

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA
FACULTAD DE INGENIERÍA AGRÍCOLA



**“MODELACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN ENSAYO DE
TRAZADORES DEL TIPO *PUSH-PULL* EN UN ACUIFERO
COSTERO”**

Presentado por:

Henry Andre Guimet Gutarra

TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE
INGENIERO AGRÍCOLA

Lima - Perú

2017

DEDICATORIA

A mis padres y a mi familia cercana, sin ellos no habría podido sacar este trabajo de investigación adelante y a mi compañera, que con su tenacidad complemento la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, Henri e Iris; por el esfuerzo puesto en mi educación y apoyo constante en todos los momentos de mi vida. A mi familia nuclear, por darme la formación necesaria para buscar la superación e inculcarme perseverancia para finalizar los proyectos que uno emprende. En especial a mi tía, que tuvo un papel fundamental en mi formación académica universitaria que ahora consigue un logro.

A mi novia, que es el apoyo emocional para superar los momentos complicados de una estancia alejada de casa y los seres queridos.

A un gran investigador, Maarten Saaltink, por todo el tiempo dedicado a enseñanzas multidisciplinarias y contribuciones al presente trabajo.

A mi asesor de tesis, Dr. Chavarri, por sus consejos y apoyo.

A mis compañeros, que fueron como una familia y entre todos sobrellevamos las dificultades y las experiencias.

Al grupo de trabajo del proyecto MEDISTRAES, que con sus investigaciones ayudaron a sacar adelante la información necesaria para la realización de la tesis.

Finalmente, agradezco a todos los profesionales de la UPC que brindaron experiencias, anécdotas y conocimientos valiosos para la culminación de este trabajo de investigación.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE CUADROS	xi
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. JUSTIFICACIÓN	3
1.2. OBJETIVOS	4
1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	4
II. REVISIÓN DE LA LITERATURA	6
2.1. ENSAYOS DE TRAZADORES “ <i>PUSH-PULL</i> ”	6
2.2. ECUACIÓN DE FLUJO Y TRANSPORTE PARA LA MODELACIÓN DE UN ENSAYO DE TRAZADORES	7
2.3. PROBLEMA DE ACUÍFEROS COSTEROS: DENSIDAD VARIABLE	10
2.4. FLUJO EN MEDIOS HETEROGENEOS: PLANTEAMIENTO DE LA DIFUSIÓN EN LA MATRIZ	14
2.5. TRANSPORTE REACTIVO	17
2.6. REACCIONES TÍPICAS EN ZONAS COSTERAS	21
2.7. REACCIONES REDOX	22
III. MATERIALES Y MÉTODOS	24
3.1. MATERIALES	24
3.1.1. LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	24

3.1.2. INSTRUMENTOS DE COLECTA DE DATOS.....	26
3.1.3. CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA	27
3.1.4. SOFTWARE DE MODELACION	32
3.2. METODOLOGÍA.....	33
3.2.1. DESCRIPCIÓN.....	33
3.2.2. PROCEDIMIENTO DE ANALISIS DE DATOS	36
IV. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.....	38
4.1. GENERALIDADES.....	38
4.2. COMPOSICION HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUIFERO COSTERO DE ARGENTONA.....	38
4.3. CLASIFICACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA.....	43
4.4. RELACIONES IÓNICAS Y ÁNALISIS DE REGRESIÓN	50
4.5. ESPECIACION Y CALCULOS DE PRHEEQC	60
4.6. PRINCIPALES PROCESOS QUÍMICOS.....	62
4.6.1. REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	62
4.6.2. REACCIONES DE DISOLUCIÓN - PRECIPITACIÓN.....	68
4.6.3. AMBIENTE REDOX	68
4.7. REACCIONES PREDOMINANTES EN LA MODELACION DE TRAZADORES REACTIVOS.....	71
V. MODELACIÓN NÚMÉRICA DEL ENSAYO DE TRAZADORES DEL TIPO “PUSH – PULL”	72
5.1. MODELACIÓN DEL ENSAYO CON TRANSPORTE CONSERVATIVO	72
5.1.1. MODELO DE ENSAYO DE TRAZADORES CON DENSIDAD CONSTANTE.....	

5.1.2. MODELO DE ENSAYO DE TRAZADORES CON DENSIDAD VARIABLE.....	82
5.1.3. MODELACIÓN DE ENSAYO DE TRAZADORES INCLUYENDO DIFUSIÓN EN LA MATRIZ	94
5.2. MODELACION DE ENSAYOS DE TRAZADORES DEL TIPO “PUSH-PULL” CON TRANSPORTE REACTIVO.....	99
5.2.1. CASO 1: INYECCION DEL TRAZADOR REACTIVO DE SODIO (NaCl)	102
5.2.2. CASO 2: INYECCION DE TRAZADOR REACTIVO DE CALCIO - CaO.	109
5.3. MODELACIÓN DE ENSAYO DE TRAZADORES REACTIVOS CON DIFUSIÓN EN LA MATRIZ.....	112
5.3.1. CASO 1: MODELACIÓN CON TRANSPORTE REACTIVO, DIFUSION EN LA MATRIZ E INTERCAMBIO CATIONICO.....	114
5.3.2. CASO 2: ENSAYO DE TRAZADORES REACTIVOS, INTERCAMBIO CATIONICO Y PRECIPITACIÓN – DISOLUCIÓN DE MINERALES	121
VI. CONCLUSIONES	127
VII. RECOMENDACIONES	129
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de un equipo de ensayo de trazadores.	8
Figura 2: Esquemización del flujo en un acuífero costero y zona de mezcla.....	10
Figura 3: Esquema del concepto de difusión en la matriz y geometría característica del poro.....	16
Figura 4: Ubicación regional.	24
Figura 5: Ubicación en detalle de la zona.....	25
Figura 6: Caracterización geológica regional.	29
Figura 7: Perfil diagráfico – geológico longitudinal.	30
Figura 8: Perfil diagráfico – geológico transversal.	30
Figura 9: Esquema conceptual de metodología de la investigación.....	35
Figura 10: a) Porcentaje de mezcla con agua marina, campaña de enero. b) Porcentaje de mezcla con agua marina, campaña de marzo.	42
Figura 11: a) Perfil de clasificación de aguas subterráneas enero 2016 según Stuyfzand, (1989). b) Perfil de clasificación de aguas subterráneas marzo 2016 según Stuyfzand, (1989).	45
Figura 12: a) Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, enero 2016. b) Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, marzo 2016.	46
Figura 13: Diagrama Piper campaña enero 2016.	48
Figura 14: Diagrama Piper campaña marzo 2016.	49
Figura 15: a) Relación magnesio – cloro. b) Relación estroncio – cloro. c) Relación calcio - cloro. d) Relación potasio – cloro. e) Relación sulfato – cloro. f) Relación nitrato – cloro. g) Relación bicarbonato – cloro. h) Relación sodio – cloro. i) Relación bario – cloro.....	51
Figura 16: a) Relación magnesio – cloro. b) Relación calcio – cloro. c) Relación potasio - cloro. d) Relación sodio – cloro. e) Relación sulfato – cloro. f) Relación nitrato – cloro. g) Relación alcalinidad – cloro. h) Relación hierro total – cloro. i) Relación bario – cloro.	55
Figura 17: a) Relación calcio – magnesio. b) Relación sodio – potasio. c) Relación potasio/sodio - calcio. d) Relación sodio – calcio. e) Relación calcio – bicarbonato. f) Relación pH – bicarbonato.....	57

Figura 18: a) Relación presión parcial del CO ₂ - cloro. b) Relación pH – Cloro.....	58
Figura 19: Índices de saturación de las muestras versus concentración de cloro.....	61
Figura 20: a) Sumatoria de cationes marzo 2016. b) Sumatoria de cationes corregida marzo 2016. c) Sumatoria de cationes enero 2016. d) Sumatoria de cationes corregida enero 2016.	64
Figura 21: Distribución bidimensional de los cationes corregidos.....	66
Figura 22: a) Distribución espacial de la sumatoria de cationes enero 2016. b) Distribución espacial de la sumatoria de cationes marzo 2016. c) Modelo conceptual de las reacciones de intercambio catiónico.	67
Figura 23: a) – f) Distribución bidimensional de los cationes de interés redóx. g) Relación carbono inorgánico total – cloro. h) Relación oxígeno disuelto – cloro.	70
Figura 24: a) Simplificación del flujo 3D – 2D. b) Distribución típica del flujo de un ensayo de trazadores por “push-pull”, acuífero libre y medio heterogéneo.....	74
Figura 25: Modelo conceptual.....	75
Figura 26: a) Distribución espacial de la concentración t: 8, 24 y 36 horas b) Perfil horizontal de distribución espacial de la concentración t: 4, 16, 24, 36,48 y 72 horas c) Curva de llegada del soluto. d) Distribución espacial del nivel piezométrico.	80
Figura 27: a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de inyección, tiempos de modelación t: 8 y 24 horas b) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de extracción, tiempos de modelación t: 32 y 96 horas c) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 8 horas d) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 32 horas e) Curva de llegada del soluto.	84
Figura 28: a) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N1 – 25. b) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N2 – 25. c) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N3 – 25. d) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N4 – 25.	88
Figura 29: a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de inyección, tiempos de modelación t: 8 y 24 horas b) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de extracción, tiempos de modelación t: 32 y 96 horas	

c) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 8 horas	
d) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 32 horas	
e) Curva de llegada del soluto.	91
Figura 30: 31 a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en el final de la fase de inyección, tiempo de modelación t: 24 horas. b) Perfil de distribución espacial de la concentración, tiempo de modelación t: 24 horas. c) Curva de llegada del soluto.	96
Figura 32: Modelo conceptual del ensayo de trazadores” push-pull” con transporte reactivo.	100
Figura 33: Evolución del índice de saturación de la halita.	103
Figura 34: a) – f) Curvas de evolución temporal de los cationes en solución, inyección de NaCl.	105
Figura 35: a) – e) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día.	107
Figura 36: a) Evolución de los índices de saturación de los minerales cálcicos presentes. b) Efectos de la inyección sobre el pH y presión parcial de CO ₂	111
Figura 37: Modelo conceptual del ensayo de trazadores” push-pull” con transporte reactivo y difusión en la matriz.	113
Figura 38: a) – f) Evolución temporal de los cationes en solución considerando la inyección de NaCl y difusión en la matriz.	116
Figura 39: a) – e) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día.	118
Figura 40: a) – e) Perfil de concentraciones de los cationes en solución en la dirección de la matriz, considerando inyección de NaCl (t: 1 día posición: pozo de inyección 0.038m).	120
Figura 41: a) – c) Evolución temporal de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, difusión en la matriz y precipitación mineral. d) Evolución temporal de SI del yeso. e) Evolución temporal de la calcita mineral disuelta.	123
Figura 42: a) – b) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día. c) – d) Perfil de concentraciones de los cationes en solución en	

la dirección de la matriz, considerando inyección de NaCl (t: 1 día posición: pozo de inyección 0.038m).....	125
---	-----

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1: Descripción de los puntos de medición y variables estudiadas.	28
Cuadro 2: Descripción de las zonas geológicas.....	29
Cuadro 3: Tipos de modelación realizada.	37
Cuadro 4: Parámetros fisicoquímicos y iones mayoritarios, campaña enero 2016.	39
Cuadro 5: Parámetros fisicoquímicos y iones mayoritarios, campaña marzo 2016.	40
Cuadro 6: Clasificación de aguas subterráneas, según Stuyfzand (1989)	44
Cuadro 7: Matriz de coeficientes de correlación.	59
Cuadro 8: Clasificación de modelos.....	72
Cuadro 9: Características físicas del modelo conceptual.	74
Cuadro 10: Descripción de la condición de contorno mass flow	76
Cuadro 11: Propiedades físicas del acuífero y del pozo de inyección.....	77
Cuadro 12: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad constante	78
Cuadro 13: Parámetros de modelación del ensayo de trazadores de densidad variable.....	83
Cuadro 14: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad variable (1).....	83
Cuadro 15: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad variable (2).....	90

Cuadro 16: Parámetros en la modelación de difusión en la matriz	95
Cuadro 17: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad constante y difusión en la matriz	95
Cuadro 18: Reacciones químicas presentes en la modelación de trazadores reactivos.....	101
Cuadro 19: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores reactivos.	103
Cuadro 20: Composición del agua de entrada e inicial.	104
Cuadro 21: Composición del agua inicial	110
Cuadro 22: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores reactivos.	115
Cuadro 23: Composición del agua de entrada e inicial.	115
Cuadro 24: Composición de las especies minerales.....	122

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó la modelación previa a un ensayo de trazadores, reactivos y conservativos, del tipo “*push – pull*”. El documento, tiene la finalidad de identificar la posible problemática que pueda presentar el ensayo considerando las características especiales de un acuífero costero.

En primer lugar, se realizó una caracterización hidrogeoquímica del acuífero, clasificando los tipos de agua e identificando las principales reacciones químicas presentes en la interacción de aguas de dominio continental con la proveniente de la intrusión marina. Se identificaron que los procesos químicos de interés son intercambio catiónico, disolución - precipitación de minerales y en menor escala oxidación de materia orgánica.

Luego, se procedió con la modelación utilizando los códigos TRANSIN, TRANSDENS y RETRASO. Se modeló la inyección de un trazador conservativo en un medio de densidad constante y con difusión en la matriz. Además, se modeló suponiendo flujo de densidad variable, la inyección de agua salina con trazador en un medio inicialmente dulce y viceversa. Posteriormente, se realizó una modelación donde el trazador interactuó con el acuífero según las reacciones químicas identificadas en la caracterización hidrogeoquímica.

Los resultados de la modelación mostraron que el flujo por densidad variable es un proceso importante que disminuye mucho la recuperación del trazador y por tanto la utilidad del ensayo (de 98 a 28 por ciento), cuando la densidad del agua inyectada es distinta del agua que la del agua inicial. La difusión en la matriz y reacciones químicas tienen un efecto y por tanto los ensayos se pueden utilizar para cuantificar estos procesos. Sin embargo, para detectar y cuantificar procesos químicos la composición química del agua inyectada debe ser suficientemente distinta que la del agua inicial.

Palabras Clave: Hidrogeología, modelación, trazadores, hidrogeoquímica, transporte de solutos en medio poroso.

ABSTRACT

In this work was presented a modeling study previous to a push-pull conservative and reactive tracer test. The document aims to identify the possible problems that may present the tracer test taking into account the special characteristics of a coastal aquifer.

First, a hydrogeochemically characterization of the aquifer was performed classifying the types of water and identifying the main chemical reactions present in the interaction of water from the continent with that seawater intrusion. The chemical processes of interest that were identified were: cation exchange, dissolution - precipitation of minerals and to smaller degree oxidation of organic matter.

Then, the modeling that was performed using the codes TRANSIN, TRANSDENS and RETRASO. The injection of a conservative tracer in a medium of constant density and with matrix diffusion was modeled. Furthermore, assuming modeled variable density flow, the injection was modeled of saline water a conservative tracer into an initially fresh medium and vice versa. Subsequently, a model was realized where the tracer can interact with the aquifer according to the chemical reactions identified by the hydrogeochemical characterization.

The results of the modeling showed that variable density flow is an important process which notably considerably diminishes the recovery of tracer and therefore the usefulness of the test (from 98 to 28 per cent), when the density of the injected water is different from that of the initial water. The matrix diffusion and chemical reactions have an effect and therefore the test can be used to quantify these processes. However, to detect and chemical reactions chemical processes, the chemical composition of the injected water must be sufficient different from that of the initial water.

Keywords: Hydrogeology, modelling, tracers, hydrogeochemistry, solute transport in porous media.

I. INTRODUCCIÓN

Los acuíferos costeros son un tema que involucra la interrelación de diferentes tópicos de la hidrología subterránea. En estos acuíferos hay una interacción entre el agua dulce del continente y el agua salina del mar. Esto provoca flujo por fuerzas de flotación, porque el agua salina es más densa que el agua dulce. Además, ésta tiene una composición química distinta del agua dulce, lo cual, al mezclarse causan reacciones químicas; tales como intercambio iónico y precipitación – disolución de minerales. Una manera de estudiar procesos que están ocurriendo en los acuíferos, es mediante ensayos *push – pull*, que consisten en inyectar agua con un trazador en un pozo y posteriormente realizar la extracción en el mismo pozo.

El presente trabajo de investigación correspondió al análisis de los procesos físicos y químicos que se pueden presentar en la realización de un ensayo de trazadores del tipo *push – pull* en un acuífero de costa. En primer lugar, se realizó la caracterización de la zona de estudio a nivel geológico regional, hidrogeológico, hidrogeoquímico y se identificaron los procesos que puedan afectar en el desarrollo del ensayo. Luego, se procedió con la modelación numérica de ensayo de trazadores, que fue desarrollado por etapas, que intentaron representar de forma adecuada la problemática encontrada. Los tópicos que se modelaron fueron: la modelación de un trazador conservativo, modelación en medios dependientes de la densidad, modelación de la difusión de la matriz y modelación de trazadores reactivos.

El aporte de la tesis está referido a la metodología para la caracterización hidrogeoquímica y los procesos químicos que se infieren de ella. Además, de los resultados y conclusiones de la modelación numérica del ensayo de trazadores para los diferentes casos aplicados y la evaluación de idoneidad para la realización de la prueba.

Por otro lado, las posibles limitaciones del trabajo están relacionadas con el comportamiento del ensayo real y su desenvolvimiento. Este trabajo fue enfocado con un carácter teórico, teniendo en su mayoría valores de modelación representativos basados en la literatura y los datos de campo, esta investigación puede usarse como punto de partida y ser contrastada con

valores obtenidos en el terreno cuando se realicen las pruebas hidráulicas y químicas respectivas. Los antecedentes relativos a este trabajo de investigación son multidisciplinarios, no se ha encontrado un trabajo que valore de forma similar la realización de un ensayo de trazadores *push –pull* en un acuífero costero. Pero, se tienen varias investigaciones que se han tomado como referencia durante cada etapa del desarrollo y redacción del mismo.

Sobre los ensayos *push – pull*, se tienen descripciones del método del ensayo, aplicaciones y detalles de resultados en trazadores biológicos y NAPL's (*Non-aqueous phase liquid*) en investigaciones de Istok et al. (1997, 2002). Además, se ha revisado documentación por Cassiani et al. (2005) sobre la estimación de la adsorción en este tipo de ensayos, que tiene referencia con el tema de intercambio catiónico que cobra protagonismo en esta tesis. Para complementar, se tiene un estudio completo de una prueba *push - pull* realizada por Gouze et al. (2008) en un acuífero costero español, que involucra la evaluación de la dispersión por métodos no fickeanos.

En el caso de la evaluación de los procesos químicos presentes en un acuífero costero y la caracterización hidrogeoquímica, se tienen estudios similares en acuíferos costeros. Andersen et al (2005), Ozler et al. (2003) y López et al. (2007) evalúan los procesos geoquímicos y el transporte de solutos que suceden en acuíferos similares al de este estudio, mencionando la importancia del intercambio catiónico en costa, precipitación – disolución de minerales y reacciones de oxidación típicas y complementando sus asunciones con pruebas de campo sólidas.

Sobre la modelación de las condiciones al ensayo de trazadores, se tiene literatura diversa y extensa. Para la comprensión del fenómeno del transporte de solutos con dependencia de la densidad y su problemática se refiere a Diersh et al. (2002), Simpson et al. (2003) y en el caso de medios heterogéneos, Schincariol et al. (1990, 1997) y Simmons et al. (2001). Para documentarse sobre los problemas de inestabilidades característicos en la modelación de flujo en densidad variable, están Elder (1967), Henry (1964); y, en la cuantificación, Rayleigh (1916).

Sobre los procesos de adsorción en la matriz y caracterización de heterogeneidades, se revisó de forma ligera los procesos teóricos y su planteamiento numérico de la difusión en la matriz en Carrera et al. (1990, 1998) y Silva et al. (2009).

Finalmente, la documentación sobre los procesos de transporte con reacciones químicas en planteamiento y modelación teórica fue revisado en Saaltink et al. (1996, 1998 y 2004) y un caso aplicado similar en Oltean et al. (2001).

1.1. JUSTIFICACIÓN

La necesidad de este trabajo está en la caracterización y descripción de los posibles problemas de la realización de un ensayo de trazadores con sus posibles variantes en el acuífero costero de Argenton - España. El medio litoral y la interacción de agua dulce y salina, predispone que se deban considerar e interrelacionar, modelación física y química en los procesos de transporte en el medio poroso.

La modelación en la actualidad es una herramienta ampliamente utilizada en el ámbito de la ingeniería, esta nos permite simular situaciones y apoya a la toma de decisiones. La modelación previa a ensayos, que se puede replicar a proyectos o infraestructuras, nos permite tener una idea aproximada del desenvolvimiento de la prueba y optimizar recursos económicos y de capital humano en la obtención de resultados.

En el Perú, país donde tenemos un extenso litoral costero, es posible incluir la metodología y resultados de la investigación como precedente en la realización a ensayos de trazadores, considerando las problemáticas y planteamientos definidos a lo largo del estudio en referente a las condiciones de flujo y transporte del medio poroso. Con estas se puede complementar las proyecciones de uso y control en la gestión de los recursos hídricos subterráneos.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de investigación fue caracterizar el acuífero a nivel hidrogeoquímico y modelar un ensayo de trazadores conservativos y reactivos bajo las condiciones de un acuífero costero.

Los objetivos específicos son:

- Caracterizar, a nivel hidrogeoquímico, el acuífero costero de Argentona ubicado en Cataluña – España e identificar los procesos químicos presentes.
- Modelar un ensayo de trazadores del tipo *push – pull* en un acuífero costero bajo las siguientes características:
 - Transporte conservativo: medio homogéneo, medio dependiente de la densidad del fluido, difusión en la matriz.
 - Transporte reactivo: intercambio catiónico y precipitación – disolución de minerales.
- Evaluar la idoneidad de la realización del ensayo bajo todas las pruebas realizadas.

1.3. ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación se ha escrito por la conformación de siete capítulos. El primero incluye la introducción al tema, la descripción de los antecedentes literarios más relevantes, los objetivos y la estructura.

En el capítulo dos, se realiza una revisión de la literatura existente sobre lo referido a los ensayos “*push – pull*”, se revisan las ecuaciones fundamentales del flujo en medio poroso y su adaptación a nuestro caso particular. Se introduce al flujo dependiente de la densidad y su problemática en la modelación y como interpretar sus resultados; por otro lado, también se plantea la formulación de la difusión en la matriz y finalmente se da una aproximación superficial al transporte reactivo y se explica las reacciones químicas típicas de un acuífero costero.

En el capítulo tres, que corresponde a materiales y métodos, se describe la zona de estudio y se presentan los estudios preliminares referidos a esta como la descripción geológica e

hidrogeológica. Además, se explica la metodología del trabajo de investigación, se hace referencia a los softwares utilizados en la modelación, así como su relevancia y se explica el proceso de evaluación de los datos obtenidos y modelos realizados.

En el capítulo cuatro, se realiza una caracterización hidrogeoquímica con los datos de campo disponibles. Se describe la composición química para luego hacer una clasificación espacial de la composición de las aguas bajo diferentes métodos que incluyen clasificación mediante iones mayoritarios, métodos estadísticos y gráficos de PIPER. Además, se hace un análisis de relaciones iónicas y regresiones estadísticas, luego se realiza un análisis de los posibles procesos químicos que suceden en el acuífero, que incluyen intercambio catiónico, precipitación – disolución de minerales y procesos redóx. Finalmente, se concluye con un modelo conceptual del resumen de procesos mencionados.

En el capítulo cinco, se realizan todas las modelaciones numéricas del ensayo de trazadores del tipo “*push – pull*”. Estas incluyen modelación en densidad constante en un medio homogéneo, modelación en densidad variable, inclusión de la difusión en la matriz y modelaciones considerando trazadores conservativos y reactivos en un proceso químico. Cada simulación incluye un modelo conceptual, condiciones de contorno e iniciales adecuadas y el análisis y discusión de los resultados de forma independiente.

Finalmente, en el capítulo seis y siete se presentan las conclusiones globales y contribuciones del trabajo de investigación y recomendaciones.

II. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1. ENSAYOS DE TRAZADORES “*PUSH-PULL*”

Los ensayos del tipo *push-pull*, son parte de un grupo de pruebas de campo para la determinación in situ de propiedades físicas, químicas y biológicas de un acuífero; se han realizado numerosas investigaciones referentes a la modelación para la determinación y calibración de parámetros con este tipo de ensayos (Istok et al., 1997, 2002; Schroth et al., 2001; Haggerty et al., 1998.; Vandenbohebe et al., 2009).

Estos ensayos consisten en la inyección controlada de un soluto a través de un pozo de inyección y luego la extracción de la mezcla o solución de agua subterránea por el mismo pozo. La concentración inyectada dependiendo de la geometría ranurada del pozo se inyecta en todo el espesor ranurado o en alguna longitud localizada. La penetración del trazador va a depender de muchos factores como las heterogeneidades del medio, el espesor saturado, proceso y tipo de construcción del pozo y tiempos o características específicas de la inyección y/o extracción.

Según lo descrito por Istok et al. (1997), los ensayos *push-pull* tienen dos fases. La primera es la fase de inyección, donde la solución de prueba será empujada (*pushed*) dentro del acuífero y fluirá radialmente según las condiciones de permeabilidad hasta formar aproximadamente un volumen cilíndrico teniendo como punto central el punto de inyección; y la segunda es la fase de extracción, donde la solución ensayada o mezcla de agua subterránea será bombeada (*Pulled*) por el mismo pozo y las concentraciones del trazador, reactante y posibles productos de las reacciones serán medidas del agua extraída en función del tiempo, y así determinar la llamada curva de llegada (*Breakthrough curves*), para cada soluto. Por otro lado, también cabe mencionar que, puede existir una fase de espera (*drift phase*) donde el soluto tendrá movimiento por el gradiente natural libre de inyecciones o extracciones para que sucedan las reacciones de ser necesario.

Las curvas de llegada muestran el comportamiento de la variable a estudiar a través del tiempo y sus descensos o incrementos, según las características del ensayo esto puede describir procesos químicos y físicos del acuífero, además estas curvas se pueden usar para

la identificación de colas o *tailings*, que hacen referencia a un tipo de adsorción o retardo de concentración: los fenómenos causantes de esto pueden ser retardo por adsorción, intercambio catiónico, heterogeneidades y/o cinética química.

Para describir la parte experimental, en un ensayo de trazadores típico en donde toda la extensión del pozo esta ranurado; es necesario aislar la zona de interés de inyección previamente seleccionada según las especificaciones hidráulicas e interés científico.

Para el aislamiento se utilizan *packers* u obturadores, que son sistemas neumáticos o hidráulicos, que mediante presión en los extremos impiden el flujo en la dirección vertical, permitiendo solo el movimiento horizontal del agua. Estos sistemas cuentan con sensores de presión, y un equipo especial para la colocación de la bomba y los sensores respectivos de flujo y/o energéticos. Algunos sistemas específicos llevan sensores de temperatura, pH, conductividad eléctrica entre otros parámetros químicos. En la Figura 1 se puede apreciar un esquema de un equipo de ensayo de trazador realizado por Gouze et al. (2008).

2.2. ECUACIÓN DE FLUJO Y TRANSPORTE PARA LA MODELACIÓN DE UN ENSAYO DE TRAZADORES

La modelación del ensayo se rige en un medio poroso donde la ecuación de balance de masa y la ley de Darcy son las que priman como física fundamental. La ecuación de flujo, que es el acople de ambas, fue descrita por numerosos autores con diferentes parámetros, pero se ha tomado la del manual del código TRANSIN (Carrera et al., 1995) como referencia, ecuación de flujo en n dimensiones.

$$S_y \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla(K\nabla h) + f \quad (2.1)$$

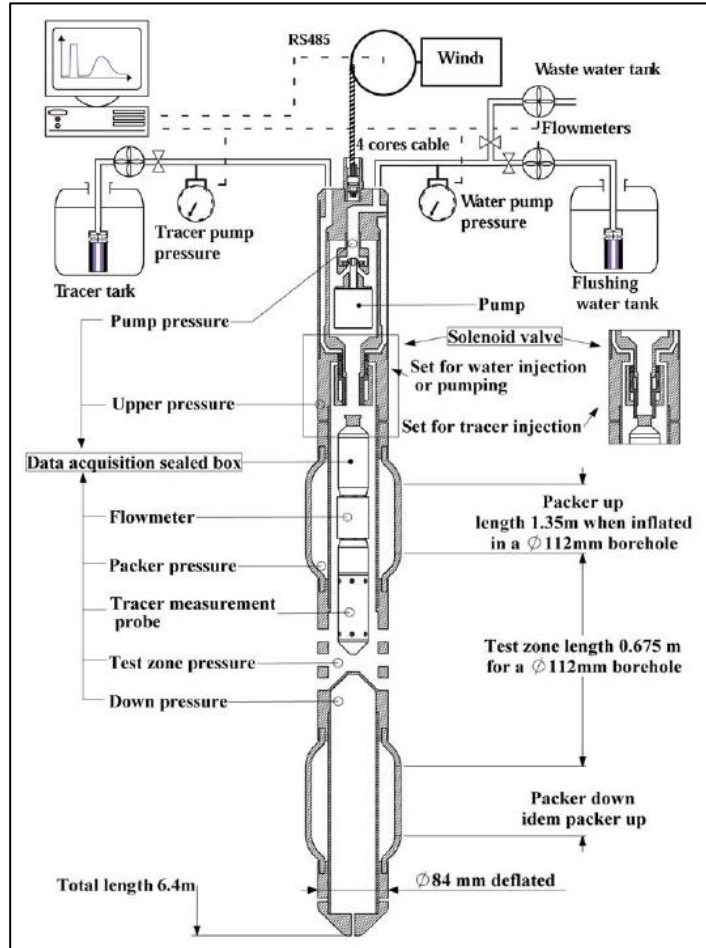


Figura 1: Esquema de un equipo de ensayo de trazadores.

Fuente: Gouze et al. (2008)

Donde:

S_w : Es el índice de saturación del agua [-].

\mathbf{K} : Es el tensor de conductividad hidráulica [L/T].

h : Es la altura piezométrica, comúnmente carga hidráulica ($h = \frac{p}{\gamma} + z$) [L].

f : Es la recarga instantánea por fuentes externas [$L^3/T / L^3$].

S_y : Es el coeficiente de almacenamiento específico [L^{-1}].

t : Es el tiempo de modelación [T].

Esta ecuación puede ser simplificada para el caso específico de la inyección radial unidimensional planteada en este documento, según la forma:

$$rS \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} (rT \frac{\partial h}{\partial r}) + f_r \quad (2.2)$$

Donde:

r: Es la distancia radial [L].

T: Es la transmisividad hidráulica [L²/T].

S: Coeficiente de almacenamiento [-].

f_r: Es la recarga instantánea [L²/T].

La ecuación de transporte de solutos en el medio poroso, que considera advección, dispersión, difusión, degradación, fuente externa y retardo, se describe de la siguiente forma:

$$\phi R \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}\nabla c) - \mathbf{q}\nabla c + r_r(c - c') - \theta\lambda R c \quad (2.3)$$

$$R = 1 + k_d \rho \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (2.4)$$

Donde:

ϕ: Es la porosidad del medio [-].

S_w: Es el índice de saturación del agua [-].

D: Es el tensor de dispersión [L²/T].

c y c': Es la concentración de soluto interna y externa [M/L³].

q: Es el flujo de Darcy [L/T].

t: Es el tiempo de modelación [T].

R: Es el coeficiente de retardo [-].

r_r: Es la recarga instantánea por fuentes externas [L³/T].

λ: Es el factor de degradación de primer orden [T⁻¹].

k_d: Es la constante de equilibrio de adsorción [L³/M].

ρ: Es la densidad aparente del suelo [M/L³].

La ecuación simplificada que se usa en la modelación del ensayo de trazadores, para una dimensión y descartando los procesos de degradación química y fuentes externas, se escribe:

$$\phi r b R \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{rr} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - r q \frac{\partial c}{\partial r} \quad (2.5)$$

Donde:

b : Es el espesor referido al perímetro circunferencial [L].

D_{rr} : Es la dispersión en la dirección radial [L^2/T].

2.3. PROBLEMA DE ACUÍFEROS COSTEROS: DENSIDAD VARIABLE

En los acuíferos costeros, limítrofes con la línea de mar, presentan en su gran mayoría problemas de intrusión marina. Este fenómeno está referido al avance del agua de mar sobre el territorio continental generando una zona de agua salina, agua dulce y zona de mezcla (Figura 2); las concentraciones del agua de mar son notablemente diferentes al de cualquier agua subterránea continental, son mucho más densas. Este proceso de intrusión ha sucedido durante ciclos geológicos completos y la delimitación de la zona de intrusión debería de estar en equilibrio natural a excepción de fenómenos naturales extremos y modificaciones del volumen realizadas por el hombre. Durante los últimos tiempos la sobreexplotación y la inadecuada gestión de los recursos hídricos subterráneos han devenido en problemas más graves de avance de la cuña marina.

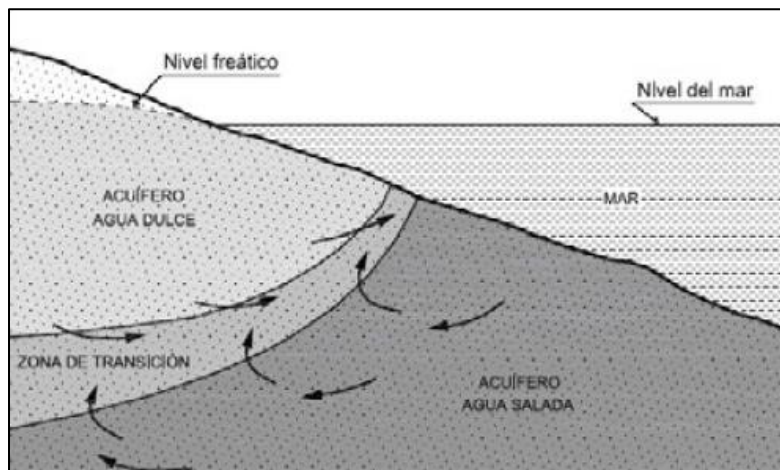


Figura 2: Esquematzación del flujo en un acuífero costero y zona de mezcla.

Fuente: Modificado de Custodio y Llamas (1983).

En este caso, la situación de realizar un ensayo de trazadores amerita el análisis de los problemas de densidad. Considerando que este ensayo se realizará en una zona de mezcla donde las densidades de la solución a inyectar y el agua presente del acuífero pueden variar de forma considerable.

Los flujos de diferente densidad tienen gradientes verticales no despreciables, que pueden afectar en la fase de recuperación de los trazadores. A continuación, se explicará las ecuaciones que gobiernan las fuerzas de flotación y su relación con el flujo y transporte de solutos en aguas subterráneas.

La ecuación general del flujo en aguas subterráneas, Ley de Darcy, se escribe de la siguiente forma considerando patrones de flotación.

$$q = -\frac{\mu_0}{\mu} \mathbf{K} (\nabla h_f + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \nabla z) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{K} = \frac{kk_r \rho_0 g}{\mu_0} \quad (2.7)$$

$$h_f = \frac{\rho}{\rho_0} h + \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) z \quad (2.8)$$

Donde:

μ : Es la viscosidad dinámica del agua [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$].

μ_0 : Es la viscosidad dinámica de referencia del agua [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$].

\mathbf{K} : Es la conductividad hidráulica [L/T].

h_f : Es el nivel equivalente de agua dulce [L].

ρ : Es la densidad del agua [M/L^3].

ρ_0 : Es la densidad de referencia del agua [M/L^3].

z : Es la cota del terreno [L].

h : Es el nivel piezométrico en metros [L].

q : Es el flujo de Darcy [L/T].

k: Es la permeabilidad intrínseca del suelo [L²].

g: Es la aceleración de la gravedad [L²/T].

k_r : Es la permeabilidad relativa [-], en la zona saturada es 1.

Se introduce una nueva variable en esta ecuación que luego será nombrada en la presente tesis, esta es el nivel equivalente; que es el nivel de agua considerando la presión de agua dulce y la presión de agua salina.

Esta ecuación de Darcy modificada o general conlleva a una nueva ecuación de flujo y transporte. Además, para la solución del problema deberá estar presente una ecuación constitutiva de acople que es la ecuación de la variación de la densidad con la concentración, todas ellas serán descritas a detalle a continuación.

La ecuación de flujo dependiente de la densidad es:

$$\rho \frac{\partial \phi}{\partial h_f} \frac{\partial h_f}{\partial t} + \rho \phi \beta_w \frac{\partial w}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\frac{\rho \mu_0}{\mu} \mathbf{K} (\nabla h_f + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \nabla z) \right] + \rho^* r \quad (2.9)$$

Donde:

ϕ : Es la porosidad del medio [-].

w : Es la es la fracción másica [-].

β_w : Es la constante de relación de fracción másica – densidad [-]. ($\beta_w = \frac{\partial \rho}{\rho \partial w}$)

$\rho^* r$: Es el término fuente de aporte de líquido [MT⁻¹].

La ecuación de transporte dependiente de la densidad es como sigue:

$$\rho R \phi \frac{\partial w}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{q} w) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{D} \nabla w) - \lambda \rho (\phi + k_d \rho_d) w + \rho^* r w^* \quad (2.10)$$

Donde:

ρ : Es la densidad [M/L³].

D: Es el tensor de dispersión [L^2/T].

λ : Es el factor de degradación de primer orden [T^{-1}].

ρ^*rw^* : Es el término fuente de aporte de sales [MT^{-1}].

En esta ecuación se incluyen los términos de advección, difusión, dispersión, retardo, degradación química de primer orden y fuentes externas.

Finalmente, se presenta la ecuación constitutiva de la densidad que sirve de acople en la fracción másica y la densidad del líquido. Para esta ecuación existen diversos modelos. Los más usados son el exponencial y el lineal, pero existen modelos especializados para líquidos diferentes del agua o situaciones especiales. Se tomó en el modelo la ecuación exponencial según las referencias del código TRANSDENS (Hidalgo, 2011).

$$\rho = \rho_0 e^{\beta_w(w-w_0)} \quad (2.11)$$

La modelación de problemas de flujo y transporte con densidad variable siempre ha estado marcada por incertidumbres debido a la naturaleza de la solución numérica. Para disipar algunas dudas y uniformizar las soluciones de la modelación, se tienen dos puntos de partida o benchmarks que se usan para calibrar o probar los modelos. Estos tienen diferentes áreas de acción. El primero, es el problema de Elder (Elder, 1967), se utiliza para flujos inestables donde el soluto más denso está sobre el de menor densidad y genera un flujo rotacional inestable, propiciando celdas convectivas y formando mezcla a través de *fingers* o mezclas convectivas. El segundo caso, es el problema de Henry (Henry, 1964), donde se simula la situación de una intrusión marina, técnicamente un problema estable donde el fluido más denso está por debajo, se usa como punto de partida para observar una solución adecuada a la no linealidad establecida por la codependencia de la densidad y la concentración de solutos.

Para caracterizar la inestabilidad que pueda presentar al modelo, se ha planteado un número adimensional que relaciona las fuerzas de flotación y gravitacionales con las de dispersión y difusión. Este número es el de Rayleigh (Rayleigh, 1916) teniendo en cuenta un número crítico se puede sugerir parámetros estables en la formación de celdas convectivas y plumas de dispersión inestables.

$$Ra = \frac{U_c H}{D_0} = \frac{\rho_0 * g * k * \beta * (C_{max} - C_{min}) * H}{\theta * \mu_0 * D_0} \quad (2.12)$$

Donde:

ρ_0 : Densidad de referencia [M/L³].

U_c : Velocidad de movimiento de masa [L/T].

g : Aceleración de la gravedad [L²/T].

k : Permeabilidad intrínseca [L²].

β : Coeficiente de cambio de densidad [-].

C : Concentración de soluto [M/L³].

H : Longitud característica [L].

θ : Porosidad [-].

μ : Viscosidad dinámica de referencia [ML⁻¹T⁻¹].

D : Coeficiente de difusión [L²/T].

En la simulación de flujo en densidad variable la problemática fundamental es la no linealidad que presentan las ecuaciones del modelo. Estas generan, en consecuencia, inestabilidad numérica en la solución, lo más acertado es utilizar la metodología disponible y planteada en la corroboración de la estabilidad de los resultados, la comparación en campo y calibración de este tipo de modelos tiene un orden de dificultad mayor, debido a la mayor incertidumbre que presentan.

2.4. FLUJO EN MEDIOS HETEROGENEOS: PLANTEAMIENTO DE LA DIFUSIÓN EN LA MATRIZ

Los procesos de difusión en la matriz a nivel general, pueden considerarse como un planteamiento conceptual de la caracterización de la heterogeneidad y procesos microscópicos indeterminados que pueden retrasar el transporte de solutos en el medio poroso (Carrera et al., 1998). En forma matemática, se plantea como un intercambio de soluto

entre dos zonas, una inmóvil y la otra móvil; cada una cuenta con sus propias características físicas y la solución viene dada por el acople de ambas ecuaciones de balance de soluto. La zona inmóvil es usualmente considerada como matriz sólida o roca, pero también se puede aplicar este planteamiento a suelos cohesivos (Carrera et al., 1990) y granulares (Wood et al., 1990).

El planteamiento de difusión en la matriz en la modelación de un ensayo de trazadores abarca el acople de dos ecuaciones de transporte. La de la zona móvil que incluye todos los procesos químicos y físicos del movimiento de solutos y la recepción del soluto desde la zona inmóvil, y la de la zona inmóvil que supone solo transporte por difusión y posiblemente retardo.

Los parámetros físicos son diferentes y tienen una representación física distinta en ambas ecuaciones. Los parámetros de la zona inmóvil que tienen gran relevancia son la porosidad inmóvil (relación de volumen de poros en la matriz), la superficie de reacción o específica, que depende del tipo de grano a modelar (usualmente se consideran tres casos cilíndricos, esféricos y laminares), y finalmente (Figura 3), la distancia desde la zona móvil hasta la superficie inmóvil que depende fundamentalmente de la geometría del acuífero y de la conformación microscópica planteada.

La ecuación de transporte de la zona móvil acoplado el término de recepción de soluto desde la matriz se expresa:

$$\phi R \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}\nabla c) - \mathbf{q}\nabla c + q_r(c - c') - \phi\lambda R c - \sigma_m \phi_m D_m \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (2.13)$$

Donde:

z: Dirección perpendicular al flujo de agua de la zona móvil [L].

σ_m : Superficie específica de la zona inmóvil [L^2/L^3].

ϕ_m : Porosidad de la zona inmóvil [-].

D_m : Coeficiente de difusión de la zona inmóvil [L^2/T].

c_m : Concentración de soluto en la zona inmóvil [M/L^3].

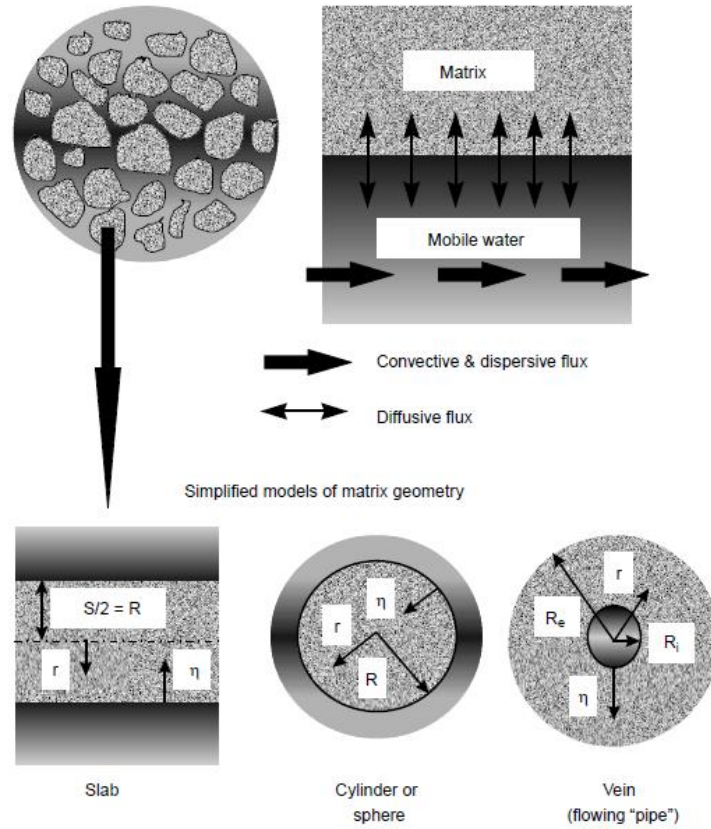


Figura 3: Esquema del concepto de difusión en la matriz y geometría característica del poro.
 Fuente: Modificado de Carrera (1998).

Ecuación de transporte de la zona inmóvil:

$$\phi_m R_m \frac{\partial c_m}{\partial t} = \phi_{im} D_{im} \frac{\partial^2 c_{im}}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Donde:

x: Dirección paralela al almacenamiento en la matriz [L].

El acople de ecuaciones como se puede observar, tiene una naturaleza donde la matriz está ubicada geoméricamente alrededor del flujo, más específicamente en la zona transversal. Esto es debido a que según el planteamiento la matriz rodea a los canales de flujo que se desarrollan en el medio poroso.

2.5. TRANSPORTE REACTIVO

El transporte de solutos acoplado con reacciones químicas, denominado transporte reactivo, ha sido estudiado durante las últimas décadas. En lo referido a la optimización de metodologías numéricas en la solución de la problemática, se debe tener en cuenta que este involucra numerosas incógnitas acoplando un sistema físico de flujo y transporte en medios porosos y un sistema químico referido a la composición y especiación química de las aguas. Considerando este planteamiento se pueden resolver incógnitas de situaciones donde aguas subterráneas de diferente composición química tienden a mezclarse de forma natural, como un acuífero costero, o forzada en pruebas o ensayos de laboratorio.

Las ecuaciones que están incluidas en los códigos numéricos incluyen de forma simplificada dos partes: la modelación de reacciones químicas, que incluyen el enfoque de equilibrio, la ley de acción de masas y, en algunos casos, enfoques cinéticos; y, la ecuación de transporte de solutos descrita en las secciones anteriores.

Para el planteamiento de un problema de transporte con reacciones químicas es indispensable de la definición del sistema químico. Para esto es necesario caracterizar todas las especies químicas (NS), reacciones (NR) y componentes presentes en el medio (NC). Para esto se usa la formulación de la matriz de coeficientes estequiométricos (S), esta tiene las dimensiones de NR (número total de reacciones químicas) x NS (número de especies químicas primarias); esta matriz a su vez esta acoplada por dos sub-matrices según la simplificación de Saaltink et al. (1998), para la reducción de tiempo de cálculo.

Tiene la forma:

$$\mathbf{S}_e = [\mathbf{S}_1 | \mathbf{S}_2] \quad (2.15)$$

Donde:

\mathbf{S}_1 : Es la matriz estequiométrica de las especies primarias [-].

\mathbf{S}_2 : Es la matriz estequiométrica de las especies secundarias [-].

La definición de las especies primarias y secundarias, se hace considerando que la matriz \mathbf{S}_2 sea invertible y que las actividades o concentraciones resultantes estarán en función de \mathbf{S}_1 .

En segundo lugar, es necesario clasificar la ley de acción de masas en forma matricial, lo que simplificaría el cálculo e implementación numérica de parámetros termodinámicos como coeficientes de actividad y constantes de equilibrio. Se simplifica según Saaltink et al. (1996) como sigue:

$$\mathbf{S}_e * \log(\mathbf{a}) = \log(\mathbf{k}) \quad (2.16)$$

$$\log(\mathbf{a}) = \log(\mathbf{c}) + \log(\boldsymbol{\gamma}(\mathbf{c})) \quad (2.17)$$

Donde:

\mathbf{S}_e : Matriz de coeficientes estequiométricos referidos a un grupo de reacciones “x” (pueden ser en equilibrio, cinética, acuosas, adsorbidas, totales, entre otras) [-].

\mathbf{a} : Vector de actividades de las especies químicas [-].

\mathbf{c} : Vector de concentraciones [M/L³].

$\boldsymbol{\gamma}(\mathbf{c})$: Vector de coeficientes de actividad [-].

\mathbf{k} : Vector constantes de equilibrio [-].

Existen representaciones de la ley de acción de masas para casos específicos como pueden ser el de: especies acuosas, solidas, gaseosas, o interacción entre ellas, así como también para casos de adsorción y/o cinética. No se describirá ni se ahondará en el tema debido que queda fuera de los alcances de la tesis.

Luego de definido el sistema químico, se procede al acoplamiento en la ecuación de transporte de solutos, esta se plantea considerando un transporte conservativo y uno reactivo.

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{M}\mathbf{L}(\mathbf{c}) + \mathbf{S}_e^t \mathbf{r}_e + \mathbf{S}_k^t \mathbf{r}_k(\mathbf{c}) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{L}(\mathbf{c}) = \nabla(\mathbf{D}\nabla\mathbf{c}) - \frac{\mathbf{q}}{\phi}\nabla\mathbf{c} + \mathbf{m} \quad (2.19)$$

Donde:

S_e^t, S_k^t : Matrices estequiométricas transpuestas [-]. Los subíndices “e” indican equilibrio y “k” cinética.

M : Matriz diagonal de fase de transporte conservativo (fase sólida, acuosa, adsorbida, etc.) [-].

$L(c)$: Transporte conservativo incluye advección, difusión y termino fuente $[ML^{-3}T^{-1}]$.

r_e : Reacciones químicas en equilibrio [-].

$r_k(c)$: Reacciones químicas en cinética [-].

c : Vector de concentraciones $[M/L^3]$.

Para la simplificación de la ecuación de transporte reactivo y su solución numérica se ha estudiado el método de planteamiento por componentes, que elimina el término de reacciones en equilibrio (r_e), bajo el siguiente planteamiento:

$$U * S_e^t = 0 \Rightarrow U * S_e^t * r_e = 0 \quad (2.20)$$

Donde, la matriz U tiene unas dimensiones $(NS - NR) \times NS$ y tiene infinitas posibilidades de ser creada.

Considerando la matriz de componentes en la ecuación de transporte reactivo y siendo eliminada las reacciones en equilibrio:

$$U \frac{\partial c}{\partial t} = UML(c) + US_k^t r_k(c) \quad (2.21)$$

La matriz U puede ser calculada con el método de eliminación de eliminación Gauss - Jordan, teniendo en consideración el planteamiento de las matrices estequiométricas primarias y secundarias y la ley de acción de masas.

$$U = [I_{NS-NR} | -S_1^t(S_2^t)^{-1}] \quad (2.22)$$

La matriz de componentes será el acople de: la matriz identidad de la diferencia del número de especies de con el de reacciones y la inversa de la relación de matrices estequiométricas

primarias y secundarias. La definición de las matrices puede dar como resultado infinidad de matrices de componentes diferentes.

Una de las funcionalidades de la matriz de componentes es el planteamiento de la ecuación de transporte reactivo en función de componentes, reemplazando las actividades o concentraciones de los elementos químicos. Para esto se define la concentración total del elemento (u).

$$\mathbf{u} = \mathbf{U} * \mathbf{c} \quad (2.23)$$

Además, se considera la separación de la matriz de componentes y vector de concentraciones por fases: acuosa, adsorbida y mineral.

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_a \\ \mathbf{c}_d \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} \quad \mathbf{U} = (\mathbf{U}_a | \mathbf{U}_d | \mathbf{U}_m) \quad (2.24)$$

Considerando las ecuaciones anteriores se plantea una nueva ecuación de transporte reactivo:

$$\mathbf{U}_a \frac{\partial \mathbf{c}_a}{\partial t} + \mathbf{U}_d \frac{\partial \mathbf{c}_d}{\partial t} + \mathbf{U}_m \frac{\partial \mathbf{c}_m}{\partial t} = \mathbf{U}_a L(\mathbf{c}_a) + \mathbf{U}_d L(\mathbf{c}_d) + \mathbf{U}_m L(\mathbf{c}_m) + \mathbf{U} \mathbf{S}_k^t \mathbf{r}_k(\mathbf{c}) \quad (2.25)$$

Finalmente, considerando la ecuación de transporte a nivel de componentes y simplificando, el transporte conservativo de las especies inmóviles que son las de fase adsorbida y las de fase mineral, queda:

$$\frac{\partial \mathbf{u}_a}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{u}_d}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{u}_m}{\partial t} = L(\mathbf{u}_a) + \mathbf{U} \mathbf{S}_k^t \mathbf{r}_k(\mathbf{c}) \quad (2.26)$$

Bajo estos planteamientos resumidos de Saaltink et al. (1996,1998) se puede entender las ecuaciones de transporte reactivo que participan en los códigos y su método de solución numérica.

Para la modelación del ensayo de trazadores planteado, se prevé tener información de cómo interactúan las especies químicas mediante las siguientes reacciones: intercambio catiónico y precipitación o disolución de minerales.

Para la modelación se usará un software libre de investigación RETRASO (*Reactive Transport of Solutes*) que involucra todas las reacciones que se plantean como posibles durante el ensayo, este código fue desarrollado por Saaltink (2004).

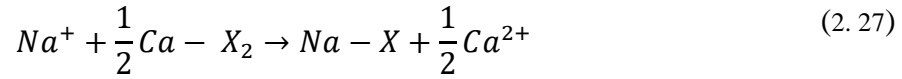
2.6. REACCIONES TÍPICAS EN ZONAS COSTERAS

Los acuíferos costeros a nivel químico son la mezcla de dos tipos de agua, una salina que es el aporte marino, la segunda el agua continental que hace referencia a la interacción del río con el acuífero y las posibles recargas por precipitación y la tercera que es la mezcla de ambas. De forma general se considera una composición química basada en iones mayoritarios para cada una de estas aguas; en el agua salina predominan Na^+ y Cl^- y son llamadas cloruradas – sódicas, el agua continental predominan los iones HCO_3^- y Ca^{+2} y tienden a ser bicarbonatadas cálcicas y por último la zona de mezcla pueden tener una composición mayoritaria dependiendo de la fracción de agua salina que varía entre estos cuatro iones.

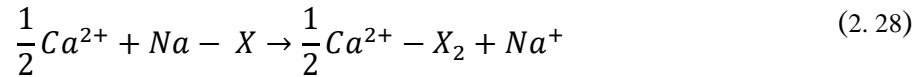
Uno de los procesos químicos presentes bajo estas circunstancias es, el intercambio catiónico de cationes Na^+ - Ca^{+2} y de forma complementaria Mg^{+2} - K^+ . Cabe resaltar que para que esto cobre relevancia es importante analizar el tipo de suelo y su capacidad de intercambio catiónico (CIC) inherente siendo esta mayor para el caso de los acuíferos con contenidos altos de arcillas o materia orgánica,

En los acuíferos costeros donde predominan las arenas existe capacidad de intercambio catiónico considerable para que influya en los procesos fisicoquímicos y es necesaria su cuantificación para una correcta caracterización (Appelo, 1994; Ozler et al., 2003; Andersen et al., 2005; López et al., 2007; Mondal et al., 2010)

La reacción típica durante la intrusión marina es:

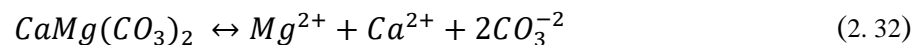
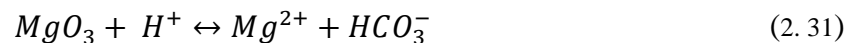
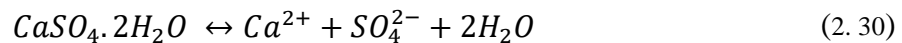
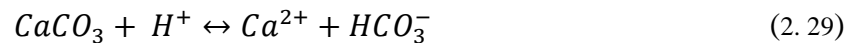


Mientras que la de retroceso de la cuña es:



Estas reacciones son las mismas para el caso de Mg^{+2} y el K^+ , la superficie de adsorción está representada por X_n .

Otro de los procesos que incluyen este tipo de acuíferos, es la precipitación o disolución de los minerales presentes, sobre todo estos juegan un papel importante en la reacción de intercambio iónico. Estos pueden ser calcita, anhidrita, dolomita, magnesita, rocas calcáreas y en menor medida barita, minerales sulfatados o férricos. Se debe considerar que para que sucedan este tipo de reacciones es necesaria una identificación previa de la presencia del mineral en el acuífero realizado una exploración geológica y un estudio de caracterización hidrogeoquímica, algunas reacciones se pueden describir como sigue:

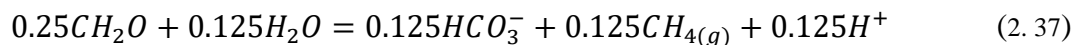
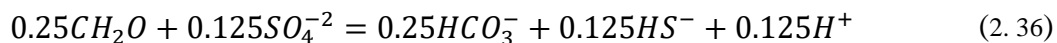
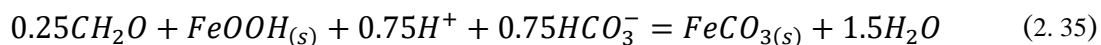
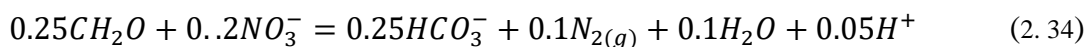
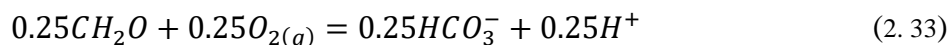


2.7. REACCIONES REDOX

Las reacciones redox, que muchas veces son del tipo biológicas, donde se involucran un cambio de electrón, para la transformación de la materia de un estado a otro por organismos aceleradores del proceso. Estos pueden ser bacterias, hongos, microorganismos, etc.

Usualmente se considera la reducción – oxidación de la materia orgánica y su cadena de reacciones consecuente como el proceso redox predominante en los acuíferos.

Para esto se detallarán las reacciones de oxidación de materia orgánica donde participan el oxígeno, nitratos, hierro y sulfatos. Estas reacciones son secuenciales e incluyen procesos de respiración aeróbica (ecuación 2.33), desnitrificación (ecuación 2.34), reducción del Fe (ecuación 2.35), reducción del sulfato (ecuación 2.36) y metanogénesis (ecuación 2.37).



III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

3.1.1. LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio para la caracterización hidrogeoquímica y desarrollo del posible ensayo de trazadores está ubicada en el noreste de la ciudad de Barcelona, comunidad autónoma de Cataluña, en España. Esta zona está definida como un conjunto de piezómetros y pozos que están ubicados en la zona de descarga del acuífero de Argenton y río con el mismo nombre, esta zona es colindante y tiene una frontera con el Mar Mediterráneo, como se puede observar en las Figuras 4 y 5.



Figura 4: Ubicación regional.
Fuente: Google Earth

La instrumentación de la zona está controlada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC - IDAEA) en conjunto con la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) y la Universitat de Barcelona (UB), que formando una asociación para proyectos de investigación conjuntos desarrollan y mantienen las instalaciones.

La justificación de las instalaciones de auscultación es la recolección de datos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos y de soporte para la identificación de los fenómenos de flujo, transporte de solutos, transporte reactivo y de calor en un medio heterogéneo. La zona de estudio presenta el fenómeno de intrusión marina con lo cual se debe tener especial consideración en todos los procesos de modelación por las posibles variaciones de densidad.

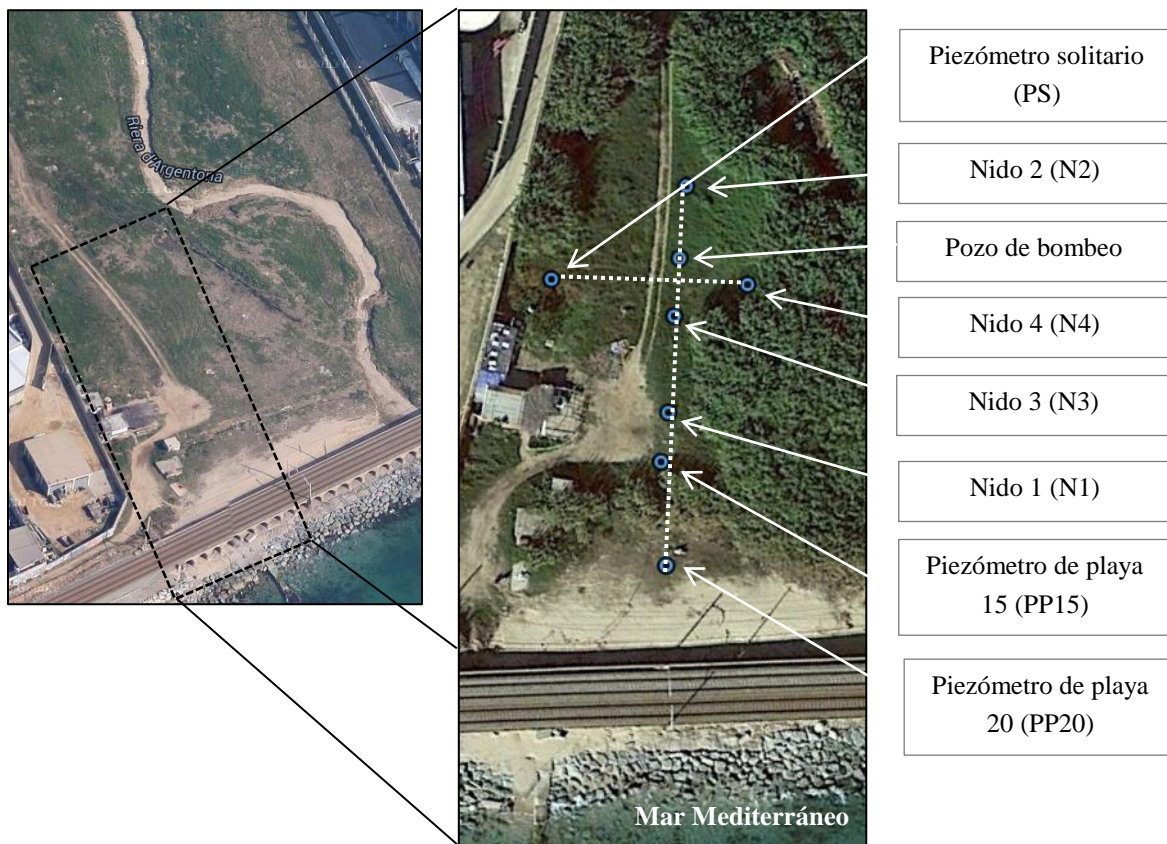


Figura 5: Ubicación en detalle de la zona.
Fuente: Google Earth

La base de datos disponible actualmente está en desarrollo. Se está implementando y se espera que en los próximos años se pueda completar de forma sólida y extensa. Bajo esta

premisa esta investigación se elaboró aprovechando la información cualitativa y de las campañas de toma de muestras disponibles a la fecha, lo cual es fundamental para este trabajo de modelación teórica-conceptual de la zona de estudio, para consolidar una propuesta de ensayos y analizar sus posibles problemas al implementarlos.

3.1.2. INSTRUMENTOS DE COLECTA DE DATOS

En las instalaciones se cuenta con dieciséis (16) piezómetros y un (1) pozo de bombeo. Estos están dispuestos en forma de cruz con el perfil más extenso de forma perpendicular al mar. De los piezómetros presentes existen 4 grupos que están dispuestos en nidos, que son bloques de 3 piezómetros que tienen un ranurado a diferente profundidad. Estos nidos van numerados del 1 al 4, como se observa en la vista de planta que se puede apreciar en la figura 5. Esta configuración facilita la obtención de información con respecto al avance o retroceso de la cuña de intrusión marina de forma indirecta.

La profundidad estimada del acuífero en la zona es de aproximadamente 26 metros. Debajo se ha observado y estimado mediante ensayos la presencia de roca madre granítica en la cual el flujo de agua se presume muy bajo y se puede considerar una zona impermeable y el termino del acuífero superficial. Se desconoce si existen flujos preferentes debajo de esta zona, pero se tiene certeza que no influye de forma representativa en la descarga en las proximidades de la costa y en el planteamiento de los ensayos de trazadores.

Todos los piezómetros a excepción de tres, los piezómetros de playa y solitario, están dispuestos de ranuras por espacio de dos metros. La ubicación de las ranuras varía entre cada uno de ellos cubriendo parcialmente desde los 10 hasta los 26 metros, las excepciones están totalmente ranurados. Este tipo de instrumentación permite obtener muestras de agua a diferentes profundidades del acuífero.

Existe un patrón en la disposición de los espacios ranurados en los nidos, usualmente cubren tres profundidades: la zona superficial desde 10 a 12 metros, desde la superficie del terreno, la zona media 14 a 16 metros y la zona profunda de 20 a 22 metros de profundidad. Esto

permite la obtención de información de calidad para el desarrollo de perfiles longitudinales y transversales. La importancia de la toma de más de una muestra en profundidad por nido radica en la variación sustancial entre las cantidades de solutos en el perfil dado las cercanías del mar. Una identificación adecuada de los comportamientos en profundidad nos puede dar información de los flujos por flotación, reacciones presentes, avance o retroceso del frente salino, heterogeneidades entre otras cualidades específicas de la zona de estudio.

En cada uno de los piezómetros se ha instalado sensores *Divers* para la medición de forma continua del nivel dinámico, y en algunos casos de conductividad eléctrica y temperatura.

De forma estacional se realizan mediciones manuales del nivel freático y verificación de los sensores, además de mediciones de perfiles en profundidad de temperatura y conductividad eléctrica en cada piezómetro. Adicionalmente, se realizan campañas de muestreo de iones presentes en el agua subterránea además de otros parámetros físico-químicos representativos.

La extensión total de la zona de estudio comprende aproximadamente 30 metros desde la línea de costa hasta el primer piezómetro (PP 20). La longitud hasta el último piezómetro (N2) son de 62 metros y la longitud transversal máxima paralela al límite marítimo es de 30 metros. Definiendo un área total de estudio influenciada por los parámetros recolectados de 2800 metros cuadrados.

En el Cuadro 1 se presenta un resumen de los puntos de extracción de información, en donde se presentan las variables medibles en cada uno, el código asignado y las observaciones pertinentes.

3.1.3. CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA

La situación geológica en un marco general corresponde a la zona de descarga de una desembocadura, en nuestro caso la Desembocadura de Argenton, perteneciente a la cuenca hidrográfica del Maresme. La geología regional sobre la cuenca de estudio comprende rocas graníticas en los tramos montañosos y en las zonas libres de erosión, materiales arenosos y limos en las zonas donde hay cursos fluviales estacionales o permanentes (ACA, 2004). Estos

corresponden en formación al cuaternario aluvial y litoral, como se puede observar en la Figura 6.

Cuadro 1: Descripción de los puntos de medición y variables estudiadas.

N°	Punto de medición	Código	Variables medibles	Observaciones
1	Piezómetro de Playa 15	PP 15	<p>Información puntual: Nivel, conductividad eléctrica, temperatura, iones, parámetros fisicoquímicos.</p> <p>Perfiles en profundidad: Temperatura y conductividad eléctrica.</p>	Piezómetro ranurado
2	Piezómetro de playa 20 (10 m.)	PP 20_10		Ranura de 2 metros
3	Piezómetro de playa 20 (15 m.)	PP 20_15		
4	Nido 1 (P1*)	N1_15		
5	Nido 1 (P2**)	N1_20		
6	Nido 1 (P3***)	N1_25		
7	Nido 3 (P1*)	N3_15		
8	Nido 3 (P2**)	N3_20		
9	Nido 3 (P3***)	N3_25		
10	Nido 2 (P1*)	N2_15		
11	Nido 2 (P2**)	N2_20		
12	Nido 2 (P3***)	N2_25		
13	Nido 4 (P1*)	N4_15		
14	Nido 4 (P2**)	N4_20		
15	Nido 4 (P3***)	N4_25		
16	Piezómetro solitario	PS		
17	Pozo de bombeo	P. Bombeo	-	-
F	Perfiles de todos los piezómetros	Fibra óptica	Temperatura	Medidas en continuo de perfiles.

Fuente: Elaboración propia

(P1*) Profundidad ranurada de 10 – 12 metros

(P2**) Profundidad ranurada de 14 – 16 metros

(P3***) Profundidad ranurada de 20 – 22 metros

Debido al contexto y la escala de esta información, se hace necesario un estudio complementario para la definición de propiedades específicas de la zona. Para lograr el objetivo se ha realizado una diagráfia geofísica mediante rayos gamma, que permite la identificación de límites de las zonas de diferente permeabilidad. Esta prueba fue realizada

por un equipo conjunto del CSIC – IDAEA. Se han delimitado las zonas y perfiles geológicos por tipo de material identificado como se puede apreciar en las Figuras 7 y 8.

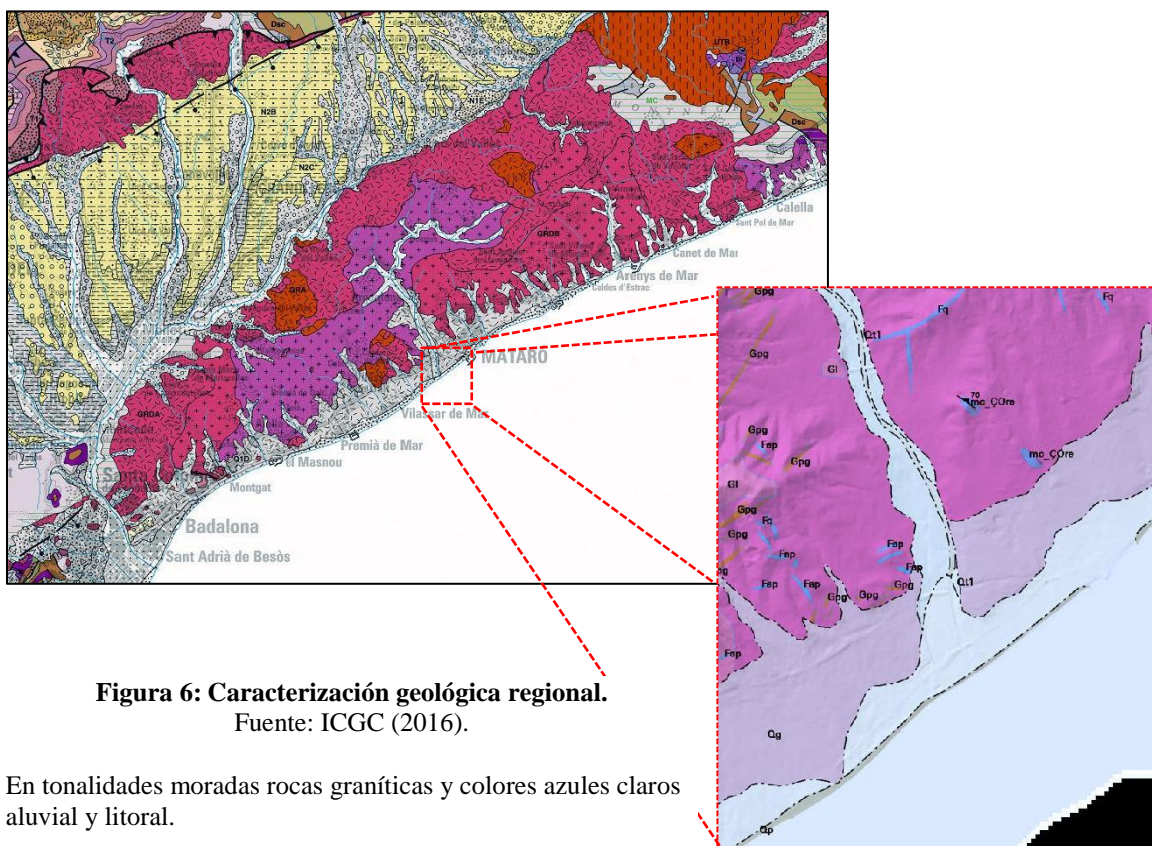


Figura 6: Caracterización geológica regional.
Fuente: ICGC (2016).

En tonalidades moradas rocas graníticas y colores azules claros aluvial y litoral.

Cuadro 2: Descripción de las zonas geológicas.

Zona	Profundidad inicial (m.)	Profundidad final (m.)	Espesor (m.)	Descripción
1	0	3	3	Antrópico
2	3	4	1	Arena media
3	4	6.2	2.2	Arena y gravas
4	6.2	8.5	2.3	Grava fina y gruesa
5	8.5	12.5	4	Arena limosa y micas
6	12.5	17.5	5	Arena limosa/limos
7	17.5	19.5	2	Arena media en matriz limosa
8	19.5	21.5	2	Arena con gravas medias
9	21.5	22.5	1	Gravas con arena
10	22.5	26.0	3.5	Granito meteorizado con arcillas

Fuente: Elaboración propia.

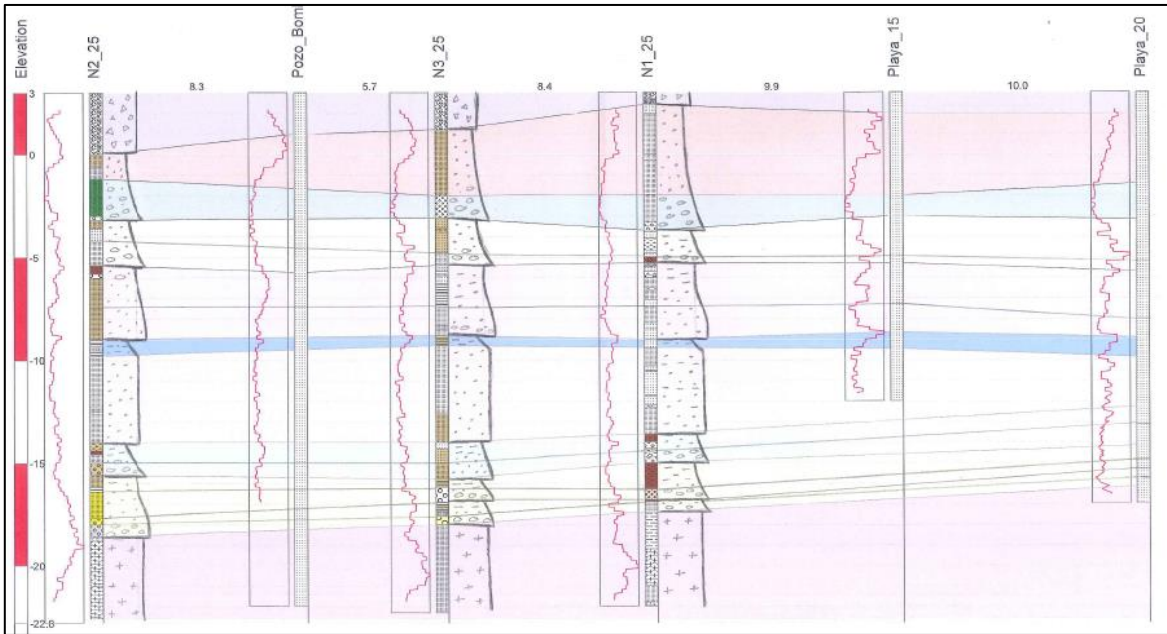


Figura 7: Perfil diagráfico – geológico longitudinal.

Fuente: CSIC – IDAEA (2015).

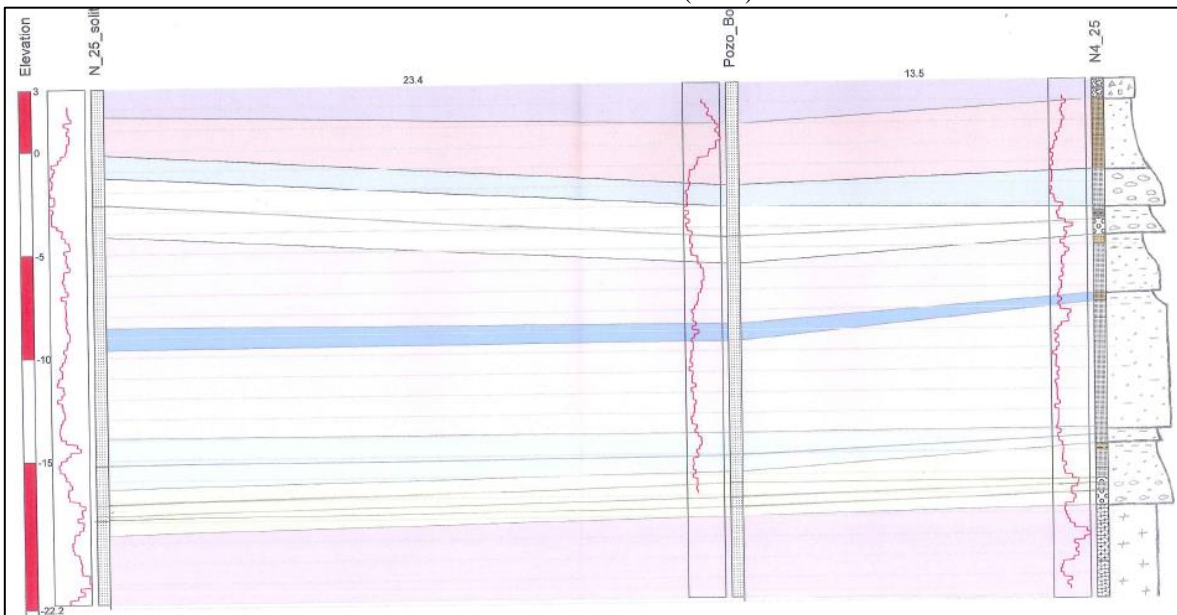


Figura 8: Perfil diagráfico – geológico transversal.

Fuente: CSIC – IDAEA (2015).

Dada la información disponible y observada en los perfiles, se ha interpretado de forma preliminar que existen 10 capas de materiales diferentes en el acuífero. La descripción de cada uno de los materiales está en el Cuadro 2.

Se identifica en celeste en el Cuadro 2 las características generales de la zona de interés, donde se realizarán la modelación del ensayo de trazadores. Esta se ubica entre las profundidades 17.5 a 26 metros (sombreado), donde está presente el tramo ranurado a la profundidad de 20 a 22 metros. Se escogió esta zona porque posee zonas colindantes de diferentes permeabilidades y se podrá identificar el avance de la pluma de contaminante de forma idónea. La zona de modelación tiene como límites capas donde la conductividad hidráulica disminuye de forma considerable como es la parte inferior con una roca granítica y la parte superior donde está presente una matriz limosa. Esto supondrá un mejor desenvolvimiento del modelo numérico cuando se realicen consideraciones de contorno en la modelación numérica.

En el marco hidrogeológico regional, este es un acuífero aluvial y costero formado principalmente por arenas y gravas de gran permeabilidad, intercaladas en forma de láminas por formaciones arcillosas o limosas mencionadas con anterioridad. La potencia del acuífero es variable respecto a la cercanía al mar, pero posee pendiente mínima que considerando la extensión total del acuífero modelado en la zona de estudio (90 metros) se puede considerar constante. La parte inferior del acuífero está compuesto por granito; y sobre este, está el mismo granito en fase de meteorización o *saulo*. Esto se considera como el límite inferior del acuífero aluvial y para fines hidrogeológicos es impermeable.

La relación río-acuífero de la desembocadura de Argentona se puede clasificar como que el acuífero recibe de forma ocasional flujo del río cuando este tiene niveles de crecida. El gradiente regional del nivel freático es del orden de 0.0001 m/m hacia el mar (ACA, 2004) y está influenciado de forma considerable por gradientes de concentraciones en la zona de estudio. Para fines de modelación el flujo regional se estima despreciable, dado que los flujos por variación de densidad lo superan por órdenes de magnitud (considerando 1% variación de la densidad), la modelación de flujo con variación de densidad se verá en detalle en los capítulos posteriores.

Sobre el proceso de recarga, se está estudiando la influencia de la precipitación en el acuífero y el desplazamiento de la cuña de intrusión marina por efectos de la misma, pero aún no se obtienen resultados cuantitativos definitivos. Por otro lado, es importante mencionar que en la hidrodinámica de la zona de estudio influyen las variaciones de nivel por efecto de las

mareas dado su cercanía con el mar. La recarga y los efectos de las mareas, no están considerados en el presente estudio, dado su carácter cíclico y estacional que no corresponde con el ensayo de trazadores, que no pretende realizar una modelación de esa escala temporal.

3.1.4. SOFTWARE DE MODELACION

a. TRANSIN (TRANSIN4)

Este código resuelve la ecuación de flujo y transporte en medios porosos en un espacio distribuido, se pueden implementar modelos con espacios geométricos 1D hasta 3D y el método de resolución es por elementos finitos. Tiene características especiales como la implementación de una ecuación para la difusión en la matriz, que se ha utilizado para representar la heterogeneidad, y también problemas de flujo en medios no saturados. Este software se ha utilizado en los casos de modelación siguientes: Modelación de un ensayo de trazadores “*push-pull*” e Implementación de la difusión en la matriz. Los modelos implementados están definidos en un espacio bidimensional y por las características de los ensayos de trazadores en un tiempo transitorio.

b. TRANSDENS

Este código tiene el mismo formato que el anterior, pero presenta algunas modificaciones. Entre ellas está, la adaptación de la variación de la densidad del fluido en función de la concentración de soluto (fracción másica) como se representa en la ecuación 2.11. Esto se ha implementado en la ecuación general de flujo de Darcy (ecuación 2.6) y análogamente en la ecuación de balance de agua y soluto para la resolución general del problema. Esto permite tener en cuenta la flotación que en las zonas costeras tienen una mayor influencia que el flujo regional. Este software está desarrollado sobre la base del código TRANSIN.

Los métodos de resolución son similares a los explicados anteriormente, solo infiriéndole robustez a los algoritmos numéricos de resolución al tener ecuaciones de derivadas parciales (EDP) no lineales. De forma adicional, por la naturaleza de las ecuaciones el código también resuelve la ecuación de balance de energía.

c. RETRASO

La funcionalidad de este código al igual que los anteriores es resolver los problemas de flujo y transporte en el medio poroso, y la potencialidad es que permite acoplar la resolución de reacciones químicas, diferenciando de esta forma el transporte de solutos no reactivos y reactivos. Este código se utilizó en la modelación de transporte reactivo considerando una geometría unidimensional; se utilizaron principalmente los módulos de reacciones de intercambio iónico y presencia de minerales, considerando una variación de los parámetros de capacidad de intercambio catiónico – CEC e simulación de inyecciones con solutos similares a los proporcionados por la intrusión marina. Posteriormente se realizó un modelo conceptual geométrico que acoplado al modelo unidimensional podría simular difusión en la matriz, esto con el fin de compararlo e considerarlo en los ensayos de transporte reactivo.

d. PHREEQC

Es un código creado por la Oficina geológica de los Estados Unidos (USGS), para la modelación geoquímica de carácter unidimensional; abarca una amplia gama de utilidades, pero su utilización en el proyecto fue fundamentalmente en el cálculo de especiación, balance de cargas, cálculo de índices de saturación de minerales (capítulo cuatro) y reacciones de implementación de solutos reactivos para determinar la precipitación o disolución de los minerales en solución (capítulo cinco). Cabe destacar que era un primer filtro hacia la modelación con el RETRASO, siendo el fenómeno químico de interés en la zona de estudio el de intercambio iónico (detallado en el capítulo cuatro), con este software se procedía a descartar de forma preliminar la inyección de especies que pudieran precipitar sin presentar una respuesta en el proceso de intercambio iónico.

3.2. METODOLOGÍA

3.2.1. DESCRIPCIÓN

El trabajo de investigación está enfocado en la modelación previa a un ensayo de trazadores evaluando las condiciones presentes en el medio. En la simulación se realiza variaciones en

las condiciones de contorno y tipo de modelación. Estas son: modelación del ensayo de trazadores en densidad constante, modelación con flujo y transporte de solutos dependiente de la densidad, consideraciones de almacenamiento en la matriz sólida por las heterogeneidades e implementación del ensayo considerando inyección de solutos reactivos al medio. Esta investigación también considera una caracterización hidrogeoquímica previa para plantear un modelo conceptual. Previamente, se describe la zona de estudio para tener una aproximación de las dificultades y/o particularidades, la descripción es fundamentalmente de índole geológica e hidrogeológica, con estudios previos realizados en la zona o información disponible de las bases de datos de las autoridades catalanas.

Para complementar la identificación de las particularidades, se ha realizado visitas de campo. Las visitas no dan un conocimiento pleno que pueda concluir en un estudio hidrogeológico, pero pueden aportar a la interpretación analizando los datos obtenidos y ayudar al planteamiento de los modelos conceptuales que se exponen en la tesis.

La investigación cuenta con dos fases. La primera que es la caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio, que mostró como principal resultado del análisis las posibles reacciones químicas que se consideraron en la modelación. Y la segunda que consiste en la modelación del ensayo de trazadores del tipo *push - pull* bajo diferentes escenarios dándole énfasis en la evaluación de transporte del trazador. Se consideraron condiciones de transporte conservativo y reactivo, que se muestra en el diagrama conceptual de la Figura 9.

La caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea, se realizó mediante el muestreo de campañas de forma estacional (invierno – primavera), considerando toma de muestras de todos los piezómetros de la zona de estudio (16), pozo de bombeo, agua de mar y dos muestras de agua del acuífero superficial aguas arriba de la zona de estudio. A estas muestras se las ha analizado en laboratorio para la determinación de cationes mayoritarios, aniones, metales y parámetros físico-químicos. Con esto se pudo identificar la distribución del agua del mar de forma espacial en el acuífero, posibles reacciones presentes (intercambio catiónico, disolución-precipitación y/o reacciones redóx) y cuál es la que tiene mayor influencia para la modelación del ensayo de trazadores considerando transporte reactivo.

Finalmente, con los resultados obtenidos se concluyó la idoneidad del ensayo y la influencia en el medio acuífero involucrado.

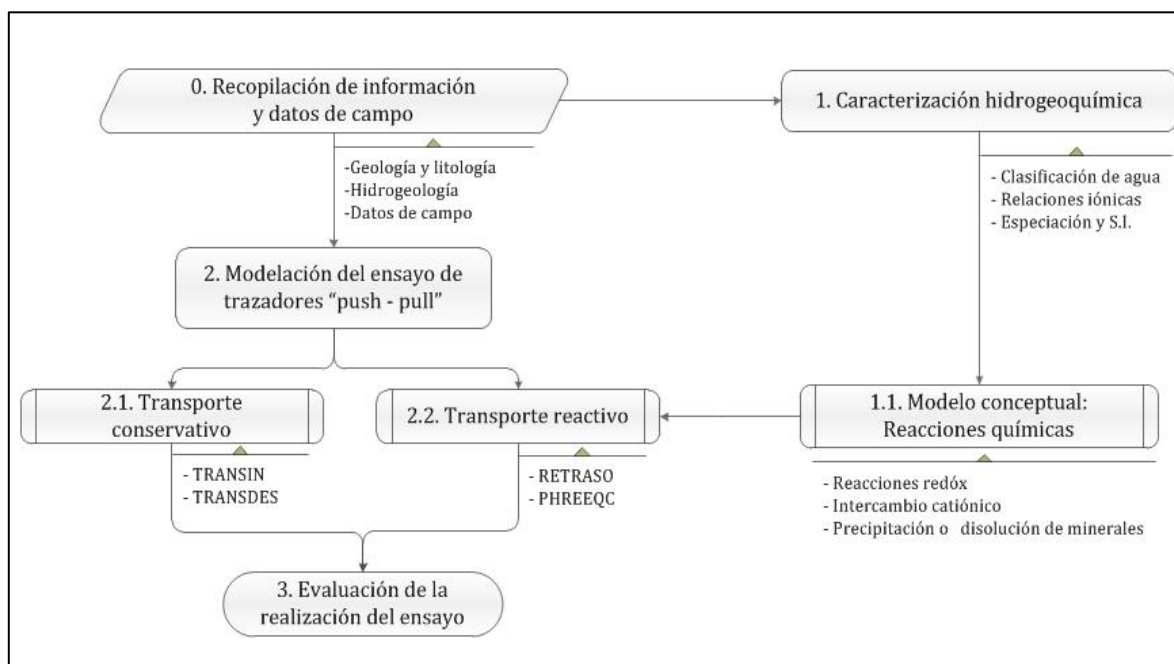


Figura 9: Esquema conceptual de metodología de la investigación.

Fuente: Elaboración propia.

En la modelación se utilizó software libre y de autoría del grupo de hidrología subterránea de la *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC - CSIC). Se complementó con otros paquetes informáticos como PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) en algunos balances y especiaciones químicas; software estadístico para la clasificación preliminar de las aguas subterráneas y software de dibujo asistido para la representación gráfica de los modelos conceptuales o información de carácter espacial.

Los códigos utilizados son no comerciales creados con fines de investigación: VISUAL TRANSIN, TRANSIN4, TRANSDENS, VISUAL RETRASO y RETRASO; todos ellos resuelven la ecuación de balance de masa y de soluto por el método de elementos finitos. Los entornos *visual* son adaptaciones del código fuente en una interfaz digital con representación gráfica que permite tener un planteamiento del problema de forma intuitiva, la diferencia entre la solución de las ecuaciones de cada código están detallados en la tesis.

3.2.2. PROCEDIMIENTO DE ANALISIS DE DATOS

Siguiendo el esquema conceptual de la Figura 9, se identificó la base de datos de la zona de estudio y se buscó la información relacionada con las características geológicas regionales, litológicas locales y las características hidrogeológicas.

En segundo lugar, sobre la caracterización hidrogeoquímica, la primera fase en la toma de muestras e identificación de los parámetros físico-químicos en campo y en laboratorio. En el campo se controlará el pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, alcalinidad de campo y temperatura; por otro lado, en laboratorio se obtendrán las concentraciones de los cationes y aniones mayoritarios. Con estos datos se analizaron los errores de medición y se procesó para cumplir los siguientes procesos:

- Clasificación hidrogeoquímica de agua subterránea por diagramas de Piper, Stuyzand (1989) y métodos estadísticos (dendogramas)
- Analizar las relaciones iónicas entre los cationes y aniones principales respecto al ion cloro, considerado conservativo en el medio poroso bajo las condiciones propuestas.
- Especiación química mediante PHREEQC del agua subterránea muestreada.
- Análisis de los siguientes procesos químicos: Intercambio catiónico, precipitación y disolución de minerales y reacciones redox.
- Planteamiento del modelo conceptual de las reacciones químicas encontradas.

El siguiente paso fue la modelación del ensayo de trazadores del tipo *push - pull*, en este se procedió con la identificación de la información base de parámetros de flujo y transporte necesarios, los cuales son: espesor saturado, conductividad hidráulica, coeficiente de almacenamiento, porosidad, dispersividad longitudinal y transversal y difusión molecular. Estos serán tomados de información disponible de campo y complementados con valores de la literatura.

Luego, se definió el modelo conceptual de la modelación como inyección de flujo radial. Además, se definió la dimensionalidad del modelo, la geometría, tiempo de modelación, zona de modelación, condiciones de la inyección del trazador, como caudales y concentraciones, y condiciones de contorno e iniciales.

Los tipos de modelación aplicada entre transporte conservativo y reactivo que se realizaron se detallan en el Cuadro 3.

Cuadro 3: Tipos de modelación realizada.

N.º	Tipo de modelación
1.	Flujo y transporte de trazador conservativo con densidad constante.
2.	Flujo y transporte de trazador conservativo con densidad variable.
3.	Flujo y transporte de trazador conservativo con difusión en la matriz.
4.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de CaO (óxido de calcio) en medio salino.
5.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de NaCl (cloruro de sodio) en medio dulce.
6.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de NaCl (cloruro de sodio) en medio dulce con difusión en la matriz y/o precipitación de minerales.

Fuente: Elaboración propia

En cada uno de estos modelos se analizó los siguientes resultados, según correspondió.

- Distribución espacial de la concentración de inyección en diferentes tiempos de modelación.
- Curvas de llegada del soluto, *breakthrough curves*.
- Volumen de trazador recuperado.
- Velocidades del flujo.
- Números adimensionales, según el tipo de modelación.

IV. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

4.1. GENERALIDADES

Una adecuada definición de la química de las aguas subterráneas, partiendo de un análisis de información de campo, es necesaria para entender de forma idónea los procesos de transporte y flujo de solutos; además de caracterizar las reacciones químicas presentes y la importancia relativa de los procesos que se presentan. En la zona de estudio se han realizado dos campañas de toma de muestras en cada uno de los piezómetros descritos en el capítulo tres. Además, se incluyó muestras del agua de mar y agua superficial. Estas campañas se han realizado durante dos estaciones invierno y primavera, considerando regímenes diferentes de precipitación, recarga, flujo natural y condiciones atmosféricas.

En los acuíferos costeros existe un movimiento estacional y con tendencia cíclica anual de la cuña de intrusión marina por los fenómenos hidrológicos antes mencionados (Vallejos et al., 2014), el acuífero de estudio a priori por su cercanía con la línea de costa presenta dichos fenómenos.

Se pretende en este capítulo lograr la caracterización de las aguas subterráneas por su origen, la ubicación de la zona de salobre - zona de mezcla, la descripción de las aguas bajo parámetros físico-químicos y la interpretación de reacciones químicas que tentativamente estarían sucediendo en el acuífero. Para nuestro caso hemos previamente definido como posibles: precipitación-disolución de minerales cálcicos como calcita, dolomita y yeso; intercambio catiónico que puede un punto a tomar en cuenta con la cantidad de iones libres que se presentan en las concentraciones marinas y también se analizaron los procesos de degradación de materia orgánica bajo reacciones de oxidación o procesos redóx.

4.2. COMPOSICION HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUIFERO COSTERO DE ARGENTONA

Los Cuadros 4 y 5 muestran la composición de cationes y aniones mayoritarios medidos en las campañas, además sus propiedades fisicoquímicas. Se puede apreciar que conforme se descende las aguas subterráneas presentan mayor salinidad procedente de intrusión marina.

Cuadro 4: Parámetros fisicoquímicos y iones mayoritarios, campaña enero 2016.

Piezómetro	Prof. (m.)	pH	CE	ALK	DO	T° (°C)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
PP 15	Única	7.02	4.14	298.998	1.12	18.2	0.012	1.46E-04	0.011	0.005	4.96E-03	1.84E-03	0.033	1.10E-03
PP 20	10	6.76	15.19	280.692	1.47	17.8	0.087	7.22E-04	0.019	0.016	4.38E-03	6.95E-03	0.144	1.17E-03
	15	6.47	45	189.162	0.51	18.2	0.339	2.96E-03	0.031	0.048	2.76E-03	2.10E-02	0.465	2.19E-04
N1	15	7.04	2.99	335.61	0.68	18.4	0.010	1.34E-04	0.008	0.003	4.59E-03	1.72E-03	0.023	1.15E-03
	20	6.4	50.8	164.754	0.79	18.2	0.420	3.45E-03	0.024	0.052	2.74E-03	2.48E-02	0.525	2.68E-05
	25	6.02	39.9	115.938	0.78	18.2	0.266	3.93E-03	0.043	0.048	1.82E-03	1.61E-02	0.426	3.69E-05
N2	15	7.37	1.121	292.896	1.43	18.7	0.004	1.08E-04	0.003	0.001	5.15E-03	1.48E-03	0.002	1.50E-03
	20	6.84	11.08	311.202	1.65	18.4	0.036	3.36E-04	0.026	0.013	4.51E-03	3.60E-03	0.103	7.12E-04
	25	6.06	39.2	152.55	0.98	18.3	0.270	3.28E-03	0.039	0.054	2.08E-03	1.47E-02	0.428	1.00E-05
N3	15	7.14	1.58	311.202	0.88	18.3	0.005	1.46E-04	0.004	0.002	5.27E-03	1.47E-03	0.007	1.31E-03
	20	6.73	13.09	280.692	1.65	18.4	0.057	4.32E-04	0.027	0.015	3.15E-03	4.80E-03	0.123	6.63E-04
	25	6.4	46.7	170.856	1.5	18.3	0.367	3.92E-03	0.025	0.051	2.43E-03	2.08E-02	0.493	1.55E-04
N4	15	7.24	1.293	335.61	0.23	18.1	0.004	6.34E-05	0.003	0.001	5.16E-03	1.57E-03	0.004	1.52E-03
	20	6.68	20.1	250.182	0.51	18.1	0.083	6.35E-04	0.039	0.023	4.06E-03	7.27E-03	0.195	5.39E-04
	25	6.19	47.3	146.448	0.44	17.9	0.357	3.65E-03	0.029	0.052	2.27E-03	2.14E-02	0.501	1.05E-05
PS	25	6.36	46.2	115.3278	0.1	18.4	0.321	2.63E-03	0.030	0.048	2.53E-03	2.11E-02	0.485	4.62E-05
MAR	0	8.09	57.6	128.142	10.04	16.5	0.489	6.95E-03	0.010	0.054	2.50E-03	3.03E-02	0.611	4.10E-05
DULCE 1	0	7.8	0.976	322	10	16.5	0.002	6.41E-05	0.004	0.001	6.44E-03	1.07E-03	0.002	1.52E-03
DULCE 2	0	7.34	0.932	339	10	14.5	0.002	6.92E-05	0.004	0.001	6.78E-03	9.98E-04	0.002	1.23E-03

Fuente: Elaboración propia

CE: Conductividad eléctrica en mS/cm

ALK: Alcalinidad de campo en mg/L

DO: Oxígeno disuelto en mg/L

MAR: Muestra tomada procedente de la costa del acuífero; DULCE: Muestra tomada de zona aguas superficiales, aguas arriba del acuífero.

Concentraciones iónicas en mol/L

Cuadro 5: Parámetros fisicoquímicos y iones mayoritarios, campaña marzo 2016.

Piezómetro	Prof. (m.)	pH	CE	ALK	DO	T° (°C)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
PP 15	Única	7.12	3.03	256.284	4.73	15.7	0.018	3.32E-04	0.004	0.002	4.80E-03	1.83E-03	0.022	3.23E-04
PP 20	10	6.67	18.52	262.386	2.37	18.3	0.049	9.84E-04	0.006	0.006	4.66E-03	3.58E-03	0.063	3.84E-04
	15	6.68	18.61	237.978	2.08	18.3	0.050	9.58E-04	0.006	0.006	4.63E-03	3.51E-03	0.062	3.78E-04
N1	15	7.08	2.44	286.794	0.7	18.6	0.007	1.82E-04	0.006	0.003	5.05E-03	1.52E-03	0.018	1.09E-03
	20	6.44	-	158.652	0.84	18.3	0.402	4.88E-03	0.023	0.054	2.72E-03	2.65E-02	0.527	1.28E-05
	25	6.3	56.8	152.55	0.14	18.5	0.345	4.80E-03	0.023	0.051	2.51E-03	2.22E-02	0.478	4.37E-05
N2	15	7.08	0.88	256.284	0.46	19	0.003	1.74E-04	0.003	0.001	4.89E-03	1.24E-03	0.002	1.18E-03
	20	6.56	13.63	225.774	1.06	18.7	0.051	6.84E-04	0.033	0.019	4.19E-03	5.12E-03	0.145	4.56E-04
	25	6.32	55	152.55	0.3	18.6	0.364	4.58E-03	0.026	0.054	2.61E-03	2.40E-02	0.509	8.90E-06
N3	15	7.12	1.05	292.896	0.89	18.9	0.003	1.56E-04	0.003	0.001	5.25E-03	1.41E-03	0.004	9.71E-04
	20	6.76	10.9	225.774	1.82	18.6	0.049	5.96E-04	0.024	0.014	4.48E-03	4.59E-03	0.116	6.74E-04
	25	6.36	55.4	146.448	0.22	18.5	0.366	5.35E-03	0.023	0.053	2.56E-03	2.38E-02	0.515	5.90E-06
N4	15	7.19	1.02	280.692	0.13	18.4	0.004	1.04E-04	0.003	0.001	3.79E-03	1.08E-03	0.002	8.97E-04
	20	6.64	12.92	262.386	1.45	18.3	0.053	6.61E-04	0.031	0.018	4.37E-03	5.09E-03	0.142	6.32E-04
	25	6.37	54.3	176.958	0.2	18.3	0.352	5.25E-03	0.025	0.052	2.70E-03	2.36E-02	0.502	1.72E-05
PS	25	6.35	53.3	140.346	0.31	18.3	0.335	4.09E-03	0.030	0.053	2.55E-03	2.22E-02	0.486	6.85E-05

Fuente: Elaboración propia

CE: Conductividad eléctrica en mS/cm

ALK: Alcalinidad de campo en mg/L

DO: Oxígeno disuelto en mg/L

MAR: Muestra tomada procedente de la costa del acuífero; DULCE: Muestra tomada de zona aguas superficiales, aguas arriba del acuífero.

Concentraciones iónicas en mol/L

Se realizaron análisis de verificación de la veracidad de los resultados entregados por los laboratorios. Los cálculos del error son en base un balance de cargas, siendo estos el doble de la diferencia entre la sumatoria de cationes y aniones, dividido entre la suma de los iones (ecuación 4.1). Los errores en nuestras muestras son del orden de tres a menos cinco por ciento y son menores del diez por ciento sugerido y puesto como límite admisible. Para nuestro caso, las conductividades varían desde 1 a 55 mS/cm, hay que considerar que usualmente las muestras que tienen un error más elevado son las que presentan mayor salinidad por los procesos de disolución empleados en laboratorios (Custodio y Llamas, 1983).

$$Error = \frac{2 * (\sum Cat - \sum Ani)}{(\sum Cat + \sum Ani)} \quad (4.1)$$

Las propiedades fisicoquímicas se comportan según lo esperado. El pH se mantiene prácticamente constante solo teniendo un ligero descenso en profundidad probablemente por la disolución de especies cálcicas o reacciones de oxidación. La conductividad eléctrica (CE) aumenta a medida que aumentamos la mezcla con agua marina, la alcalinidad pierde relevancia a medida que las aguas dejan de ser superficiales. El oxígeno en solución disminuye de forma considerable en el ambiente subterráneo mostrando una posible oxidación de compuestos en una posible cadena redóx, que va de la mano con el descenso de nitratos en solución.

Como se muestra en los Cuadros 4 y 5, conforme se avanza en profundidad, para ser más específicos desde los 20 metros, se tiene indicios de aporte considerable de los iones Cl^- y Na^+ del agua de mar en las aguas continentales, la línea de mezcla debe estar definida entre las profundidades de 20 a 10 metros.

Para la representación gráfica de la línea de mezcla se usó el parámetro f_{sea} , que representa la fracción de agua de mar, y es calculada a partir de la concentración del ion Cl^- (Postma y Appelo, 2005) según la ecuación 4.2. Como se observa en las Figuras 10 a) y b) la tendencia de la línea de fracción marina o intrusión es horizontal desde la zona de los nidos (N1 – N4) y comparando ambas campañas parece haber sucedido un retroceso de la línea de intrusión.

$$f_{sea} = \frac{m_{Cl^-muestra} - m_{Cl^-dulce}}{m_{Cl^-mar} - m_{Cl^-dulce}} \quad (4.2)$$

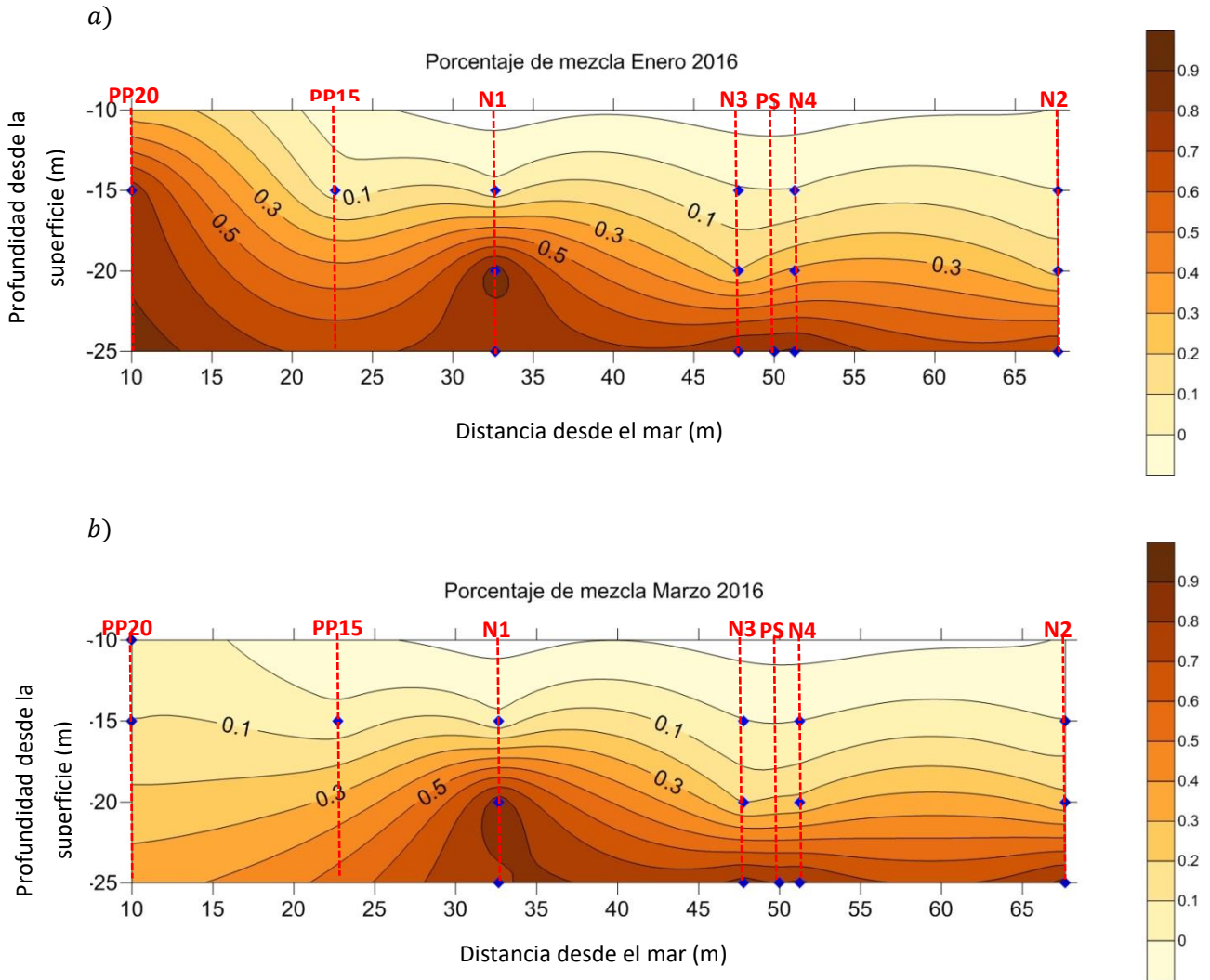


Figura 10: a) Porcentaje de mezcla con agua marina, campaña de enero. b) Porcentaje de mezcla con agua marina, campaña de marzo.

Fuente: Elaboración propia.

Puntos en azul piezómetros de muestreo.

La determinación del perfil o mapeo de la interface agua dulce y salina tiene una importancia a nivel de gestión de la información (Ginzburg y Levanon, 1976) y en pruebas de campo a realizar como pueden ser futuras campañas hidrogeoquímicas o implementación de redes de sensores para variables complementarias.

Teniendo en consideración la escasa densidad de puntos, se debe mencionar que la zona en las cercanías del punto de muestro N1 a 20 metros de profundidad, las gráficas inducirían a

pensar que existe un flujo preferente desde el mar que hace que esta zona tenga una mayor concentración de sales que los alrededores. Sin embargo, según lo descrito en el capítulo tres el basamento del acuífero es uniforme, con lo cual se infiere que la tendencia de acumulación de sales en la profundidad de 20 metros comprendida entre 25 a 40 metros desde la línea de costa (sobre la línea del nido 1), no es como se muestra en la Figura 10. En caso contrario, sigue una tendencia de aumentar la fracción marina a medida que se acerca al litoral marino que no se puede representar de forma adecuada con los datos disponibles. Esto es debido a que los valores de concentración de cloruros en las zonas de PP 15 y PP20, entre el mar y N1, están tomados en un piezómetro totalmente ranurado siendo esta medida un promedio en profundidad. Y que finalmente subestiman las gráficas en la Figura 10 a) y b).

4.3. CLASIFICACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA

Existen muchas formas de clasificar el agua subterránea, entre las más usuales está según su especie predominante de iones y origen de la misma. Además, está la clasificación de la WHO (*World Health Organization*) que rige sobre los parámetros de consumo y contaminación, que quedan excluidos por la naturaleza de este estudio.

Como primera clasificación, se utilizó la propuesta por Stuyfzand (1989), que consiste en nombrar al agua según cuatro parámetros: contenido de cloruro, alcalinidad, catión y anión más relevante y aporte marino de cationes. Esta brinda una facilidad para clasificar las aguas subterráneas de zonas costeras al incluir intrínsecamente las correcciones por influencia marina.

Se realizó la clasificación independiente de cada una de las campañas y un gráfico descriptivo, luego se contrastó las posibles variaciones de origen de aguas a nivel espacial, para concluir si existe un cambio en la zona de intrusión y el tipo de movimiento en la masa de agua durante cambio de estación de invierno – primavera.

Como se puede observar en el Cuadro 6, existen tres tipos principales de agua y dos de transición; entre los principales están clorurada sódica (NaCl) agua marina, bicarbonatada cálcica (CaHCO₃) agua superficial o continental y clorurada cálcica (CaCl) que indica la

mezcla de interface salina-dulce, los dos tipos complementarios varían según la salinidad total en la proporción de mezcla entre salobre, salina y fresca.

Cuadro 6: Clasificación de aguas subterráneas, según Stuyfzand (1989)

Muestra	Campaña enero						Campaña marzo					
	I	II	Catión	Anión	IV	Tipo	I	II	Catión	Anión	IV	Tipo
PP20_10	b	3	Na ⁺	Cl ⁻	-	b3 NaCl-	b	3	Na ⁺	Cl ⁻	-	b3 NaCl-
PP20_15	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	b	3	Na ⁺	Cl ⁻	-	b3 NaCl-
PP15	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-	B	3	Na ⁺	Cl ⁻	.	B3 NaCl.
N1_15	B	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	B3 CaCl-	B	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	B3 CaCl-
N1_20	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-
N1_25	S	1	Na ⁺	Cl ⁻	-	S1 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-
N2_15	F	3	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	+	F3 CaHCO ₃ ⁺	F	3	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	+	F3 CaHCO ₃ ⁺
N2_20	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-
N2_25	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-
N3_15	f	3	Ca ²⁺	Mix	.	f3 CaMix.	F	3	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	+	F3 CaHCO ₃ ⁺
N3_20	b	2	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b2 CaCl-	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-
N3_25	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-
N4_15	F	3	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	+	F3 CaHCO ₃ ⁺	F	2	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	+	F2 CaHCO ₃ ⁺
N4_20	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-	b	3	Ca ²⁺	Cl ⁻	-	b3 CaCl-
N4_25	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-
PS25	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-	S	2	Na ⁺	Cl ⁻	-	S2 NaCl-

Fuente: Elaboración propia.

I: Clasificación de tipos principales por la concentración de cloruros, (b) Salobre-salina, (S) Salina, (B) Salobre, (F) Dulce, (f) Dulce-salobre.

II: Subdivisión en subtipos acorde a la alcalinidad, (1) moderadamente bajo, (2) moderado, (3) moderadamente alto

Catión: Catión predominante, elegibles según diagrama (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Al³⁺, Fe²⁺, H⁺)

Anión: Anión predominante, elegibles según diagrama (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, Mix)

IV: Corrección por intrusión.

(-) Déficit – usualmente indica intrusión marina.

(+) Superávit – usualmente indica retroceso de la cuña de intrusión.

(.) Equilibrio – usualmente indica un flujo adecuado de agua con la misma composición.

Para complementar, se aprecia que hay ligeros cambios de tipología de agua sobre la profundidad de 15 metros, intuitivamente es un retroceso de la cuña marina. Este ligero movimiento es atribuible a los regímenes de precipitación entre las dos campañas, a futuro se recomienda complementar la información en un ciclo anual para observar el movimiento de intrusión.

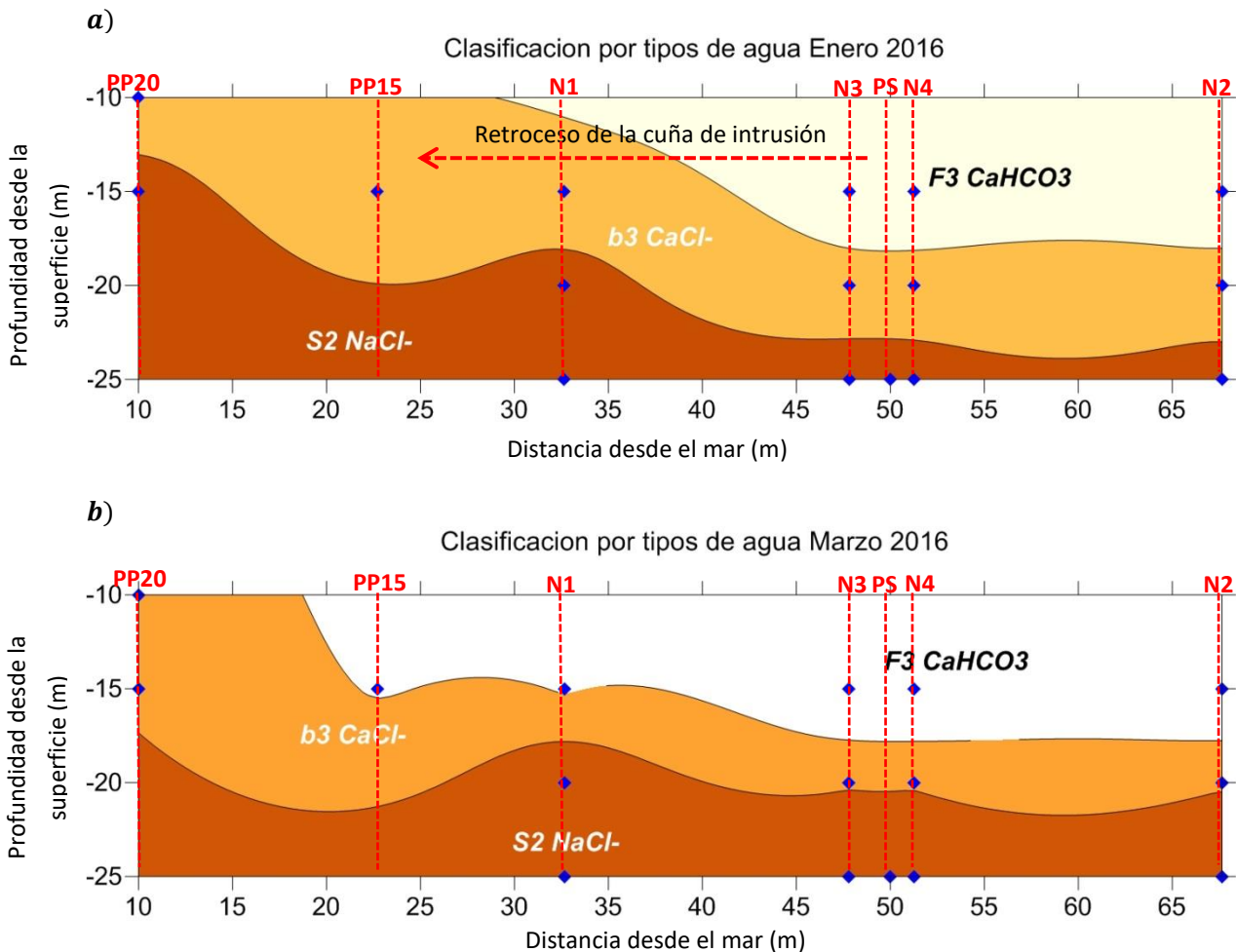


Figura 11: a) Perfil de clasificación de aguas subterráneas enero 2016 según Stuyfzand, (1989). b) Perfil de clasificación de aguas subterráneas marzo 2016 según Stuyfzand, (1989).

Fuente: Elaboración propia.

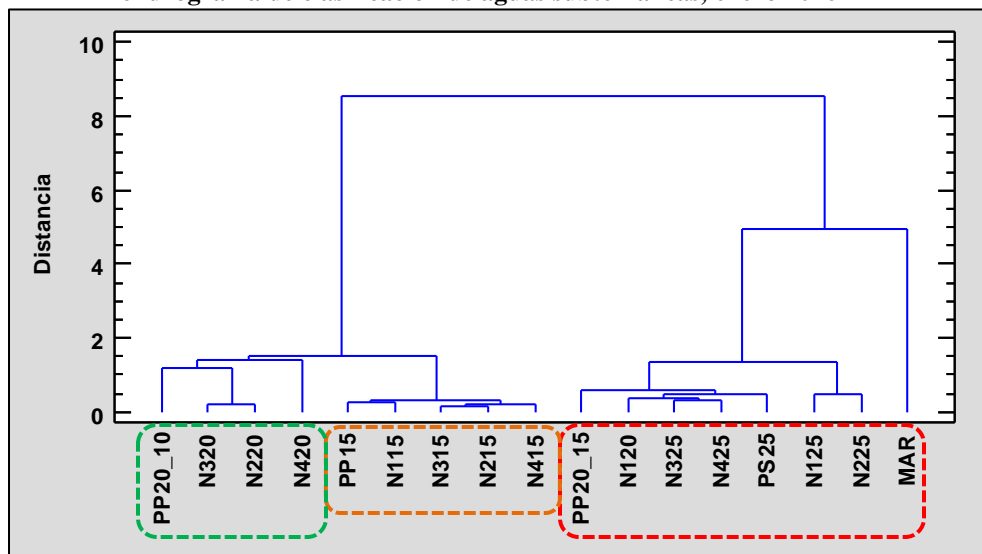
Flecha discontinua tendencia al refrescamiento.

Puntos en azul piezómetros de muestreo.

De forma paralela y complementaria se realizó un dendrograma, para comparar una prueba netamente estadística con una de criterio técnico aplicado como lo es la clasificación de Stuyfzand. La Figura 11 muestra que las clasificaciones son similares, concluyendo que para casos específicos de relación agua dulce-salina y en particular donde las concentraciones de los tipos de agua difieren mucho entre sí puede ser complementario y adecuado una

clasificación estadística multivariable. Esto está observado en las investigaciones de caracterización de interface de agua salina-dulce (Kim et. al., 2005; Kouping et. al., 2006; Papatheodorou et. al., 2007; Adepelumi et. al., 2008; Mondal et. al., 2010).

a) **Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, enero 2016**



b) **Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, marzo 2016**

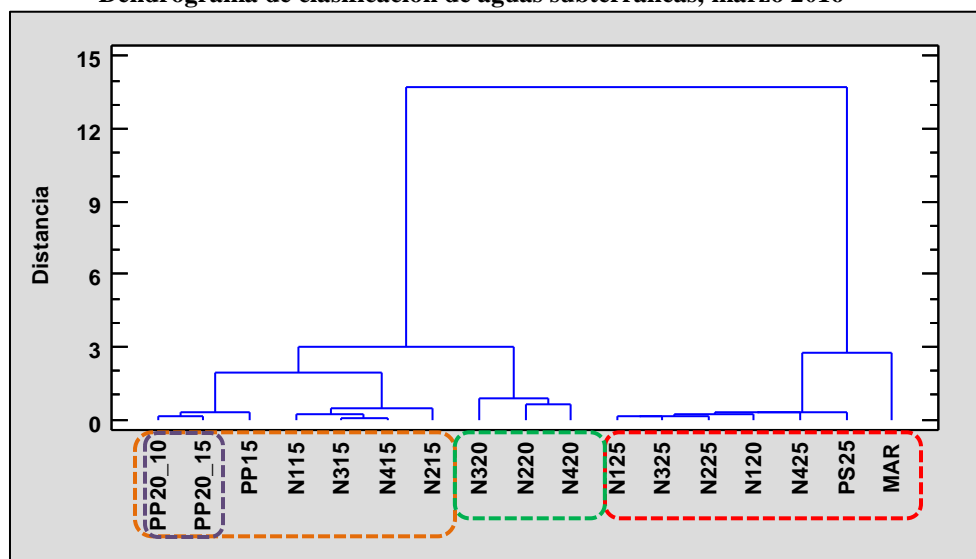


Figura 12: a) Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, enero 2016. b) Dendrograma de clasificación de aguas subterráneas, marzo 2016.

Fuente: Elaboración propia.

Línea discontinua roja: Clasificación de agua tipo clorurada sódica, agua de intrusión.

Línea discontinua verde: Clasificación clorurada cálcica, zona de mezcla salina-continental.

Línea discontinua anaranjada: Clasificación bicarbonatada-cálcica, agua continental.

Línea discontinua morada: Muestras en movimiento por el flujo natural.

Como se observa en las Figuras 12 a) y b) la variación entre ambas campañas corresponde a los piezómetros de playa 20 (PP20) en sus dos profundidades 10 y 15 metros, que son los más cercanos al mar. Esto es debido al posible cambio de concentraciones en solución por la llegada de flujo de agua continental por precipitación y recarga natural del acuífero. Este análisis concluye que existe el mismo fenómeno de desplazamiento del agua de mar fuera del continente, siendo un resultado cualitativo no llega al nivel de detalle de la clasificación de Stuyfzand; comprensiblemente por los datos de entrada y tipos de análisis utilizados.

Finalmente, se presentará el diagrama Piper, que sirve como método tradicional de comparación de aguas sub superficiales. En este diagrama se separan las aguas bajo los iones principales y se les da una clasificación entre las tres especies más relevantes. La funcionalidad de este método referente a los anteriores en la posible observación de una línea de mezcla entre puntos de muestreo extremos, como pueden ser la muestra MAR y las muestras de agua Fresh 1 y 2 (Dulce 1 y 2). Por otro lado, se pueden comparar campañas y observar que nuevamente que está presente el movimiento de la cuña de agua salina.

En las Figuras 13 y 14 se puede apreciar, que las muestras se rigen de forma muy cercana sobre la línea de mezcla, siendo este un primer indicativo que las interacciones roca/suelo – agua pueden ser de menor importancia en caso de reacciones de disolución o precipitación. Además, se descarta el aporte subterráneo externo como flujos preferentes o fracturas de gran importancia. Adicionalmente, se observan tres grupos mencionados en las clasificaciones anteriores y se observa de forma más sutil el desplazamiento de las muestras. En estos gráficos, se muestra un movimiento conjunto sobre la línea de muestras en los símbolos respectivos a cationes y aniones con una tendencia hacia la izquierda, disminución del catión $\text{Na}^+ \text{K}^+$ y el anión Cl^- . Esto indicaría una disminución general de la salinidad del medio.

Se concluye que existe un aumento de la recarga por gradiente natural que genera un flujo desde al acuífero continental hacia el mar. Este hace que la salinidad baje ligeramente y suceda un desplazamiento de retroceso de la cuña de intrusión. Adicionalmente, se descarta otras entradas externas de flujos no procedentes de recarga (precipitación, descarga del río, fuentes naturales) dadas las características homogéneas de las aguas y su comportamiento sobre la línea de mezcla. Cabe mencionar que este comportamiento es previsiblemente dinámico y cíclico, cosa que se concluirá cuando se tengan datos de temporadas completas.

Los tipos de agua presentes son agua marina, agua dulce – continental y agua salobre – mezcla.

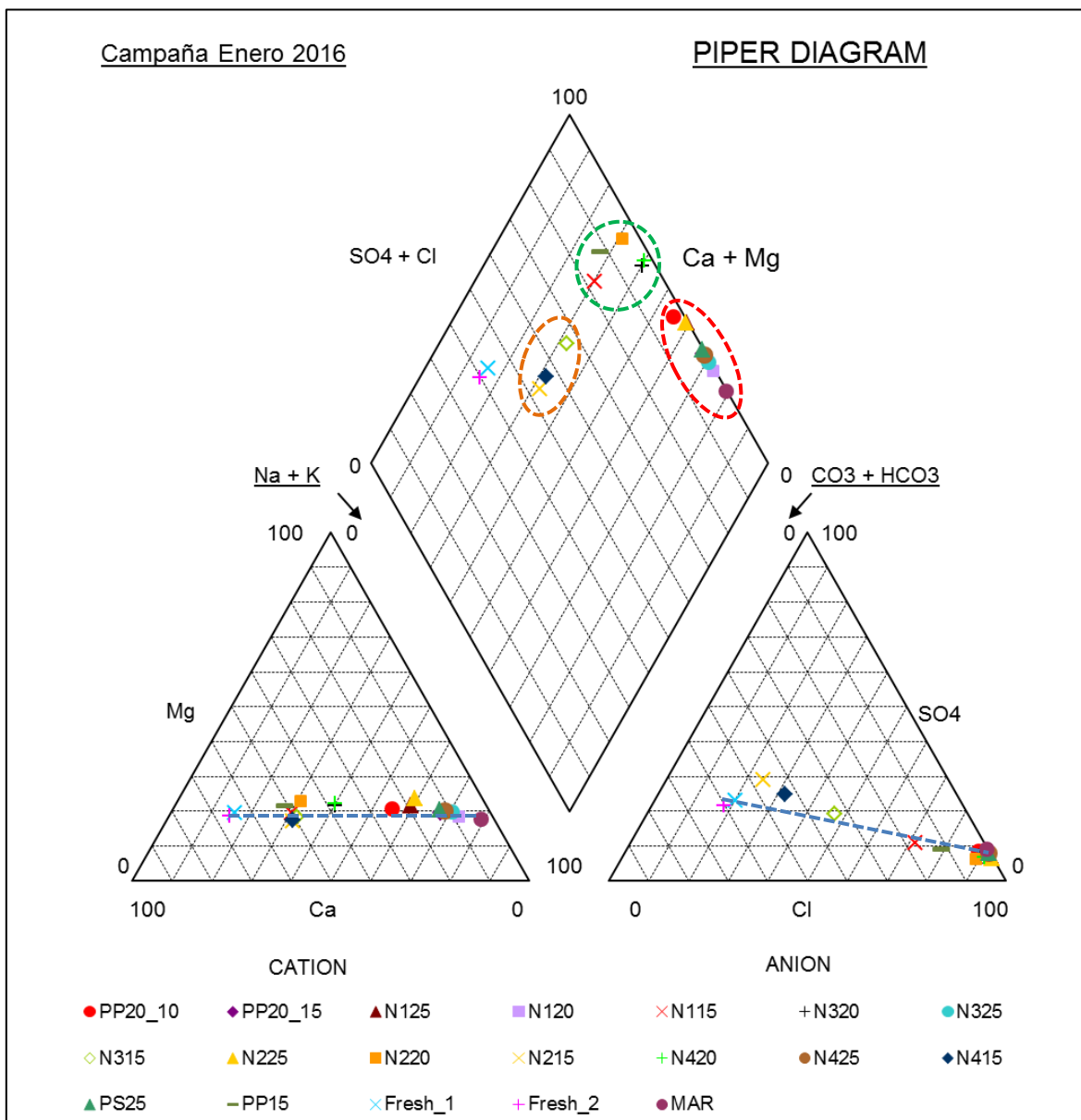


Figura 13: Diagrama Piper campaña enero 2016.
Fuente: Elaboración propia.

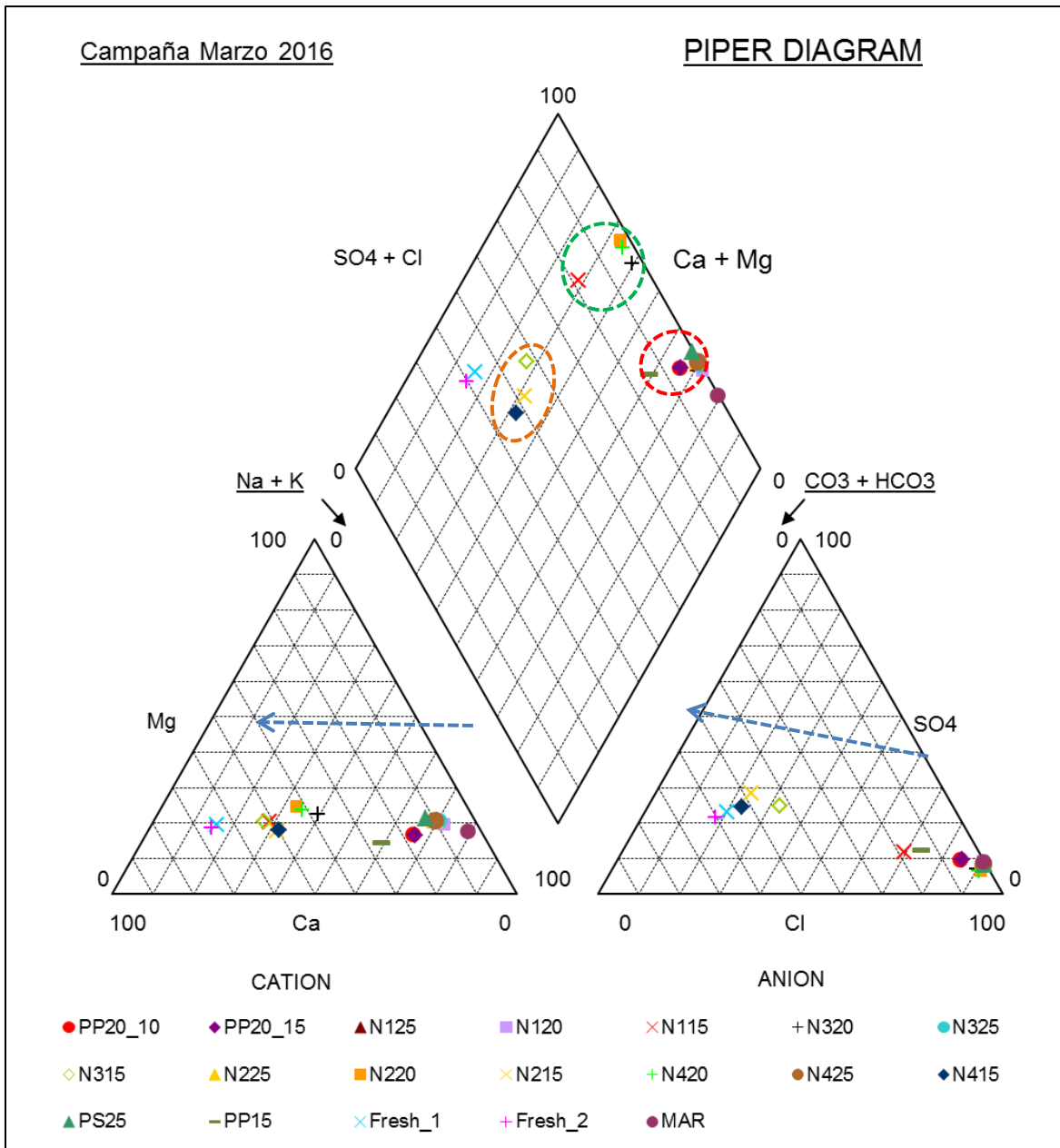


Figura 14: Diagrama Piper campaña marzo 2016.

Fuente: Elaboración propia.

Circunferencia discontinua roja: Clasificación de agua tipo clorurada o sulfatada sódica, agua de intrusión.

Circunferencia discontinua verde: Clasificación clorurada cálcica o magnésicas, zona de mezcla salina-continental.

Circunferencia discontinua anaranjada: Clasificación bicarbonatada cálcicas o magnésicas, agua continental.

Línea discontinua azul: Línea de mezcla entre aguas continentales y marinas.

4.4.RELACIONES IÓNICAS Y ANÁLISIS DE REGRESIÓN

Para identificar las interacciones entre las especies iónicas, se presentan gráficas y coeficientes de correlación. De estas relaciones se pueden inferir posibles intercambios iónicos, intrusión de la línea de mar, posibles reacciones de disolución – precipitación a nivel preliminar y en caso de usar un ion conservativo se puede observar cómo se mueven las muestras sobre la línea de mezcla, para este trabajo el ion cloro se supone conservativo dada su poca o nula participación en los procesos químicos del suelo.

En el acuífero de estudio según la clasificación del capítulo anterior, se ha definido dos aguas que están presentes (salina y dulce) y una tercera como mezcla de las mismas, el análisis de las especies sobre el ion conservativo en un ambiente bidimensional nos dará información relevante sobre aportes o pérdidas externas de iones mediante la interacción de suelo/roca - agua, superficies de adsorción y descomposición o transformación de especies.

La línea de mezcla presentada en los gráficos posteriores, está definida como la mezcla conservativa, sin presencia de ninguna reacción química. En este caso los extremos de la línea están definidos como la composición química del agua de mar y la composición de agua dulce del acuífero. En caso que los muestreos estén sobre la línea indicaría que no suceden reacciones químicas; por otro lado, que estén por debajo indica consumo y por encima producción por reacciones químicas a determinar.

Como se observa en la Figura 15 a), b) y c) los cationes que tienen una carga de más dos (+2) tienden a estar sobre la línea de mezcla lo que indica que hay producción de los mismos desde el suelo/roca hacia la fase acuosa. Los posibles métodos de incremento pueden ser tentativamente intercambio catiónico desde bases con menor radio iónico (carga +1) o precipitación - disolución de minerales. Para el caso de las concentraciones de calcio o magnesio, posiblemente podría interactuar calcita, yeso, magnesita o dolomita (ver capítulo dos, ecuación. 2.29 a 2.32) que pueden estar reaccionando con la intrusión debido a su rápida cinética de reacción. El estroncio no tiene una fuente mineral observable en la zona de estudio, aumentaría en solución de forma preferente por intercambio catiónico con el sodio o potasio que disminuyen en las gráficas d) y h) o posiblemente por coprecipitación con alguno de los minerales mencionados.

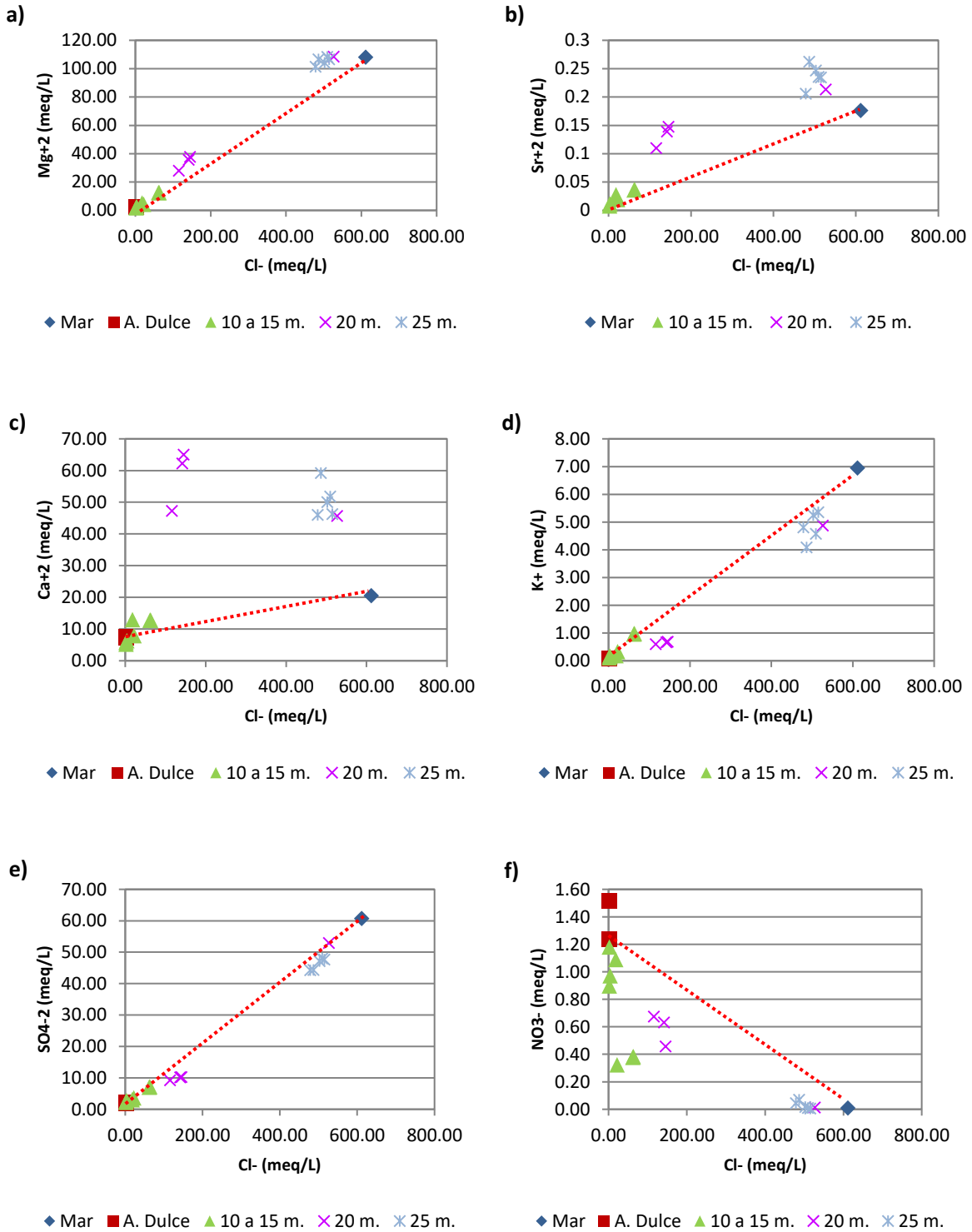
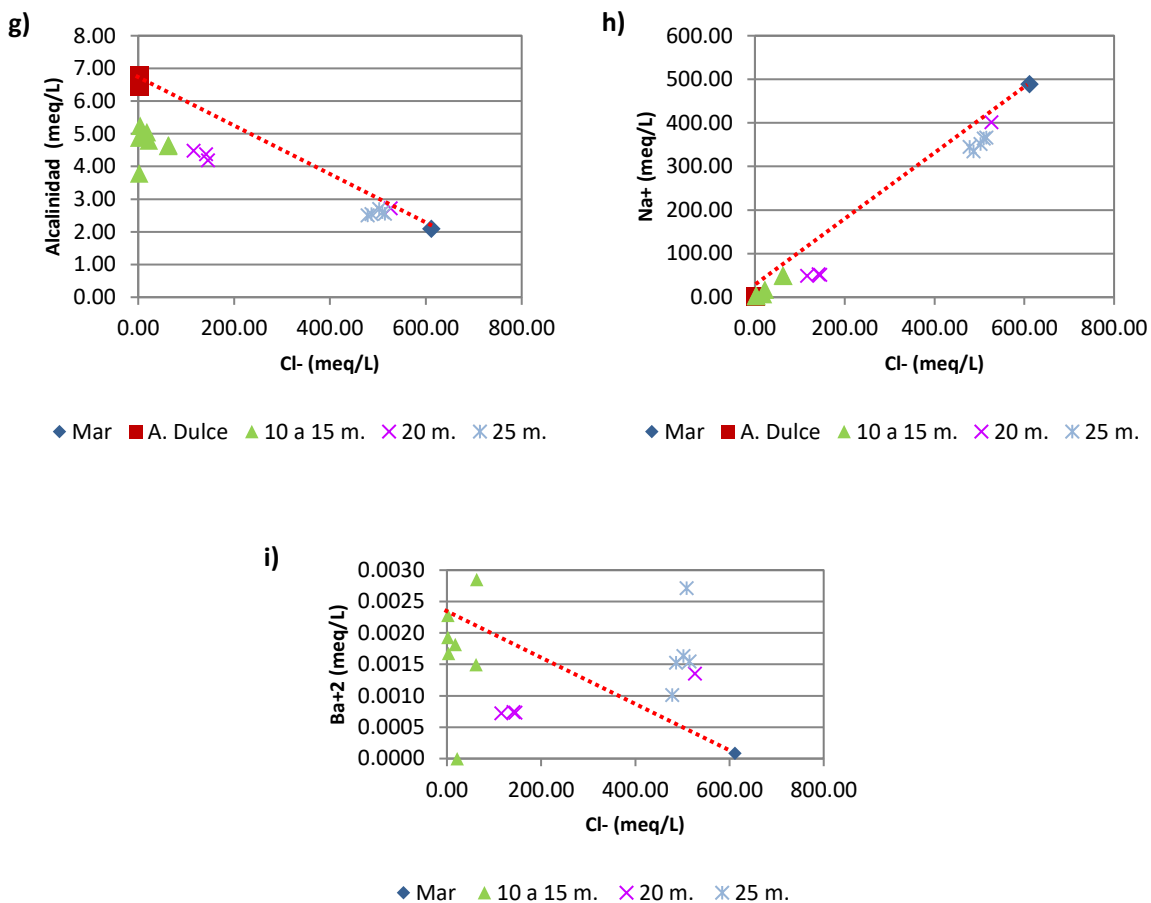


Figura 15: a) Relación magnesio – cloro. b) Relación estroncio – cloro. c) Relación calcio - cloro. d) Relación potasio – cloro. e) Relación sulfato – cloro. f) Relación nitrato – cloro. g) Relación bicarbonato – cloro. h) Relación sodio – cloro. i) Relación bario – cloro.
Fuente: Elaboración propia.

...continuación



El sulfato tiende a tener una ligera disminución como se observa en e). Puede deberse a la reacción con el yeso u otro mineral como la barita o a la oxidación de materia orgánica, inclusive un conjunto de ambas reacciones. Para que suceda la oxidación de materia orgánica, el indicador primario es el déficit de oxígeno, ya que este inhibe la oxidación por sulfatos y la subsiguiente cadena. Observando los Cuadros 4 y 5 de parámetros fisicoquímicos, indican que el oxígeno disuelto en el agua está con valores muy por debajo de la concentración de equilibrio con la atmosfera. Cabe destacar que la reducción del sulfato indicaría que se ha consumido el oxígeno, que es posible, y que el hierro posiblemente ha pasado de estado de oxidación II a III, que se observará en detalle en secciones posteriores.

La disminución del nitrato f), se piensa que es principalmente un proceso de oxidación, ya que las reacciones redóx influyen para la disposición de nitratos a nitrógeno diatómico

(ecuación 2.32). Para la verificación de la oxidación se puede observar las mediciones de N₂; o el aumento del ion bicarbonato que es un producto resultante de la reacción. No se tienen mediciones de nitrógeno diatómico en la zona de estudio, y el ion bicarbonato expresado por la alcalinidad, que tiende a disminuir (Fig. 15 g)), puede estar influenciado otros procesos como intercambio iónico o reacciones minerales. Considerando los factores de escala donde el nitrógeno es una especie minoritaria se concluye que, para las muestras superficiales, que son las que presentan mayores cambios, existe una oxidación de materia orgánica y su probable causa es un factor antropogénico.

La alcalinidad g), tiene un ligero déficit en la zona superficial del acuífero. Considerando que los valores de pH que tienden a disminuir en la zona superficial. La disminución de alcalinidad, expresada como ion bicarbonato, puede deberse a la presencia de ácido carbónico o CO₂ por la oxidación de materia orgánica (ecuación 4.3). Por otro lado, recordando que la zona superficial pertenece al grupo de clasificación de bicarbonatadas cálcicas, posiblemente sucedería una precipitación de la calcita, las reacciones minerales se estudiarán a detalle, en la sección posterior.



El caso del bario i), no presenta una relación definida sobre la línea de mezcla. Se pueden presentar fenómenos de precipitación mineral o intercambio, que serán minoritarios basándose en su concentración respecto a los demás iones.

Para reducir los efectos de escala y obtener información de la presencia de procesos reactivos, se realizarán gráficas de los cationes considerando el aporte conservativo de estos bajo el porcentaje de mezcla referente al mar que posee cada zona. Para lograr esto, se utilizará la fracción de mar calculada con anterioridad (ecuación 4.2) y se incluirá concentración de mezcla conservativa $m_{i,mix}$ (ecuación 4.4), que es la concentración aportada por el mar en cada caso, y el enriquecimiento o agotamiento Δm_i (ecuación 4.5), que es la diferencia entre concentraciones medidas y calculadas. Las concentraciones de los cationes recalculadas se les considerara como “corregidos”. Estas gráficas “corregidas” versus el ion de cloro

conservativo, simularán un perfil longitudinal unidimensional de lo que sucede en la zona de estudio como se observa en la Figura 16.

$$m_{i,mix} = f_{sea} * m_{i,sea} + (1 - f_{sea}) * m_{i,fresh} \quad (4.4)$$

$$\Delta m_i = m_{i,muestra} - m_{i,mix} \quad (4.5)$$

Donde:

$m_{i,sea}$: Concentración de la especie “i” en el agua de mar

$m_{i,fresh}$: Concentración de la especie “i” en el agua dulce

$m_{i,muestra}$: Concentración de la especie “i” en el agua de la muestra

Como cabría esperar, la Figura 16 confirma lo discutido en párrafos anteriores. En la subfigura a) y b) los cationes calcio y magnesio tienen un exceso respecto a su concentración de la zona de mezcla. En su mayoría se interpretaría como un intercambio catiónico dado que estos pueden balancearse con los valores en déficit de sodio y potasio que se observan en c) y d). El resto de la diferencia de cationes de carga (+2) y (+1), pueden significar zonas de reacciones de producción de minerales en menor escala.

Existe un descenso del sulfato e) en solución en la zona profunda del acuífero, este corrobora lo pensado que puede tomar parte de la oxidación de materia orgánica en un proceso redox, menos probable. Y la producción de yeso o barita en la formación de minerales.

El caso del nitrato en f) el descenso es notorio, se estima que procede de un proceso de oxidación a pequeña escala por los valores cercanos a 0 meq/L. La ubicación de los valores mayores se presenta en la zona superficial del acuífero y podría indicar un inicio de oxidación de materia orgánica en esta fase, donde se encuentra en mayor cantidad.

La alcalinidad presenta un ligero déficit en la zona superficial, puede deberse a la interacción con el nitrato en la reacción redox, dados sus valores pequeños.

Por otro lado, se presenta la concentración de hierro total, que véase las unidades tiene concentraciones traza del orden de micro equivalentes por litro. Se observa un pico localizado

en el N2, se estima una singularidad local y debido a los valores muy bajos no se puede estimar la participación de este elemento en una oxidación de materia orgánica.

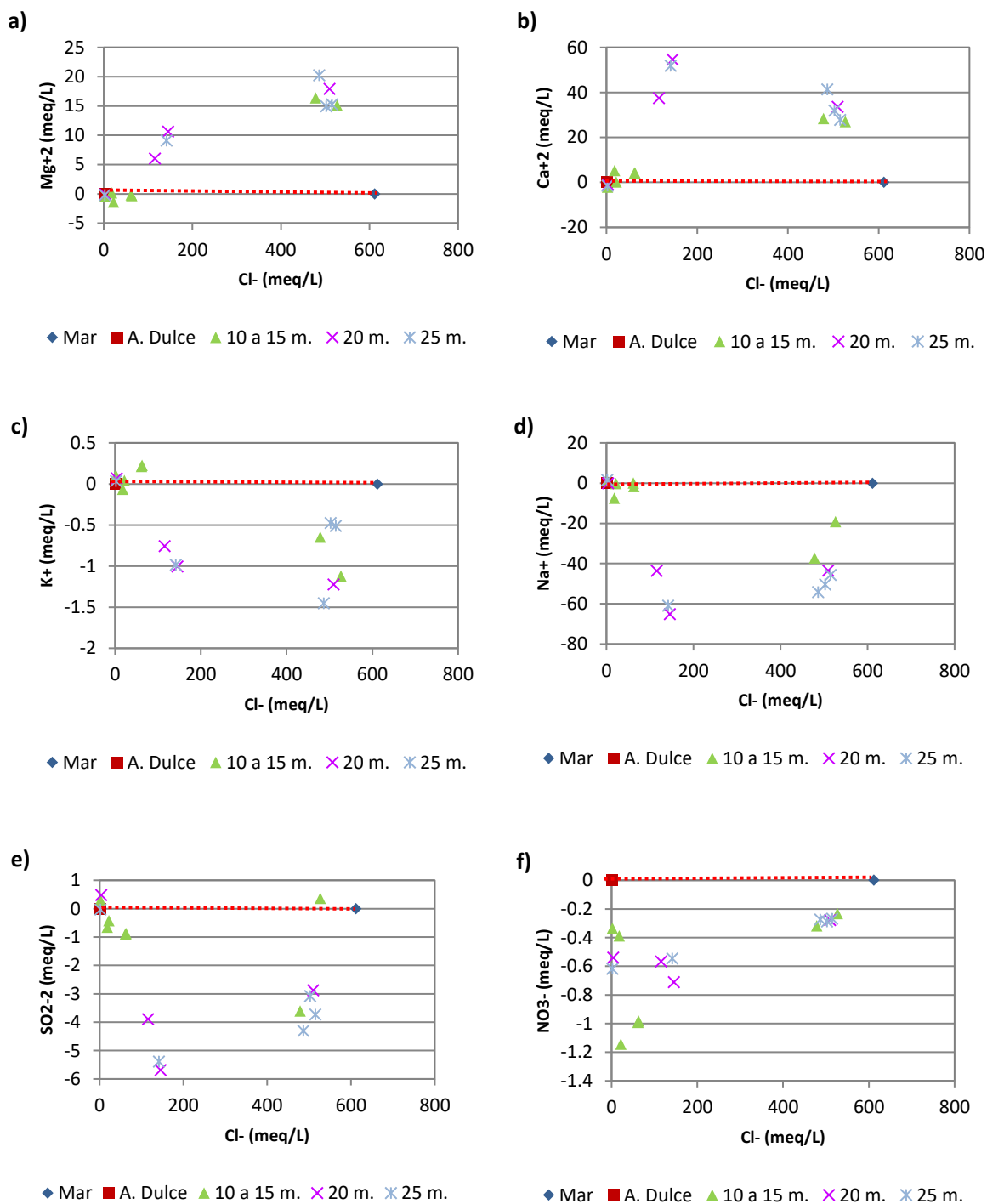
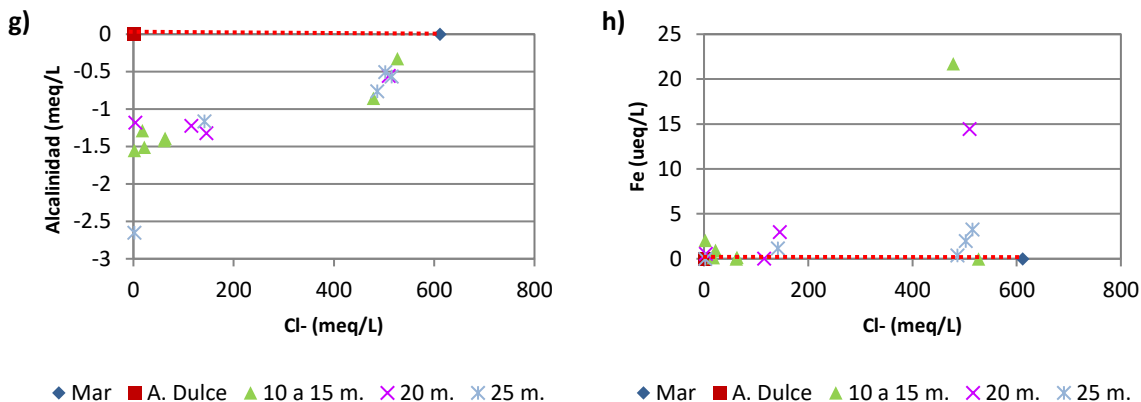


Figura 16: a) Relación magnesio – cloro. b) Relación calcio – cloro. c) Relación potasio - cloro. d) Relación sodio – cloro. e) Relación sulfato – cloro. f) Relación nitrato – cloro. g) Relación alcalinidad – cloro. h) Relación hierro total – cloro. i) Relación bario – cloro.

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



En la Figura 17 se presentan relaciones entre iones corregidos de interés para el acuífero, donde se evaluarán algunas reacciones minerales y de intercambio catiónico de forma general.

En los casos a) y b), se observan las predominancias de los iones para cada estado de oxidación, los cuales son el calcio (+2) y el sodio (+). Se parecía el poco aporte de potasio al sistema y que en su mayoría este se está tomado por la reacción de intercambio iónico por desplazamiento del calcio desde la zona adsorbida.

Sobre las figuras c), d) y f) se han dibujado unas líneas que determinan la relación de intercambio iónico del calcio y magnesio respecto al sodio y/o potasio. Se observa que los datos cumplen una relación cuasi lineal, pero sigue la presencia ligera de un exceso de calcio sobre todo en las zonas profundas que hace pensar en un fenómeno de disolución de minerales calcáreos cerca de la zona de intrusión.

La relación $rCa/rAlk$, indica que existen dos tipos de agua. Las superficiales donde el calcio no tiene un aporte significativo del mar y solo existe en pequeña proporción un déficit de alcalinidad, que ya fue discutida con anterioridad. Por otro lado, se diferencia una zona profunda donde existe un superávit de Ca^{+2} que es participante del intercambio catiónico sin relación notoria con la variación de la alcalinidad dada su cercanía a cero.

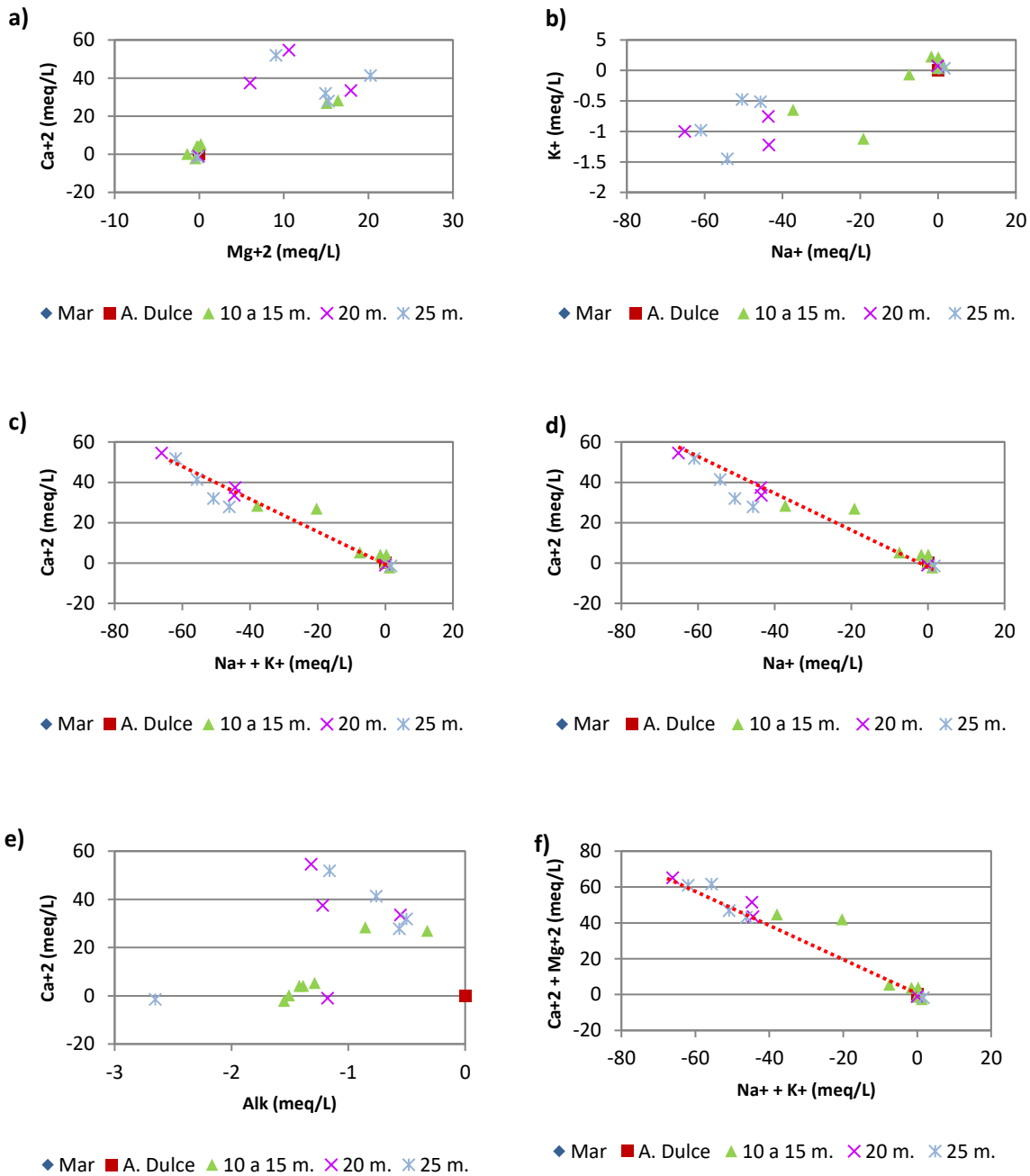


Figura 17: a) Relación calcio – magnesio. b) Relación sodio – potasio. c) Relación potasio/sodio - calcio. d) Relación sodio – calcio. e) Relación calcio – bicarbonato. f) Relación pH – bicarbonato.

Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, en la Figura 18, se observa dos parámetros fisicoquímicos de importancia y su distribución unidimensional respecto al cloro conservativo. La presión parcial de CO_2 tiende a aumentar en la zona de poca profundidad siendo este un valor cuasi constante en todo el rango vertical del acuífero, esto es posiblemente por la producción en algún proceso de

oxidación de materia orgánica. Además, los valores de concentración de hidrogeno nos muestran dos zonas, la superficial que rondan el 6.5 – 7 y la zona profunda con valores cercanos a 6 – 6.5, ambos valores típicos de aguas subterráneas. El ligero descenso de la acidez en la zona superficial, puede ser inducido por un proceso de disolución que calcita en la superficie.

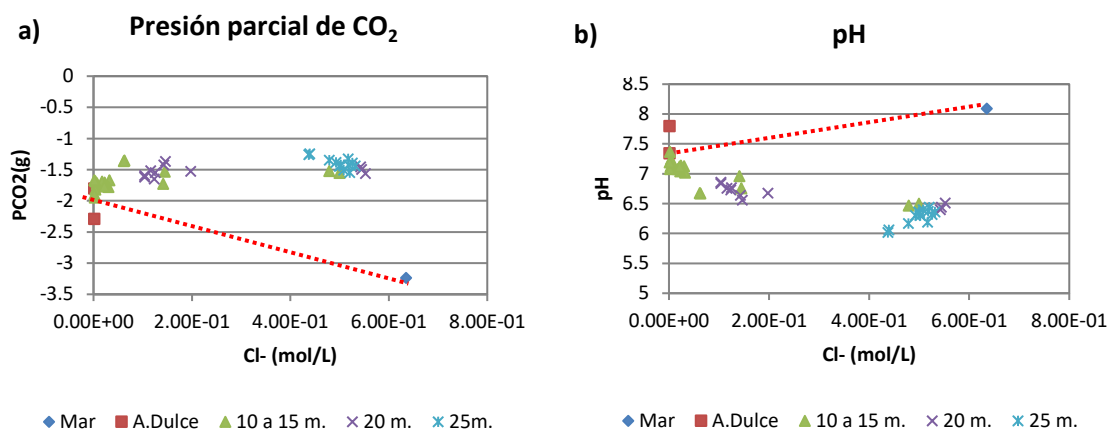


Figura 18: a) Relación presión parcial del CO₂ - cloro. b) Relación pH – Cloro.
Fuente: Elaboración propia.

Gráficos distribuidos por profundidades.

Línea discontinua roja: Línea de mezcla entre agua de mar y agua dulce (interpolación lineal).

Complementariamente en el Cuadro 7, se presentan los índices de correlación de las relaciones iónicas detalladas en el documento. Además de los descrito anteriormente, se observa las especies Sr^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Ca^{2+} que tienen un coeficiente de relación entre ellos sobre 0.9 con lo que se puede pensar en condiciones de salinidad similares y codependencia en algún proceso reactivo. El caso de Fe^{2+} y Ba^{2+} , por las relaciones tan dispares tienen necesariamente proceder de relaciones externas. Sin embargo, considerando que su concentración presenta algunos ordenes de magnitud por debajo de los otros elementos, se pueden considerar elementos traza y ser descartados de las reacciones de importancia.

Cuadro 7: Matriz de coeficientes de correlación.

Coeficientes de correlación (-)											
	Cl-	Na+	K+	Ca 2+	Mg 2+	Fe 2+	Ba 2+	Sr 2+	SO4 2-	HCO3-	NO3-
Cl-	1	0.991	0.952	0.685	0.994	0.374	0.083	0.926	0.991	-0.768	-0.841
Na+	0.991	1	0.958	0.592	0.976	0.343	-0.0099	0.875	0.996	-0.748	-0.82
K+	0.952	0.958	1	0.525	0.938	0.437	-0.029	0.823	0.962	-0.724	-0.802
Ca 2+	0.685	0.592	0.525	1	0.736	0.404	0.606	0.876	0.6	-0.571	-0.641
Mg 2+	0.994	0.976	0.938	0.736	1	0.4	0.155	0.955	0.974	-0.774	-0.844
Fe 2+	0.374	0.343	0.437	0.404	0.4	1	0.221	0.484	0.324	-0.411	-0.317
Ba 2+	0.083	-0.0099	-0.029	0.606	0.155	0.221	1	0.361	-0.026	-0.059	-0.219
Sr 2+	0.926	0.875	0.823	0.876	0.955	0.484	0.361	1	0.87	-0.744	-0.803
SO4 2-	0.991	0.996	0.962	0.6	0.974	0.324	-0.026	0.87	1	-0.733	-0.811
HCO3-	-0.768	-0.748	-0.724	-0.571	-0.774	-0.411	-0.059	-0.744	-0.733	1	0.871
NO3-	-0.841	-0.82	-0.802	-0.641	-0.844	-0.317	-0.219	-0.803	-0.811	0.871	1

Fuente: Elaboración propia.

4.5. ESPECIACION Y CALCULOS DE PRHEEQC

Para la caracterizar la interacción de minerales/agua subterránea, se hace necesario una especiación y cálculo de los índices de saturación de las especies de interés, se han reducido el número de especies que se evaluarán a las combinaciones de los iones principales y a algunas anexas provenientes de los cationes Fe^{2+} y Ba^{2+} . Para esta tarea se ha utilizado el software geoquímico PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). Se han introducido todos los valores tomados en las campañas para luego interpretarlos gráficamente y en perfiles espaciales.

Los índices de saturación (SI), nos dan información de la “concentración de un mineral” y cuan cercano es este, en caso de estar presente en el medio, de precipitar o disolverse. El valor del SI en una reacción en equilibrio teórico es de cero y si es negativo indica disolución y en caso positivo precipitación. El SI no es un valor lineal, ni intuitivo en las reacciones de acuíferos, teniendo muchas variaciones si cambian las actividades y concentraciones de los iones principales, así como la especiación de especies en referencia a variaciones de la composición del agua analizada.

Las especies minerales de interés son: calcita ($CaCO_3$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), barita ($BaSO_4$) y hidróxido de hierro amorfo ($Fe(OH)_{3(a)}$). La Figura 19 muestra los índices de saturación de estos minerales.

En la Figura 19 el mineral de calcita y dolomita tienden a tener un comportamiento espacial similar. Para el caso de la calcita a), se podría inferir que está precipitando y/o disolviendo dado que sus valores son cercanos a cero (-1 a 0.8) y considerando su rápida cinética de reacción. Un punto a tener en cuenta, es que los minerales calcáreos no son infrecuentes en la costa mediterránea y podrían estar en nuestra zona, situación que aún está por determinar. El caso de la precipitación de la dolomita c) es especial, su cinética aún no es clara y los modelos que representan lo hacen con periodos moderados de tiempo, días o meses. Además, se está en debate la correcta interpretación de una formulación matemática para la misma (Arvidson et. al., 1999), y al identificar que el acuífero no tiene como ion predominante el magnesio, se simplifica la presencia del mineral y se omite la cinética del mismo.

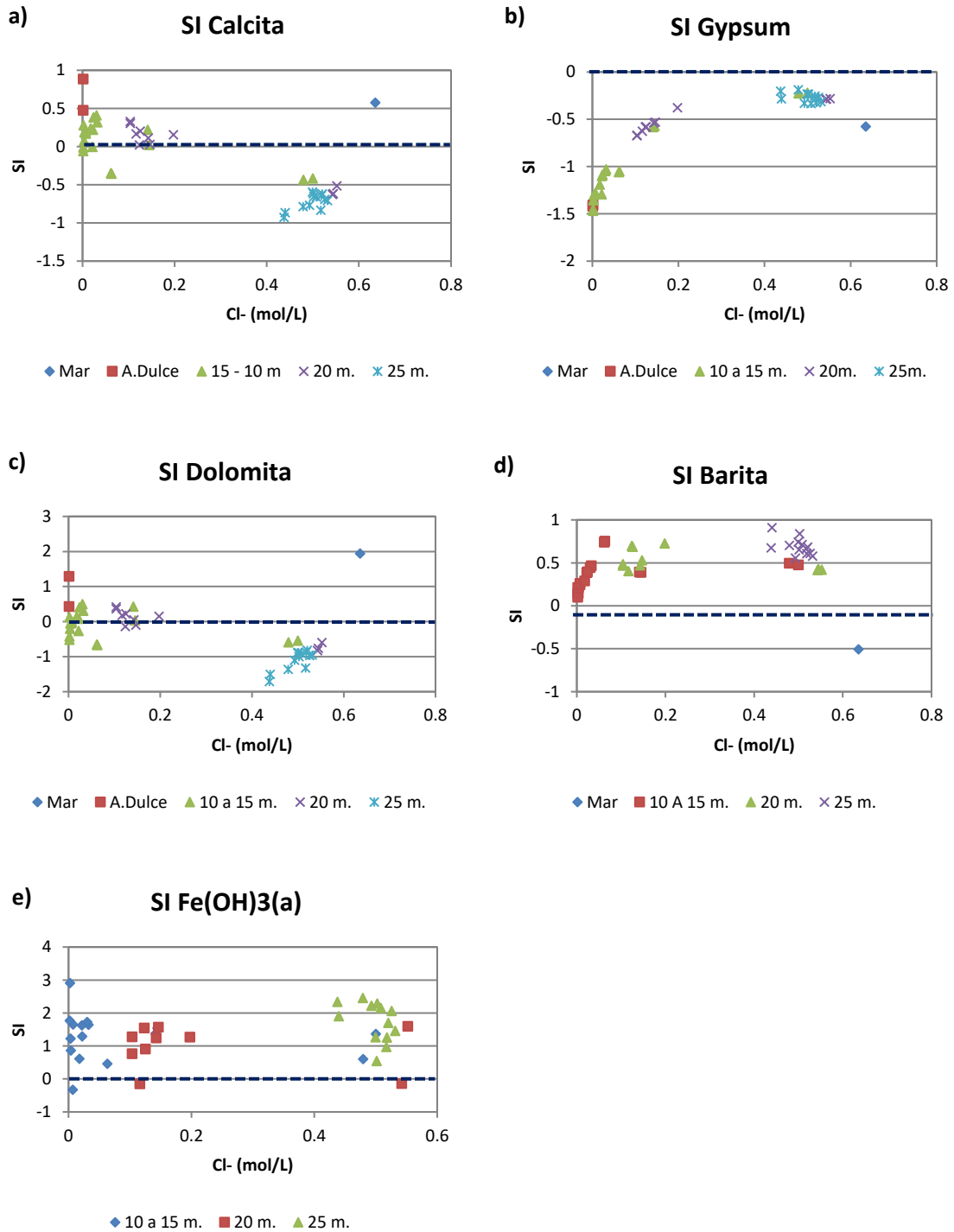


Figura 19: Índices de saturación de las muestras versus concentración de cloro.
Fuente: Elaboración propia.

Gráficos distribuidos por profundidades.
Línea discontinua azul: Limite de precipitación – disolución.

Según b) para el caso de yeso, no llega a un estado de precipitación. Esta subsaturado en todo el dominio del acuífero. Sin embargo, se aproxima mucho a la saturación en las zonas profundas. Por lo cual puede esperar precipitación de yeso, si se inyecta agua con un trazador que contenga concentraciones elevadas de calcio o sulfatos, cambiando las propiedades físicas del acuífero.

Para el caso e), que se corresponde con la especie mineral minoritaria, dados los valores de índices de saturación (2 – 4), no se consideran lo suficientemente elevados para que se cree la nucleación de una molécula de mineral, dada su escasa o nula presencia en el acuífero. Para los procesos evaluados en este estudio, se descarta como posible interacción roca/agua.

Para el caso de la barita d), se tendría que realizar un análisis de detalle para determinar su presencia mineral y su posible precipitación. Según Shaw et al. (1998) la presencia de bario en el acuífero costero de su análisis (costa sureste de EEUU), se debe al intercambio catiónico procedente de los cationes del agua de mar. La fuente de aporte de bario son concentraciones elevadas en agua superficial o disolución de mineral. Con el estado actual de información, no se tienen información de bario en el agua superficial o de recarga, no se puede determinar la reacción y por lo pronto se descarta. Sin embargo, es muy posible la reacción de precipitación de barita en caso de que se confirme la presencia del mismo en el acuífero.

4.6. PRINCIPALES PROCESOS QUÍMICOS

4.6.1. REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO

En gran parte de los acuíferos existen reacciones de intercambio iónico. Estas reacciones implican la adsorción de cationes en la matriz sólida, que luego pueden intercambiarse, bajo condiciones electroestáticas y de propiedades de los cationes como: radio iónico, fuerza iónica, entre otros. Los espacios de adsorción de forma simplificada se basan en la diagénesis del suelo. Así las arcillas tienen un valor más elevado que las arenas o limos. La propiedad

que define los espacios es *cation exchange capacity* (CEC). Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada en la ciencia y posee valores típicos según la textura del suelo o tipos de arcilla. Como se recuerda de la descripción geológica del capítulo tres, en este acuífero existen acumulaciones por capas de limos y arcillas que están distribuidas en espacios de mayor permeabilidad como arenas y gravas menores. Con estas características es de importancia analizar la posibilidad de intercambio catiónico y puede representar un aspecto fundamental en la caracterización hidrogeoquímica.

Para poder observar en nivel de importancia del intercambio iónico, se ha de recordar el análisis de la relaciones iónicas de la Figura 17, donde se aprecia que las relaciones corregidas $r_{Ca/rK}$, $r_{Ca/rNa}$, $r_{Ca/r(Na + K)}$ e inclusive $r_{(Ca + Mg)/r(Na + K)}$ tienen comportamientos cuasi lineales. Lo cual indicaría una variación por aporte marino y presencia de intercambio iónico. El ion calcio, tiene un comportamiento errático respecto al aporte marino y reacciones de intercambio. Presentando en diferentes graficas superávits o déficits que indicarían que además de intercambio catiónico, existen otros tipos de reacciones adicionales.

En la medida de complementar el análisis realizado, se graficó los valores de la sumatoria de iones respecto a un ion conservativo cloruro. Se observa un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación muy cercano a uno, lo cual indica que las especies en mayor medida están teniendo procesos de intercambio iónico como una de las reacciones principales. El porqué de esta afirmación se debe a que, en caso de solo considerar intercambio iónico sin ningún aporte de cationes por fuentes minerales, su sumatoria será conservativa como se puede entender en la Figura 20.

Adicionalmente, cabe mencionar que en acuíferos costeros donde la intrusión marina y el retroceso de la misma tienen lugar de forma estacional. El fenómeno de intercambio catiónico, que está dominado por el desplazamiento de los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} por Na^+ y/o viceversa, está ampliamente documentado como uno de los principales procesos químicos (Valocchi et al., 1981; Beekman and Appelo, 1990; Bishop and Lloyd, 1990; Appelo, 1994; Andersen et al., 2005).

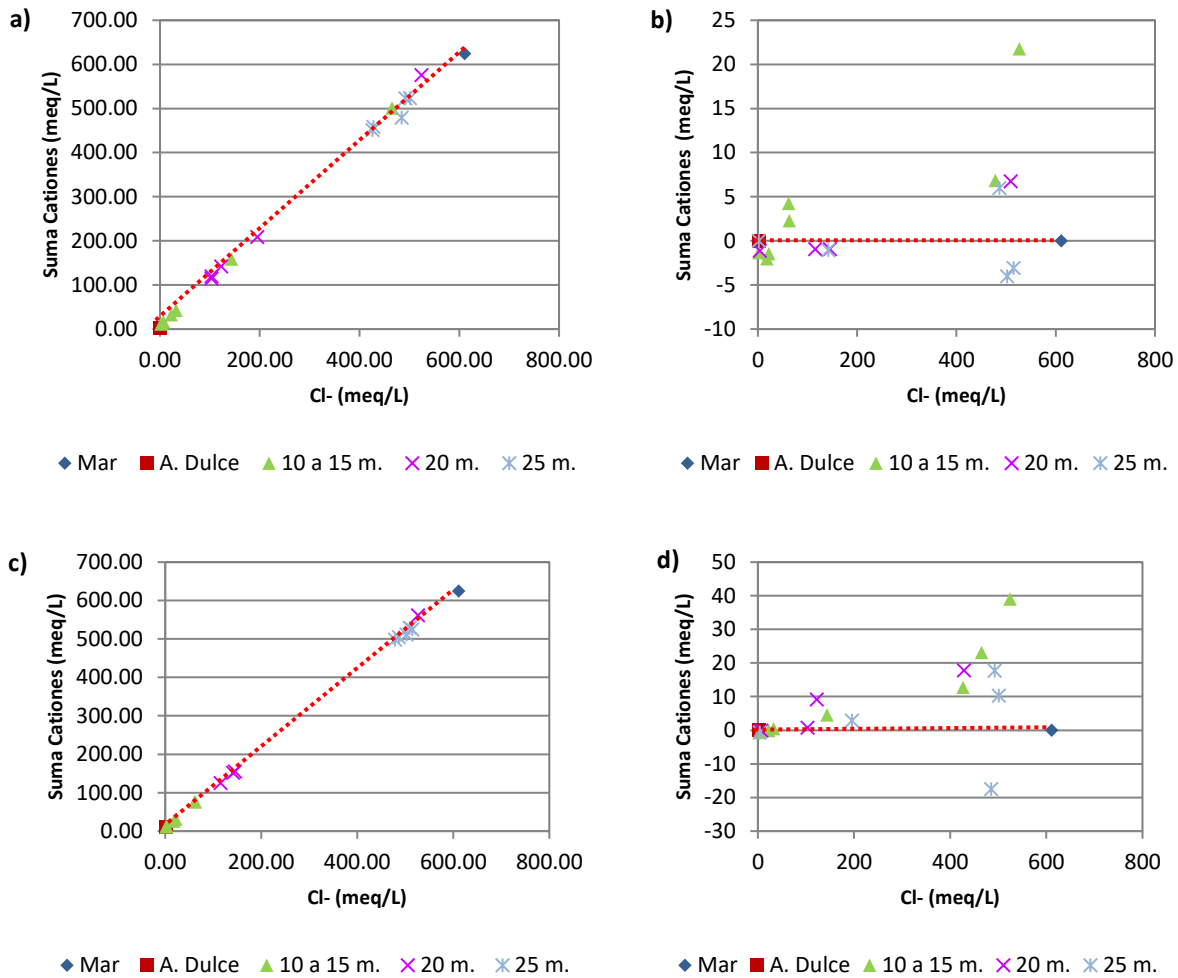


Figura 20: a) Sumatoria de cationes marzo 2016. b) Sumatoria de cationes corregida marzo 2016. c) Sumatoria de cationes enero 2016. d) Sumatoria de cationes corregida enero 2016.

Fuente: Elaboración propia.

Línea discontinua roja: Línea de mezcla entre agua de mar y agua dulce (interpolación lineal).

Para identificar la zonificación y naturaleza de los intercambios iónicos, se realizó perfiles longitudinales de los cationes principales de intercambio Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ y K^+ , pero considerando el aporte conservativo de estos cationes bajo el porcentaje de mezcla referente al mar que posee cada zona, siendo estos los cationes corregidos.

Se puede observar que el ion sodio, Figura 21 a) y b), está en déficit respecto a la concentración de mezcla en gran parte del acuífero exceptuando las zonas superficiales de

los nidos 1 al 4 (N1 – N4), según el contexto expuesto sobre intercambio catiónico este estaría siendo adsorbido por la matriz sólida y retenida en el proceso de intrusión marina. El catión potasio c) y d) posee el mismo comportamiento, pero como sus concentraciones son pequeñas se pueden considerar dentro del error estadístico.

La distribución del magnesio e) y f) sigue la misma distribución que las líneas de mezcla de la Figura 10 teniendo un enriquecimiento en la parte profunda a media del acuífero, comportamiento indicativo de que está siendo desplazado por el sodio en el intercambio. Por otro lado, el calcio tiene un superávit en gran parte del acuífero y su comportamiento temporal es de la disminución del ion en solución, posiblemente por un retroceso de la cuña de intrusión y adsorción nuevamente en la matriz sólida.

Finalmente, se plantea un modelo conceptual de intercambio iónico (Figura 22 c)) en base a lo observado con respecto a las concentraciones iónicas corregidas por porcentaje de mezcla, y complementando con la descripción espacial de la sumatoria de cationes (Figura 22 a) y b). Cabe destacar que los procesos de precipitación – disolución y oxidación estarían sucediendo en la zona profunda del acuífero y el proceso de intercambio iónico sucedería en toda la extensión. Es muy probable que los procesos se superpongan entre ellos siendo complejo el planteamiento de la modelación numérica, teniendo que considerar una caracterización idónea y con corroboración de los datos de campo.

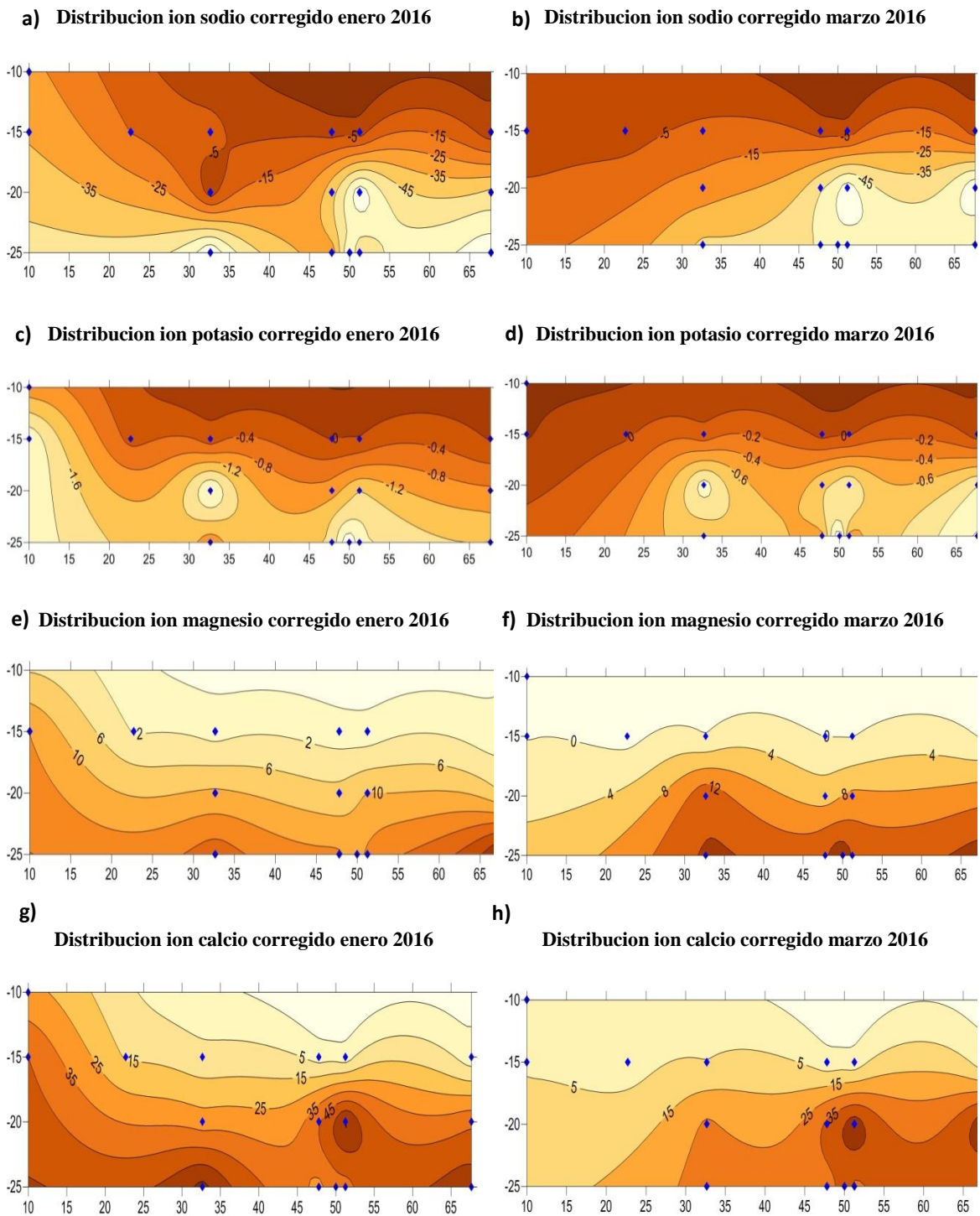


Figura 21: Distribución bidimensional de los cationes corregidos.
 Fuente: Elaboración propia.

Los colores de escala corresponden de menor a mayor mientras aumentan en oscuridad.
 Todos los valores están en meq/L.

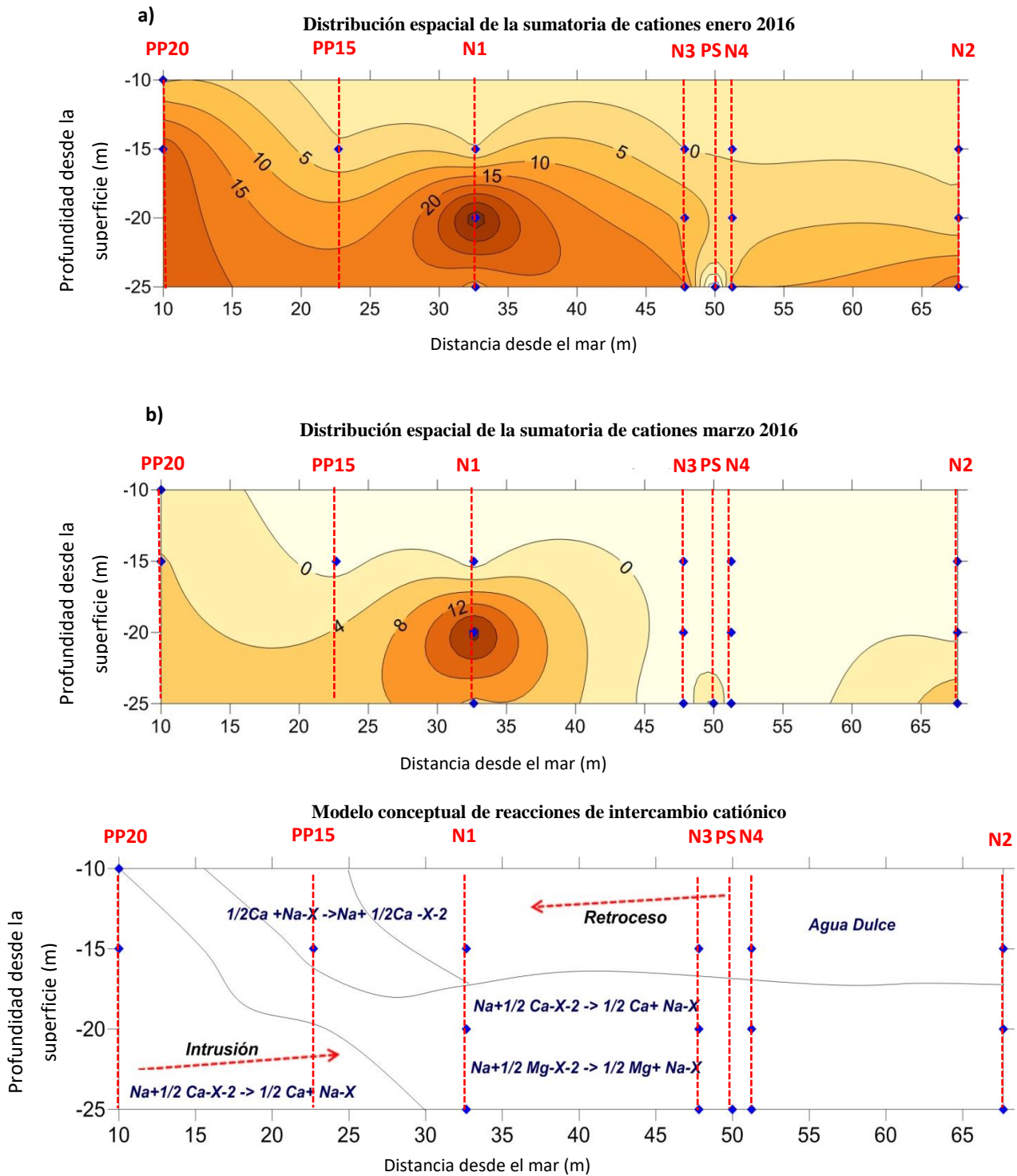


Figura 22: a) Distribución espacial de la sumatoria de cationes enero 2016. b) Distribución espacial de la sumatoria de cationes marzo 2016. c) Modelo conceptual de las reacciones de intercambio catiónico.

Fuente: Elaboración propia.

Todos los valores están en meq/L.

4.6.2. REACCIONES DE DISOLUCIÓN - PRECIPITACIÓN

En la determinación de las reacciones de interacción de fase acuosa - mineral que pueden estar sucediendo, es de vital importancia la comprensión del análisis de especiación y de cálculo índices de saturación realización con anterioridad en subcapítulo 4.5. Estos análisis con los datos de campo y la composición mineralógica de la zona, nos permiten tener una idea clara de los procesos a nivel cualitativo.

Las posibles especies minerales a tomar en cuenta en el acuífero costero de Argentona son: la calcita, que según los cálculos presenta precipitación en la zona superficial del acuífero y disolución en la zona profunda (Figura 19). Además, el yeso es un mineral a considerar, aunque presenta un estado de subsaturación en todo el dominio. Este es muy cercano a saturar y considerando su posible presencia en el acuífero y la cinética favorable de reacción, es un mineral a tomar en cuenta en caso ensayos de trazadores reactivos con presencia del ion calcio.

Por otro lado, bajo un análisis más exhaustivo de la presencia de barita en la zona de estudio, esta tomaría un papel en las reacciones de precipitación.

Finalmente, es importante mencionar que la actividad de intercambio catiónico debido al retroceso de la cuña de intrusión en el acuífero, puede modificar el índice de saturación de la calcita por la adsorción de Ca^{+2} en la matriz sólida (Bishop and Lloyd, 1990; Appelo, 1994; Andersen et. al., 2005). Siendo esto importante en la ponderación de procesos químicos.

4.6.3. AMBIENTE REDOX

En el acuífero costero de Argentona, al observar las medidas de oxígeno disuelto en el Cuadro de parámetros fisicoquímicos 4, 5 y Figura 23 h), se deduce que estas presentan concentraciones por debajo de lo usual para aguas subterráneas de tiempo de residencia del orden de años o meses. Se prevé realizar un análisis de posible oxidación de materia orgánica.

El análisis se basará en los datos disponibles, que son oxígeno disuelto y concentraciones de sulfato, nitratos y hierro total. Para esto se realizarán gráficas espaciales de las concentraciones previamente corregidas por el aporte marino y se observarán los resultados.

Cabe resaltar que el acuífero está en un estado anaeróbico en las dos campañas que se realizaron. Es notable observar a futuras campañas este parámetro con mayor énfasis. Y considerar la evolución del impacto antropogénico en la contaminación del acuífero.

En la Figura 23, se observa que existe un déficit en las concentraciones de nitratos respecto a lo aportado por la fuente marina, es posible una desnitrificación. Sin embargo, es necesario el análisis de otros datos de campo como la presión parcial de nitrógeno para corroborar que no se trate de otro proceso. Por otro lado, los valores de nitratos son del orden de 0 a -1 meq/L, lo cual no puede asegurar que no se trate de una acumulación de errores estadísticos con las asunciones realizadas.

En el caso del hierro total, se observan localizaciones puntuales de concentraciones del orden de micro equivalentes. Para este caso el análisis químico del agua marina detalla que no contiene trazas de hierro total, por lo cual esta aparición podría ser consecuencia de elementos traza en una coprecipitación con otro mineral más frecuente. Sin embargo, esta afirmación no es concluyente, debido a que no se han comprobado minerales de esta clase en la geología del acuífero.

En las subgráficas c) y d) se puede observar que existe un consumo de sulfatos, que analizando la secuencia como una cadena de reacciones es poco probable que se deba a la reducción del sulfato siendo este un eslabón casi terminal. Para la corroboración la presencia de la reacción redóx es necesaria la medición de ácido sulfhídrico, lo cual descartaría los procesos usuales de consumo de sulfatos como la precipitación de minerales.

Por otro lado, está la gráfica g) que relaciona el carbono inorgánico total calculado con el ion cloruro, se ve que tiene una tendencia casi lineal con la línea de mezcla, teniendo un ligero descenso en las zonas superficiales, no es indicativo notorio de una degradación de materia orgánica.

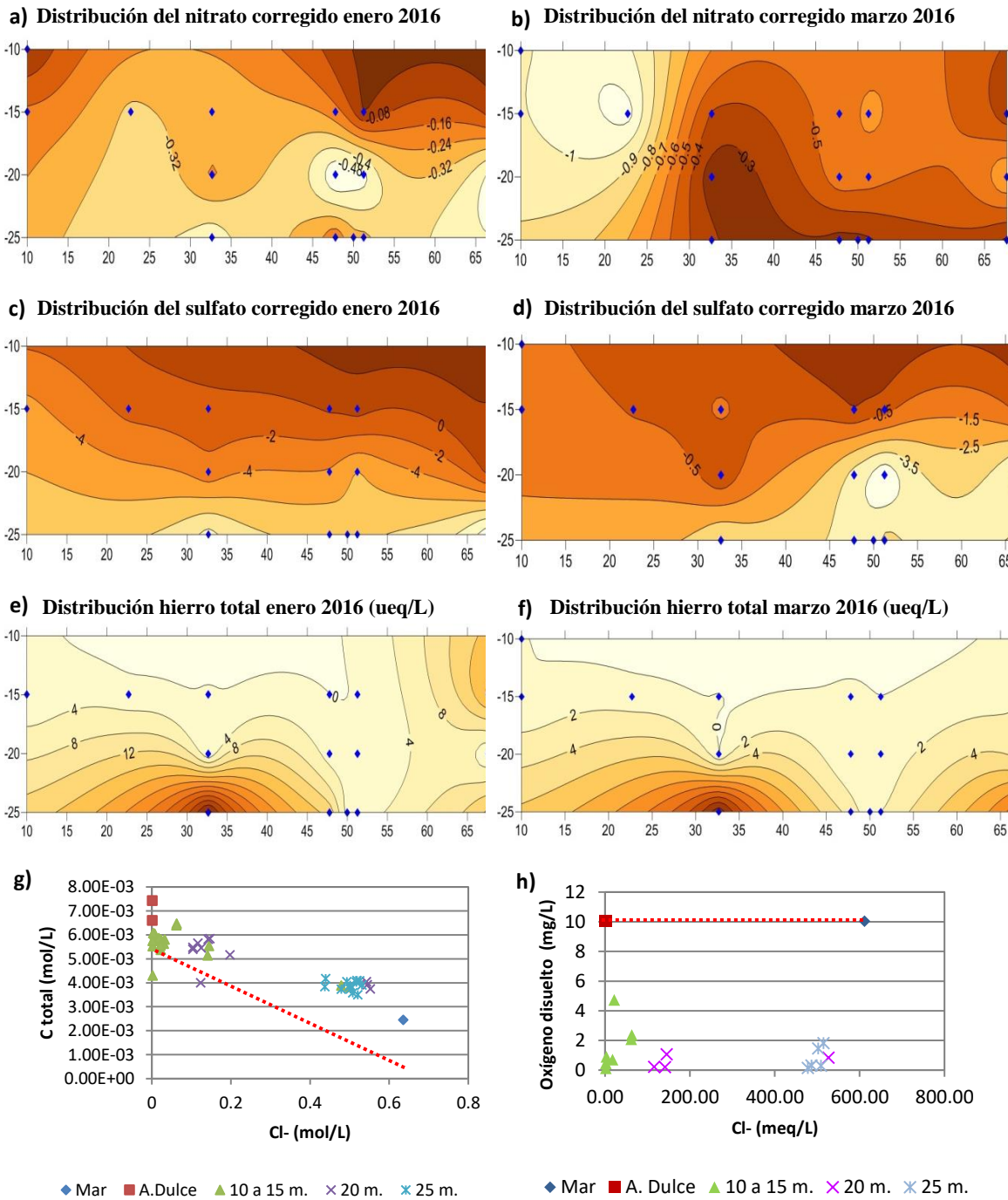


Figura 23: a) – f) Distribución bidimensional de los cationes de interés redóx. g) Relación carbono inorgánico total – cloro. h) Relación oxígeno disuelto – cloro.

Fuente: Elaboración propia

Todos los valores están en meq/L a excepción del hierro total.

Los colores de escala corresponden de menor a mayor mientras aumentan en oscuridad.

Línea discontinua roja: Línea de mezcla entre agua de mar y agua dulce (interpolación lineal).

Finalmente, se concluye que tentativamente los procesos redóx que suceden en el acuífero son: desnitrificación y reducción del sulfato, esto para análisis posterior debe ser corroborado con información de campo.

4.7. REACCIONES PREDOMINANTES EN LA MODELACION DE TRAZADORES REACTIVOS

Para concluir el capítulo y considerando las secciones anteriores, se incluirán en la modelación de trazadores reactivos: El transporte por intercambio catiónico, considerando las especies Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ . Adicionalmente, se tomó en consideración la posibilidad de disolución y precipitación de calcita y yeso, en caso del uso de un trazador que contenga la especie Ca^{2+} en la zona más profunda del acuífero.

V. MODELACIÓN NUMÉRICA DEL ENSAYO DE TRAZADORES DEL TIPO “*PUSH – PULL*”

Esta sección de la tesis está compuesta por una serie de modelaciones sobre el ensayo de trazadores “*push-pull*”. Estas están clasificadas en secciones según la tipología de modelo usado, el detalle se presenta en el Cuadro 8.

Cuadro 8: Clasificación de modelos

Nº	Tipo de modelación	Sección
1.	Flujo y transporte de trazador conservativo con densidad constante.	5.1.1.
2.	Flujo y transporte de trazador conservativo con densidad variable.	5.1.2.
3.	Flujo y transporte de trazador conservativo con difusión en la matriz.	5.1.3.
4.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de CaO (óxido de calcio) en medio salino.	5.2.1.
5.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de NaCl (cloruro de sodio) en medio dulce.	5.2.2.
6.	Flujo y transporte de trazador reactivo: Inyección de NaCl (cloruro de sodio) en medio dulce con difusión en la matriz.	5.3.1.
7.	Ídem Nº 6 considerando precipitación de minerales.	5.3.2.

Fuente: Elaboración propia

Estos ensayos consisten, como se ha explicado en el capítulo dos, en la inyección en el acuífero de un fluido con un trazador como pueden ser: solutos, cambios de temperatura, isótopos, componentes orgánicos, entre otros. Luego, se realiza una extracción controlada y la medición en un punto de control, el mismo punto de inyección, de la concentración de la variable inyectada.

5.1. MODELACIÓN DEL ENSAYO CON TRANSPORTE CONSERVATIVO

Esta modelación tiene como finalidad representar los problemas que pueden surgir en un eventual ensayo de trazadores tipo “*push-pull*”. Los parámetros usados están basados en la recolección de información de campo y información literaria; su análisis se centró en las

tendencias y comportamientos de la pluma de avance del soluto. Por otro lado, se evaluó las posibles dificultades y eventualidades que se podrían presentar, al representar cada vez un caso más aproximado a la realidad.

MODELO CONCEPTUAL

El ensayo a modelar se realizará en la zona profunda del acuífero, considerando los piezómetros de profundidad de la zona ranurada de 20 a 22 metros. Esta elección se justifica bajo dos razones, esta zona tiene una concentración de sales elevada por lo cual se podrá tomar en cuenta la variación de la densidad; la segunda, es debido a la permeabilidad del medio, en esta zona están presentes zonas de alta y baja permeabilidad intercaladas en láminas de forma colindante (ver Cuadro 2), pudiendo considerar heterogeneidad a escala submétrica e incluyendo el planteamiento de difusión en la matriz.

El concepto de modelación tridimensional cilíndrica se simplificó a una modelación bidimensional, considerando un flujo radial equivalente en todas las direcciones. Las capas de conductividad hidráulica están dispuestas de forma paralela a las líneas de flujo justificando la simplificación bidimensional (Figura 24). No se consideró gradiente natural dado su pequeña influencia respecto a los gradientes generados por el ensayo. Además, las fases presentes del ensayo serán inyección y extracción, descartando la fase de espera o mezcla que no se ha considerado en este ensayo.

La geometría del modelo será rectangular y tendrá las dimensiones de 5 metros de altura por 10 metros de largo. La longitud se determinó como suficientemente alejada para no interferir en el desplazamiento de la pluma de soluto bajo las diferentes condiciones y casos a modelar. La altura está determinada por la existencia de dos capas de diferente conductividad hidráulica relativamente baja que sirven como contorno inferior y superior. Las propiedades de cada una de las capas están detalladas en el Cuadro 9.

- a) *Esquematización de la reducción del 3D – 2D, flujo radial.* b) *Ensayo de trazadores “push pull” fase de inyección y extracción.*

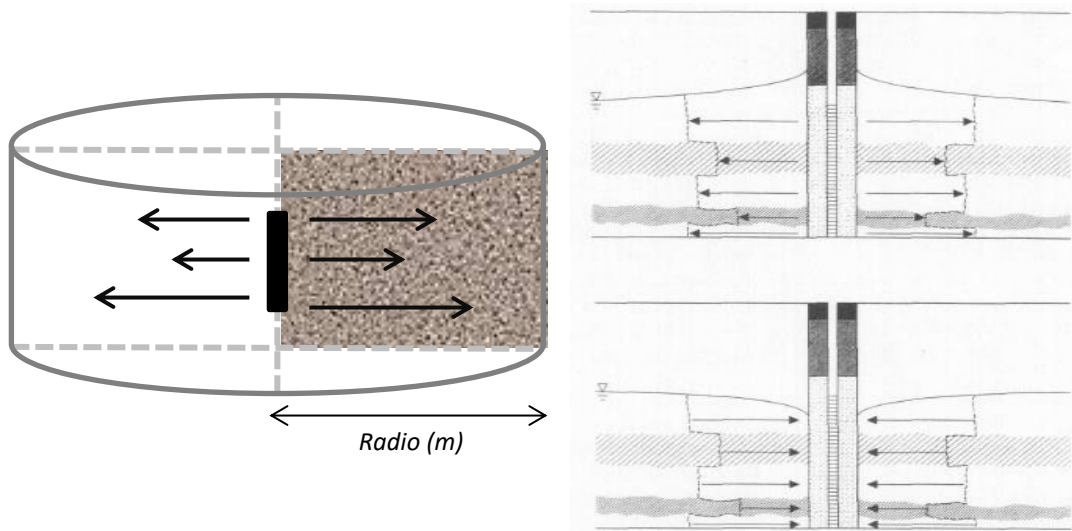


Figura 24: a) Simplificación del flujo 3D – 2D. b) Distribución típica del flujo de un ensayo de trazadores por “push-pull”, acuífero libre y medio heterogéneo.

Fuente: Istok et al. (1997).

En textura roca, zona de modelación.

Cuadro 9: Características físicas del modelo conceptual.

Zona	Profundidad inicial (m.)	Profundidad final (m.)	Espesor (m.)	Descripción	Conductividad hidráulica (m/s)	Observaciones
-	12.5	17.5	5	Arena limosa/Limos	9.1×10^{-7}	Zona impermeable
1	17.5	19.5	2	Arena media en matriz limosa	3×10^{-4}	Modelación flujo y transporte
2	19.5	21.5	2	Arena con gravas medias	5×10^{-3}	Modelación flujo y transporte
3	21.5	22.5	1	Gravas con arena	1×10^{-3}	Modelación flujo y transporte
-	22.5	26.0	3.5	Granito meteorizado con arcillas	1×10^{-11}	Zona impermeable
Ubicación de la zona ranurada: 20 a 22 metros, se encuentra entre las zonas 2 y 3 de conductividad hidráulica						

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 25 muestra el modelo conceptual definitivo usado en la modelación, se pueden observar la ubicación de las condiciones de contorno y la ubicación de la zona ranurada. La condición de contorno, de forma general para todos los modelos, tiene flujo prescrito para simular la inyección y extracción en la zona ranurada presente en el borde izquierdo. El borde derecho tiene una condición de nivel prescrito. Esta condición es hidrostática y tiene un valor constante de cero metros de columna de agua en todo el dominio y tiempo de la modelación. La condición de transporte en ambos bordes es *mass flow*, teniendo un comportamiento diferente en cada borde, detallado en el Cuadro 10.

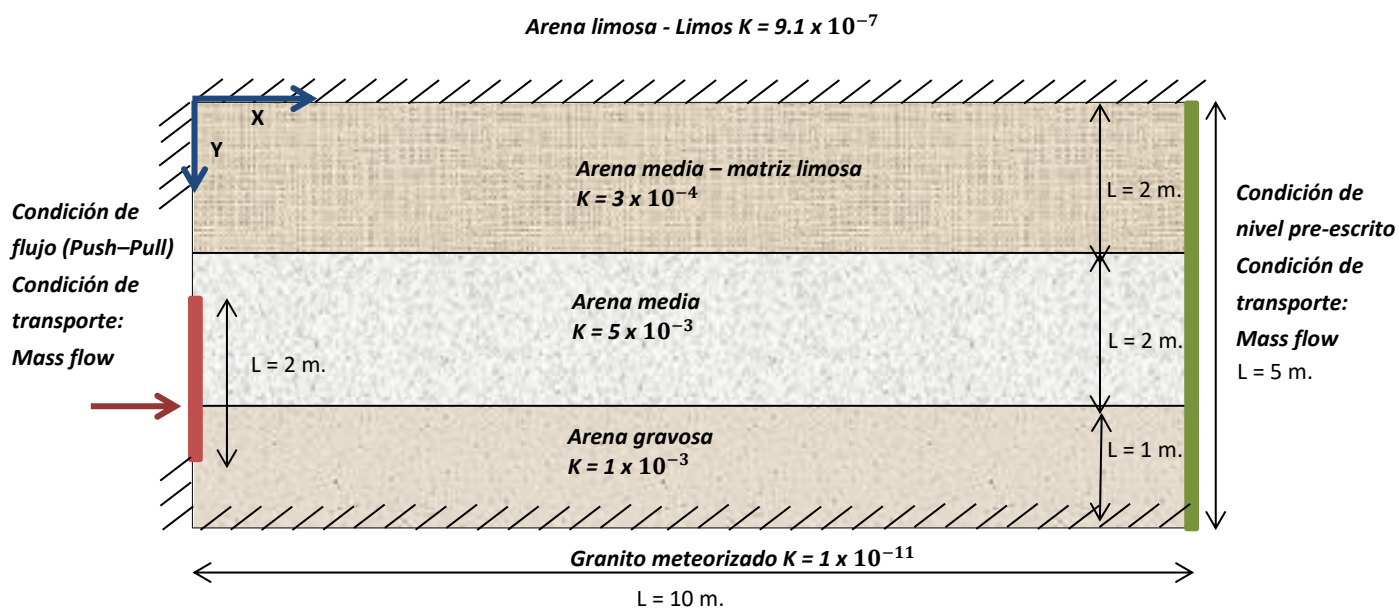


Figura 25: Modelo conceptual.

Fuente: Elaboración propia.

Observando las condiciones de contorno, se puede notar que la modelación de transporte de solutos es la que tiene mayor interés. Los productos del análisis serán, la forma de la pluma y extensión. Por otro lado, el flujo bajo estas características tendrá una menor relevancia, debido a que, para las condiciones geométricas planteadas, se formará una onda difusiva desde el tramo ranurado hasta la condición borde de la derecha.

Cuadro 10: Descripción de la condición de contorno mass flow

Condición de contorno	Borde derecho (Inyección y extracción)	Borde izquierdo (Limite del dominio)
<i>Mass flow</i>	Entrada: Flujo prescrito por concentración de inyección. $m_f = q_p * c_{iny}$ Salida: Flujo prescrito por la concentración en el nodo borde. $m_f = q_p * c_{borde}$	Entrada: Nula $m_f = 0$ Salida: Flujo de Darcy por la concentración de nodo borde. $m_f = q * c_{borde}$

Fuente: Elaboración propia.

Detallando las características del ensayo simulado, este tendrá una duración de 4 días, donde el primer día será de inyección del trazador y los tres restantes serán la extracción. Se espera la una recuperación razonable del trazador para el tiempo propuesto. El volumen inyectado será de diez metros cúbicos de agua en mezcla con el trazador, que según los diferentes casos presentados más adelante, puede variar en concentración y características iniciales. Por lo cual, para cada caso se mencionará explícitamente las condiciones de contorno e iniciales.

Para reproducir el ensayo de trazadores de forma adecuada, considerando que la zona de inyección está ubicada entre dos capas de diferente conductividad hidráulica, se ha definido una zona de modelación que representa el pozo de inyección. Esta cuenta con sus propias propiedades físicas ficticias, que simularan una mezcla homogénea con valores elevados de permeabilidad y dispersividad que se presentan en un pozo. En el modelo, esta zona fue realizada mediante la introducción de elementos unidimensionales. Esto solucionará los posibles problemas de distribución de caudal y concentración de solutos al ser inyectados al acuífero. El cambio de inyección a extracción esta modelada con una función de tiempo que reproduce el fenómeno de forma adecuada.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACUÍFERO Y DEL POZO DEL INYECCIÓN

Las propiedades físicas son las que definirán el flujo y transporte. Estas están detalladas en el Cuadro 11 y han sido tomadas contrastando información preliminar, teórica y cualitativa referente a las vistas de campo a la zona de estudio. Para las zonas que representan el medio poroso, la conductividad hidráulica fue definida en base a la descripción geológica detallada

en los estudios previos de la zona (CSIC-IDAEA, 2015). El coeficiente de almacenamiento se ha mantenido constante y con un valor de 10^{-4} para simular la compresibilidad del medio y agua a esa profundidad. El caso de la dispersividad, para ambos casos se eligió en base al tamaño del elemento (A_e) para evitar problemas numéricos en la solución y darle una connotación de escala. Para el coeficiente de difusión se representó bajo un valor teórico considerando un medio poroso y finalmente, la porosidad fue estimada en base a observación de campo y la textura del suelo observada.

Cuadro 11: Propiedades físicas del acuífero y del pozo de inyección

Zona	Conductividad hidráulica (m/s)	Coefficiente de almacenamiento (-)	Dispersividad longitudinal (m)	Dispersividad transversal (m)	Coefficiente de difusión (m ² /s) (**)	Porosidad (-)
Arena media en matriz limosa	3×10^{-4}	1×10^{-4}	$10 \times A_e$	$5 \times A_e$	1×10^{-9}	0.3
Arena media	5×10^{-3}	1×10^{-4}	$10 \times A_e$	$5 \times A_e$	1×10^{-9}	0.3
Arena gravosa	1×10^{-3}	1×10^{-4}	$10 \times A_e$	$5 \times A_e$	1×10^{-9}	0.3
Pozo de inyección (*)	10	1×10^{-6}	100	50	—	1×10^{-8}

Fuente: Elaboración propia.

(*) Propiedades explicadas en el siguiente párrafo

(**) Difusividad del agua a temperatura ambiente (18°)

Las propiedades físicas del pozo de inyección tienen que ser representadas en base a las del medio poroso, ley de Darcy – Fick, que son las ecuaciones que están incluidas en el código. Sin embargo, en el pozo de inyección se produce la dinámica de fluidos en lámina libre. Para simplificar las propiedades se ha tomado los siguientes criterios. Las propiedades de resistencia al fluido como permeabilidad y dispersividad, se han impuesto como muy altas considerando varios órdenes de magnitud mayor al medio poroso tradicional. Esto es debido

a que en la dinámica de fluidos en lámina libre están propiedades no existen como tal, a excepción de la viscosidad que se despreciará en este caso. Las propiedades de almacenamiento y porosidad deben ser cercanas a cero, considerando la incompresibilidad del fluido y la inexistencia de material sólido. La porosidad se ha calculado para representar un volumen similar al del pozo; por otro lado, la difusión molecular no se consideró.

Luego de tener descrita en gran parte los detalles del modelo conceptual y los parámetros introducidos en la modelación, se procedió con la aplicación de los casos de estudio, que serán en la sección 5.1: Ensayo de trazadores con densidad constante, variable y la incorporación de la difusión en la matriz. La modelación del ensayo de trazadores con transporte reactivo se realizará con un modelo conceptual complementario que describirá en las secciones 5.2 y 5.3.

Cuadro 12: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad constante

Variable	Condición de contorno		Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Acuífero
Problema de flujo	Flujo prescrito (*) $Q = 1.157 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{s}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel en todo el dominio $H = 0 \text{ m}$
Problema de transporte	Concentración $C = 1 \text{ kg/m}^3$ Flujo másico $M_f = 1.16 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$	Concentración $C = 0 \text{ kg/m}^3$ Flujo másico $M_f = 0 \text{ kg/s}$	Concentración inicial en todo el dominio $C = 0 \text{ kg/m}^3$

Fuente: Elaboración propia.

(*) El flujo prescrito es los 10 metros cúbicos considerando un día de inyección.

5.1.1. MODELO DE ENSAYO DE TRAZADORES CON DENSIDAD

CONSTANTE

La simulación del ensayo con densidad constante es el paso inicial hacia las variantes presentes en la tesis, como se ha mencionado en el capítulo tres. Para la solución del problema se utilizó el *software* TRANSIN4. El planteamiento inicial es idealizado y simplificado, trazadores no reactivos y medio sin concentraciones de soluto inicial, el trazador no influye en la variación de la densidad. Las condiciones de contorno e iniciales se detallan en el Cuadro 12.

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Los resultados están basados en la interpretación de la curva de llegada del soluto, la evolución del nivel piezométrico, los gráficos de la pluma de soluto en etapas puntuales, la gráfica de concentración con el espacio y el balance de soluto recuperado después del período del ensayo, como se puede apreciar en la Figura 26.

Observando los resultados, lo particular de esta modelación, es apreciar la forma de pluma de soluto (Figura 26 a)), que presenta una preferencia notable por la capa media de suelo alcanzando casi tres metros radiales de expansión, siendo esta la de mayor permeabilidad. Esto es explicado por el nivel de exposición que tiene la capa respecto a los dos metros de zona de inyección. La zona superior que posee un orden menor en permeabilidad recibe un porcentaje muy pequeño del flujo inyectado. El perfil horizontal en b) nos da información del descenso y el avance horizontal del pico máximo de concentración para los diferentes tiempos de modelación.

En la figura c) se tiene la gráfica de la curva de llegada del soluto, esta está definida bajo la concentración adimensional y el volumen adimensional. Este último, es definido entre la relación del volumen extraído, que depende del tiempo, y el volumen inyectado, que es constante. Esta representación de la curva de llegada, nos permite con más facilidad el cálculo del volumen de trazador recuperado siendo este el área bajo la curva.

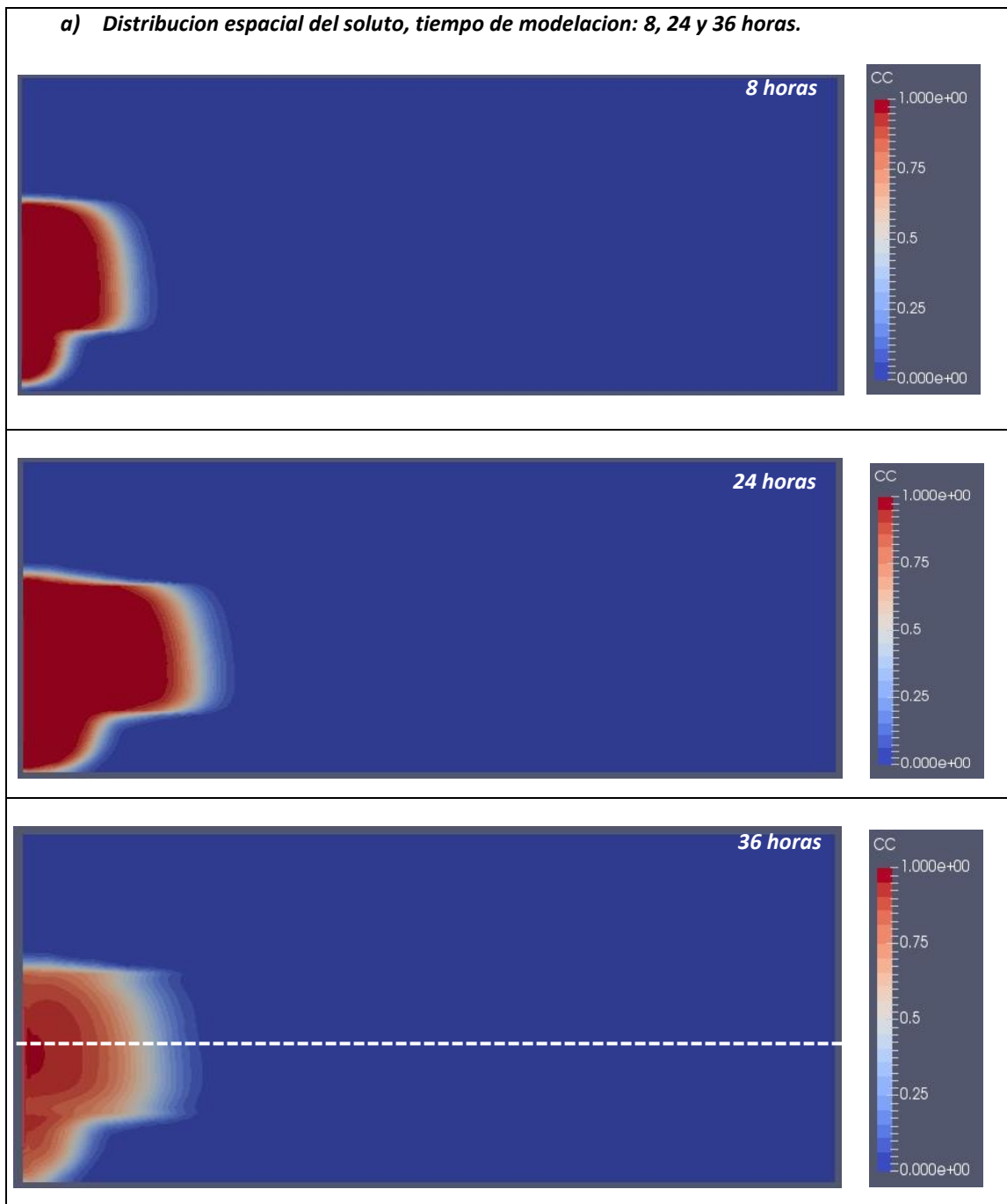


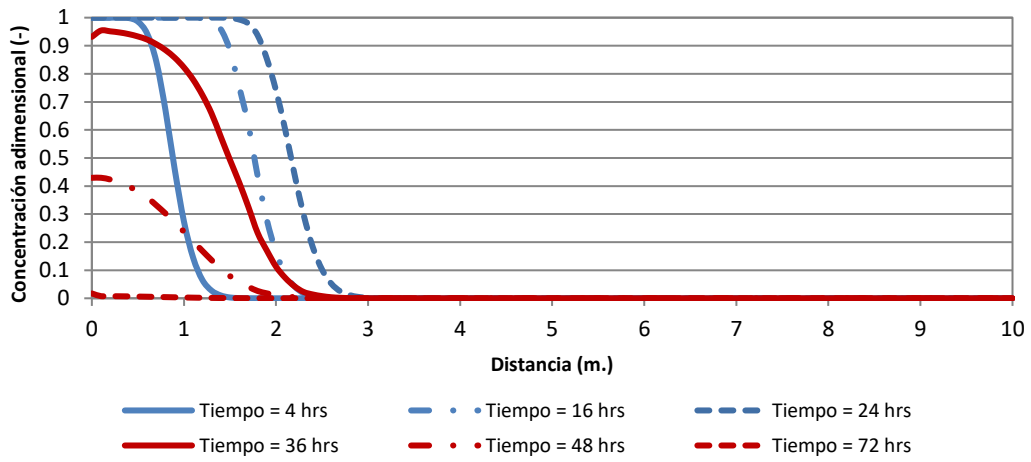
Figura 26: a) Distribución espacial de la concentración t: 8, 24 y 36 horas b) Perfil horizontal de distribución espacial de la concentración t: 4, 16, 24, 36,48 y 72 horas c) Curva de llegada del soluto. d) Distribución espacial del nivel piezométrico.

Fuente: Elaboración propia.

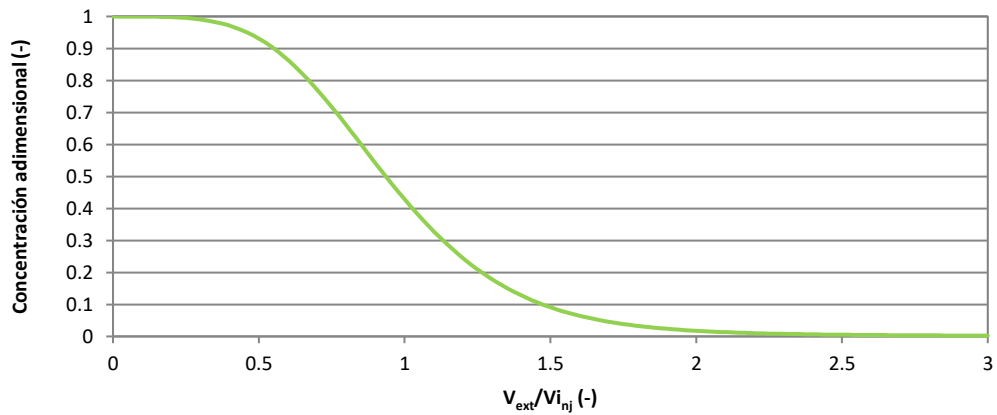
Línea discontinua en blanco: Posición del perfil Figura 26: d).

...continuación

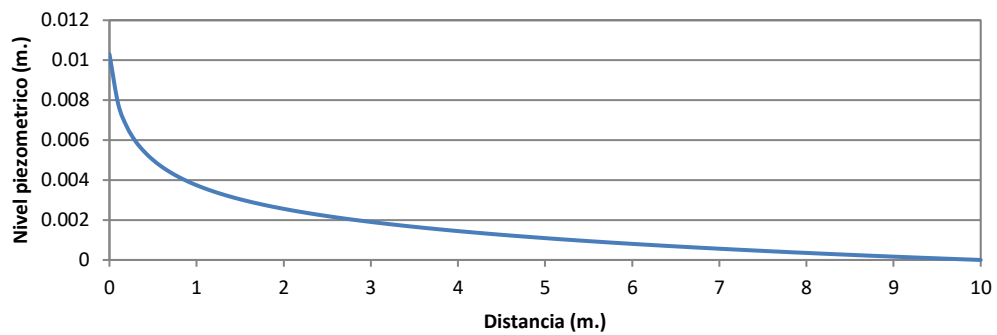
b) Perfil de distribución espacial del soluto, tiempo de modelación: 4, 16, 24, 36, 48 y 72 horas.



c) Curva de llegada del soluto, concentración adimensional vs. volumen adimensional.



d) Perfil longitudinal de la evolución del nivel piezométrico.



La recuperación de soluto para este caso es de más de 98.5 por ciento para el cuarto día. Podría reducirse el tiempo del ensayo observando el nivel de recuperación por día, siendo la recuperación total de soluto para el día uno de extracción 84.5 por ciento, a 36 horas 95.8 y dos días casi el 98 por ciento, siendo el tercer día de extracción solo la recuperación del orden del 0.5 por ciento.

La grafica del nivel piezométrico en d), esta descrita para la verificación de la ecuación difusiva de flujo y si esta tiene una respuesta adecuada en la modelación. Cabe observar, que aún no se está lo suficientemente distanciado para poner una condición de contorno en estado estacionario, observándose la pendiente forzada al final que está sujeta a la condición de contorno impuesta. Sin embargo, es de esperar que las soluciones de transporte no estén influenciadas, debido a que la pluma de soluto está lejos de los 10 metros de la condición de nivel fijo. Un beneficio de reducir el dominio es el tiempo de cálculo y la mejora de la discretización espacial que se realizó para dar énfasis al fenómeno de transporte de solutos.

5.1.2. MODELO DE ENSAYO DE TRAZADORES CON DENSIDAD

VARIABLE

En los acuíferos costeros, como es el caso del Argenton, la concentración de sales varia notablemente espacialmente por la cuña de intrusión de agua de mar. Como se ha visto en el capítulo cuatro, la distribución de la zona de mezcla tiene una tendencia vertical en los piezómetros de muestreo donde se pretende hacer este ensayo de trazadores. Al tener una concentración de sales elevada existen otras fuerzas que se involucran en el flujo, que pueden llamarse fuerzas de “flotación” (Hidalgo, 2011). El planteamiento de la ecuación que tiene en consideración este elemento es la ecuación generalizada de Darcy (Ec. 2.6). Realizando una abstracción, el agua de mar es aproximadamente un dos por ciento más densa que el agua dulce, siendo esta variación de densidad desde este punto de vista del flujo vertical, un factor determinante a considerar.

Para la modelación del flujo y transporte dependiente de la densidad, se ha considerado dos casos. El primero, donde se realiza la simulación considerando que el medio es libre de sales

y se inyecta una concentración salina característica de la zona profunda del acuífero. Y la segunda, considerando el medio inicial salino, una aproximación más real del problema. En este caso la inyección es de un trazador sin concentración de sales. El planteamiento de estos casos es para observar si es posible la recuperación de trazador bajo las condiciones de dependencia de la densidad y si es favorable la realización de una prueba de estas características.

La resolución de este problema que acopla dos ecuaciones de derivadas parciales (EDP's), se realizara con el *software* TRANSDENS (Hidalgo et al., 2011), para lo cual se consideran los siguientes parámetros de propiedades del agua (Cuadro 13).

Cuadro 13: Parámetros de modelación del ensayo de trazadores de densidad variable

Parametro	Densidad de referencia (ρ_0)	Parametro de ley de densidad (β)	Viscosidad del agua a 20°C (μ)	Fraccción másica de referencia (w_0)
Valor	1000 Kg/m ³	0.7	10 ⁻³ Pa.s	0 Kg/Kg

Fuente: Elaboración propia.

5.1.2.1. CASO 1: INYECCION SALINA – MEDIO NO SALINO

El modelo conceptual fue el mismo planteado en la Figura 25, la fracción másica de inyección se ha calculado a partir de la información de conductividad eléctrica obtenida en campo, los parámetros complementarios son similares a los planteados en la sección 5.1.1. Las condiciones iniciales y de contorno están detalladas en el Cuadro 14.

Cuadro 14: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad variable (1)

Variable	Condición de contorno		Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Acuífero
Problema de flujo	Flujo prescrito $Q = 1.157 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel en todo el dominio $H = 0 \text{ m}$
Problema de transporte	Flujo másico adim. $w(*) = 0.0266 \text{ kg/kg}$	Flujo másico adim. $w = 0 \text{ kg/kg}$	Concentración inicial en todo el dominio $w = 0 \text{ kg/kg}$

Fuente: Elaboración Propia.

(*) Fracción másica calculada a partir de una conductividad de campo de 42.5 mS/cm

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

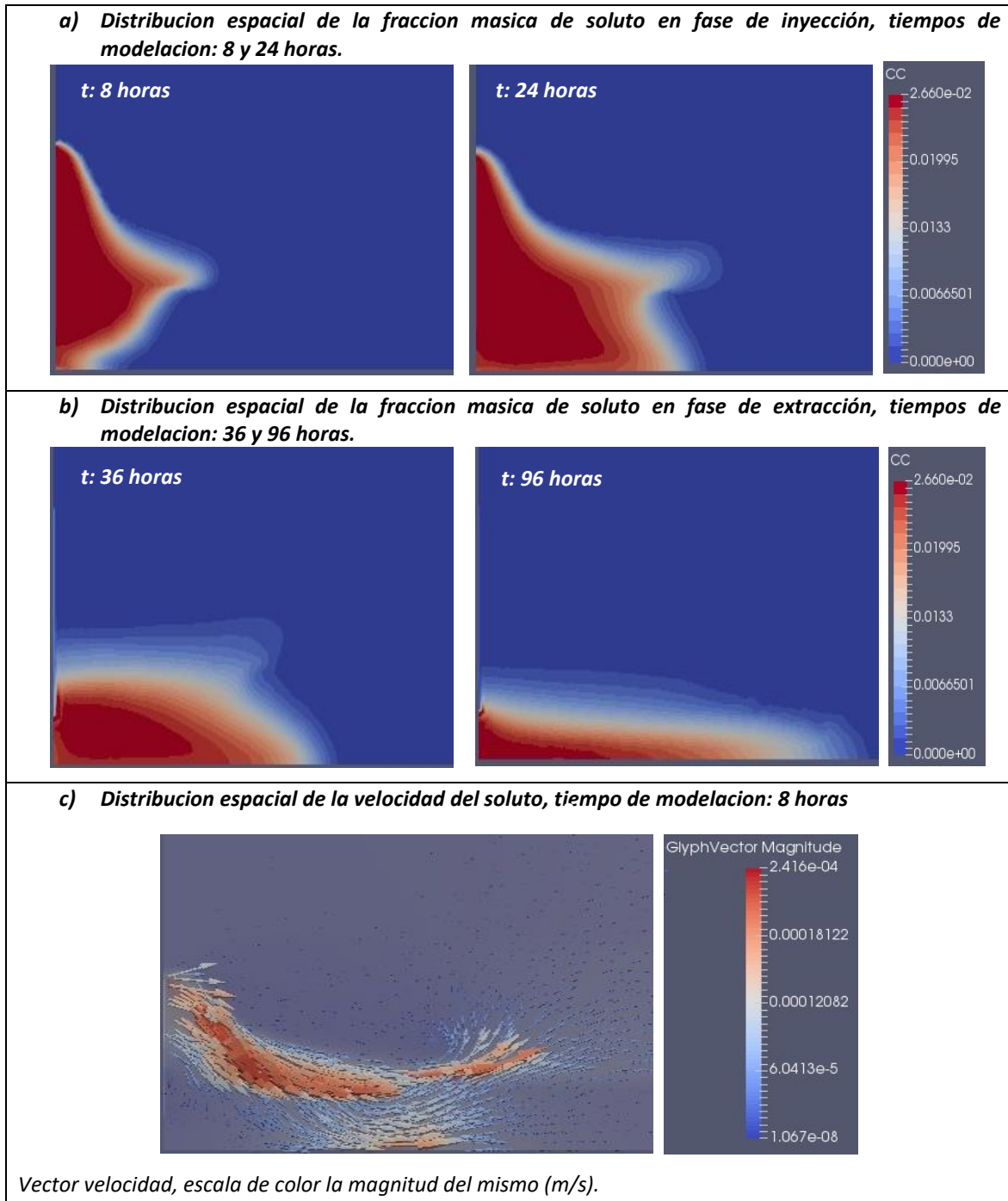
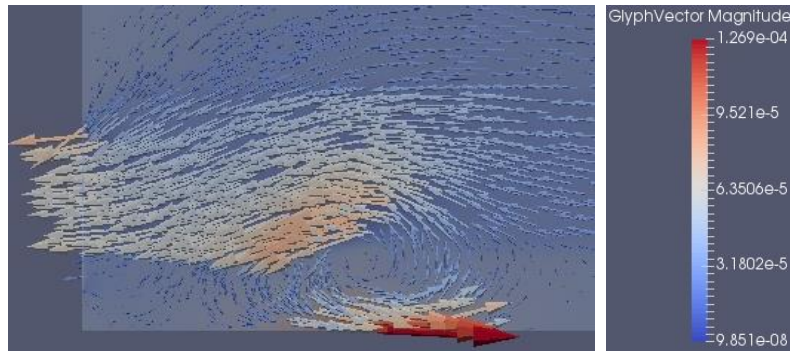


Figura 27: a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de inyección, tiempos de modelación t: 8 y 24 horas b) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de extracción, tiempos de modelación t: 32 y 96 horas c) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 8 horas d) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 32 horas e) Curva de llegada del soluto.

Fuente: Elaboración propia.

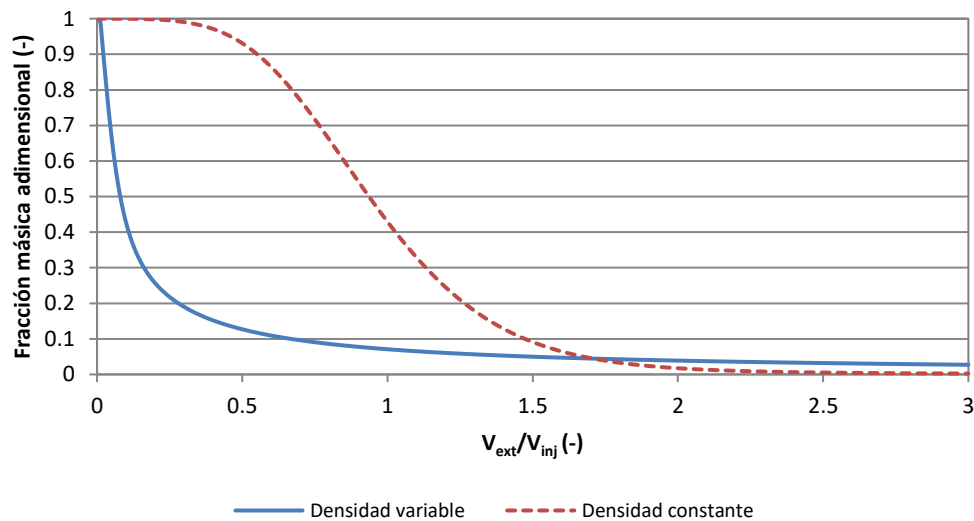
...continuación

d) Distribucion espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelacion: 32 horas



Vector velocidad, escala de color la magnitud del mismo (m/s).

e) Curva de llegada del soluto, fraccion masica adimensional vs. volumen adimensional.



Como se puede observar en las figuras a) y b), el soluto al ser más denso que el medio, desciende progresivamente depositándose sobre la capa granítica de menor permeabilidad. Luego según las condiciones de flujo y transporte tiene un avance constante hacia la derecha. En la fase de extracción, solo se logra la recuperación parcial de lo inyectado se puede observar que las fuerzas gravitatorias predominan en el frente del soluto, es por esto que continua con un avance alejándose de la zona de extracción.

En el campo de velocidades de la modelación c) y d), se puede observar las posibles inestabilidades características del flujo con densidad variable. Estas son causadas por las variaciones del nivel equivalente y fracción másica entre nodos colindantes durante el avance de la pluma. Usualmente las inestabilidades y movimientos aleatorios de los vectores de velocidad son ocasionados por la migración de la pluma del soluto de una conductividad a otra (Schincariol et al., 1997). Por otro lado, se ve un movimiento cuasi rotacional que es debido al desplazamiento del agua menos ligera por la pesada. Esto sucede debido a que el gradiente de concentraciones es elevado en el frente de avance de la pluma, esto tiene a disminuir a medida que la pluma avanza y el gradiente se disipa.

Realizando los cálculos para el número de Rayleigh (ecuación 2.12) con los parámetros descritos con anterioridad en el capítulo dos, se obtiene el valor de 1217.7 unidades. Este valor supera el valor crítico definido por $Ra_c \leq 4\pi^2$ para superficies horizontales (Nield y Bejan, 1999). Esto corrobora las inestabilidades que se observan en las gráficas de resultados. Estas tienden a formar elipsoides en las zonas de cambio de permeabilidad y el frente de la inyección del soluto (zona de mayor gradiente de fracción másica).

En la curva de llegada del soluto se observa claramente que la recuperación del trazador será escasa siendo esta del orden de 28.5 por ciento. La gran mayoría de soluto queda fuera de la influencia de la bomba de extracción por la dominación de las fuerzas gravitatorias, siendo la recuperación del soluto el primer día de 20.2 y el segundo 25.3 por ciento. Se observa que existe una tendencia a la recuperación del trazador a tiempos más largos, esto comparativamente es mayor que en el ensayo de densidad constante. Sin embargo, se tendría que realizarse un ensayo muy largo para obtener un porcentaje aceptable cercano al 75 por ciento. Considerando las pérdidas de trazador y las posibles problemáticas logísticas no se recomienda este tipo de ensayo bajo las características modeladas.

5.1.2.2. CASO 2: INYECCION NO SALINA – MEDIO SALINO

En el segundo caso, luego de una modelación inicial de flujo dependiente de densidad, se lleva el problema a una aproximación cercana a la realidad donde las condiciones de contorno e iniciales se ven afectadas por las características in situ. La consideración de la

inyección no salina (agua dulce) es para obtener un escenario real, donde el trazador contenga concentraciones bajas de solutos solubles en agua o en su defecto carezca de ellos.

Los trazadores pueden ser orgánicos, colorantes, isotopos, temperatura, entre la variedad de disponibles. Este tipo de modelación generará un estado flotación del soluto sobre el medio. Se analizó la respuesta de la pluma de inyección y desplazamiento, las condiciones de estabilidad del modelo numérico y la recuperación de trazador, para saber si el ensayo podrá cumplir las expectativas planteadas.

CONDICIONES INICIALES DE CONTORNO

Para el planteamiento de las condiciones iniciales, se evaluó las medidas puntuales de conductividades eléctricas registradas en la zona de 17.5 a 22.5 metros de profundidad (ver capítulo tres)

Por otro lado, se observaron los perfiles de conductividad eléctrica del acuífero de Argentina medidos en campo para la misma profundidad (Figura 28). Estas mediciones fueron realizadas con los *divers* presentes en las instalaciones. Considerando que los piezómetros no son totalmente ranurados, asumiendo que dentro del piezómetro el flujo y transporte tienen las mismas características del acuífero (flujo laminar) y que los muestreos se realizaron con una perturbación mínima; los perfiles tendrán representatividad sobre la zona ranurada. Estos nos darán información cualitativa sobre si para nuestra zona de modelación se podría considerar estable la fracción másica de soluto.

Se puede observar de forma cualitativa, que en todos los resultados la tendencia es a mantener la concentración de sales en profundidad. Esto puede deberse en forma crítica a la posible mezcla en la zona de muestra, pero para fines de modelación la condición de contorno e inicial de concentración será constante.

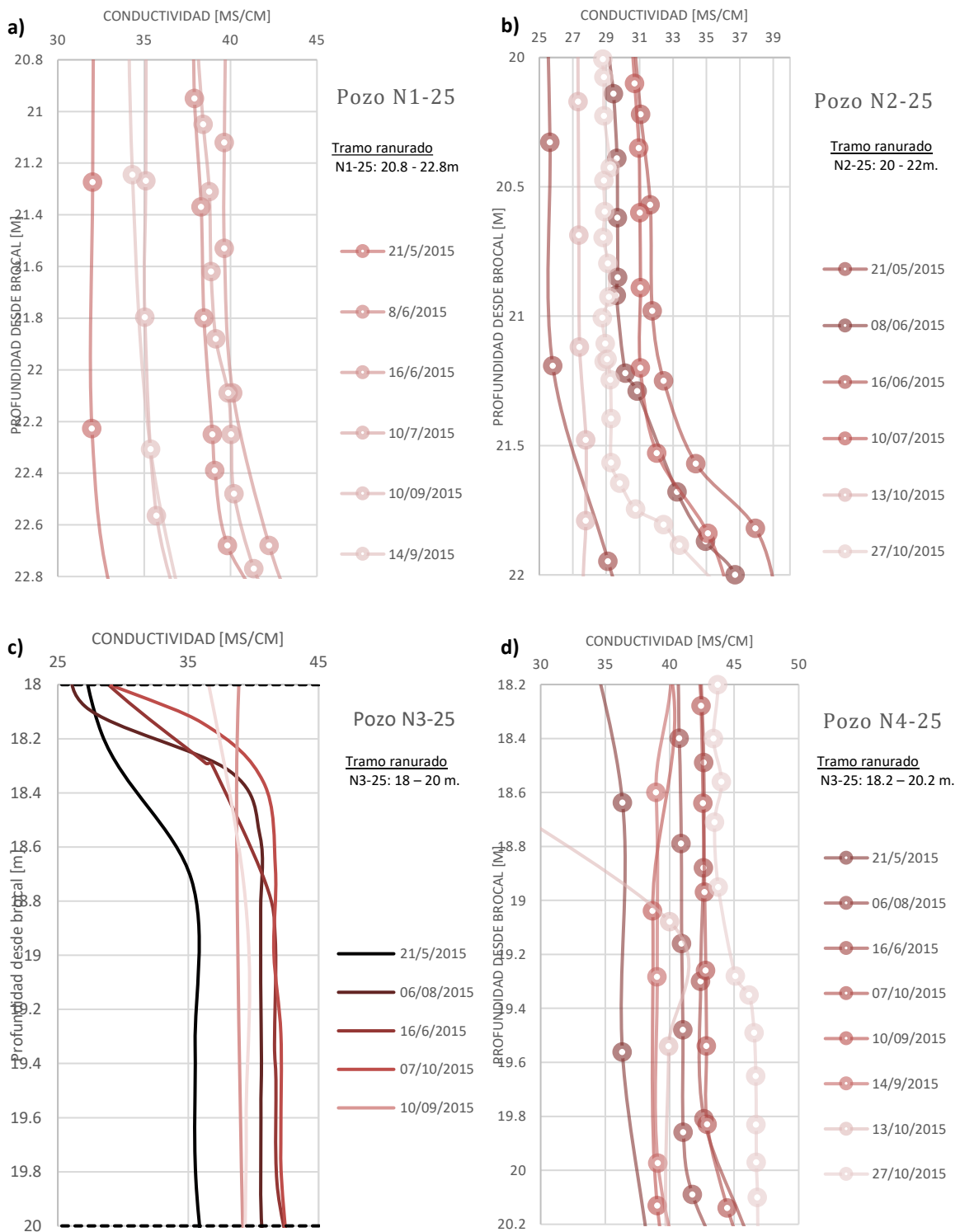


Figura 28: a) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N1 – 25. b) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N2 – 25. c) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N3 – 25. d) Perfil histórico de conductividad eléctrica piezómetro N4 – 25.

Fuente: Elaboración propia.

La segunda condición de contorno a analizar es el nivel constante impuesto con un valor de cero en el margen derecho del modelo conceptual (ver Figura 25), en el caso de flujo dependiente de la densidad el nivel tiene una modificación para incluir el termino de diferencias de densidades o “flotación” (ecuación 6.3). Siguiendo esta premisa, la condición de contorno también debe verse modificada.

Siendo el nivel piezométrico,

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (5.1)$$

Modificando para obtener el nivel equivalente,

$$h_f = h + \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) z \quad (5.2)$$

Considerando a ley constitutiva,

$$\rho = \rho_0 * e^{\beta(w-w_0)} \quad (5.3)$$

Finalmente se tiene,

$$h_f = h + z(e^{\beta(w-w_0)} - 1) \quad (5.4)$$

ρ_0 : Densidad de referencia (1000 Kg/m³)
 g: Aceleración de la gravedad (9.81 m/s²)
 P: Presión de fluido [Pa]
 β : Coeficiente de cambio de densidad [-]
 w: Fracción másica del soluto [Kg/Kg]
 h: Nivel piezométrico [m]
 ρ : Densidad del fluido [Kg/m³]
 w_0 : Fracción másica de referencia (0 Kg/kg)
 z: Nivel topográfico [m]
 h_f : Nivel equivalente [m]

Se calculó el nivel equivalente para la condición de contorno en función de la profundidad y considerando un nivel piezométrico de cero metros, además de las propiedades físicas del fluido expuestas en capítulos anteriores.

Siendo la condición de contorno de nivel prescrito calculada:

$$h_f = z * (e^{0.7(0.266)} - 1) \quad (5.5)$$

$$h_f = 0.0188 * z [m.] \quad (5.6)$$

Finalmente, se muestra el Cuadro 15, que resume las condiciones impuestas.

Cuadro 15: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad variable (2)

Variable	Condición de contorno		Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Acuífero
Problema de flujo	Flujo prescrito $Q = 1.157 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{s}$	Nivel prescrito Variable (**)	Nivel en todo el dominio Variable (**)
Problema de transporte	Fracción másica $w = 0 \text{ kg/kg}$	Fracción másica $w(*) = 0.0266 \text{ kg/kg}$	Concentración inicial en todo el dominio $w(*) = 0.0266 \text{ kg/kg}$

Fuente: Elaboración propia.

(*) Fracción másica calculada a partir de una conductividad de campo de 42.5 mS/cm.

(**) Calculado, observar ecuación 6.6.

Las demás condiciones iniciales y de contorno son similares al caso 1, esto es debido a que se asume que existe la suficiente distancia para que en el límite del dominio se desarrolle un estado hidrostático, que mantiene las propiedades invariantes.

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

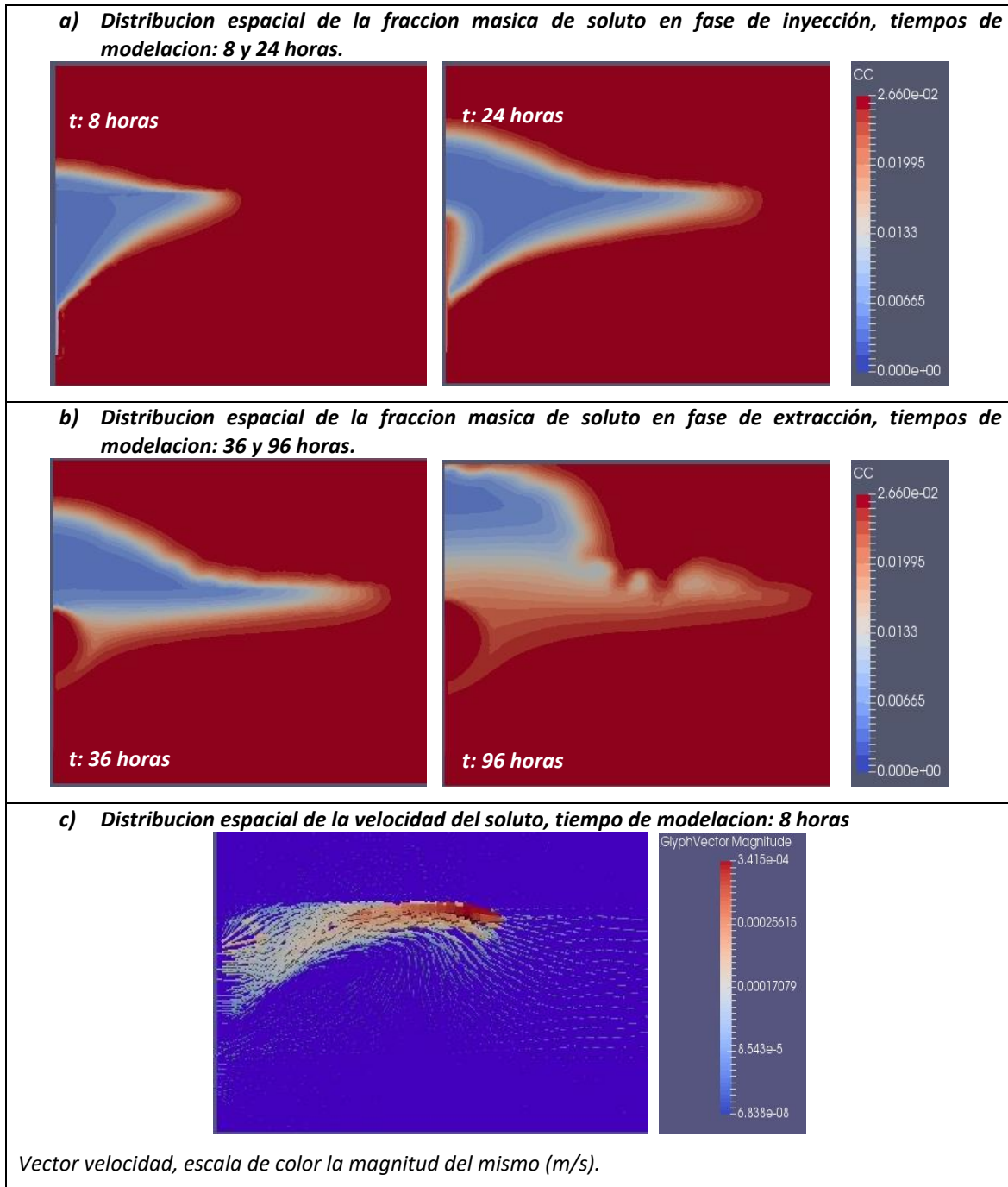
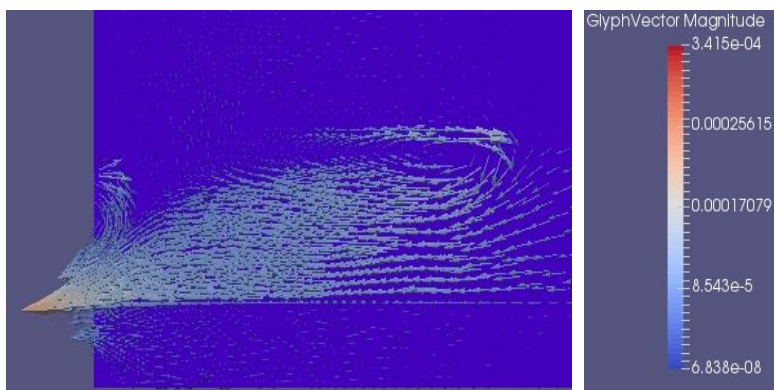


Figura 29: a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de inyección, tiempos de modelación t: 8 y 24 horas b) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en fase de extracción, tiempos de modelación t: 32 y 96 horas c) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 8 horas d) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelación t: 32 horas e) Curva de llegada del soluto.

Fuente: Elaboración propia.

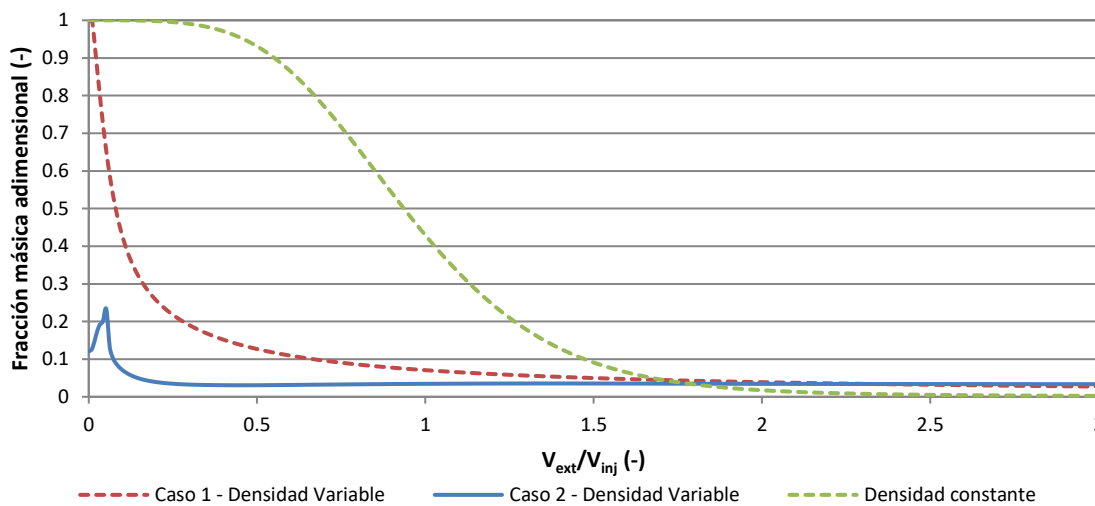
...continuación

d) Distribución espacial de la velocidad del soluto, tiempo de modelacion: 32 horas



Vector velocidad, escala de color la magnitud del mismo (m/s).

e) Curva de llegada del soluto, fraccion masica adimensional vs. volumen adimensional.



En este caso, el soluto tiende a “flotar”, debido a que la densidad de líquido inyectado es menor que la densidad del medio, como se observa en la subfigura a) y b). El avance del frente en vertical se ve retrasado por la capa de menor permeabilidad, para luego tener un movimiento hacia la derecha. En la capa menos permeable el soluto es “retenido”, originando que en la fase de extracción no se logre recuperar eficazmente lo que se encuentra en esta zona. Esto es debido al alcance que tiene el caudal de extracción. En caso de querer tener influencia en esta capa que tiene la permeabilidad de un orden de magnitud menor, (ver

Figura 25) la diferencia de presión o nivel equivalente debería ser mayor. Adicionalmente, se observa que aun siendo la fase de extracción el soluto tiene un movimiento ascendente lo cual hace notar el gradiente de fracción másica domina en ambas partes del ensayo.

En las descripciones de velocidades c) y d), en la fase de inyección se aprecia notoriamente las direcciones de movimiento, derecha en el eje “x” y ascendente en el eje “y”; en la fase de extracción tiende a ser lo opuesto, pero se mantienen los movimientos de la fase inicial. Las velocidades verticales tienden a tener un comportamiento de movimiento elíptico, como en el caso anterior de densidad variable. Este movimiento es similar al de celdas convectivas para la conducción de calor en un medio poroso estudiado por Elder en 1967. Estos movimientos semi circulares pueden causar inestabilidades en la solución numérica y esto ha sido ampliamente documentado por varios investigadores (Schincariol et al., 1997; Simmons et al., 2001; Diersch et al., 2002; Simpson et al., 2002; Ataei-Ashtiani et al., 2006; Hidalgo et al., 2007, 2009). Estos se solucionan intentando hacer más robusto el código numérico, pero este está fuera del alcance de este trabajo. De igual forma se calculó el número de Rayleigh (Ec. 2.12) que nos da un valor de 152.2, el cual sigue siendo mayor que el número crítico por lo cual según la clasificación confirmaría que estamos en una situación de inestabilidad.

Finalmente, se analizará la curva de llegada de soluto e), en la cual se observa que la fracción másica está muy por debajo que en los casos anteriores. Por otro lado, presenta un pico de concentración después del inicio del bombeo. Esto puede ser explicado por una acumulación de soluto en la interfaz de cambio de permeabilidad. Luego, la llegada del soluto es mínima y constante. La recuperación total aproximada en tres días de extracción fue de 11.4 por ciento del total, distribuyéndose en 4.5 al final del primer día y 8 por ciento al segundo. Este tipo de ensayo para las condiciones modeladas de campo, será es contraproducente a nivel económico, logístico y científico.

5.1.3. MODELACIÓN DE ENSAYO DE TRAZADORES INCLUYENDO DIFUSIÓN EN LA MATRIZ

La modelación de la difusión en la matriz, está fundamentada en abarcar procesos característicos de las heterogeneidades. Es conocido que la velocidad en los medios porosos no es uniforme durante todo su trayecto, además que las reacciones químicas no suceden de forma inmediata y que los procesos de adsorción son una simplificación de procesos que pueden tener mayor complejidad. El planteamiento de difusión en la matriz, conceptualmente pretende incluir la mayoría de estos procesos haciendo referencia a una superficie de retención que es la matriz. Esta superficie permite la entrada y salida de concentraciones bajo la ley de Fick.

Para este caso, se ha definido la condición de difusión en la matriz sobre todo el dominio, tomando la consideración que esta se puede presentar en suelos de diferentes características hidráulicas como el nuestro.

La finalidad de esta modelación es la comprensión de cómo podría afectar el aumento del nivel de heterogeneidad, incluyéndola como difusión en la matriz en el acuífero durante el ensayo de trazadores. Para posteriormente observar y analizar las curvas de llegada y los perfiles espaciales de concentración. Durante la modelación se usó el *software* TRANSIN, que considera en su solución numérica una ecuación de balance para la zona móvil e inmóvil (Ec. 2.13 y Ec. 2.14) con los parámetros físicos respectivos que se caracterizaran a continuación (Cuadro 16). Finalmente, se menciona que en este caso y por el método de código numérico empleado no hay dependencia de la densidad del fluido con la concentración del soluto en solución.

El modelo numérico caracteriza la difusión en la matriz como, un transporte de solutos hacia el eje perpendicular al flujo de Darcy (Eje Z) que será almacenado en diferentes tipos de geometrías. Estas pueden ser: cilindros, esferas y láminas. En este caso se ha considerado laminas. La distancia característica de difusión, que es desde la zona móvil hasta el centro de la lámina inmóvil, fue definida en un rango de 1 cm a 10 cm. No se consideró retardo por

adsorción ni desintegración del soluto. La porosidad inmóvil, definida como volumen de poros entre volumen total [V/V], varía entre 0.1 a 0.15 para comparar las curvas de llegada. Cabe considerar que la variación de la porosidad se hace en referencia que la sumatoria de la porosidades móvil e inmóvil sea constante y con un valor de 0.3.

Cuadro 16: Parámetros en la modelación de difusión en la matriz

Parámetro	Tipo de geometría	Porosidad inmóvil (-)	Espaciamiento (m.)	Coefficiente de retardo (-)	Coefficiente de desintegración	Coefficiente de difusión (m ² /s)
Valor	Slabs o (Laminas)	Variable (*)	Variable (**)	1	0	10 ⁻⁹

Fuente: Elaboración propia.

(*) Se variará la porosidad desde 0.15 a 0.10

(**) El espaciamiento de la matriz, adicionalmente también será variable desde 0.01 a 0.1 m.

Las condiciones de contorno e iniciales están detalladas en el Cuadro 17.

Cuadro 17: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores de densidad constante y difusión en la matriz

Variable	Condición de contorno		Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Acuífero
Problema de flujo	Flujo prescrito $Q = 1.157 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{s}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel en todo el dominio $H = 0 \text{ m}$
Problema de transporte	Concentración $C = 1 \text{ kg/m}^3$ Flujo másico $M_f = 1.16 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$	Concentración $C = 0 \text{ kg/m}^3$ Flujo másico $M_f = 0 \text{ kg/s}$	Concentración inicial en todo el dominio $C = 0 \text{ kg/m}^3$

Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

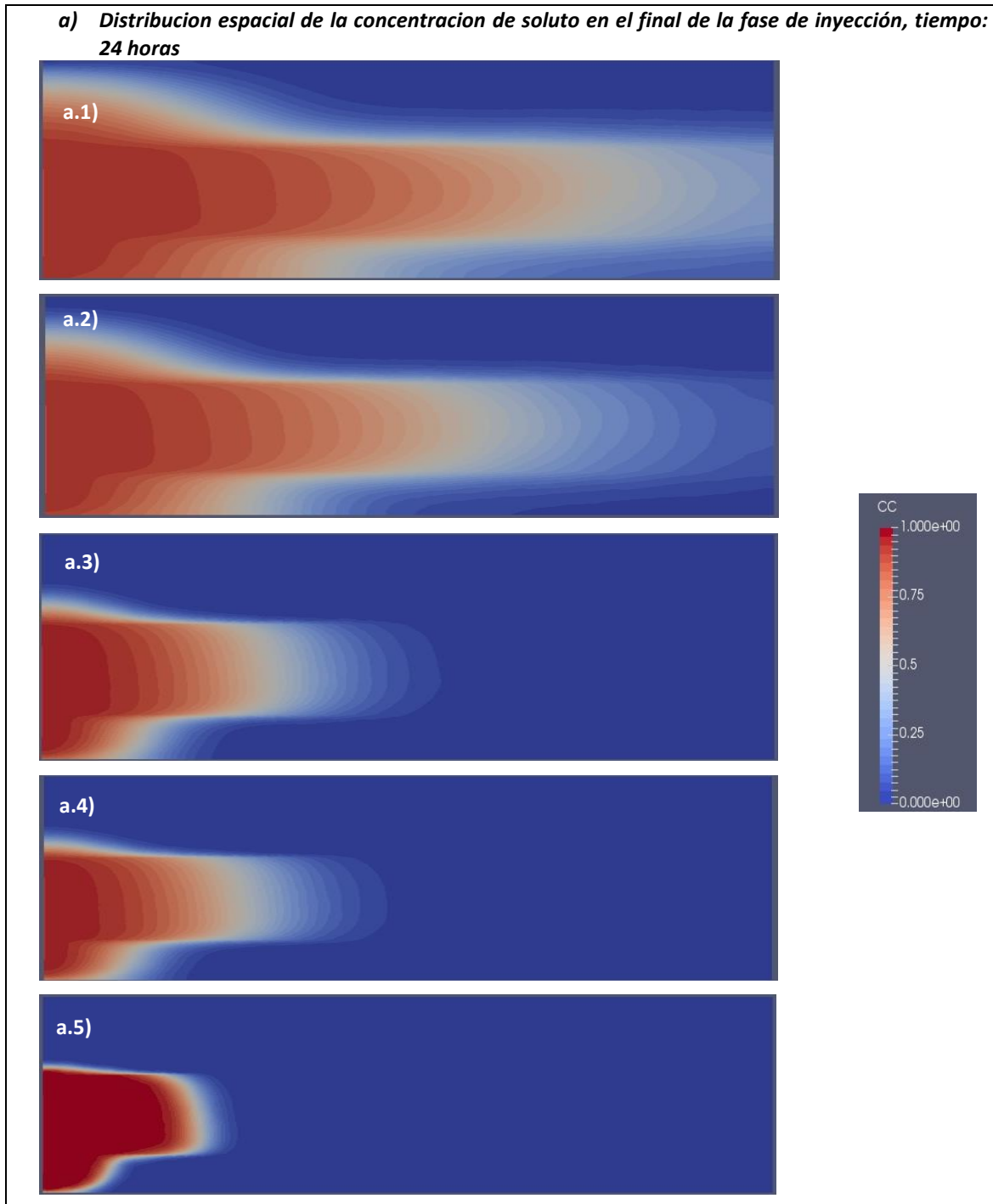


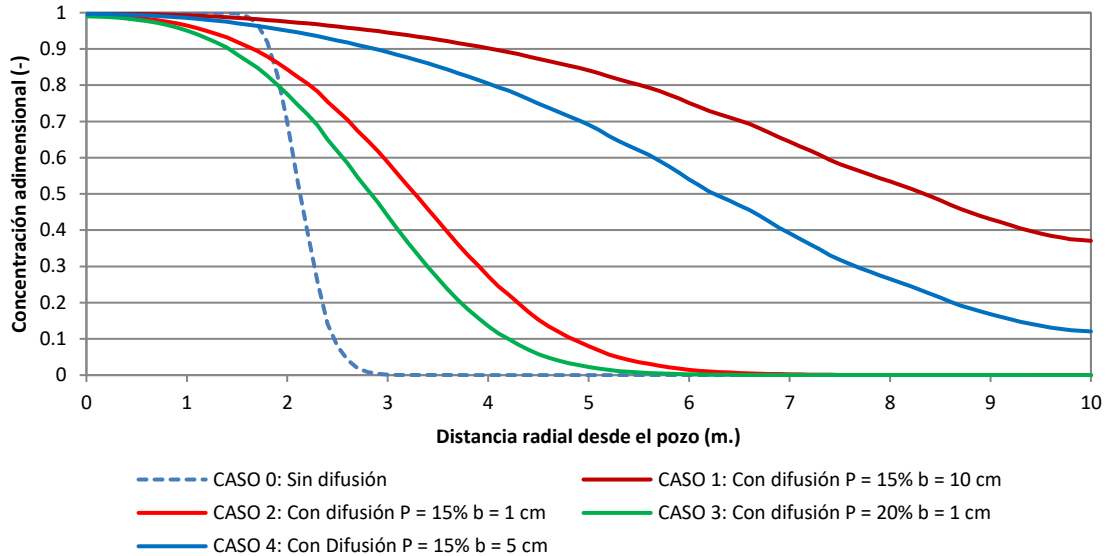
Figura 30: 31 a) Distribución espacial de la fracción másica del soluto en el final de la fase de inyección, tiempo de modelación t : 24 horas. b) Perfil de distribución espacial de la concentración, tiempo de modelación t : 24 horas. c) Curva de llegada del soluto.

Fuente: Elaboración propia.

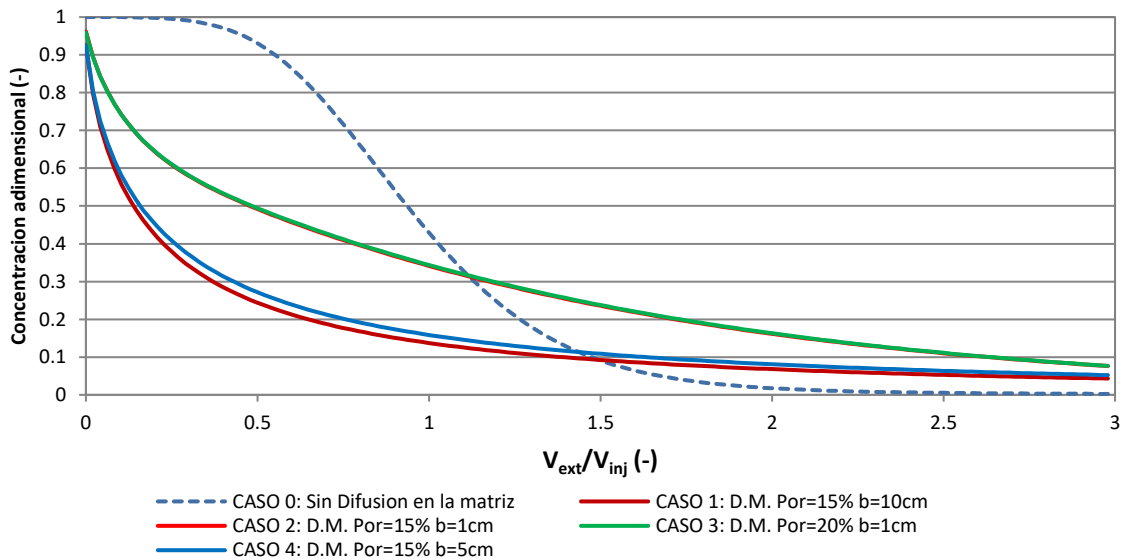
...continuación

- a.1) Inyección de soluto porosidad inmóvil 15%, porosidad móvil 15% y longitud característica 10 cm.
- a.2) Inyección de soluto porosidad inmóvil 15%, porosidad móvil 15% y longitud característica 5 cm.
- a.3) Inyección de soluto porosidad inmóvil 15%, porosidad móvil 15% y longitud característica 1 cm.
- a.4) Inyección de soluto porosidad inmóvil 10%, porosidad móvil 20% y longitud característica 1 cm.
- a.5) Inyección de soluto sin difusión porosidad móvil 30%.

b) Perfil de distribución espacial de la concentración de soluto, tiempo de modelación: 24 horas.



c) Curva de llegada del soluto, concentración adimensional vs. volumen adimensional.



La incorporación de la difusión de la matriz, hace que la porosidad total se reparta entre la matriz sólida y el medio poroso móvil. Al reducir la porosidad móvil, la velocidad del agua (flujo de Darcy entre la porosidad móvil) es mayor. La pluma de soluto se desplaza con mayor velocidad abarcando más dominio, inclusive llegando en los casos a.1) y a.2) a topar con las condiciones de contorno. Esto puede tener consecuencias negativas para soluciones del modelo, ya que debido a la condición de contorno de “*mass flow*” fija en el límite del acuífero se pueden presentar inexactitudes en las fases de extracción del soluto.

Por otro lado, se puede deducir que la longitud característica de difusión o geometría de la matriz es inversamente proporcional a la superficie específica y considerando que esta es a su vez es directamente proporcional a la cantidad de soluto difundido en la matriz; la disminución de la longitud reduce la concentración como se puede apreciar en la subfigura b).

Estos dos parámetros, la superficie específica y porosidad inmóvil, son fundamentales para la calibración y el ajuste de curvas de llegada en casos de modelación con difusión de la matriz.

Esta modelación del ensayo de trazadores, nos proporciona información importante de como considerar de forma teórica en los parámetros para el software utilizado. Cabe destacar observando la subfigura c), que se aprecia que la porosidad inmóvil y/o móvil es mucho menos sensible en la curva de llegada. En contraste, esta sí tiene una relevancia en el perfil longitudinal donde se observa el movimiento de la pluma. Se debe considerar la calibración de este parámetro en ensayos donde se pueda medir la concentración en un pozo o piezómetro adicional, como ensayos de trazadores tradicionales y contrastar con los resultados de ensayos “*push-pull*”. Esto nos daría información sobre las diferencias que puedan presentar ambos ensayos respecto a la conectividad del medio y la difusión de la matriz.

Calculando la recuperación teórica del trazador obtenido, como es de esperar la difusión tiende a retrasar la llegada del soluto, siendo en el cuarto día una recuperación de alrededor de 88 por ciento para los casos a.3) y a.4) donde el soluto llega al límite del dominio, en los

otros casos no es posible determinar de forma precisa el porcentaje recuperado porque la condición de contorno fija la concentración de salida y entrada. Comparando el cálculo de la recuperación de soluto en el caso sin modelar la difusión en la matriz que es de 98.5 por ciento, se podría concluir que alrededor del 10 por ciento del trazador no recuperado se le podría atribuir a las heterogeneidades y flujos preferentes.

5.2. MODELACION DE ENSAYOS DE TRAZADORES DEL TIPO “*PUSH-PULL*” CON TRANSPORTE REACTIVO

En los acuíferos costeros, donde por naturaleza la mezcla de aguas será una condición recurrente, la caracterización de las reacciones químicas que suceden y las consecuencias de las mismas denotan una problemática a considerar en la realización de ensayos. El cambio de las condiciones físicas y químicas podría originar respuestas o productos no esperados de no estudiarse con la suficiente antelación y objetividad. Por otro lado, la realización de un ensayo de trazadores reactivos a priori puede dar información sobre los procesos y parámetros geoquímicos.

En nuestro caso, se ha estimado según capítulos anteriores (capítulo cuatro) que las reacciones químicas principales en el acuífero son de intercambio catiónico y en menor medida precipitación - disolución de minerales cálcicos como calcita y yeso. Se estudió la influencia de inyectar dos tipos de trazadores, uno de cloruro de sodio (NaCl) y el segundo de óxido de calcio (CaO). El primero fue inyectado en la zona superficial del acuífero simulando un flujo de intrusión marina y el segundo en la zona profunda del acuífero. Se observó el movimiento del calcio sobre la zona salina, este tipo de trazadores han sido escogidos por su facilidad logística y de interpretación.

La modelación se realizó en el software RETRASO (Saaltink et al., 2004), las condiciones iniciales y de contorno están detalladas. Así como los nuevos modelos conceptuales para esta sección. Los modelos de trazadores reactivos son cuatro, y el detalle se puede observar en el Cuadro 8.

MODELO CONCEPTUAL

Las características del modelo difieren a los ensayos con transporte conservativo, se ha reducido las dimensiones utilizadas para construir un dominio unidimensional. Esta simplificación permite un ahorro de tiempo y complejidad de cálculo y los resultados serán satisfactorios a nivel cualitativo para la descripción del ensayo. Las consideraciones de flujo radial se mantendrán como el modelo anterior según la Figura 24. Se tendrán dos profundidades de modelación: en el caso superficial, inyección de NaCl, a 13 metros y en el segundo caso, inyección CaO, a 21 metros de profundidad. Para ambos casos, el punto de inyección estará ubicado en el medio de la zona ranurada. Las características físicas como conductividad hidráulica, dispersividad, porosidad, entre otras; están tomadas de los Cuadros 9 y 11.

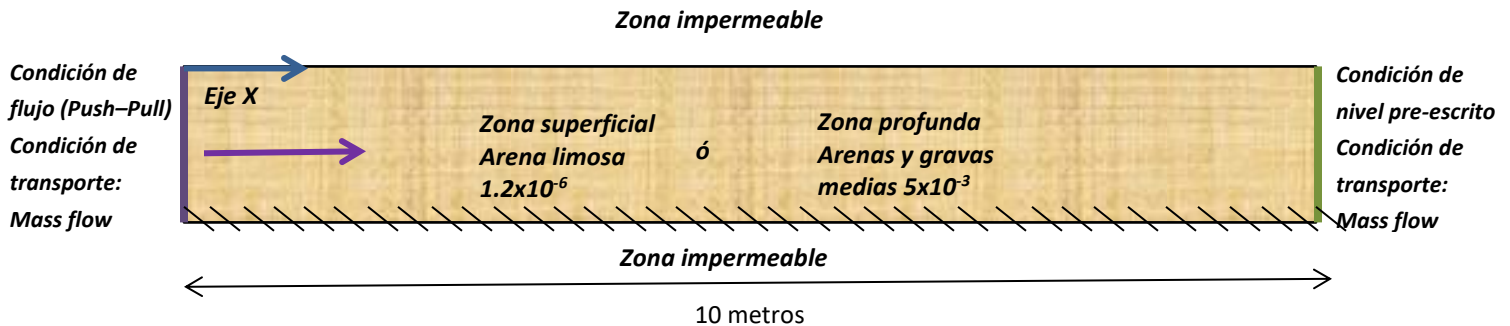


Figura 32: Modelo conceptual del ensayo de trazadores "push-pull" con transporte reactivo.

Fuente: Elaboración propia.

En este caso no es necesaria la implementación de una zona del pozo de inyección, debido a que es considerada como un nodo.

Este ensayo tiene una duración de cuatro días como los anteriores, de los cuales tres son de extracción y uno de inyección. El caudal total inyectado es de diez metros cúbicos, se consideran dos tipos de agua: el agua inicial y el agua que se inyecta. Las composiciones químicas de estas fueron tomadas de los análisis de las muestras de campo. El agua de inyección, tiene una composición química similar a el agua inicial en el dominio, pero agregando la concentración del trazador para cada caso. La especiación del agua será determinada por el software PHREEQC para luego incorporarla al modelo. No se considerarán especies minerales ni gaseosas en la interacción química, solo superficies de

adsorción que según lo visto con anterioridad son intercambio iónico con calcio, sodio, magnesio y potasio. Las concentraciones de agua están en equilibrio químico con el mineral calcita. Las reacciones presentes en todos los modelos se detallan a continuación en el Cuadro 18.

Cuadro 18: Reacciones químicas presentes en la modelación de trazadores reactivos

Reacciones químicas presentes en la modelación de trazadores reactivos. (T° = 25 C°)	
1. Reacciones homogéneas	Log K
$CaCl^+ \leftrightarrow Ca^+ + Cl^-$	0.6956
$CaCl_{2(aq)} \leftrightarrow Ca^+ + 2Cl^-$	0.6436
$CaCO_{3(aq)} + H^+ \leftrightarrow Ca^+ + HCO_3^-$	7.0017
$CaHCO_3^+ \leftrightarrow Ca^+ + HCO_3^-$	-1.0467
$CaSO_{4(aq)} \leftrightarrow Ca^+ + SO_4^{-2}$	-2.1111
$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	-6.3447
$CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	10.3288
$NaCl_{(aq)} \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$	0.7700
$NaCO_3^- + H^+ \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^-$	9.8144
$NaHCO_{3(aq)} \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^-$	-0.1541
$NaOH_{(aq)} + H^+ \leftrightarrow Na^+$	14.18
$OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O$	13.9951
2. Reacciones de formación mineral	Log K
$CaCO_{3(s)} + H^+ \leftrightarrow Ca^+ + HCO_3^-$	1.8487
$CaSO_{4(s)} \leftrightarrow Ca^+ + SO_4^{-2}$	-4.4823
3. Reacciones de adsorción por intercambio catiónico	Log K
$X_2 - Mg \leftrightarrow Mg^{+2} + 2X^-$	-0.3
$X_2 - Ca \leftrightarrow Ca^{+2} + 2X^-$	-0.4
$X - Na \leftrightarrow Na^+ + X^-$	0
$X - K \leftrightarrow K^+ + X^-$	-0.7

Fuente: Elaboración propia.

Los detalles de las concentraciones de las aguas y valores de las condiciones del modelo, se explicarán de forma explícita en la sección respectiva para cada uno de los casos de estudio.

La capacidad de intercambio catiónico, CEC por sus siglas en inglés, es el parámetro más importante en la presente modelación, este rige cuantos espacios disponibles de intercambio habrá. Su clasificación está basada en la génesis del suelo y según la capacidad del suelo para retener partículas en la superficie. Es más alto en superficies que poseen una carga eléctrica negativa que es el caso de las arcillas o materia orgánica. Las unidades de medición de este parámetro son en meq/ 100 gr de suelo, pero para la introducción en el modelo se modificará a Eq/L considerando las propiedades físicas del suelo.

Se consideraron dos casos de modelación con diferentes CEC, tipo arcilloso 0.1 Eq/L y el caso de la arena 0.01 Eq/L. Si bien el acuífero ha sido caracterizado en su mayoría con arena o material granular, existen lentejones o acumulaciones de material más fino como arcillas que pueden interferir en los ensayos. Otra variante del modelo es la concentración del trazador inyectado se tomarán dos 0.2 moles/L y 0.02 moles/L de material reactante.

5.2.1. CASO 1: INYECCION DEL TRAZADOR REACTIVO DE SODIO (NaCl)

En este primer caso, se simuló sobre la zona superficial del acuífero, donde el porcentaje de mezcla salina bordea entre 10 a 30 por ciento según lo descrito con anterioridad. La evaluación de los resultados se realizó sobre la cantidad de cationes que están en solución. Se observó que esto podría tener inconvenientes si hubiera una fuente de sodio externa y se realizó previamente una especiación y se verificó con PHREEQC que no estaba precipitando ningún mineral que pueda aportar sodio a la solución. La posible fuente fue el mineral de halita, que se verificó que está en niveles de sub saturación durante toda la inyección (Figura 33).

El máximo de cloruro inyectado será 0.2 moles/L y se graficarán los resultados con 0.02 mol/L y 0.2 mol/L. Cabe destacar que introducir una concentración elevada de sales en el acuífero, como se ha mostrado en el caso 1 de modelación de flujo con densidad variable, implicará una variación del 2% de la densidad (ver subcapítulo 5.1.2.1) y esto generará un flujo vertical descendente y la recuperación del trazador disminuirá de forma considerable. En el caso de la inyección de 0.2 mol/L de concentración, la densidad aumenta en 1.5% y en 0.02 mol/L aumentaría en 0.15%. El primer caso, se debería evaluar los flujos verticales por

los cambios de densidad, pero esto no se tomará en cuenta en el planteamiento de este modelo al considerarlo como una descripción fundamentalmente cualitativa.

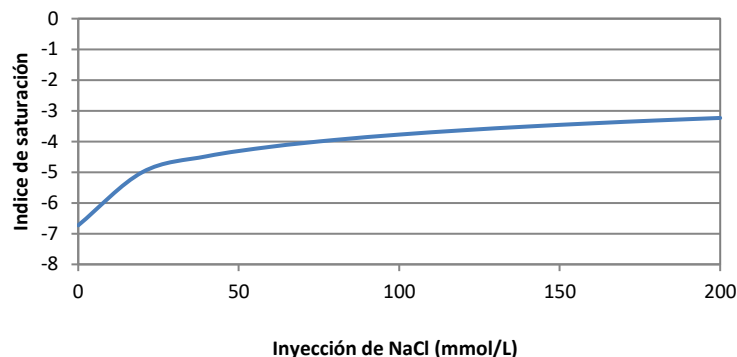


Figura 33: Evolución del índice de saturación de la halita.
Fuente: Elaboración propia.

CONDICIONES DE CONTORNO E INICIALES

Se detallan las condiciones de contorno, iniciales del modelo numérico y químico en el caso de la composición química de las aguas.

Cuadro 19: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores reactivos.

Variable	Condición de contorno		Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Acuífero
Problema de flujo	Flujo másico prescrito $Q = 5.785 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel en todo el dominio $H = 0 \text{ m}$
Problema de transporte	Flujo másico (**) Agua de entrada (*)	Sin condición de transporte	Agua inicial (*)
Capacidad de intercambio catiónico	0.1 Eq/L (Arcillas) o 0.01 Eq/L (Arenas)		
Especies de intercambio	$X_2 - Ca, \quad X - Na, \quad X_2 - Mg, \quad X - K$		

Fuente: Elaboración propia.

(*) La composición de las aguas esta descrita en la tabla 6.2-3

(**) La condición de flujo másico, se refiere a que las concentraciones de entrada están fijas y las de salida son las del nodo adyacente a la condición de contorno – variable.

Cuadro 20: Composición del agua de entrada e inicial.

Composición	Agua de entrada (mol/L)	Agua inicial (mol/L)
HCO ₃ ⁻	5.15x10 ⁻³	5.15x10 ⁻³
Ca ⁺²	2.93x10 ⁻³	2.93x10 ⁻³
Cl ⁻	2.25x10 ⁻² (*), 2.02x10 ⁻¹ (**)	2.49x10 ⁻³
k ⁺	1.08x10 ⁻⁴	1.08x10 ⁻⁴
Mg ⁺²	9.79x10 ⁻⁴	9.79x10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	1.5x10 ⁻³	1.5x10 ⁻³
Na ⁺	2.37x10 ⁻² (*), 2.04x10 ⁻¹ (**)	3.66x10 ⁻³
SO ₄ ⁻²	1.48x10 ⁻³	1.48x10 ⁻³
H ⁺	4.27x10 ⁻⁸ (***)	4.27x10 ⁻⁸

Fuente: Elaboración propia.

(*) Caso de inyección de 0.02 moles de NaCl, consideración de balance de cargas con cloro

(**) Caso de inyección de 0.2 moles de NaCl, consideración de balance de cargas con cloro

(***) pH en equilibrio con calcita

RESULTADOS E INTERPRETACION

El análisis está basado la observación de las curvas de llegada del trazador y la posible cuantificación de la parte que está en solución. Por otro lado, se analizó la sensibilidad del modelo a las variaciones de CEC y la concentración de soluto inyectado, como se observa en la Figura 34.

Como se observa en las curvas de llegada de los solutos en la Figura 34 a) y b), la inclusión de intercambio catiónico hace que se pierdan iones sodios de la solución para desplazarse hacia la matriz. Luego, estos durante todo el ensayo, fases de extracción e inyección, son devueltos y cambiados por cationes de mayor carga Ca⁺², Mg⁺² y se puede apreciar que también existe el cambio por K⁺. Se observa en b), c) y d) un comportamiento similar, pero con la diferencia en la magnitud de la concentración en solución para los cationes de Mg, Ca y K cuando se varia la capacidad de intercambio.

Sin embargo, el caso del Na⁺ referente a la variación del CEC no es claro; esto es debido a la escala la cantidad de cationes de intercambio por Na⁺ es relativamente baja comparada

con la concentración inyectada, la inyección de NaCl es de 0.2 – 0.02 mol/L y cantidad intercambiada de sodio (X-Na) es de 0.09 – 0.02 mol/L. Por lo cual, no se aprecia el descenso en las gráficas a) para ambos casos de inyección.

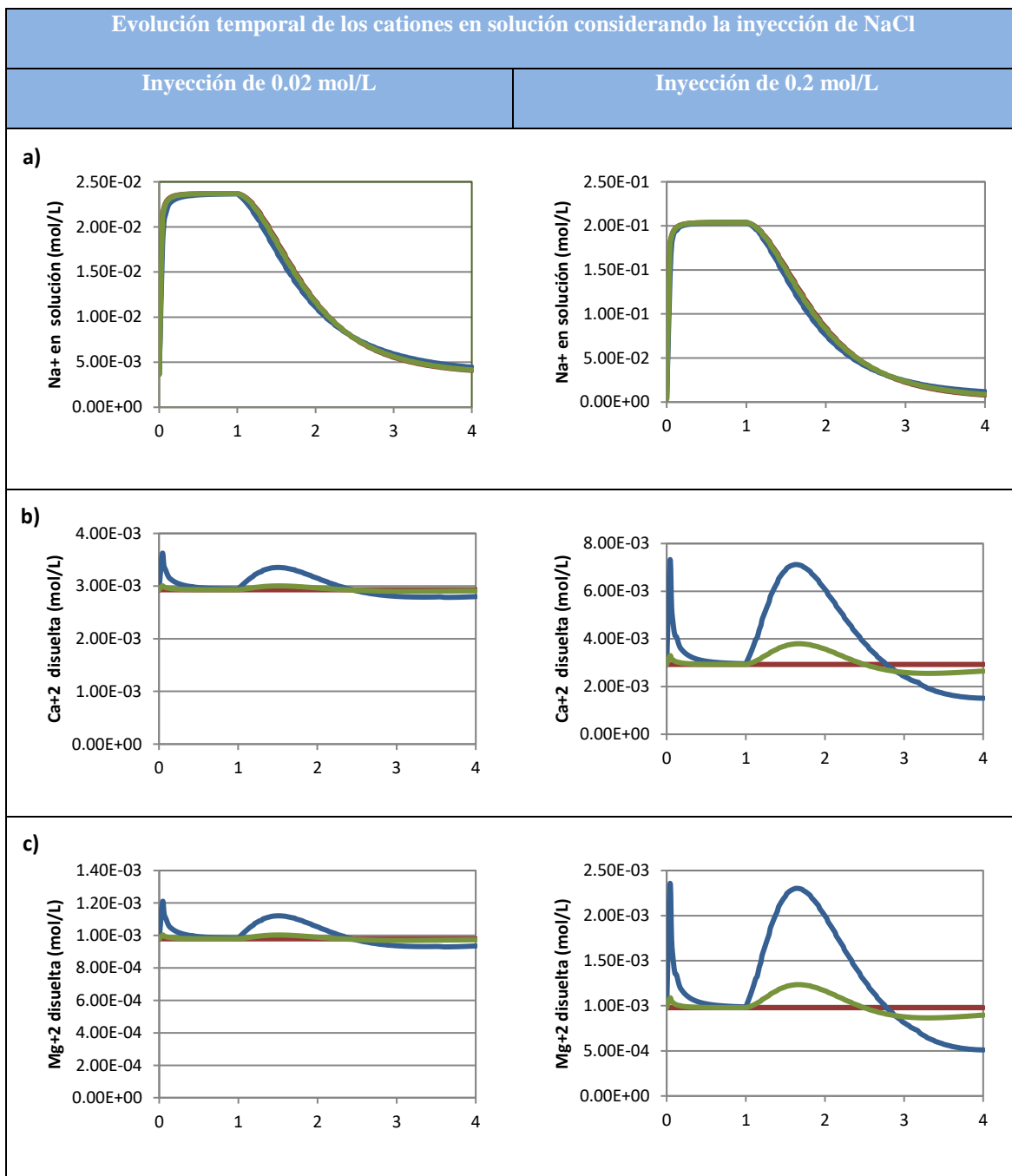
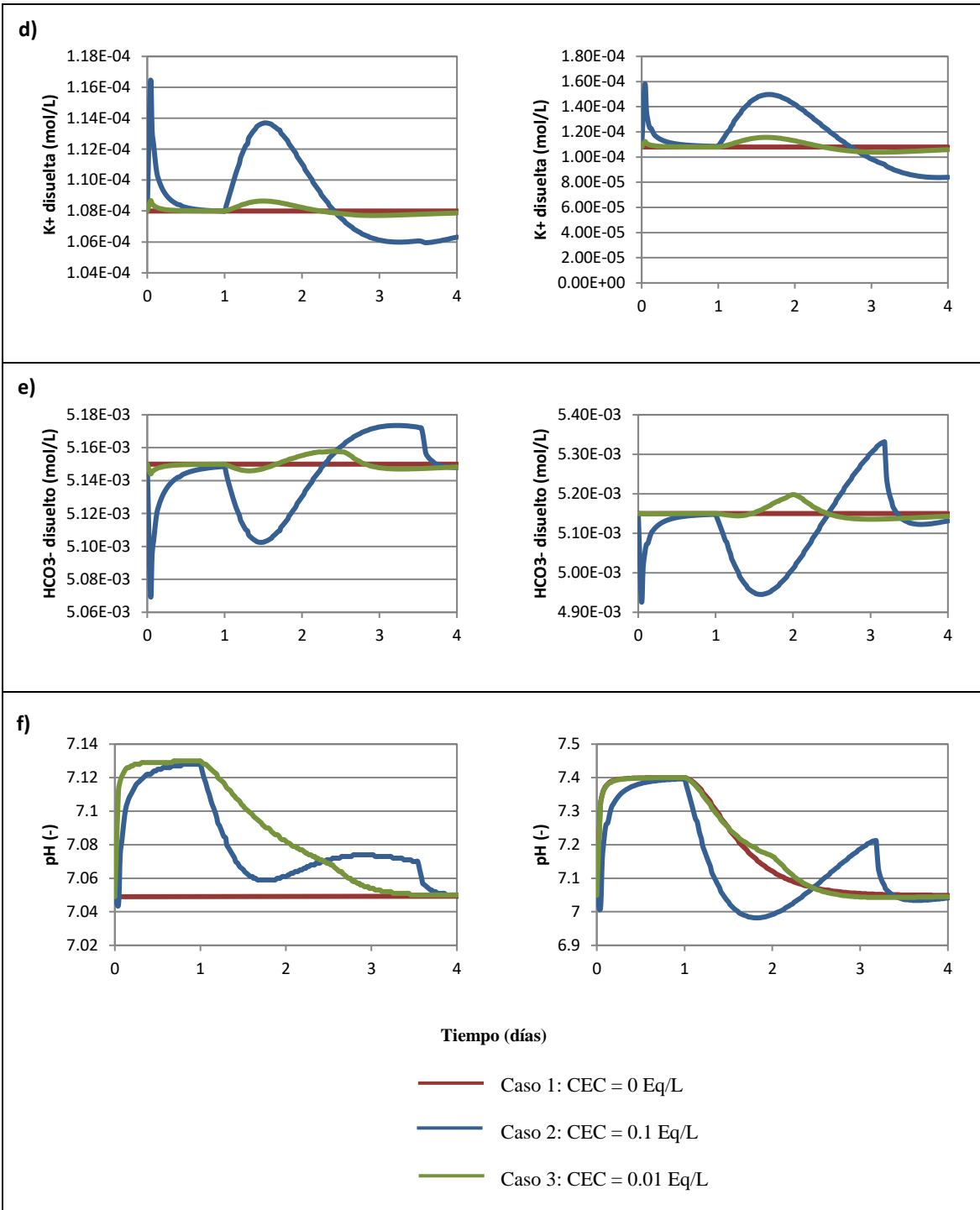


Figura 34: a) – f) Curvas de evolución temporal de los cationes en solución, inyección de NaCl.

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



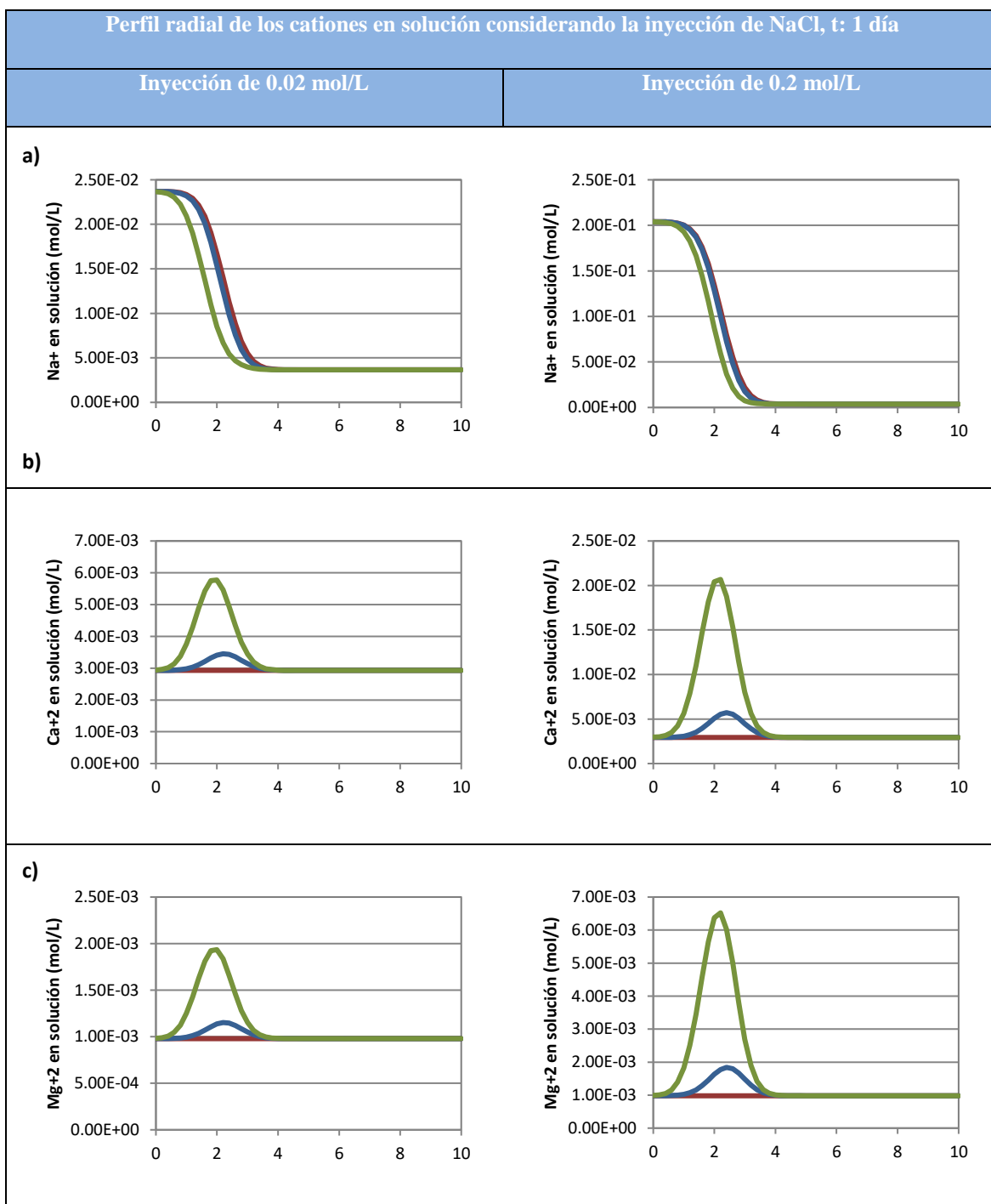
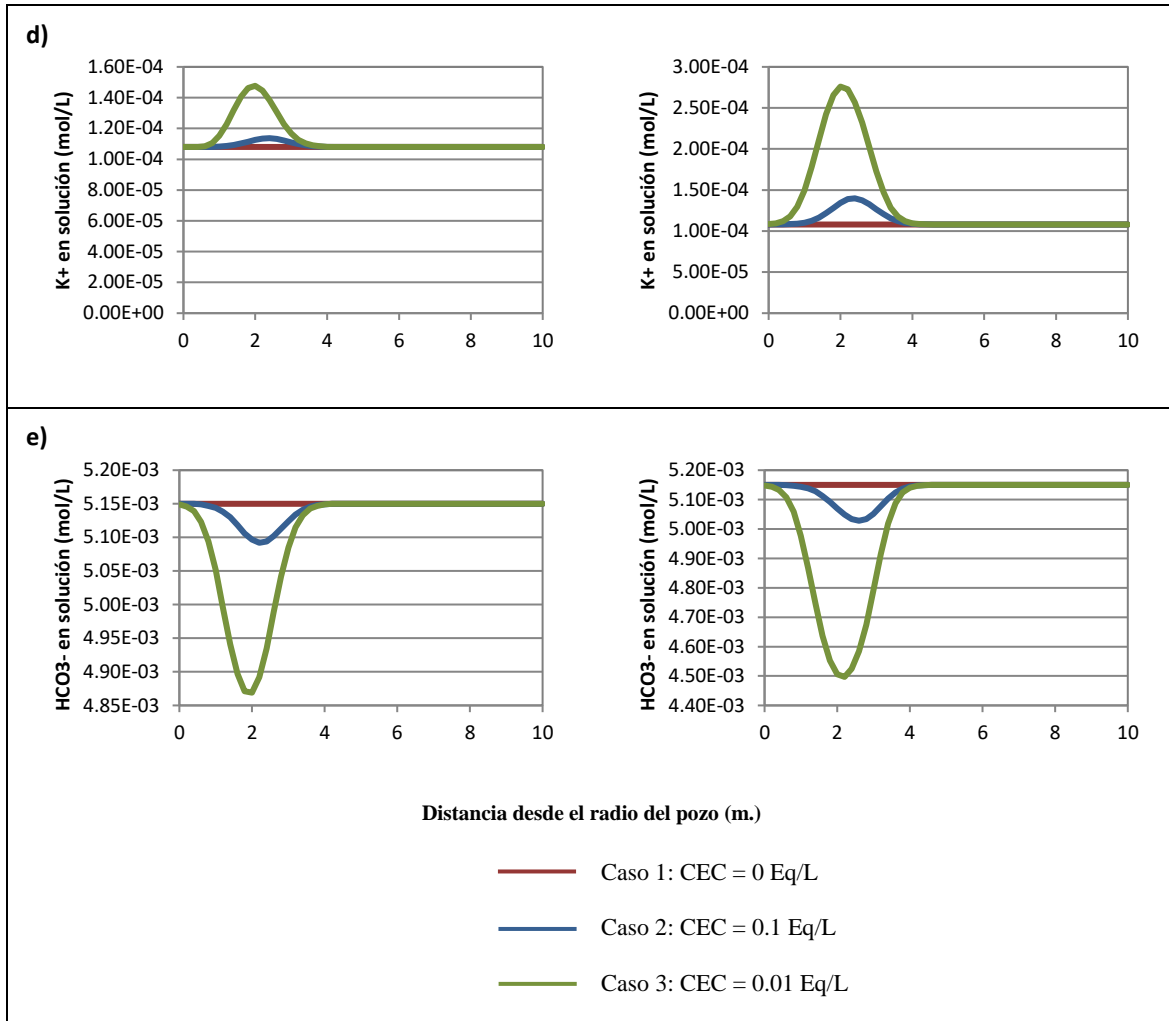


Figura 35: a) – e) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día.
Fuente: Elaboración propia.

...continuación



La naturaleza del parámetro CEC es física. Este debe ser medido mediante pruebas de campo y ajustado muy sensiblemente en la calibración de ser el caso. Debería de ser estimado en base un rango según las mediciones o información recopilada en el terreno, debido a que juega un papel importante en la calibración del modelo. Por otro lado, la variación de la concentración de trazador a inyectar (0.02 a 0.2 moles/L) no muestra una respuesta cualitativa diferenciadora en las curvas de llegada, teniendo esto en consideración se deben analizar los datos para obtener una concentración que no varíe de forma considerable (mayor de uno por ciento) la densidad del agua, para evitar problemas de flujos verticales.

El caso de la concentración en solución del ion bicarbonato y el pH están relacionados e) y f), su variación se explica por el equilibrio inicial del agua de entrada con la calcita y el desplazamiento de los Ca adsorbidos en la matriz. Estos elementos reaccionan para una supuesta formación de calcita, dada por la inclusión el mineral para el equilibrio inicial, donde los bicarbonatos y la concentración de hidrogeno tiene comportamientos inversos. Como se puede observar en la graficas mientras uno aumenta en la solución, el opuesto disminuye según la reacción de formación mineral.

El caso de los perfiles, Figura 35 a), el papel de la variación de la concentración inyectada de Na^+ juega un papel de mayor importancia. Se puede proponer realizar ensayos de larga duración con mediciones en los piezómetros aledaños para aprovechar la información espacial, pero la densificación de instrumentos de medida sería necesaria para este caso. Todos los comportamientos son similares a los explicados en la sección temporal.

5.2.2. CASO 2: INYECCION DE TRAZADOR REACTIVO DE CALCIO - CaO

Para este caso de simulación se consideró la zona más profunda. Se tiene un contenido de mezcla con agua salina del orden de 70 a 80 por ciento y tiende a estar en el límite de saturación de los minerales cálcicos. Se pretende realizar la inyección de una cantidad considerable de óxido cálcico, que está estimada en una concentración de 0.02 a 0.2 moles/litro de agua inyectada. Esto puede generar interacciones entre la roca/agua precipitando – disolviendo minerales de calcio.

La importancia de un ensayo de trazadores está en la recuperación de los solutos o reactantes en solución, esto como se mencionó nos dará información geoquímica de importancia sobre el comportamiento del acuífero. También, es importante considerar las posibles modificaciones las propiedades del acuífero en los ensayos de trazadores reactivos para una mejor cuantificación y entendimiento de los procesos generales de disolución y precipitación de los movimientos de la cuña de intrusión.

Este ensayo tuvo una verificación previa a su modelación, que consistió en la evaluación de los índices de saturación de los minerales calcita y yeso, al añadir CaO al agua a inyectar.

Es de suma importancia que el agua inicial quede en subsaturación con respecto a estos minerales, para evitar la precipitación antes de la inyección. Se utilizó el código PRHEEQC para esto y se realizó como una reacción por etapas, considerando un incremento de 0.002 mol/L de CaO añadido para observar los comportamientos.

CARACTERISTICAS DEL ENSAYO

La composición del agua de punto de inyección esta detallada en el Cuadro 21:

Cuadro 21: Composición del agua inicial

<i>Composición</i>	<i>Agua inicial (mol/L)</i>
HCO_3^-	2.076×10^{-3}
Ca^{+2}	3.885×10^{-2}
Cl^-	0.428(*)
k^+	3.275×10^{-3}
Mg^{+2}	5.37×10^{-2}
NO_3^-	1.0×10^{-5}
Na^+	2.698×10^{-1}
SO_4^{-2}	1.47×10^{-2}
<i>pH</i>	6.06

Fuente: Elaboración propia.

(*) Equilibrio de cargas con cloro

La composición mostrada aún no tiene el CaO añadido, este fue modelado en una reacción tipo batch incremental hasta llegar a 0.02 mol/L.

RESULTADOS E INTERPRETACION

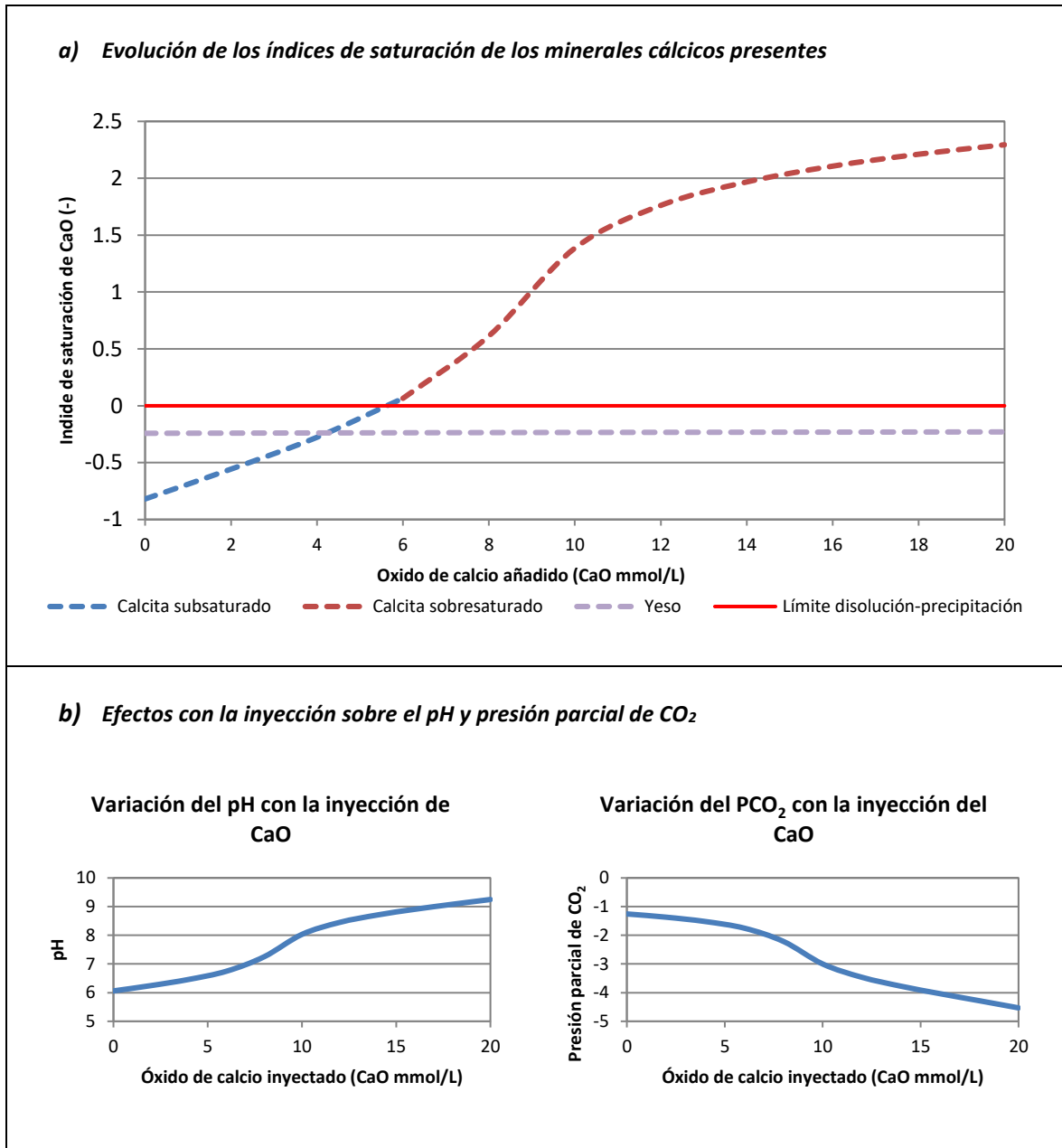


Figura 36: a) Evolución de los índices de saturación de los minerales cálcicos presentes. b) Efectos de la inyección sobre el pH y presión parcial de CO₂.

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede apreciar en la Figura 36 a) con una cantidad muy baja de óxido de calcio, el índice de saturación de la calcita aumenta hasta 2.5. La cantidad para que esto suceda es mínima 20 mmol/L. La calcita al tener una rápida cinética indudablemente precipitará. El

ensayo con un trazador de calcio no es satisfactorio, dado que la gran mayoría pasaría a estado mineral antes de la inyección y no se podría tener una recuperación adecuada y mediciones apropiadas. La complementación de este análisis previo sería la modelación con precipitación – disolución e intercambio catiónico del medio, que se implantó en la siguiente sección 5.3.2.

Adicionalmente, se tiene la variación del pH y PCO_2 , Figura 32 b), que son a causa de la precipitación de la calcita. Teniendo en cuenta la modificación del pH hasta niveles 9 y la reducción hasta un valor muy pequeño del CO_2 , es posible considerar un efecto de procesos hidrogeoquímicos no previstos. Por lo cual se debería realizar un seguimiento de estos parámetros con mayor detalle, en caso de la realización del ensayo.

5.3. MODELACIÓN DE ENSAYO DE TRAZADORES REACTIVOS CON DIFUSIÓN EN LA MATRIZ

Complementando la simulación del ensayo, se implementó mediante una geometría adicional al modelo planteado en el apartado 5.2 la difusión en la matriz paralelamente con las reacciones de intercambio catiónico y precipitación – disolución de minerales. Esto dilucidará cuales son los efectos de la difusión en la matriz en los trazadores reactivos y su relevancia. Las variaciones de los ensayos fueron: modificación de la cantidad inyectada desde 0.02 moles/L hasta 0.2 moles/L y la variación del CEC en el dominio de 0.1 Eq/L para arcillas, 0.01 Eq/L para arenas y un caso mixto donde se incluyeron conjuntamente los dos anteriores (zona móvil: arenas y zona inmóvil: arcillas). Los resultados se presentan en base a las concentraciones disueltas en solución, material medible, perfiles radiales, perfiles en la dirección de la matriz, índices de saturación y volumen precipitado de minerales.

MODELO CONCEPTUAL

Para esta simulación, se tiene una geometría bidimensional donde el eje X es la zona móvil en el cual suceden procesos de flujo y transporte que involucran advección, dispersión y difusión. Respecto al eje Y, se considera parte de la zona inmóvil y solo sucederán procesos de difusión molecular. Este planteamiento simularía la resolución de forma paralela de dos

ecuaciones, la ecuación general del transporte (zona móvil) y una ecuación simplificada que solo incluirá la difusión en la matriz (zona inmóvil). Al realizarlo de esta forma permite el acople conceptual de una matriz sólida. Cada una de las zonas tiene propiedades físicas diferentes siendo las de mayor importancia la porosidad que definirá la tasa de traslado de una zona a otra y el espaciamiento entre la zona inmóvil y móvil, con mayor detalle se puede apreciar en la Figura 37.

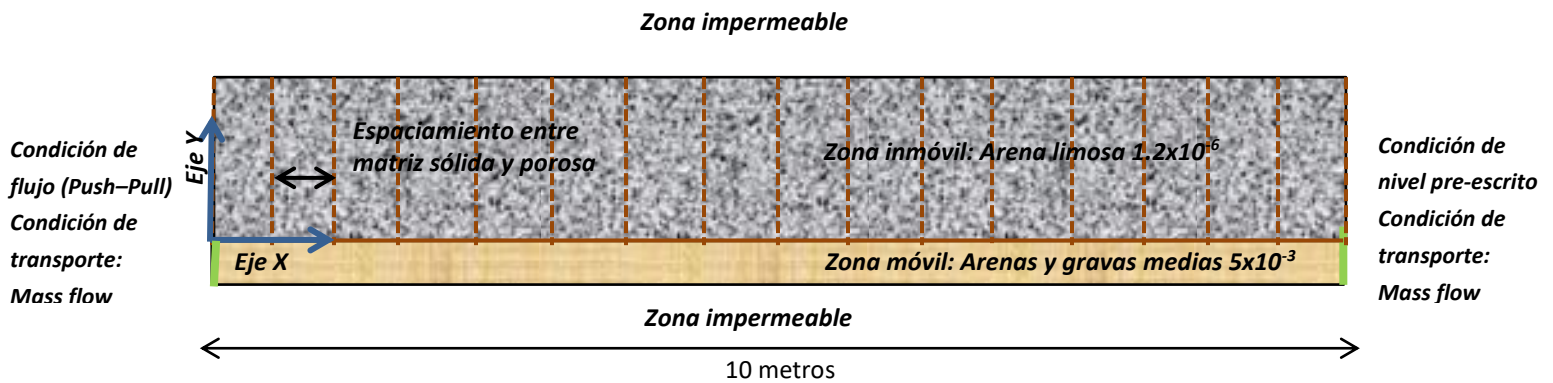


Figura 37: Modelo conceptual del ensayo de trazadores "push-pull" con transporte reactivo y difusión en la matriz.

Fuente: Elaboración propia

Las condiciones de contorno se mantienen del modelo anterior y están especificadas en la Figura 37. La longitud de la zona inmóvil es de 10 centímetros, y el espaciamiento entre zonas es de 10 centímetros. No hay condición de contorno en las terminaciones de los objetos unidimensionales de la zona inmóvil. Finalmente, la relación entre la porosidad móvil e inmóvil es de dos a uno (2 a 1). La duración, el caudal, el agua inicial y de entrada al dominio son idénticas a la modelación en la sección 5.2.

Se modelaron dos casos, el primero considerando intercambio iónico y el segundo considerando de forma adicional dos especies minerales, calcita y yeso. Las reacciones se consideraron en equilibrio y para el caso del yeso se introducirá una fracción mineral de 0 por ciento para observar su comportamiento bajo el índice de saturación. Por otro lado, para la calcita se observó la cantidad de mineral que pasa a disolución.

5.3.1. CASO 1: MODELACIÓN CON TRANSPORTE REACTIVO, DIFUSION EN LA MATRIZ E INTERCAMBIO CATIONICO

Bajo el modelo conceptual planteado en la Figura 27, se hace una inyección de agua del acuífero con NaCl. La concentración inyectada variara desde 0.02 a 0.2 moles/L de NaCl. El agua inicial tiene una composición química correspondiente a la zona superficial del acuífero donde el agua se clasifica como bicarbonatada cálcica (ver capítulo cuatro). En específico es correspondiente a la muestra del nido dos a 15 metros de profundidad (N2 - 15). Ambos tipos de agua la inicial e inyectada se suponen en equilibrio con calcita para este ejemplo.

Las condiciones de contorno y caudal inyectado no varían del ejemplo en la sección 5.2. El caso de la distribución de intercambio catiónico tiene una variación para intentar hacer el modelo más cercano a la realidad. Se define un CEC del tipo arcilloso en la zona inmóvil de 0.1 Eq/L y uno tipo arenoso para la zona móvil de 0.01 Eq/L. Además, se mantienen los casos donde todo el dominio tiene un CEC constante de 0.1 Eq/L y 0.01 Eq/L para las comparaciones con el ejemplo de la sección 5.2.

La verificación y modelación previa para observar presuntas problemáticas con los índices de saturación y concentraciones de equilibrio se han realizado con PHREEQC, siguiendo la misma dinámica que se menciona en toda la tesis.

CONDICIONES DE CONTORNO E INICIALES

Se detallan las condiciones de contorno, iniciales del modelo numérico y químico, y composición química de las aguas en los Cuadros 22 y 23.

Cuadro 22: Condiciones de contorno e iniciales ensayo de trazadores reactivos.

Variable	Condición de contorno			Condición inicial
Zona	Pozo de inyección	Limite derecho del acuífero	Zona inmóvil – matriz solida	Acuífero
Problema de flujo	Flujo másico prescrito $Q = 5.785 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{s}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel prescrito $H = 0 \text{ m}$	Nivel en todo el dominio $H = 0 \text{ m}$
Problema de transporte	Flujo másico (*) Agua de entrada	Sin condición de transporte	Sin condición de transporte	Agua inicial
CEC	0.1 Eq/L (Arcillas), 0.01 Eq/L (Arenas) y mixta (0.1 Eq/L – inmóvil y 0.01 Eq/L – móvil)			
Especies de intercambio	$X_2 - Ca$, $X - Na$, $X_2 - Mg$, $X - K$			
Porosidad	30% para ambas zonas			
Área o superficie de reacción	0.1 Metros cuadrados – zona inmóvil 0.2 metros cuadrados – zona móvil			

Fuente: Elaboración propia.

(*) La condición de flujo másico, se refiere a que las concentraciones de entrada están fijas y las de salida son las del nodo adyacente a la condición de contorno – variable.

Cuadro 23: Composición del agua de entrada e inicial.

Composición	Agua de entrada (mol/L)	Agua inicial (mol/L)
HCO_3^-	5.15×10^{-3}	5.15×10^{-3}
Ca^{+2}	2.93×10^{-3}	2.93×10^{-3}
Cl^-	$2.25 \times 10^{-2} (*)$, $2.02 \times 10^{-1} (*)$	$2.49 \times 10^{-3} (*)$
k^+	1.08×10^{-4}	1.08×10^{-4}
Mg^{+2}	9.79×10^{-4}	9.79×10^{-4}
NO_3^-	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
Na^+	$2.37 \times 10^{-2} (*)$, $2.04 \times 10^{-1} (*)$	$3.66 \times 10^{-3} (*)$
SO_4^{-2}	1.48×10^{-3}	1.48×10^{-3}
H^+	$4.27 \times 10^{-8} (**)$	$4.27 \times 10^{-8} (**)$

Fuente: Elaboración propia.

(*) Inyección de 0.02 y 0.2 moles/L de NaCl, consideración de balance de cargas con cloro

(**) pH en equilibrio con calcita

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Los resultados están dispuestos por la concentración en solución de los diversos cationes a nivel temporal en la salida del pozo y a nivel espacial para el tiempo final de inyección. Se disponen de graficas a nivel radial y sobre el eje que simula la zona de acumulación en la matriz sólida.

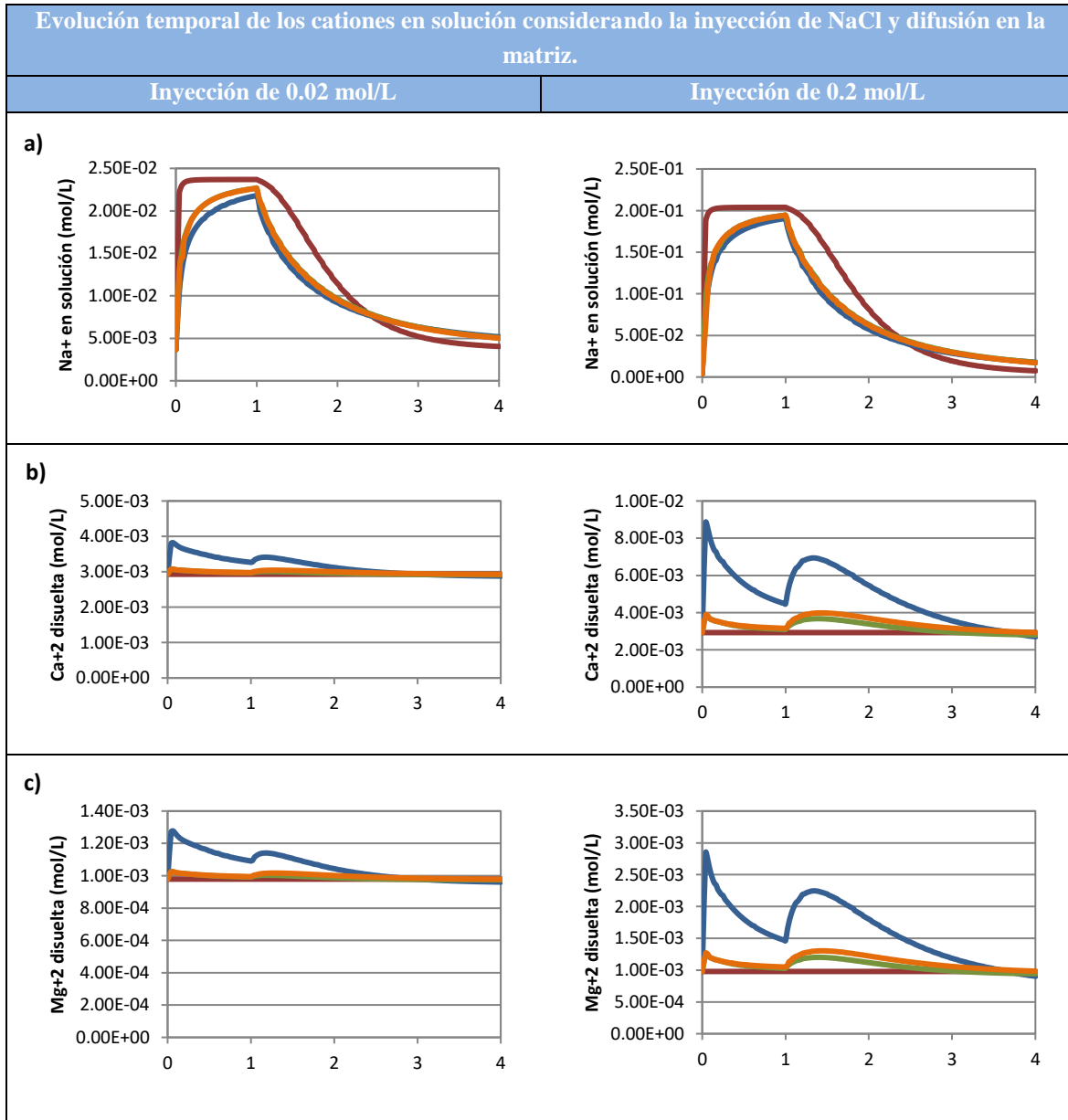
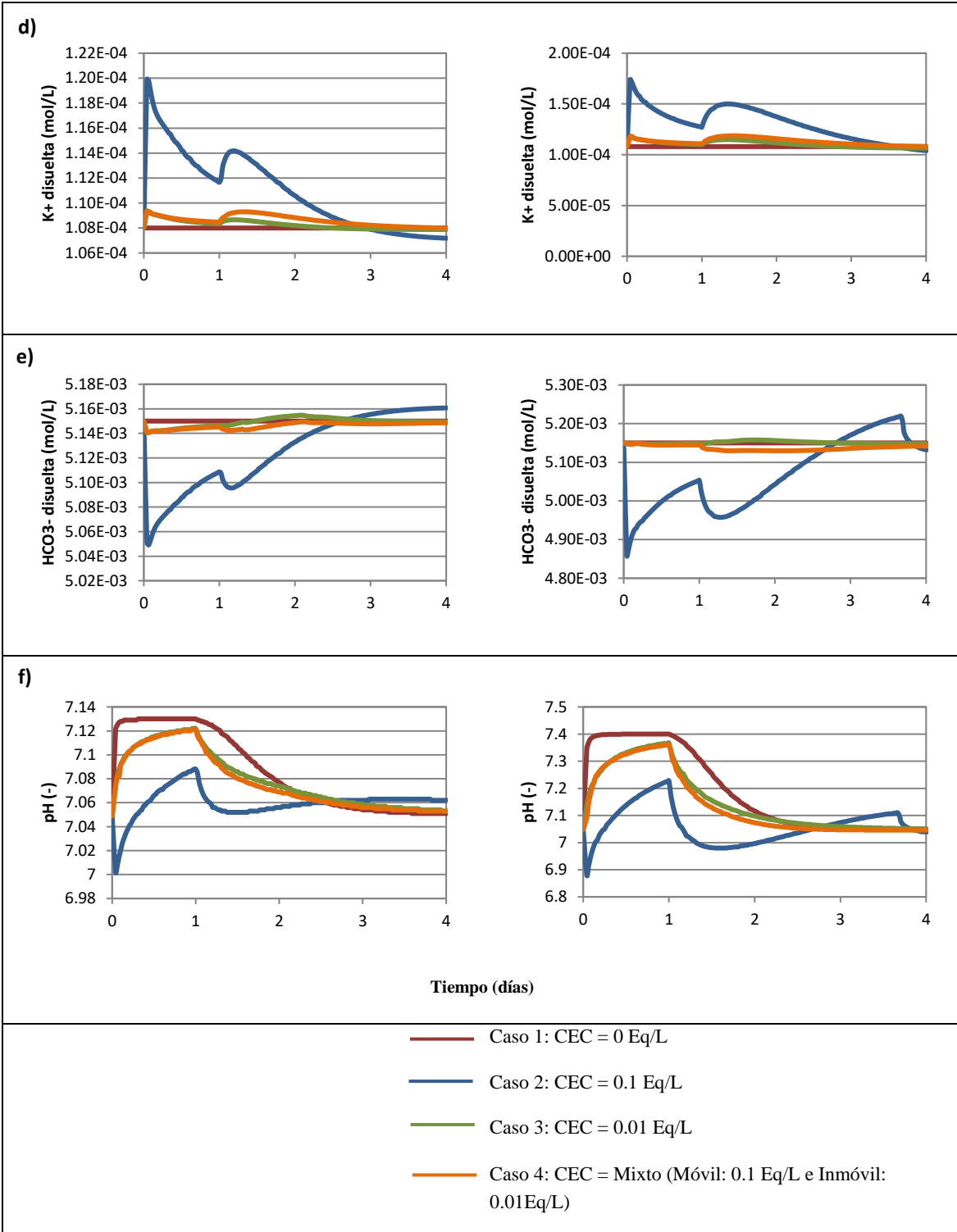


Figura 38: a) – f) Evolución temporal de los cationes en solución considerando la inyección de NaCl y difusión en la matriz.

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



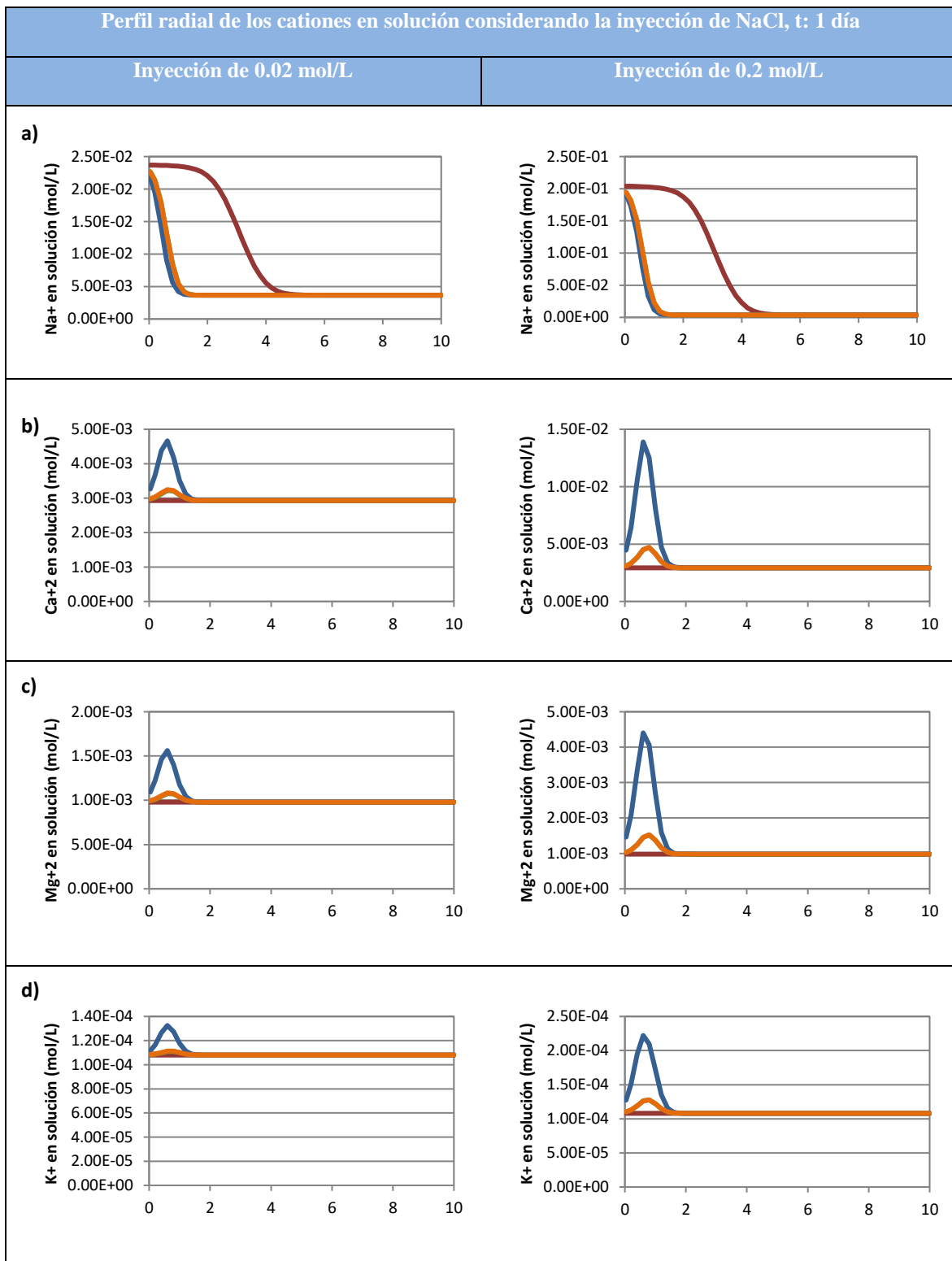
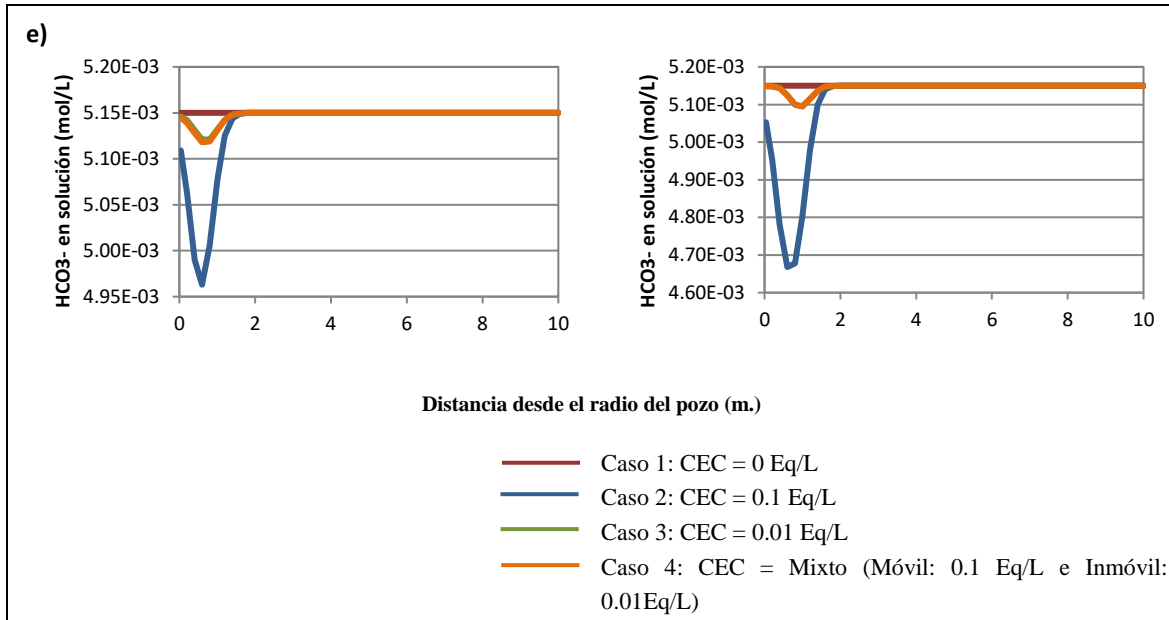


Figura 39: a) – e) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día.

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



Como se puede observar en la Figura 38, la variación de la concentración de especies de intercambio a nivel temporal; tiene un comportamiento similar al caso de el ejemplo sin difusión en la matriz. Solo existe una diferencia fundamental, que es la cantidad de material que está almacenado en la matriz, este llega a ser valor máximo de inyección (0.2 – 0.02 mol/L) en el nudo más cercano al pozo de inyección.

Se observa que el caso del sodio, como en la situación sin difusión en la matriz, no se aprecia diferencia entre las variaciones de CEC. Sin embargo, referente al caso sin considerar difusión, las concentraciones en solución de sodio Figura 38 a) tienen picos menos elevados y la concentración es menor debido a la cantidad adsorbida que en mayor medida se hace sobre los 3 primeros metros radiales desde el pozo de inyección.

En los casos de los cationes Mg^{+2} , K^+ , Ca^{+2} , HCO_3^- y pH (Figura 39 b) – f)), tienen el mismo comportamiento que el ion sodio, los dos picos en el inicio de la inyección y extracción están desplazados hacia abajo (HCO_3^- y pH hacia arriba) debido a las cantidades adsorbidos en la matriz. Finalmente, se puede apreciar que la cantidad de soluto inyectado no hace una variación en la tendencia de los cationes en solución solo en magnitud.

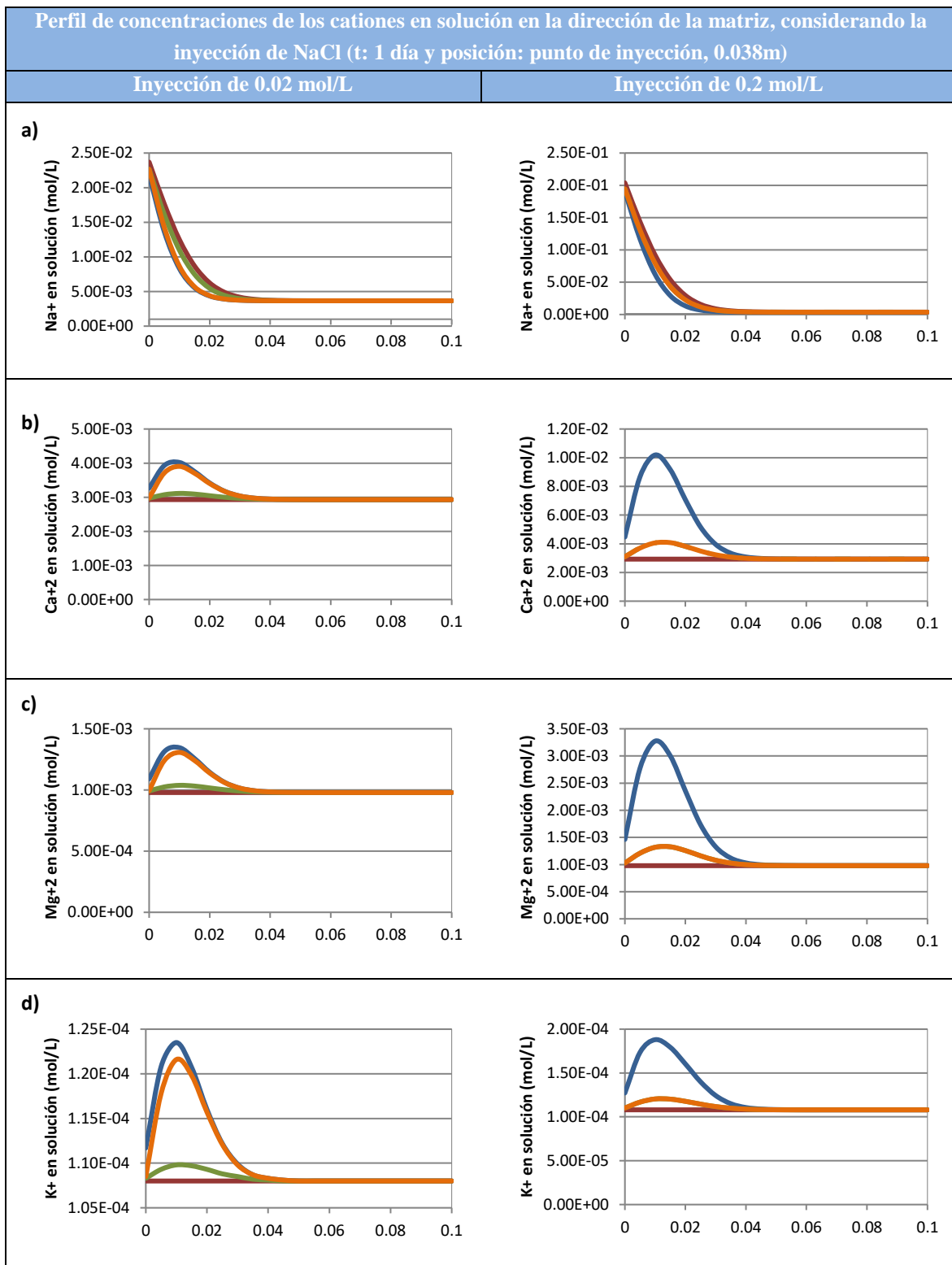
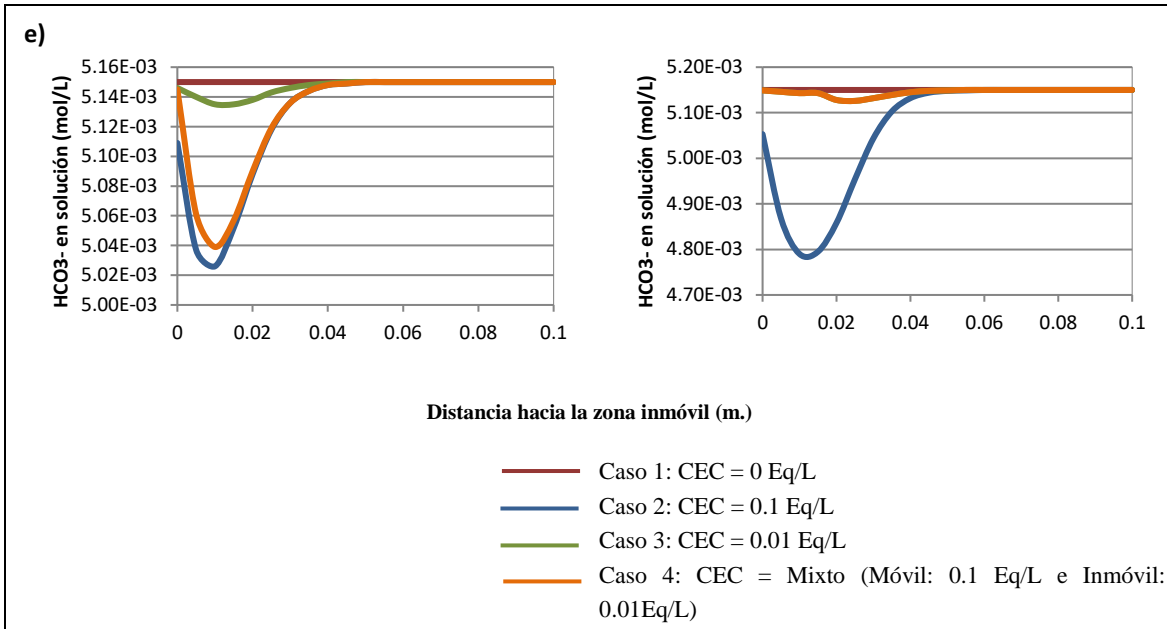


Figura 40: a) – e) Perfil de concentraciones de los cationes en solución en la dirección de la matriz, considerando inyección de NaCl (t: 1 día posición: pozo de inyección 0.038m)

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



El comportamiento de la distribución espacial de los cationes en solución Figura 39, el sodio a) tiene una tendencia a la disminución desde el punto de inyección. El caso de los otros cationes de intercambio b) – e) es inverso; tienen una cúspide que representa la máxima concentración que se ha desplazado desde la matriz sólida a la solución. En estos gráficos se puede observar la diferencia respecto al ejemplo 5.2 por la disminución de las cantidades de cationes en solución, que ahora están almacenados en la matriz como se observa en los gráficos de la Figura 40.

5.3.2. CASO 2: ENSAYO DE TRAZADORES REACTIVOS, INTERCAMBIO CATIONICO Y PRECIPITACIÓN – DISOLUCIÓN DE MINERALES

En este caso, el ensayo tiene las mismas características que el descrito en el subcapítulo anterior. La única diferencia es la inclusión de una zona mineral compuesta por calcita y yeso. Esta zona se encuentra en todo el dominio y dará información relevante a la interacción paralela de los intercambios de cationes, retención por difusión en la matriz y reacciones de disolución o precipitación de los minerales. Las reacciones minerales se han definido en equilibrio, por la facilidad de interpretación de los datos.

CONDICIONES DE CONTORNO E INICIALES

Las condiciones de contorno en el pozo de inyección, límite del acuífero y zona inmóvil son iguales a las presentadas en el Cuadro 22.

La composición química del agua inicial e inyectada es idéntica a las presentadas en el Cuadro 23.

Cuadro 24: Composición de las especies minerales.

Variable	Zona inmóvil	Zona móvil
Minerales presentes	Calcita y yeso	
Reacción	Equilibrio	
Cantidad volumétrica	Calcita (10%) Yeso (0%)	

Fuente: Elaboración propia.

La simulación tuvo la misma metodología que el caso anterior, variación del soluto inyectado de 0.02 a 0.2 moles/L y variación de la capacidad de intercambio catiónico en 0.1 Eq/L, 0.01 Eq/L y el caso mixto (zona móvil 0.01 Eq/L y zona inmóvil 0.1 Eq/L).

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Los resultados presentados fueron los que tuvieron una variación notable respecto al ejemplo anterior 5.3.1. La inclusión de la calcita como material reaccionante afecta en mayor medida a sus reactantes que son el Ca^{+2} , HCO_3^- y el pH. Además, se presentan los índices de saturación y material disuelto. Se realizará la evaluación temporal y espacial en la zona móvil (eje X) e inmóvil (eje Y), como se aprecia en la Figura 41.

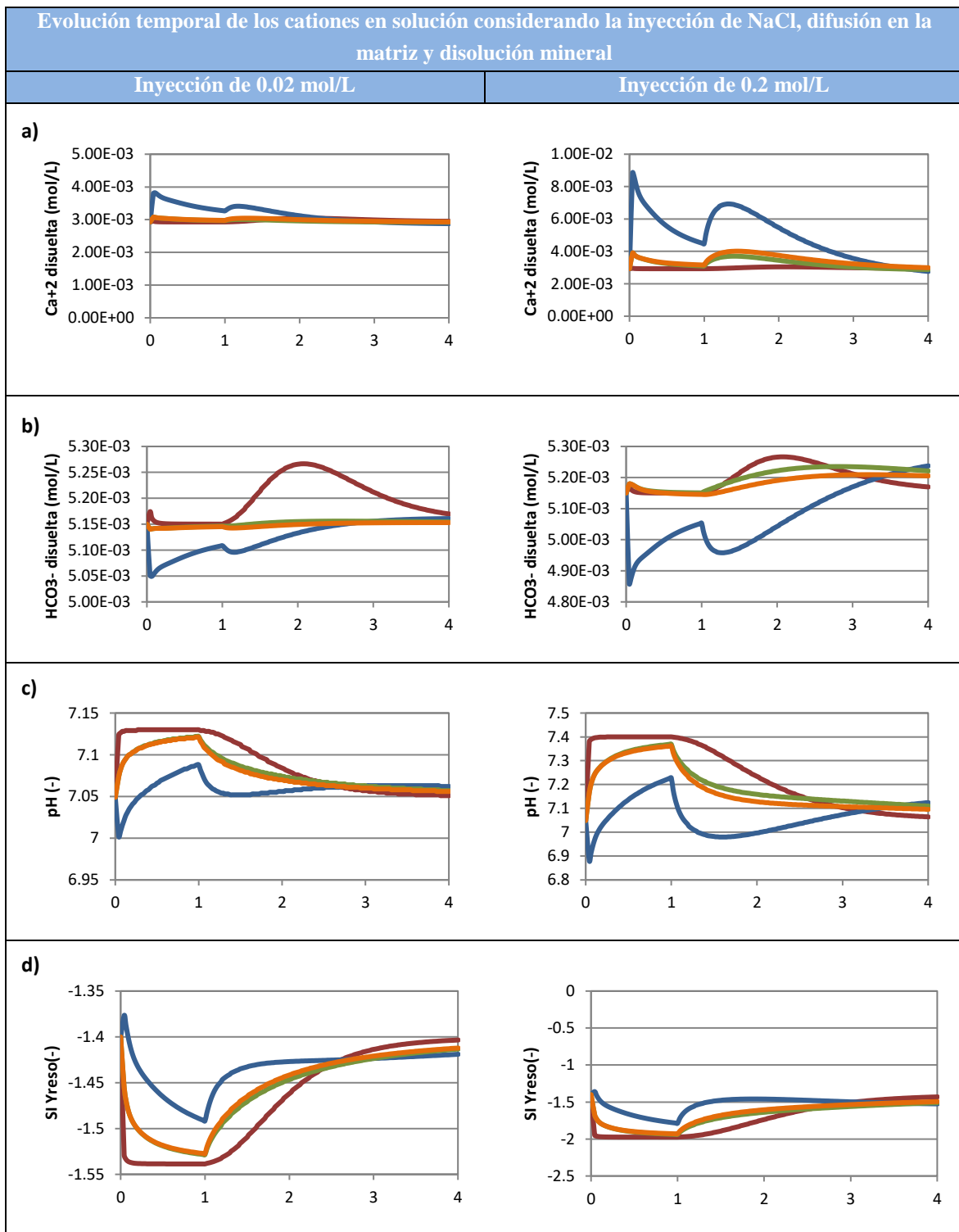
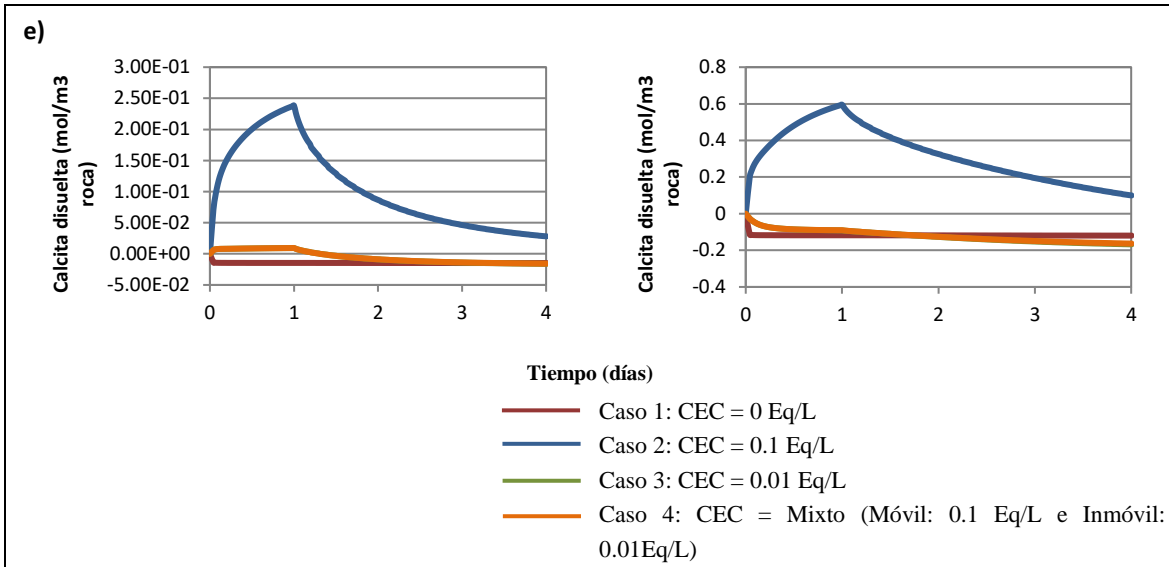


Figura 41: a) – c) Evolución temporal de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, difusión en la matriz y precipitación mineral. d) Evolución temporal de SI del yeso. e) Evolución temporal de la calcita mineral disuelta.

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



La influencia de la presencia de minerales en el dominio, para el caso de la evolución temporal, con respecto a la sección 5.3.1 es del aumento de los cationes en solución, en las especies de Ca^{+2} , HCO_3^- y pH (Figura 41 a) – c)). El caso del bicarbonato b) es más notable al no poder ser adsorbido en la zona de intercambio catiónico. Además, hay que considerar que en la fase de inyección la calcita precipita e), siendo más abundante en la inyección de 0.2 mol/L. Este mineral precipitado, luego es disuelto en la fase de extracción teniendo un aumento adicional el ion HCO_3^- . El caso de calcio a) el aumento es menor, pero tiene una influencia inicial. También se observa que cuando más se acumula HCO_3^- es en la fase de extracción. Esto es un efecto conjunto de la disolución de la calcita con la extracción de la matriz del bicarbonato acumulado en la fase de inyección por la misma reacción.

El caso del pH c), tiende a aumentar en la primera fase del ensayo por la disolución de la calcita, en la fase de extracción se estabiliza hasta casi ser el mismo que en el inicio del ensayo a medida que se disipa el efecto de la disolución. Cabe recalcar que el valor inicial del pH es de 7.1 y la variación es de 0.4 unidades un valor que no supone cambio en las propiedades químicas de forma relevante.

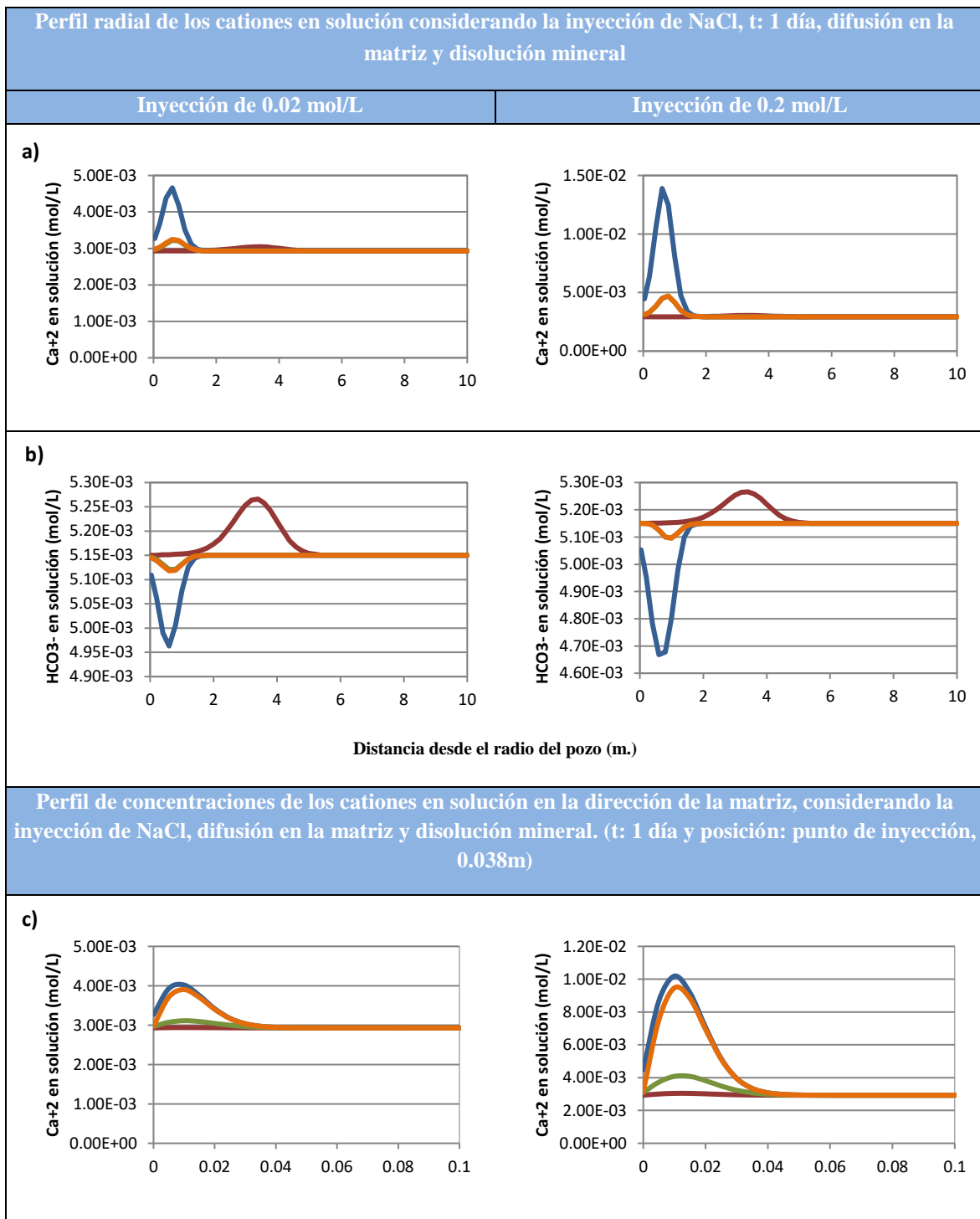
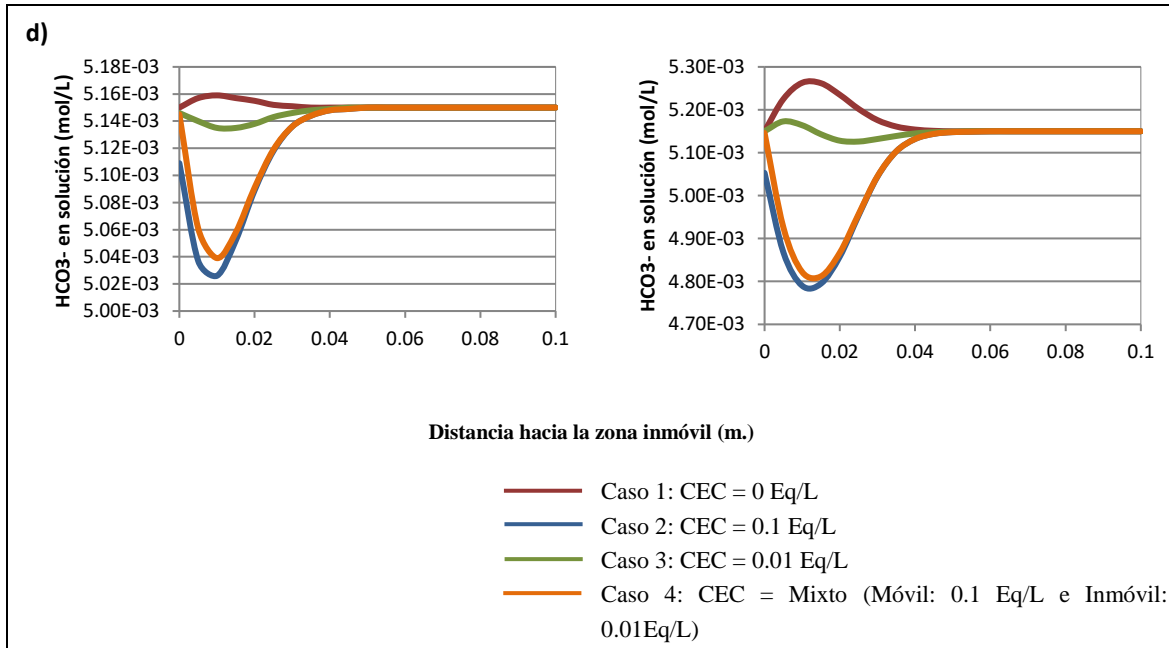


Figura 42: a) – b) Perfil radial de los cationes en solución considerando inyección de NaCl, t: 1 día. c) – d) Perfil de concentraciones de los cationes en solución en la dirección de la matriz, considerando inyección de NaCl (t: 1 día posición: pozo de inyección 0.038m)

Fuente: Elaboración propia.

...continuación



El yeso está en estado de subsaturación durante todo el ensayo, Figura 41 d). Este no precipitará y en caso de no tener mineral en el acuífero, que es lo más probable, no supondrá un problema para los ensayos de trazadores.

Los perfiles radiales en la zona móvil e inmóvil, Figura 42 a) - d), tienen un comportamiento muy similar al del caso 5.3.1. Donde tienen un pico de acumulación desplazado de la zona de inyección con las reacciones presentes. La diferencia que se observa es en la situación sin intercambio catiónico que presenta un ligero aporte de los iones Ca^{+2} y HCO_3^- por la reacción de disolución de calcita.

VI. CONCLUSIONES

Las dos campañas de muestreo hidrogeoquímico revelaron agua salina (contenidos altos de Na^+ y Cl^-) en las zonas más profundas y agua dulce (con contenidos relativamente altos en Ca^{+2} y HCO_3^-) en las zonas más cercanas a la superficie. Un análisis de los datos hidrogeoquímicos mostró que durante estas dos campañas hubo un retroceso de la cuña salina, causando intercambio catiónico que adsorbe Na^+ y K^+ y libera Ca^{+2} y Mg^{+2} . Es probable que en el futuro este proceso se invierta con el retroceso de la cuña de intrusión marina. Además, es posible que haya oxidación de materia orgánica por nitratos y sulfatos. Por otro lado, puede haber precipitación de calcita (CaCO_3) y tal vez barita (BaSO_4), aunque no parece tener mucha importancia por ser una sustancia minoritaria.

Para la realización de un ensayo de trazadores del tipo “*push-pull*” en acuíferos costeros, es necesaria la determinación del tipo y características del trazador con especial cuidado. Por esto, se han realizado modelos del ensayo “*push-pull*” con densidad variable, donde se inyecta agua salina en la parte dulce del acuífero y viceversa. Los resultados muestran que se recupera muy poco trazador al tercer día (28 y 11 por ciento), porque el agua salina inyectada en el agua dulce tiende a hundirse por las fuerzas de flotación, haciendo la recuperación durante la fase de extracción muy difícil y de largo tiempo, que se traduce en costos elevados. Asimismo, el agua dulce inyectada en agua salina tiende a flotar con las mismas complicaciones.

Se han realizado modelos de trazadores reactivos considerando las reacciones de intercambio catiónico. Se planteó como base la inyección de óxido de calcio (CaO) en la zona profunda del acuífero y cloruro sódico (NaCl) en las zonas superficiales de menor salinidad. Adicionalmente, estos modelos se han complementado con reacciones de precipitación y disolución de minerales como la calcita y el yeso; y procesos de difusión en la matriz. Los resultados muestran que el trazador de óxido de calcio no es satisfactorio debido a que considerando la concentración del agua del acuífero precipita calcita (CaCO_3) durante el proceso de mezcla previo a la inyección. En el segundo caso, la inyección de cloruro sódico (NaCl), funciona existe intercambio de Na^+ por Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^+ . Sin embargo, se tiene una

respuesta débil sobre las medidas observables (cationes en solución) debido a que la concentración de sales inicial es relativamente baja respecto a la inyectada.

Se debe resaltar, que la inyección de un trazador salino sobre zonas superficiales del acuífero puede variar la densidad de forma considerable y presentar la problemática de la recuperación característica de los flujos dependientes de la densidad. Sobre los procesos acoplados de difusión en la matriz y precipitación o disolución de minerales con el ensayo de trazadores reactivos, se observa que con el presente análisis es insuficiente para concluir su afección con el posible ensayo de trazadores para lo cual es necesaria una mayor información de campo y datos adicionales proporcionados por la calibración del modelo como: parámetros de difusión en la matriz, CEC y dispersividad.

Finalmente, con todo lo observado se evalúa que la realización del ensayo de trazadores conservativos o reactivos con la calidad y cantidad de información obtenida hasta el momento podría no resultar satisfactorio. Pueden ser necesarios pasos previos para una mejor caracterización del acuífero y que las respuestas del ensayo tengan una interpretación más certera.

VII. RECOMENDACIONES

Complementar la solución y apreciación teórica de la modelación con parámetros calibrados de campo, después de haber realizado la prueba para una situación similar. Con esta información enriquecer el modelo y proponer nuevas hipótesis.

Adicionalmente, se recomiendan las siguientes líneas de investigación que pueden complementar esta tesis:

- Realizar la modelación considerando el acople de los siguientes fenómenos: flujo dependiente de la densidad, difusión en la matriz y transporte reactivo. Esto daría una perspectiva plena de lo que sucede en el acuífero.
- Introducir métodos estocásticos en la modelación de la difusión en la matriz que podría dar resultados representativos, al no tener una caracterización definitiva de las zonas conductivas del medio.
- Evaluación de la variación del nivel piezométrico y equivalente por efectos de las mareas, en los ensayos de trazadores del tipo “*push-pull*”.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abarca, E.; Carrera, J.; Sánchez-Vila, X. and Dentz, M. 2006. Anisotropic dispersive Henry problem. *Advances in Water Resources* 30: 913–926. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Ackerer, P.; Younes, A. and Rose, R. 1999. Modeling variable density flow and solute transport in porous medium, 1. Numerical model and verification. *Transport in Porous Media* 35: 345–373.
- Adepelumi, A. A., Ako, B. D., Ajayi, T. R., Afolabi, O. and Omotoso, E. J. 2008. Delineation of saltwater intrusion into the freshwater aquifer of Lekki Peninsula, Lagos, Nigeria. *Environ Geol.* 56: 927–933.
- Andersen, M. S.; Jakobsen, V. and Postma, D. 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 69(16): 3979–3994.
- Appelo, 1994. Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water resources research.* 30(10): 2793-2805.
- Arvidson, R. and Mackenzie, F. 1999. The dolomite problem Control of the precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science.* 299: 257–288.
- Ataie-Ashtiani, B. and Aghayi, M. M. 2006. A note on benchmarking of numerical models for density dependent flow in porous media. *Advances in Water Resources* 29: 1918–1923. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- ACA (Autoridad Catalana del Agua). 2004. Fichas de caracterización inicial, presiones e impactos de las masas de agua subterráneas. Disponible en <http://aca-web.gencat.cat/>.

- Beekman and Appelo. 1990. Ion chromatography of fresh- and salt-water displacement Laboratory experiments and multicomponent transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*. 7: 21-37. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Bishop and Lloyd. 1990. Chemical and isotopic evidence for hydrogeochemical processes occurring in the Lincolnshire limestone. *Journal of Hydrology*, 121: 293-320. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Burr, D. T. and Sudicky, E. A., 1994. Nonreactive and reactive solute transport in 3-D heterogeneous porous media Mean displacement, plume spreading and uncertainty. *Water resources research*. 30(3): 791-815.
- Carrera, J.; Hidalgo, J. J.; Slooten, L. T. and Vázquez-Suñé, E. 2010. Computational and conceptual issues in the calibration of seawater intrusion models. *Hydrogeology Journal* 18: 131–145. Springer.
- Carrera, J.; Samper, J.; Galarza, G. and Medina, A. 1990. An approach to process identification Application to solute transport through clays. Proceedings of the conference held in The Hague. IAHS Publ. No. 195.
- Carrera, J.; Sánchez-Vila, X.; Benet, I.; Medina, A.; Galarza, G. and Guimera, J. 1998. On matrix diffusion Formulations, solution methods and qualitative effects. *Hydrogeology Journal* 6:178–190. Springer.
- Carrera, J., Sánchez-Vila, X., Hidalgo, J. J. y Vázquez-Suñe, E. 1995. Manual del código TRANSIN4.
- Cassiani, G.; Burbery, L. F. and Giustiniani, M. 2005. A note on in situ estimates of sorption using push-pull tests. *Water resources research*, 41: w03005, doi:10.1029/2004wr003382, 2005.

- Cerón, J. C., Pulido, A. y Padilla, A. 1993. Caracterización hidrogeoquímica y análisis de los estados de equilibrio termodinámico en las aguas termo minerales de Alhama de Murcia. *Estudios Geol.*, 49: 49-61.
- Chaparro, C., Saaltink, M., Soler, J. M., Sooten, L. J. and Mader, U. K. 2015. Modeling of matrix diffusion in a tracer test concrete. *Transp Porous Med.* 111:27–40. DOI 10.1007/s11242-015-0579-5. Springer.
- Chen, K., Jiao, J. J., Huang, J. and Huang, R. 2006. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution* 147. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- CSIC – IDAEA (Centro Superior de Investigaciones Científicas – Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios de Agua). 2015. Estudio geológico de la Riera de Argenta.
- Custodio, E. y Llamas, M.R. 1983. *Hidrología Subterránea*. España.
- Dentz, M. and Carrera, J., 2007. Mixing and spreading in stratified flow. *Physics of Fluids* 19, 017107.
- Diersch, H.-J.G. and Kolditz, O. 2002. Variable-density flow and transport in porous media, Approaches and challenges. *Advances in Water Resources* 25: 899–944. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Elder, JW. 1967. Steady free convection in a porous medium heated from below. *J Fluid Mech*; 27:29–50.
- Fernández, E.; Buil, B. y Martínez, J. 2002. Caracterización hidrogeoquímica del agua de las lagunas de Alcaudete, con objeto de determinar la relación entre las aguas subterráneas y el quimismo lagunar. Presente y futuro de las aguas subterráneas en la provincia de Jaén. IGME. Madrid. ISBN. 84-7840-472-4
- Gelhar, L. W. and Collins M. A., 1971. General analysis of longitudinal dispersion in nonuniform flow. *Water Resources Research*. 7(6).

- Ginzburg, A. and Levanon, A., 1976. Determination of a salt-water interface by electric resistivity depth soundings. *Hydrological Sciences Bulletin*, 21(4): 561-568, DOI: 10.1080/02626667609491674.
- Gouze, P.; Le Borgne, T.; Leprovost, R.; Lods, G.; Poidras, T. and Pezard, P. 2008. Non-fickian dispersion in porous media: Multiscale measurements using single-well injection withdrawal tracer test. *Water Resources Research*, 44: W06426, doi:10.1029/2007WR006278, 2008.
- Grisak, G.E. and Pickens, J. F. 1981. An analytical solution for solute transport equation through fractured media with matrix diffusion. *Journal of Hydrology*, 52: 47-57. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands.
- Haggerty, R. and Gorelick, S., 1995. Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. *Water Resources Research*, 31(10): 2383-2400.
- Haggerty, R., Schroth, M. H. and Istok, J. D., 1998. Simplified method of push-pull test data analysis for determining in situ reaction rate coefficients. *Ground Water*; 36: 2-314.
- Henry, H.R. 1964. Interfaces between salt water and fresh water in coastal aquifers. US Geological Survey Water-Supply Paper.
- Hidalgo, J. J. 2011. Guía rápida TRANSDENS (Versión 0.996).
- Hidalgo, J. J.; Slooten, L. J. y Carrera, J. 2007. Simulación y calibración de problemas de intrusión marina hipótesis básicas e implicaciones. *Boletín Geológico y Minero*, 118: 577-592. ISSN: 0366-0176.
- Hidalgo, J. J., Slooten, L. J., Medina, A. and Carrera, J., 2005. A newton-raphson based code for seawater intrusion modelling and parameter estimation. 18 SWIM. Cartagena, Spain. (Ed. Araguás, Custodio and Manzano). IGME.

- Huang, J.; Christ, J. and Goltz, M. 2010. Analytical solutions for efficient interpretation of single-well push-pull tracer test. *Water Resources Research*, 46: W08538, doi:10.1029/2008WR007647.
- ICGC (Instituto Cartográfico y Geológico de Cataluña), 2016. Caracterización geológica regional de Catalunya. Available online at www.icgc.cat/
- Istok, J. D.; Humphrey, M. D.; Schroth, M. H.; Hyman, M. R. and O'Reilly, K. T. 1997. Single-Well Push-Pull Test for in situ determination of microbial activities. *Ground Water*; 35(4); 1-619.
- Istok, J. D.; Field, J. A.; Schroth, M. H.; Davis, B. M. and Dwarakanath, V. 2002. Single-well Push-pull partitioning tracer test for NAPL detection in the subsurface. *Environ. Sci. Technol*, 36: 2708-2716.
- Jaiswal, K., Kumar, A. and Yadav R., 2010. Analytical solution to the one-dimensional advection-diffusion equation with temporally dependent coefficients. *Journal of Water Resource and Protection*, 3: 76-84.
- Kim, J., Kim, R., Lee, J., Cheong, T., Yum, B. and Chang H. 2005. Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of Kimje, South Korea. *Hydrol. Process.* 19: 1261–1276.
- Kolditz, O.; Ratke, R.; Diersch, H-J. G. and Zielke, W. 1996. Coupled groundwater flow transport Verification of variable density flow and transport models. *Advances in Water Resources*, 21(1): 21-46. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Li, L., Zhou, H. and Gómez-Hernández, J. 2011. Transport upscaling using multi rate mass transfer in 3-D highly heterogenous porous media. *Advances in Water Resources* 34: 478–489. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

- López, J. and Gómez-Gómez, J. 2007. Seawater intrusion and its incidence in the Spanish aquifers. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*. 15(3): 266-273, I.S.S.N.: 1132-9157.
- Mondal, N., Singh, V. P.; Singh, V. S. and Saxena, V. K. 2010. Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry. *Journal of Hydrology* 388: 100–111. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Nield, D. A. and Bejan, A. 1999. *Convection in porous media*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag.
- Oltean, C. and Bues, M. A. 2001. Coupled groundwater flow and transport in porous media. A conservative or non-conservative form. *Transport in Porous Media* 44: 219–246. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Ozler, H. M. 2003. Hydrochemistry and salt-water intrusion in the Van aquifer, east Turkey. *Environmental Geology*. 43:759–775.
- Papathodorou, G., Lambrakis, N. and Panagopoulos, G., 2007. Application of multivariate statistical procedures to the hydrochemical study of a coastal aquifer an example from Crete, Greece. *Hydrological Processes*, 21: 1482–1495.
- Parkhurst and Appelo. 1990 - Users guide to PHREEQC (Version 2). U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey.
- Postma, D. and Boesen, C. 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer *Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling*. *Water resources research*, 27(8): 2027-2045.
- Postma and Appelo. 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Third Edition. Netherlands.
- Rayleigh, L. 1916. On convection currents in a horizontal layer of fluid when the higher temperature is on the underside. *Philos. Mag., Ser. 6* (32): 529–546 ZJ.W. Strutt.

- Saaltink, M.W., Ayora, C. and Olivella, S. 2005. User's guide for Retraso Code Bright (RCB). Barcelona.
- Saaltink, M.W.; Batlle, F.; Ayora, C.; Carrera, J. and Olivella, S. 2004. RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica Acta*, 2(3): 235-251.
- Saaltink, M.; Carrera, J. and Ayora, C. 1996. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water resources research*, 34(7): 1649-1656.
- Saaltink, M.; Carrera, J. and Ayora, C. 1998. On the numerical formulation of reactive transport problems. *Computational methods in water resources*. XI International Conference.
- Schincariol, R. A. and Schwartz, F. W. 1997. Instabilities in variable density flow Stability and sensitivity analyses for homogenous and heterogeneous media. *Water Resources Research*, 33(1): 31-41.
- Schincariol, R. A.; Schwartz, F. W. and Mendoza, C. A. 1990. An experimental investigation of variable dense flow and mixing on homogenous and heterogeneous media. *Water Resources Research*, 26(10): 2317-2329.
- Schroth, M. H. and Istok J. D. 2005. Approximate solution for solute transport during spherical-flow push-pull test. 43(2): 280–284.
- Schroth, M. H.; Istok, J. D. and Haggerty, R. 2001. In situ evaluation of solute retardation using single-well push-pull test. *Advances in Water Resources* 24: 105-117. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Shaw, T. J., Moore, W. S., Kloepfer, J. and Sochaski, M. A., 1998. The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA: The importance of submarine groundwater

- discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18): 3047–3054. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Silva, O.; Carrera, J.; Dentz, M.; Kamar, S.; Alcolea, A. and Willmann, M. 2009. A general real time formulation for multi-rate mass problems. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 13, 1399–1411.
- Simmons, Craig T., Fenstemaker, T. R. and Sharp Jr., J. M. 2001. Variable-density groundwater flow and solute transport in heterogeneous porous media approaches, resolutions and future challenges. *Journal of Contaminant Hydrology* 52: 245–275. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Simpson, M. J. and Clement, T. P. 2003. Theoretical analysis of the worthiness of Henry and Elder problems as benchmarks of density-dependent groundwater flow models. *Advances in Water Resources* 26: 17–31. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Stuyfzand, P.J. 1989. A new hydrochemical classification of water types. *Regional Characterization of Water Quality (Proceedings of the Baltimore Symposium. IAHS Publ. N. 182.*
- Vallejos, A., Sola, F. and Pulido-Bosch A. 2014. Processes influencing groundwater level and the freshwater-saltwater interface in a coastal aquifer. *Water Resour Manage* 29: 679–697. DOI 10.1007/s11269-014-0621-3.
- Valocchi, A. J., Street, R. L. and Roberts, P. V. 1981. Transport of Ion-Exchanging Solutes in Groundwater Chromatographic Theory and Field Simulation. *Water Resources Research*, 17(5): 1517-1527.
- Vandenbohebe, A.; Louwyck, A. and Lebbe, L. 2009. Conservative solute vs. heat transport in porous media during push-pull tests. *Transp Porous Med.* 76:265–287, DOI 10.1007/s11242-008-9246-4.

- Weatherill, D., Simmons, C. T., Voss, C. I. and Robinson, N. I. 2004. Testing density-dependent groundwater models, two-dimensional steady state unstable convection in infinite, finite and inclined porous layers. *Advances in Water Resources*. 27: 547–562. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Wood, W.W.; Kraemer, T. F. and Hearn, P. 1990. Intergranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers?