1$$

En (D.20) se considera que ya se conocen las actividades de las especies acuosas Na^+ , Ca^{2+} y K^+ . Por tanto, en (D.20) se tiene un sistema no lineal de tres ecuaciones cuyas incógnitas son las fracciones equivalentes x_{NaX} , x_{CaX_2} y x_{KX} . Se puede simplificar aún más el problema sustituyendo en la tercera ecuación las concentraciones de los demás cationes intercambiables calculadas a partir de las dos primeras ecuaciones en función de la concentración del cation de referencia NaX , quedando una ecuación y una única incógnita (x_{NaX}). Para detalles ver Appelo & Postma (1993).

Una vez resuelto el problema de equilibrio entre la solución y los cationes intercambiables, se incluyen las fracciones equivalentes en las ecuaciones de transporte calculando el contenido de cation adsorbido por volumen de medio poroso a través de la ecuación (D.9). La ecuación de transporte de la especie primaria j , que también puede estar en la fase sólida como cation adsorbido, viene dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi S_l \rho_l U_j + (1 - \phi) \rho_s \frac{\text{CIC}}{100} \frac{x_j}{z_j} \right)$$

$$+ \nabla \cdot \left[\rho_l U a_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j + \left(\phi S_l \rho_l U_j + (1 - \phi) \rho_s \frac{\text{CIC}}{100} \frac{x_j}{z_j} \right) \mathbf{i} \right] \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (\text{D.21})$$

$$+ \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m = 0$$

En (D.21), los términos en función de la fracción equivalente x_j y de la capacidad de intercambio de cationes CIC representan el contenido (en mol/m^3 de medio poroso) de la

especie primaria j adsorbida en la forma de cation intercambiable y no estaban presentes en las ecuaciones de transporte dadas en (2.13). En el caso de las ecuaciones de transporte en (D.21), las concentraciones totales analíticas (incógnitas de las ecuaciones de transporte) no incluyen las concentraciones de los cationes intercambiables, que juntamente con Ua_j y r_m son variables dependientes de las ecuaciones de transporte.

Desde el punto de vista teórico, las dos maneras de considerar los cationes intercambiables en el problema de transporte reactivo, con las concentraciones de los cationes adsorbido incluidas en las concentraciones totales analíticas (sección anterior) o directamente en las ecuaciones de transporte (esta sección), son equivalentes. La formulación dada por la ecuación (D.21) puede ser más práctica para el caso donde hay varios materiales y algunos sin la capacidad de adsorber cationes ($CIC = 0$), pues en este caso se define un único sistema químico para todo el dominio. La CIC y los coeficientes de selectividad son parámetros del material y por eso son definidos para cada zona de diferentes materiales. Este es el caso típico de las barreras de arcilla en los almacenamientos de residuos radiactivos en roca cristalina.

Además de matemáticamente equivalentes, no se observaran grandes diferencias en el comportamiento numérico de estas dos formulaciones cuando fueron implementadas en el problema de transporte reactivo utilizando el método de Newton-Raphson.

En la solución numérica de la ecuación (D.21), además de las derivadas de las variables dependientes Ua_j y r_m con respecto a las incógnitas U_j , también se necesita para aplicación del método de Newton-Raphson las derivadas de x_j con respecto a U_j . Esto se hace a partir de la matriz tangente deducida en el capítulo 3 y utilizando un procedimiento análogo al empleado en esta deducción. Para el sistema de ecuaciones del modelo geoquímico simplificado en (D.20), se deriva cada una de las ecuaciones con respecto a las incógnitas de las ecuaciones de transporte U_j . Como ya se conocen las derivadas de las actividades de las especies acuosas (a través de la matriz tangente), lo que queda es un sistema lineal de ecuaciones cuyas incógnitas son justamente las derivadas de x_j respecto a U_j :

$$\begin{aligned}
 0,5 \frac{\partial x_{CaX_2}}{\partial U_j} - \frac{\partial x_{NaX}}{\partial U_j} &= 0,5 \frac{\partial a_{Ca^{2+}}}{\partial U_j} - \frac{\partial a_{Na^+}}{\partial U_j} \\
 \frac{\partial x_{KX}}{\partial U_j} - \frac{\partial x_{NaX}}{\partial U_j} &= \frac{\partial a_{K^+}}{\partial U_j} - \frac{\partial a_{Na^+}}{\partial U_j} \\
 \frac{\partial x_{NaX}}{\partial U_j} + \frac{\partial x_{CaX_2}}{\partial U_j} + \frac{\partial x_{KX}}{\partial U_j} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.22}$$

En (D.22), $\frac{\partial x_{\text{NaX}}}{\partial U_j}$, $\frac{\partial x_{\text{CaX}_2}}{\partial U_j}$ y $\frac{\partial x_{\text{KX}}}{\partial U_j}$ son las incógnitas del sistema lineal de ecuaciones y se conocen las derivadas $\frac{\partial a_{\text{Na}^+}}{\partial U_j}$, $\frac{\partial a_{\text{Ca}^{2+}}}{\partial U_j}$ y $\frac{\partial a_{\text{K}^+}}{\partial U_j}$ a partir de la matriz tangente (deducida en el capítulo 3).