

MODELIZACION GEOQUIMICA DIRECTA METODOS TEORICOS Y NUMERICOS APLICADOS AL CALCULO DEL EQUILIBRIO QUIMICO, TRANSFERENCIA DE MASA Y CAMINOS DE REACCION EN PROCESOS DE INTERACCION AGUA-ROCA

A. M. Fernández Díaz *

RESUMEN

Se aborda la modelización de la interacción agua-roca mediante la Modelización Directa (MD) y más específicamente la Modelización de Caminos de Reacción (MCR).

Esta modelización analiza cuantitativamente la evolución del sistema hacia el equilibrio total, a través de estados consecutivos de equilibrio parcial mediante la variable de progreso de reacción. Exige la definición de los procesos irreversibles del sistema reaccionante, los procesos reversibles del sistema de equilibrio y la variable de progreso de reacción. Asimismo, requiere el conjunto de ecuaciones formado por las ecuaciones de balance de masa de cada elemento, las ecuaciones de la ley de acción de masas para cada especie, así como las de balance de carga, conservación de electrones o masa constante, dependiendo del código a utilizar.

Las propiedades termodinámicas del sistema se determinan mediante los modelos de asociación iónica (Debye-Hückel) o por interacciones específicas (Coeficientes de Pitzer) y el equilibrio químico se formula a través del método de energía libre de Gibbs, o por el método de aproximación de la constante de equilibrio.

Se han generado tres grupos de códigos que se diferencian, principalmente, en sus distintas resoluciones numéricas. Serie WATEQ, que utiliza el método de las aproximaciones sucesivas; serie MINEQL, que utiliza el método Newton-Raphson y la serie PATHI, que integran directamente ecuaciones diferenciales. En función de las características específicas del problema, se utilizan una u otra familia de códigos.

La MD es una herramienta muy importante en la interpretación de los procesos de interacción agua-roca. Sin embargo, no tiene en cuenta la variación espacio-temporal de la composición del agua y no tienen capacidad de modelizar procesos de advección, dispersión y cinética de los procesos.

Palabras clave: *Modelización Geoquímica Directa, equilibrio químico, caminos de reacción, interacción agua-roca.*

ABSTRACT

This work tackles the rock-water interaction modelling by Direct Modelling (DM), and more specifically the Modelling of the Reaction Paths (MRP).

This modelling quantitatively analyzes the evolution of the system towards the total equilibrium through consecutive states of partial equilibrium based on the progress reaction variable, and requires the definition of the irreversible processes of the reacting system, the reversible processes of the equilibrium system and the progress reaction variable.

Calculations require the relation of the mass balance equations of each element, the mass action law equations for each species, as well as the equations of mass balance of hydrogen, oxygen, charge balance and the conservation of electrons or constant mass according to the code to be used.

The thermodynamic properties of the system are tackled according to the ionic association (Debye-Hückel) or to the specific interactions (Pitzer coefficient), and the chemical equilibrium by Gibb's free energy method or by the approximation method of the equilibrium constant.

* Geología. Instituto de Medio Ambiente. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Avenida Complutense, 22. 28040 Madrid.

Based on the numeric resolutions used by the codes, three groups of codes have been generated. WATEQ series, which uses the successive approximation numeric method, MINEQL series, that uses the Newton-Raphson method and PATH series which directly integrates the differential equations. One or other code family is applied according to the specific characteristics of the problem.

The direct modelling is a very important tool in the interpretation of the water-rock interaction processes. However, the space-time variation of the water composition is not taken into account, and it has no capacity to model advection, dispersion and kinetic processes.

Key words: *Direct geochemical modelling, chemical equilibrium, reaction path models, water-rock interaction.*

Introducción

El objetivo principal de la modelización geoquímica es utilizar los datos disponibles para identificar y cuantificar las reacciones químicas, reales o hipotéticas, que se producen en un sistema de interacción agua-roca, como respuesta a una serie de procesos o perturbaciones en el sistema. En otras palabras, determinar: 1) la evolución de las características químicas de una solución en un sistema de multicomponentes; 2) la modificación de la mineralogía en contacto con la solución, y 3) las condiciones en que se han producido: en un sistema cerrado o abierto, en equilibrio (homogéneo o heterogéneo) o en desequilibrio, a temperatura o presión constantes o variables.

La modelización geoquímica se basa en principios termodinámicos aplicados al equilibrio químico en disoluciones acuosas, independientes del medio geológico considerado. Su aplicación permite la predicción de los resultados de las reacciones que provienen de la interacción de las aguas subterráneas o superficiales con el sustrato mineral.

Como medios para efectuar la modelización de las interacciones agua-roca, existen dos aproximaciones fundamentales (Plummer, 1984), la Modelización Directa (MD) y la Modelización Inversa. En esta exposición nos centraremos en la MD y en los esquemas numéricos asociados a esta aproximación.

Modelización Directa

La MD consiste en predecir la composición química agua-roca y la transferencia de masa entre distintas fases en función de la variable de progreso de la reacción, como resultado de unas reacciones hipotéticas, o un modelo de reacción, y dadas unas condiciones químicas iniciales de un sistema. Se basa en un modelo termodinámico y predice los caminos de reacción termodinámicamente válidos entre un punto inicial y uno final (Plummer, 1984). Es una técnica muy potente para la investigación de reacciones químicas hipotéticas (son verdaderos ejercicios de simulación).

La primera simulación directa se debe al trabajo teórico realizado por H. C. Helgeson en 1968 (Helgeson, 1968; Helgeson *et al.*, 1969 y 1970), aplicado a procesos de transferencia de masa y caminos de reacción en reacciones irreversibles de modelos idealizados de alteración meteórica y diagénesis.

Metodológicamente, los cálculos se inician con la definición de la composición inicial del agua (concentraciones totales de especies simples, valor de pH y Eh). A partir de esta composición inicial, se realiza un cálculo de especiación que determina: 1) la distribución de especies (iones, especies neutras, pares iónicos y complejos) presentes en la solución, su composición y actividades termodinámicas, y 2) el estado de saturación de la solución con respecto a las distintas fases minerales. En un último paso, se calculan las transferencias de masa entre una o más fases sólidas y la fase acuosa, en equilibrio reversible, en respuesta a una conjunto de reacciones irreversibles de interacción agua-roca.

Los resultados que se obtienen de dicha simulación son: 1) el camino composicional del agua y de la roca que reaccionan en sistemas de equilibrio parcial, es decir, su evolución composicional; 2) las solubilidades de los minerales y las transferencias de masa entre distintas fases en respuesta a reacciones reversibles e irreversibles especificadas; 3) los cambios en la composición que resultan de cambios en temperatura y presión, y 4) los valores de pH y Eh de la solución como respuesta a dichos cambios de composición.

En la actualidad, se están intentando combinar las reacciones geoquímicas con modelos de flujo hidrogeológico y transporte de masa, para obtener descripciones más completas, dinámicas y acordes con la realidad, teniendo en cuenta la variación espacio-temporal de la composición de los sistemas. Esto supone el siguiente paso en la evolución de la MD. Se están investigando esquemas numéricos con el objetivo de resolver el acoplamiento de las ecuaciones en derivadas parciales que describen el transporte, con las ecuaciones diferenciales asociadas a la cinética de las reacciones y las ecuaciones algebraicas de acción de masa y balance de masa que describen procesos de equilibrio (Plummer, 1992).

Como se ha mencionado en la introducción, el principal objetivo de la MD es la predicción *a priori* de los resultados de hipotéticas reacciones y definir caminos o pautas de reacción. Existen, sin embargo, otras aplicaciones: 1) evaluar procesos en sistemas inaccesibles en donde se conocen datos; 2) diseñar experimentos; 3) validar la consistencia de los posibles caminos de reacción con los datos termodinámicos y predecir variaciones en las direcciones de dichas reacciones; 4) predecir la composición acuosa en sistemas hidroquímicos en puntos intermedios de composiciones iniciales y finales, y 5) verificar la validez termodinámica de los modelos de balance de masa.

Clasificación

Existen dos tipos de MD (Parkhurst *et al.*, 1993): 1) Modelos de Caminos de Reacción (MCR), los llamados «Reaction-Path Models», y 2) Modelos de Reacciones Acopladas con Transporte (MRAT) o «Reaction-Transport Models».

Los MRAT son similares a los MCR ya que tienen en cuenta las reacciones geoquímicas, pero incluyen también mecanismos para modelizar procesos de advección y dispersión dentro de un sistema, es decir, pueden calcular la composición del agua subterránea en función del espacio y del tiempo.

Modelos de caminos de reacción (MCR)

Los modelos de caminos o pautas de reacción calculan la transferencia de masa entre uno o más sólidos y una fase acuosa en función del avance o progreso de reacción, ξ .

Su idealización conceptual se basa en el Principio de Equilibrio Parcial como parte de la Termodinámica de procesos irreversibles (Auqué, 1993). Así, cualquier proceso geoquímico puede ser representado mediante una sucesión de estados en equilibrio parcial, cada uno reversible con respecto al siguiente, pero relacionados irreversiblemente con los estados iniciales del sistema.

Por tanto, los MCR son capaces de analizar cuantitativamente la evolución de un sistema hacia el equilibrio total a través de estados consecutivos de equilibrio parcial, mediante la variable de progreso de reacción (Nordstrom *et al.*, 1986).

El cálculo de las variaciones composicionales de un sistema geoquímico acuoso en evolución puede esquematizarse, metodológicamente, en dos etapas diferenciadas y sucesivas (Fritz, 1975): a) una etapa irreversible, en la que se provoca una pertur-

bación en el estado físico-químico del sistema, y b) una etapa reversible, en la que, como consecuencia de la anterior perturbación, se produce una redistribución de las especies en la solución, y eventualmente, procesos adicionales de precipitación/disolución, gasificación/desgasificación, controlados por equilibrios reversibles.

Por ello, cualquier planteamiento de un proceso de pautas o caminos de reacción requerirá la definición de: 1) el proceso o procesos irreversibles en el sistema reaccionante; 2) los procesos reversibles permitidos en el sistema de equilibrio, y 3) la variable de progreso de reacción, ξ , descriptiva del grado de avance o evolución del proceso simulado. La etapa irreversible puede ser diferente dependiendo del proceso y coincidirá con la variable de progreso elegida en la descripción del proceso. El proceso irreversible puede estar definido por la variación en la temperatura o presión (variables que serán descriptivas del proceso). En los casos de balance o transferencia de masa, el proceso irreversible quedará definido por una reacción de disolución de un mineral o por la incorporación de algún componente en determinadas proporciones a la solución con la cual no está inicialmente en equilibrio.

Metodología del cálculo

Computacionalmente, una unidad de avance o progreso de reacción significa que un mol de sólido o gas reactante ha reaccionado con un sistema acuoso que contiene fases sólidas en equilibrio con la fase acuosa (Jenne, 1981). Los elementos químicos en un mol de masa añadida se redistribuyen entre las posibles especies solubles mediante un submodelo de especiación.

Los cálculos se inician determinando el estado de saturación del fluido con respecto a las posibles fases minerales mediante la especiación. Si la fase acuosa está sobresaturada con respecto a cualquier fase mineral, se precipitan las fases minerales hasta que dicha sobresaturación es eliminada y se restablece de nuevo el equilibrio entre la fase sólida y acuosa, es decir, se calcula un nuevo modelo con el fluido modificado y los precipitados. El nuevo modelo satisface las condiciones de balance de masa. Además, dichos precipitados pueden redisolverse, es decir, reaccionar reversiblemente durante el siguiente progreso de reacción. Se calculan después, incrementando el progreso de reacción, los cambios composicionales y transferencia de masa en un sistema cerrado o abierto que contiene esta solución acuosa. Para cualquier valor de la variable de progreso de reacción, ξ , el problema se reduce a encontrar la distribución de fases y especies en un

sistema acuoso a temperatura y presión fijas y masa conocida de cada elemento presente. Después de cada reequilibrio el pH y el Eh pueden haberse modificado. Estos programas obtienen dichos valores como resultado. El proceso de cálculo se representa esquemáticamente en el apartado VI-iii (fig. 6).

En estos cálculos no se tiene en cuenta las energías de activación y las velocidades de precipitación/disolución, ya que los MCR están diseñados para calcular el estado de mínima energía.

Numéricamente, los MCR están basados en métodos de integración de ecuaciones diferenciales ordinarias y, ya que las ecuaciones son lineales, se pueden resolver mediante álgebra matricial. Se establece un conjunto de ecuaciones, diferenciando las ecuaciones de balance de masa, balance de cargas y la Ley de Acción de Masa respecto a la variable de progreso de la reacción, ξ . El sistema se resuelve evaluando una ecuación matricial.

De este modo, cualquier proceso geoquímico puede ser representado mediante un conjunto de reacciones químicas reversibles e irreversibles que se pueden escribir en una matriz cuyos elementos son un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales que relacionan sistemas termodinámicos en equilibrio parcial y en no-equilibrio. La evaluación simultánea de dichas ecuaciones define la naturaleza y extensión de los cambios composicionales y redistribución de especies en la fase acuosa, el orden de aparición de fases estables y metaestables y la transferencia de masa resultante de reacciones irreversibles entre los minerales y la fase acuosa (Helgeson, 1968). Así, integrando un conjunto de ecuaciones diferenciales se puede seguir progresivamente el camino de una reacción hasta que se alcanza el equilibrio global en el sistema.

El programa PATHI (Helgeson *et al.*, 1970) basado en este método, calcula el incremento de cada paso hacia el equilibrio mediante el desarrollo de las expresiones de las constantes de equilibrio y producto de solubilidad en series de Taylor de segundo orden. Sin embargo, en el programa EQ3/6 (Wolery, 1979), en lugar de integrar estas ecuaciones, combina el método iterativo Newton-Raphson para resolver las ecuaciones que gobiernan las ecuaciones de balance de masa y acción de masa con el método de diferencias finitas para estimar las derivadas con respecto a la variable de progreso de reacción. Esto permite que la reacción progrese al siguiente paso evitando la propagación de errores en la integración de las ecuaciones diferenciales debida a la truncación de las series de Taylor.

Ya que los MCR poseen la capacidad de calcular el pH y pE y la masa de agua de la solución en res-

puesta a las reacciones químicas, en los cálculos se requieren las siguientes relaciones (Parkhurst, 1993): 1) ecuaciones de balance de masa para cada elemento químico; 2) ecuaciones de la Ley de Acción de masas para cada especie; y tres de las cinco relaciones siguientes (en los cálculos de especiación éstas no se requieren ya que se fijan explícitamente el pH y Eh de la solución: i) ecuación de balance de masa para el hidrógeno, ii) ecuación de balance de masa para el oxígeno, iii) ecuación de balance de cargas, iv) ecuación de conservación de electrones, y v) suposición de masa de agua constante. Dependiendo del código [EQ3/6 (Wolery, 1979), CHILLER (Reed, 1984), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980), etc.] se han empleado unas u otras ecuaciones.

Desventajas e inconvenientes

Los resultados de los MCR pueden ser numérica y termodinámicamente correctos, pero debido a determinados procesos adicionales que ocurren en sistemas hidrogeológicos, y que no se consideran, pueden tener poca relación con la realidad. Estos modelos no tienen capacidad de modelizar aspectos dinámicos, como la advección y la dispersión. Los resultados son funciones de las coordenadas químicas de reacción, pero no tienen en cuenta la variación espacio-temporal de la composición del agua (Helgeson, 1968). La distribución de fases puede variar en función de la velocidad de flujo de la solución, fenómenos de difusión y las velocidades de reacción (es decir, la cinética de los procesos). Si tenemos un sistema abierto, el equilibrio global puede que no se alcance y la transferencia de masa puede ser mucho mayor. Además, si la fase acuosa circula por el medio, puede que deje de estar en contacto con la fase sólida y, como resultado, los minerales resultantes del proceso de interacción agua-roca pueden estar distribuidos zonalmente en el sistema.

Modelos teóricos y numéricos aplicados al cálculo del equilibrio químico

Definición del equilibrio químico

Decimos que el equilibrio químico se establece cuando se alcanza el *estado más estable* de un sistema en unas condiciones de presión, temperatura y composición determinadas. Termodinámicamente, la composición de un sistema en el equilibrio se obtiene minimizando su energía libre de Gibbs (encontrar la configuración del sistema para el cual

se obtiene el valor mínimo de esa función) e imponiendo la Ley de Conservación de la Masa.

Se establece, por lo tanto, un conjunto de ecuaciones que puede ser resuelto mediante herramientas numéricas e informáticas incluidas en los *Códigos o Programas Geoquímicos*. Estos códigos son la transcripción computerizada de un modelo teórico-matemático que permite determinar el comportamiento químico de un medio geológico y de las interacciones agua-roca.

Aproximaciones teóricas y matemáticas al equilibrio químico

El planteamiento de la elaboración de un código geoquímico debe realizarse en tres fases: 1) descripción de un sistema de multicomponentes en términos de su naturaleza físico-química para la concepción de un modelo que reproduzca el comportamiento y las propiedades termodinámicas del mismo; 2) obtención de las condiciones del equilibrio químico del sistema y planteamiento del conjunto de ecuaciones que lo describen; 3) elección del esquema numérico más apropiado para la resolución del conjunto de ecuaciones resultantes del apartado anterior.

Modelo químico conceptual

El modelo químico conceptual describe la forma en que se calculan las propiedades termodinámicas del sistema: distribución de especies en la solución, coeficientes de actividad, etc. La mayoría de los códigos que existen (WATEQ, PHREEQE, SOLMNEQ, etc.), utilizan el *modelo de «Asociación iónica»*, donde, normalmente, los coeficientes de actividad de los iones se calculan mediante la teoría de Debye-Hückel. Sin embargo, existen nuevos modelos para mezclas de soluciones electrolíticas, que aunque son semiempíricos, están basados igualmente en fundamentos termodinámicos. Algunos de estos modelos son mejores que los de asociación iónica en soluciones altamente concentradas. Este tipo de modelos se denominan *modelos de «Interacciones Específicas»*. Aquí, los coeficientes de actividad se calculan utilizando la aproximación de los coeficientes de Pitzer.

Métodos básicos para la formulación del equilibrio químico

La búsqueda del valor mínimo de la energía libre de Gibbs de un sistema dado, puede realizarse de

dos formas: minimizando la energía libre de Gibbs o resolviendo un conjunto de ecuaciones no lineales correspondientes a la Ley de Acción de Masas y al Principio de Conservación de la Masa (Nordstrom, 1984).

i) Método de minimización de la energía libre de Gibbs

En términos matemáticos, encontrar la composición del sistema para la cual la energía libre de Gibbs adquiere un valor mínimo lleva a la resolución de la ecuación diferencial parcial¹:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = 0,$$

donde ξ es la coordenada de progreso de la reacción.

En esto se basa el método, se obtienen las composiciones en el equilibrio mediante las energías libres. Así, dada una solución inicial, se encuentra una solución a la ecuación de balance de masa, sin tener en cuenta la energía libre de Gibbs; entonces, condicionado por el balance de masa, la energía libre se minimiza. En ese estado de mínima energía, se establecen las composiciones de las fases minerales y especies acuosas.

La formulación matemática del «Método de la energía libre de Gibbs» tiene las ventajas de usar técnicas numéricas alternativas tales como la programación lineal y la técnica «Steepest Descent». Sin embargo, solamente para algunos sistemas relativamente simples, se dispone de datos de la energía libre de forma precisa.

ii) Método de la aproximación de la constante de equilibrio

Se basa en que la energía libre de Gibbs estándar de un sistema se puede expresar en función de las constantes de equilibrio según la relación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

En este método, se parte con una solución inicial para un conjunto de componentes a partir

¹ Nótese que esta ecuación sólo determina los puntos críticos de G . Para asegurar que las composiciones asociadas corresponden a un mínimo de G , se deben imponer condiciones adicionales en las derivadas segundas.

del cual, se calcula el mínimo de la energía libre de Gibbs mediante las constantes de equilibrio. Entonces, las ecuaciones de balance de masa son resueltas por iteración. La aproximación de la constante de equilibrio se realiza del siguiente modo (Westall, 1976). En cada paso del proceso iterativo se resuelve el equilibrio químico (es decir, se calcula la composición que representa el mínimo de la energía libre para un conjunto de condiciones de balance de masa); la tarea es iterar hacia las condiciones correctas de equilibrio químico (aquellas que se cumplen con el deseado conjunto de condiciones de balance de masa).

Mientras que la forma de la minimización directa de la función de Gibbs parece un método más elegante en sentido termodinámico, el método de la aproximación de la constante de equilibrio es más intuitivo y el más utilizado. En el primer método, las ecuaciones de balance de masa son las condiciones cuando la función de la energía de libre es minimizada, y en el segundo caso, la función de la energía de Gibbs es directamente minimizada (usando las constantes de equilibrio) y se resuelven las ecuaciones de balance de masa.

Utilizando el método de la constante de equilibrio, la ley de conservación de la masa se expresa por un conjunto de ecuaciones de balance de masa. Cuando las ecuaciones de balance de masa son sustituidas en las leyes de acción de masa (condición de equilibrio), el resultado es un conjunto de n ecuaciones algebraicas no lineales con n incógnitas. Para cada elemento i considerado tenemos, una ecuación de balance de masas para cada concentración de especie libre desconocida, y una ecuación de acción de masas para cada concentración de un par iónico desconocido.

Por ejemplo, supongamos una solución que contenga: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CaCO_3^0 y CaSO_4^0 . Planteamos el sistema de cinco ecuaciones y cinco incógnitas con las leyes de conservación o balance de masa y de acción de masas:

$$\begin{cases} [\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaCO}_3^0] \\ [\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CaCO}_3^0] \\ [\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4^0] \\ K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3^0]} \\ K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4^0]} \end{cases}$$

Para el agua natural que contiene cientos de especies acuosas y docenas de componentes, el sistema

de ecuaciones no lineales correspondiente sería imposible de resolver si no es utilizando métodos numéricos y un ordenador (Nordstrom, 1979).

Aproximaciones numéricas

Las técnicas para la resolución de los sistemas de ecuaciones no lineales involucrados se pueden agrupar en tres categorías (Van Zeggeren, 1970): 1) método de iteración pura, 2) método de Newton-Raphson y 3) integración de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Método de iteración pura o aproximaciones sucesivas

Este método consiste únicamente en la aplicación del método de sustituciones sucesivas sobre diferentes formas de escribir los sistemas de ecuaciones estudiados. Casos particulares de este método son el método de la «fuerza bruta» o el método de la «fracción continuada» (Nordstrom, 1986). El primero consiste simplemente en sustituir las expresiones de la ley de acción de masas en las ecuaciones de balance de masa y aplicar el método de sustituciones sucesivas sobre el sistema resultante para las concentraciones de los iones libres. En el método de la fracción continuada las ecuaciones se reordenan en una forma para la cual la convergencia es mucho más rápida.

En el siguiente ejemplo se aclara cómo se usan los métodos. La descripción dada aquí corresponde a un caso intencionadamente simple de manera que pueda ser entendido con facilidad. Supongamos una disolución saturada de MgSO_4 0,01518 m y queremos encontrar la distribución de especies en el equilibrio a 25°C.

La ecuación de balance de masas para la concentración total es:

$$\begin{cases} [\text{Mg}^{2+}]_T = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgSO}_4^0] & (1) \\ [\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{MgSO}_4^0] & (2) \end{cases}$$

y la ley de acción de masas:

$$K_1 = \frac{a_{\text{MgSO}_4}}{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} = 10^{2.25} \quad (3)$$

La ecuación (3) puede reescribirse como²:

$$[\text{MgSO}_4^0] = K_1 [\text{Mg}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4)$$

² Para disoluciones diluidas los pares iónicos neutros tienen coeficientes de actividad cercanos a uno, $\gamma_i = 1$.

Sustituyendo ahora la ecuación (4) en las ecuaciones (1) y (2) resulta:

$$[Mg^{2+}]_T = [Mg^{2+}] + K_1[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (5)$$

$$[SO_4^{2-}]_T = [SO_4^{2-}] + K_1[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (6)$$

Finalmente, pasando las concentraciones de los iones libres a la parte izquierda se obtiene:

$$[Mg^{2+}] = [Mg^{2+}]_T - K_1[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (7)$$

$$[SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]_T - K_1[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (8)$$

Para resolver este sistema (por el método de la fuerza bruta), en la primera iteración los valores iniciales de las concentraciones de los iones libres son iguales a las concentraciones totales de cada uno de ellos. A partir de dichas concentraciones iniciales, se calcula la fuerza iónica y, mediante la ecuación de Debye-Hückel, los coeficientes de actividad. Sustituyendo dichos valores en la parte derecha de las ecuaciones (7) y (8) obtenemos nuevas concentraciones de iones libres que son utilizadas en la siguiente iteración (es decir, con las concentraciones de cada iteración anterior, se calcula la fuerza iónica y los coeficientes de actividad, para obtener las nuevas concentraciones de la iteración siguiente). El cálculo se repite hasta que la variación en las concentraciones sea suficientemente pequeña.

Usando el método de la fracción continuada, las ecuaciones (5) y (6) se reordenan de la siguiente manera:

$$[Mg^{2+}] = \frac{[Mg^{2+}]_T}{1 + K_1[SO_4^{2-}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (9)$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{[SO_4^{2-}]_T}{1 + K_1[Mg^{2+}]\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (10)$$

De nuevo se utilizan las condiciones iniciales anteriores y se itera hasta alcanzar la convergencia. Las ecuaciones (7) y (8) evolucionan más lentamente que la (9) y la (10) debido a que su forma alterna produce una convergencia más rápida (ver tablas 1 y 2).

Método Newton-Raphson

En el método Newton-Raphson aproximamos una función $f(x)$ mediante un desarrollo en serie de Taylor de primer orden en torno a x_0 como:

$$f(x) = f(x_0) - f'(x_0) \Delta x \quad (11)$$

donde $\Delta x = x - x_0$.

Si se desea resolver la ecuación $f(x) = 0$, usando (11), obtendríamos

$$\Delta x = \frac{-f(x_0)}{f'(x_0)}, \text{ es decir, } x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

Ya que la ecuación (11) no es exacta, el nuevo valor de x no será la solución, sino una aproximación mejorada. Se puede repetir la operación iterativamente hasta obtener un valor suficientemente próximo a la solución. Por supuesto, para obtener convergencia con este método, el valor inicial debe ser lo suficientemente «bueno» ya que de otra manera, estaremos fuera del rango de validez de la serie de Taylor.

En el ejemplo anterior, ya que en el equilibrio $m_{Mg^{2+}} = m_{SO_4^{2-}}$, la ecuación (5) puede escribirse como:

$$[Mg^{2+}]_T = [Mg^{2+}] + K_1[Mg^{2+}]^2\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (12)$$

Si expresamos dicha ecuación como $f(x) = 0$, tenemos:

$$f(x) = [Mg^{2+}] + K_1[Mg^{2+}]^2\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} - 0,0158 = 0 \quad (13)$$

$$f'(x) = 1 + 2[Mg^{2+}] k_1\gamma_{Mg^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}} \quad (14)$$

Los resultados de los cálculos iterativos para resolver la ecuación (12) por el método de la fuerza bruta, el de las fracciones continuadas y el método de Newton-Raphson aparecen en las tablas 1, 2 y 3³. Nótese que los métodos de las fracciones continuadas y Newton-Raphson convergen en el mismo número de iteraciones, mientras que el de la fuerza bruta necesita diecinueve iteraciones hasta alcanzar la convergencia.

³ Estos se han realizado utilizando las siguientes relaciones:

Actividad iónica: $a_i = m_i\gamma_i$

Fuerza iónica: $I = 1/2\sum m_i Z_i^2$

Ecuación de Debye-Hückel extendida:

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2\sqrt{I}}{1 + Bc_i\sqrt{I}} + d_i I$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad iónica; Z_i es la carga de cada especie iónica; A y B son constantes que dependen únicamente de la constante dieléctrica, la densidad y la temperatura; c_i es un parámetro que mide «el tamaño del ion hidratado» y, d_i es un parámetro que refleja el efecto de la disminución de concentración de disolvente en soluciones concentradas. Los parámetros de Debye-Hückel A y B a 25° C, son: $A = 0,5092$ y $B = 0,3283$. Los parámetros c_i y d_i para el ion magnesio son 5,5 y 0,20 respectivamente, y para el ion sulfato son 5,0 y -0,04.

Tabla 1.—Solución de la ecuación (12) mediante el método de la fuerza bruta

Iteración	[Mg ²⁺] (molal)	<i>I</i>	γ(Mg ²⁺)	γ(SO ₄ ²⁻)
1	0,01518	0,06072	0,46216	0,43674
5	0,01145	0,04581	0,49515	0,47377
10	0,01027	0,04108	0,50814	0,48818
15	0,01044	0,04178	0,50613	0,48595
19	0,01042	0,04171	0,50633	0,48617

Tabla 2.—Solución de la ecuación (12) mediante el método de las fracciones continuadas

Iteración	[Mg ²⁺] (molal)	<i>I</i>	γ(Mg ²⁺)	γ(SO ₄ ²⁻)
1	0,01518	0,06072	0,46216	0,43674
2	0,00983	0,03930	0,51346	0,49405
3	0,01052	0,04207	0,50530	0,48504
4	0,01041	0,04163	0,50655	0,48642
5	0,01042	0,04170	0,50636	0,48621

Tabla 3.—Solución de la ecuación (12) mediante el método Newton-Raphson

Iteración	[Mg ²⁺] (molal)	<i>I</i>	γ(Mg ²⁺)	γ(SO ₄ ²⁻)
1	0,01518	0,06072	0,46216	0,43674
2	0,01122	0,04489	0,49757	0,47646
3	0,01053	0,04211	0,50519	0,48491
4	0,01044	0,04174	0,50624	0,48607
5	0,01042	0,04170	0,50637	0,48621

Desarrollo de los distintos esquemas numéricos y modelos conceptuales en los códigos geoquímicos WATEQ, MINEQL y PATHI

En este apartado analizamos cómo se aplican los métodos numéricos en el cálculo del equilibrio químico y caminos de reacción. Para ello, hemos seleccionado tres códigos geoquímicos. El primero es el código WATEQ, el cual utiliza el método de sustituciones sucesivas. El segundo, es el código MINEQL, que utiliza el método Newton-Raphson. Y el tercero es el código PATHI, que utiliza el método de integración de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Código WATEQ (Truesdell, 1974)

El código WATEQ es un código geoquímico de especiación que calcula la distribución de especies en aguas naturales y el grado de saturación mineral. Los datos de entrada que requiere son concentraciones

analíticas, pH y Eh. El método numérico que utiliza es el método de sustituciones sucesivas. Aquí esquematizamos su desarrollo.

El primer cálculo que se realiza es la distribución de las especies aniónicas de forma iterativa, a partir de unas condiciones iniciales. Después se calculan todos los pares iónicos y complejos, volviendo a iterar hasta obtener convergencia.

Solución del equilibrio para especies de ácidos débiles

La distribución de las especies iónicas de ácidos débiles se efectúa mediante el balance de masa, medida de pH y coeficientes de actividad de las especies, como se puede comprobar en el siguiente ejemplo.

Consideremos el equilibrio químico de las especies del fosfato y las leyes de acción de masa:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{[H_2PO_4^-] \gamma_{H_2PO_4^-} 10^{-pH}}{[H_3PO_4] \gamma_{H_3PO_4}} \\
 K_2 &= \frac{[HPO_4^{2-}] \gamma_{HPO_4^{2-}} 10^{-pH}}{[H_2PO_4^-] \gamma_{H_2PO_4^-}} \\
 K_3 &= \frac{[PO_4^{3-}] \gamma_{PO_4^{3-}} 10^{-pH}}{[HPO_4^{2-}] \gamma_{HPO_4^{2-}}}
 \end{aligned} \quad (15)$$

La ecuación de balance de masas para la concentración total ⁴:

$$m_{P\text{Total}} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (16)$$

Dichas ecuaciones de balance y de acción de masa se pueden combinar para obtener la concentración de [H₃PO₄]:

$$[H_3PO_4] = \frac{m_{P\text{Total}}}{1 + \gamma_{H_3PO_4} \left(\frac{K_1 10^{pH}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} + \frac{K_1 K_2 10^{2pH}}{\gamma_{HPO_4^{2-}}} + \frac{K_1 K_2 K_3 10^{3pH}}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \right)} \quad (17)$$

El cálculo comienza con unas concentraciones iniciales supuestas, de las cuales se obtienen la fuerza iónica y los coeficientes de actividad iónicos

⁴ Las concentraciones de cada especie vienen expresadas en términos de molalidades.

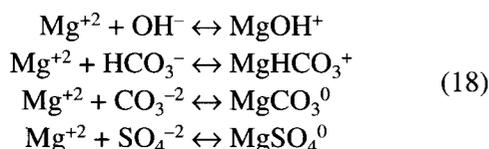
(mediante la ecuación de Debye-Hückel o Davies). Se sustituyen estos valores en la ecuación (17) para obtener la concentración de $[H_3PO_4]$. Con ésta, se calculan las concentraciones del resto de especies mediante las expresiones en (15) y se itera hasta obtener convergencia, es decir, hasta que la ecuación (16) se cumple o está cerca del criterio de convergencia.

Este mismo método se emplea para las especies del boro, silicio y sulfato, etc. Las especies bicarbonato-carbonato son calculadas a partir del pH y de la determinación de la alcalinidad. La concentración de H_2CO_3 se calcula a partir del valor calculado del bicarbonato y de la primera constante de disociación del ácido carbónico.

Solución del equilibrio para concentraciones de pares iónicos y complejos

El procedimiento es similar al cálculo de especies de ácidos débiles. Sin embargo, aquí se utilizan los valores de las concentraciones de las especies aniónicas obtenidas en el paso 1 (en lugar de los valores de pH) y los valores de las constantes de asociación de complejos.

Ejemplo: Supongamos que las reacciones mayoritarias de asociación iónica son:



Para estas ecuaciones, las constantes de equilibrio para las reacciones de asociación son:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{a_{MgOH^+}}{a_{Mg^{+2}}a_{OH^-}}; \quad K_2 = \frac{a_{MgHCO_3^+}}{a_{Mg^{+2}}a_{HCO_3^-}}; \\ K_3 &= \frac{a_{MgCO_3^0}}{a_{Mg^{+2}}a_{CO_3^{2-}}}; \quad K_4 = \frac{a_{MgSO_4^0}}{a_{Mg^{+2}}a_{SO_4^{2-}}}; \end{aligned} \quad (19)$$

De estas ecuaciones, se calculan las expresiones:

$$\begin{aligned} [MgOH^+] &= \frac{K_1 a_{OH^-} [Mg^{+2}] \gamma_{Mg^{+2}}}{\gamma_{MgOH^+}}; \\ [MgHCO_3^+] &= \frac{K_2 a_{HCO_3^-} [Mg^{+2}] \gamma_{Mg^{+2}}}{\gamma_{MgHCO_3^+}}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$[MgSO_4^0] = \frac{K_4 a_{SO_4^{2-}} [Mg^{+2}] \gamma_{Mg^{+2}}}{\gamma_{MgSO_4^0}}; \quad (21)$$

$$[MgCO_3^0] = \frac{K_3 a_{CO_3^{2-}} [Mg^{+2}] \gamma_{Mg^{+2}}}{\gamma_{MgCO_3^0}};$$

Si se sustituyen las ecuaciones de (20) y (21) en la ecuación de balance de masa:

$$m_{Mg^{2+} \text{ Total}} = [Mg^{+2}] + [MgOH^+] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^0] + [MgSO_4^0] \quad (22)$$

se puede obtener una expresión para el ion libre Mg^{+2} :

$$[Mg^{+2}] = \frac{m_{Mg^{2+} \text{ Total}}}{1 + \gamma_{Mg^{2+}} \left(\frac{K_1 a_{OH^-}}{\gamma_{MgOH^+}} + \frac{K_2 a_{HCO_3^-}}{\gamma_{MgHCO_3^+}} + \frac{K_3 a_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{MgCO_3^0}} + \frac{K_4 a_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{CaSO_4^0}} \right)} \quad (23)$$

Así, sustituyendo las variables, se consigue la concentración del ion libre magnesio, y reemplazando esta concentración calculada en las expresiones de acción de masa (19), se obtienen las concentraciones de los complejos iónicos. Del mismo modo se realizan cálculos similares para los complejos de Na, K, Ca, Fe, etc.

Las concentraciones asignadas a los pares iónicos y complejos, reduce las concentraciones de todos los aniones libres. Esto produce un cambio en la fuerza iónica y, por lo tanto, en los coeficientes de actividad, por lo que se debe volver a iterar para conseguir los valores correctos. En cada iteración el programa reduce, si es necesario, las molalidades de los aniones libres SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- y PO_4^{3-} , y recalcula la fuerza iónica y los coeficientes de actividad. Se repiten los cálculos de las concentraciones de los cationes libres y pares iónicos con estos nuevos valores de las molalidades aniónicas y coeficientes de actividad. Cuando las sumas de los ácidos débiles, complejos iónicos e iones libres coincide con el 0,5 de los valores analíticos (es decir, se cumplen las ecuaciones de balance de masa con un criterio de convergencia) el proceso se acaba (ver fig. 1).

Código MINEQL (Westall, 1976)

El código MINEQL, al igual que el WATEQ, es un código geoquímico que calcula la distribución

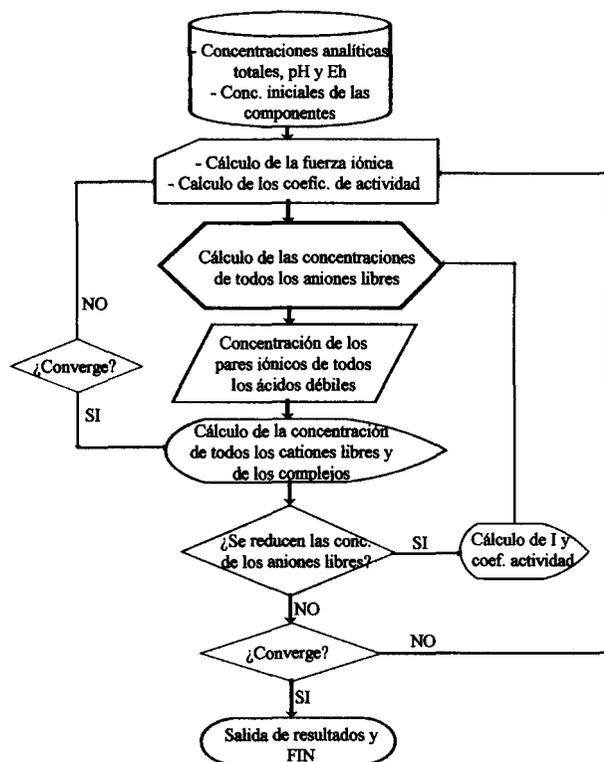


Fig. 1.—Diagrama de flujo del programa WATEQ.

de especies en el equilibrio, sin embargo, el método numérico que utiliza es el método de Newton-Raphson. El desarrollo aquí expuesto sigue el esquema de sus autores (Westall, 1976).

En este programa, calcular la composición en el equilibrio supone resolver el conjunto de ecuaciones de acción de masa y balance de masa:

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a(i,j)} \quad (24)$$

$$Y_j = \prod_{i=1}^m a(i,j) C_i - T_j \quad (25)$$

donde C_i es la concentración del par iónico o complejo i -ésimo; $a(i, j)$, son los coeficientes estequiométricos de la especie i en la reacción j ; K_i , son las constantes de equilibrio de la reacción i ; X_j es la concentración de cada componente j ; T_j es la concentración analítica total de la componente j y, finalmente, Y_j es la diferencia entre

dicha concentración analítica y la cantidad de cada componente j en todos los complejos calculados a partir de los X_j .

La solución de este sistema es el conjunto $\{X_j; j = l, n\}$ tal que $\{Y_j; j = l, n\} = \{0\}$, dados $\{K_i, a(i, j), T_j; j = l, n; i = l, m\}$. Dicha solución se encuentra dando unos valores iniciales a los X_j e iterando mediante el método de Newton-Raphson hasta obtener las raíces de $Y_j = 0$ con un criterio de convergencia dado.

El programa utiliza una base para calcular la distribución de especies. Esta base está formada por un conjunto de componentes, de tal forma que las especies químicas presentes en el sistema se puedan formar como combinación lineal de estas componentes. Las componentes elegidas deben dar una única fórmula estequiométrica para cada especie en el sistema. Así, se tiene un conjunto de componentes y otro de especies (sólidas o solubles).

Supongamos un ejemplo en el que queremos calcular la composición del equilibrio de una solución a la cual se han añadido 10^{-3} mol/l de CaCO_3 . Las funciones de base o las componentes para este sistema serán: Ca^{2+} , H^+ y CO_3^{2-} . Todas las posibles especies en el sistema serán una combinación lineal de estas componentes (ver tablas 4 y 5).

Esquema numérico (ver fig. 2)

1) Se da una aproximación inicial para las concentraciones de las componentes elegidas en el sistema.

Tabla 4.—Representación esquemática general de especies en función de las componentes del sistema

		Componentes del sistema o base							
		X_1	...	X_i	...	X_n			
C o n c o m p l e j o s	C	C_{11}	a_{11}				K_1	C	
	o	.					.	t	
	n	.					.	e	
	c	.					.	s	
	o	C_i		a_{ij}			K_i	A	
P l e c i a c.	l	.					.	o	
	e	.					.	c	
	i	C_m				$a_{m,m}$	K_m	i	
	a		T_1	...	T_j	...	T_n	a	
								c.	
		Concentraciones totales analíticas							

Tabla 5.—Representación esquemática de las especies del sistema CaCO₃ en función de las componentes del sistema

	Ca ²⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	log K
Ca ²⁺	1	0	0	0,0
H ⁺	0	1	0	0,0
CO ₃ ⁼	0	0	1	0,0
CaCO _{3(aq)}	1	0	1	3,0
CaHCO ₃ ⁺	1	1	1	11,6
CaOH ⁺	1	-1	0	-12,2
HCO ₃ ⁼	0	1	1	10,2
H ₂ CO ₃	0	2	1	16,5
OH ⁻	0	-1	0	-14,0
Ca(OH) _{2(s)} ...	1	-2	0	-21,9
CaCO _{3(s)}	1	0	1	8,3
	10 ⁻³	0	10 ⁻³	

2) Se calculan las concentraciones de los complejos o especies presentes mediante:

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a(i,j)} \quad (26)$$

Con lo cual, se obtiene el vector de concentraciones:

$$\bar{C} = \bar{f}(X_1, \dots, X_n) \quad (27)$$

3) Se computa la ecuación de balance de masa para obtener el vector Y_j:

$$Y_j = \prod_{i=1}^m a(i,j) C_i - T_j \quad (28)$$

$$\bar{Y} = \bar{g}(C_1, \dots, C_n) \quad (29)$$

4) Se calcula la función Y_j en función de la base del sistema:

$$\bar{Y} = \bar{g}(\bar{f}(x)) \Rightarrow \begin{pmatrix} Y_1 = Y_1(X_1, \dots, X_n) \\ \dots \\ Y_N = Y_N(X_1, \dots, X_n) \end{pmatrix} \quad (30)$$

5) Se evalúa la matriz del jacobiano del vector Y con respecto al vector X:

$$Z(j,k) = \sum_{i=1}^m a(i,j) a(i,k) \frac{C_i}{X_k} \quad (31)$$

$$\bar{Z} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1} \right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \left(\frac{\partial Y_N}{\partial X_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial Y_N}{\partial X_n} \right) \end{pmatrix}$$

6) Para determinar las raíces de la ecuación Y(X) = 0, se utiliza el método de Newton-Raphson:

$$\bar{X}^{N+1} = X^N - Y^N \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_{X^N} \right]^{-1} \quad (32)$$

7) El vector X en la iteración i + 1 se encuentra resolviendo la siguiente ecuación matricial mediante el método de eliminación de Gauss:

$$Y_N = \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_{X^N} (X^N - X^{N+1}) \right] \Rightarrow \bar{Y}^N = \bar{Z}(\bar{X}^N - \bar{X}^{N+1}) \quad (33)$$

$$\begin{pmatrix} Y_1^N \\ \dots \\ Y_n^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1} \right)_{X^N} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \left(\frac{\partial Y_n}{\partial X_1} \right)_{X^N} & \dots & \left(\frac{\partial Y_n}{\partial X_n} \right)_{X^N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1^N - X_1^{N+1} \\ \dots \\ X_n^N - X_n^{N+1} \end{pmatrix}$$

Entonces:

$$\bar{X}^{N+1} = \bar{X}^N - (\bar{X}^N - \bar{X}^{N+1}) \quad (34)$$

8) Se vuelve al paso 2) si no se ha alcanzado la convergencia.

9) Se calcula el grado de saturación de los distintos minerales. Si los productos de actividad calculados (PA) se comparan con los productos de solubilidad (K) de los minerales y se obtiene que [log (PA/K) > 0], la solución está sobresaturada con respecto a esa fase sólida. Entonces las ecuaciones de balance de masa se transforman, eliminando de ellas un componente y escribiendo en su lugar la concentración calculada a partir del producto de solubilidad, es decir, en lugar de utilizar uno de los componentes, se especifica su valor mediante la cantidad de sólido presente.

10) Se vuelve a repetir el proceso de 2) a 8) hasta que no haya ninguna especie que se disuelva o precipite, es decir, se alcance el equilibrio en el sistema.

Código PATHI (Helgeson, 1968 y 1970)

Muchos procesos geoquímicos involucran la transferencia de masa de un conjunto de fases a otras como resultado de las reacciones químicas provocadas por cambios en la temperatura, presión, o por la introducción de alguna fase acuosa en un medio mineralógico con el cual no está en equili-

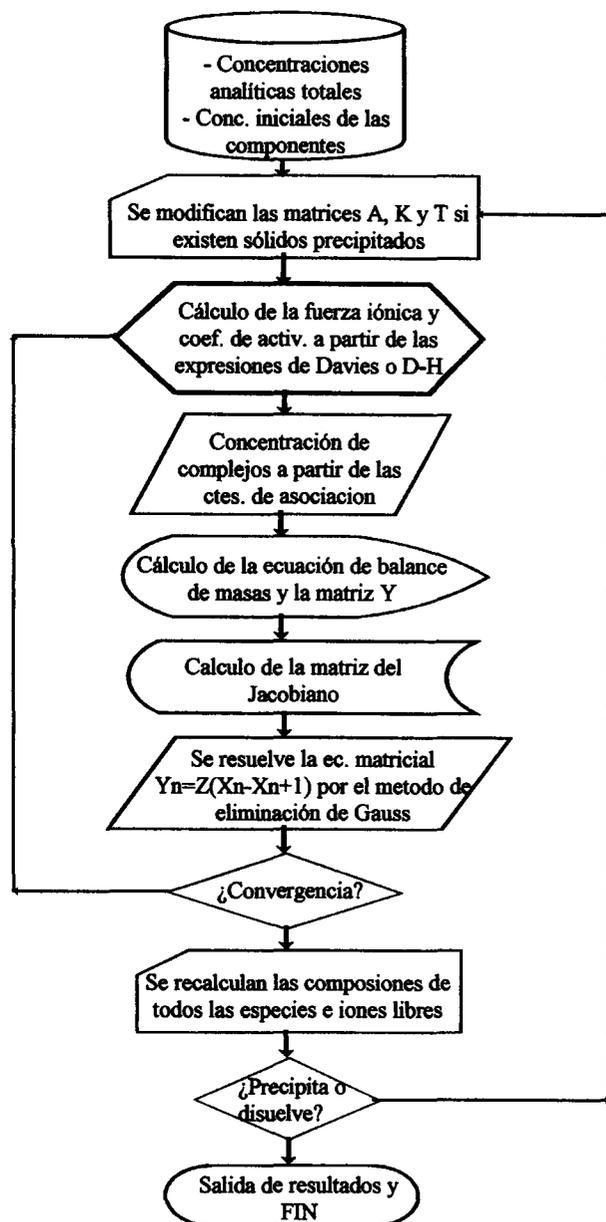


Fig. 2.—Diagrama de flujo del programa MINTEQA.

brio. Entre los códigos capaces de modelizar estos procesos se encuentra el PATHI. Dicho código pertenece al grupo de los métodos de simulación de caminos de reacción y transferencia de masa. Su método numérico es el de integración de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Cuando las aguas superficiales se ponen en contacto con el estrato mineral, normalmente, están completamente fuera del equilibrio. Después de un

tiempo, comienzan a reaccionar las dos fases, cambiando la composición del sistema agua-roca. Estos cambios evolucionan siempre hacia un estado estable final (o metaestable), pero pueden seguir diferentes caminos o pautas de reacción. Además, en sistemas donde existen muchos minerales, se producen simultáneamente muchas reacciones en paralelo y el equilibrio puede llegar a ser bastante complejo (Anderson, 1993).

Los cambios de masa de cada especie de un sistema que resulta de la reacción de un mineral o minerales con una fase acuosa, cuando la reacción comienza a evolucionar, puede ser expresada como:

$$dn_i = v_i d\xi \quad \text{ó} \quad d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad (35)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i ; v_i es el coeficiente estequiométrico en la reacción química (negativo para las especies reactantes y positivo para los productos) y, ξ , es la variable de progreso o de avance de reacción. La variable de progreso de reacción, en procesos de transferencia de masa, está expresada en moles. ξ , nos dice la cantidad de masa que pierden los reactivos y ganan los productos de acuerdo a la ecuación (35).

Integrando la ecuación (35) se obtiene:

$$n_i = n_i^0 + v_i \Delta\xi \quad (36)$$

Así, para cada $\Delta\xi$, podemos ir calculando cómo avanza la reacción (cómo cambian las concentraciones de reactivos y productos).

Supongamos el ejemplo (Anderson, 1993) de la reacción de oxidación del hierro: $2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Si consideramos un sistema cerrado que contiene 10 moles de Fe y de O_2 , después de un paso, $\Delta\xi = 1$, en la reacción, el sistema contendrá 8 moles de Fe, 8,5 de O_2 y 1 mol de Fe_2O_3 . La reacción termina cuando todo el Fe se ha consumido, es decir, cuando $\Delta\xi = 5$.

Para ilustrar el proceso de cálculo de los caminos de reacción y transferencia de masa en sistemas naturales, se sigue el esquema del trabajo de Helgeson (1968) hasta llegar a las ecuaciones generales que describen los procesos involucrados.

Helgeson considera el ejemplo de qué ocurre cuando la pirofilita (KAlSi_3O_8) reacciona con agua pura. Para ver qué posibles especies y minerales pueden coexistir, se utiliza un diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (ver fig. 3). Si efectuamos un cálculo de especiación del sistema pirofilita + agua, se encuentran que las especies dominantes son K^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y H_4SiO_4 . Así, la reacción

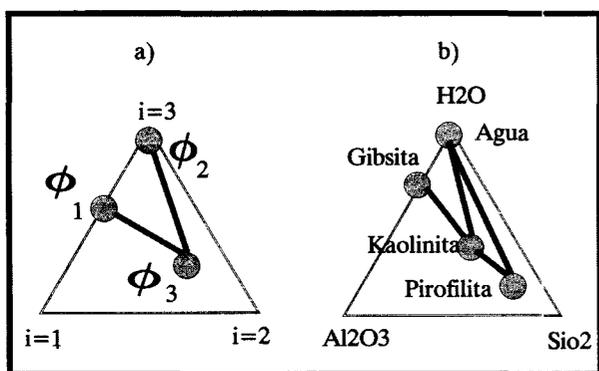
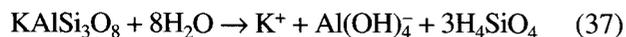


Fig. 3.—a) Proyección composicional esquemática para un sistema hipotético de componentes ($i = 1, 2, \dots, q$) y tres fases sólidas, a una temperatura y presión definidas. b) Relaciones de fase en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 atm. (Helgeson, 1968).

de disolución de la pirofilita puede expresarse como:



Sin embargo, para llegar a este proceso final, durante la disolución de la pirofilita, se han producido otras especies [Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ y H_3SiO_4^-]. Al principio de la reacción de disolución de pirofilita ($\Delta\xi = 10^{-12}$), las concentraciones de estas especies son inicialmente tan pequeñas, que la concentración de OH^- y H^+ permanecen prácticamente constantes. Todas las especies se van incrementando desde cero, hasta que la solución se satura con la pirofilita. Sin embargo, antes de que esto ocurra, la solución se satura con otros minerales (ver fig. 4). Para ver cómo evoluciona la reacción, se van variando los valores de $\Delta\xi$. Cuando empieza a disolverse la pirofilita ($\Delta\xi = 10^{-10} - 10^{-8}$), las actividades del Al^{3+} y H^+ se incrementan hasta que la solución se satura con gibsita (camino A-B en la fig. 5). Después, la gibsita reacciona con la pirofilita (camino B-C) para formar caolinita ($\Delta\xi = 10^{-7}$), coexistiendo ambos minerales. Debido a la reacción de formación de la caolinita, va decreciendo la actividad del Al^{3+} , hasta que la gibsita se destruye totalmente ($\Delta\xi = 10^{-6}$), y la actividad del H_4SiO_4 aumenta (camino C-D) ($\Delta\xi = 10^{-4}$). La reacción cesa cuando se establece un equilibrio entre la caolinita, la pirofilita y la solución.

Esta secuencia de sucesos descritos implica estados secuenciales de equilibrios parciales entre la solución acuosa y las sucesivas fases producidas a lo largo del camino de reacción, cuando la pirofilita reacciona irreversiblemente con la fase acuosa.

La derivación de las ecuaciones que describen procesos de transferencia de masa y caminos de

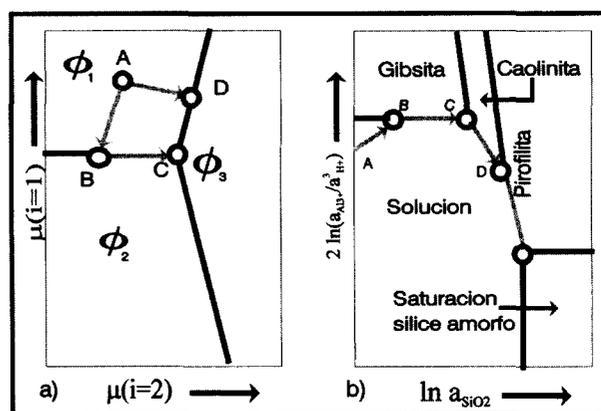
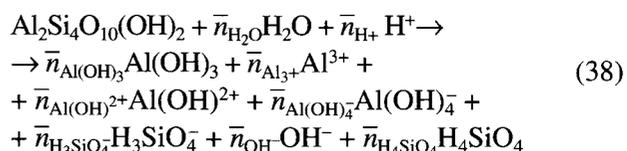


Fig. 4.—a) Diagrama de potenciales químicos de un sistema descrito por $i = 1, 2, \dots, q$ componentes a una temperatura y presión definidas. b) Diagrama de actividades en equilibrio para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 atm. Las flechas indican estados sucesivos de reacción en la hidrólisis de la pirofilita (Helgeson, 1968).

reacción puede ilustrarse usando el ejemplo de la reacción de disolución de la pirofilita para producir gibsita (camino A-B). Si tenemos en cuenta el equilibrio químico entre las especies acuosas así como el equilibrio entre la solución y la gibsita, podemos escribir la reacción irreversible:



La cantidad \bar{n}_s , denota el coeficiente de reacción de la especie s .

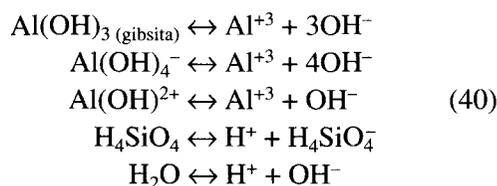
Cada \bar{n}_s representa el cambio en el número de moles de la especie s en un paso de la reacción $d\xi$:

$$\frac{dm_s}{d\xi} = \bar{n}_s \quad (39)$$

Esta ecuación es análoga a la ecuación (35). Los coeficientes de reacción son negativos para reactivos y positivos para productos. Aquí, se supone que el sistema contiene 1.000 gr de agua y el coeficiente de reacción para la pirofilita (en el camino A-B) es -1 . Para evaluar dichos coeficientes necesitamos resolver un sistema de nueve ecuaciones con nueve incógnitas. Los coeficientes de reacción en una reacción irreversible puede ser definidos en cualquier punto del progreso de reacción mediante la evaluación simultánea de ecuaciones diferenciales derivadas de la Ley de acción

de masas para los estados en equilibrio junto con las relaciones de balance de masa para la reacción global irreversible y balance de cargas. Por ello, debemos considerar todos los equilibrios presentes en la fase acuosa y que describen estados de equilibrio parcial.

En el caso de la disolución de la pirofilita tenemos los siguientes equilibrios:



Para los cuales, las leyes de acción de masa son:

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3 &= K_1 \\ \frac{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{Al(OH)}_4^-}} &= K_2 \\ \frac{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Al(OH)}^{2+}}} &= K_3 \\ \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} &= K_4 \\ a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} &= K_w \end{aligned} \quad (41)$$

Derivando las ecuaciones (41) con respecto a la variable de progreso y sustituyendo estas mismas ecuaciones en las relaciones resultantes se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{da_{\text{Al}^{3+}}/d\xi}{a_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{3da_{\text{OH}^-}/d\xi}{a_{\text{OH}^-}} &= 0 \\ \frac{da_{\text{Al}^{3+}}/d\xi}{a_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{4da_{\text{OH}^-}/d\xi}{a_{\text{OH}^-}} - \frac{da_{\text{Al(OH)}_4^-}/d\xi}{a_{\text{Al(OH)}_4^-}} &= 0 \\ \frac{da_{\text{Al}^{3+}}/d\xi}{a_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{da_{\text{OH}^-}/d\xi}{a_{\text{OH}^-}} - \frac{da_{\text{Al(OH)}^{2+}}/d\xi}{a_{\text{Al(OH)}^{2+}}} &= 0 \\ \frac{da_{\text{H}^+}/d\xi}{a_{\text{H}^+}} + \frac{da_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}/d\xi}{a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} - \frac{da_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/d\xi}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} &= 0 \\ \frac{da_{\text{H}^+}/d\xi}{a_{\text{H}^+}} + \frac{da_{\text{OH}^-}/d\xi}{a_{\text{OH}^-}} &= 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Si suponemos que los coeficientes de actividad de las especies acuosas no son afectadas por los cambios en la composición de la disolución que

resulta de un incremento en el progreso de la reacción irreversible, podemos escribir:

$$\bar{n}_s = \frac{dm_s}{d\xi} = \frac{1}{\gamma_s} \frac{da_s}{d\xi} \quad (43)$$

en el cual γ_s es el coeficiente de actividad de la s -ésima especie. Combinando la relación $a_s = \gamma_s m_s$ y la ecuación (43) con las ecuaciones en (42), queda:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{n}_{\text{Al}^{3+}}}{m_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{3\bar{n}_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}} &= 0 \\ \frac{\bar{n}_{\text{Al}^{3+}}}{m_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{4\bar{n}_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}} - \frac{\bar{n}_{\text{Al(OH)}_4^-}/d\xi}{m_{\text{Al(OH)}_4^-}} &= 0 \\ \frac{\bar{n}_{\text{Al}^{3+}}}{m_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{\bar{n}_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}} - \frac{\bar{n}_{\text{Al(OH)}^{2+}}}{m_{\text{Al(OH)}^{2+}}} &= 0 \\ \frac{\bar{n}_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}} + \frac{\bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}{m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} - \frac{\bar{n}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} &= 0 \\ \frac{\bar{n}_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}} + \frac{\bar{n}_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}} &= 0 \end{aligned} \quad (44)$$

Además de las ecuaciones anteriores, se pueden obtener las relaciones entre los coeficientes de reacción en la reacción (38) mediante las siguientes ecuaciones de balance de masa para la transferencia del aluminio, sílice, hidrógeno y oxígeno, respectivamente, relativas a un mol de pirofilita:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\text{Al}^{3+}} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}^{2+}} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}_4^-} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}_3} - 2 &= 0 \\ \bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4} + \bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} - 4 &= 0 \\ \bar{n}_{\text{H}^+} + 2\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4} + 3\bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}^{2+}} + \bar{n}_{\text{OH}^-} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}_4^-} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}_3} - 2 &= 0 \\ \bar{n}_{\text{OH}^-} + \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} + 4\bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4} + 4\bar{n}_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + \bar{n}_{\text{Al(OH)}^{2+}} + 4\bar{n}_{\text{Al(OH)}_4^-} + 3\bar{n}_{\text{Al(OH)}_3} - 12 &= 0 \end{aligned} \quad (45)$$

Las ecuaciones (44) y (45) constituyen un sistema de nueve ecuaciones lineales que describen el sistema a lo largo del camino de reacción A-B ilustrado en la figura 4.

El requerimiento de balance de cargas está implícito en el sistema de ecuaciones, ya que los coeficientes de reacción son positivos para los productos y negativos para los reactivos. El sistema involucra nueve coeficientes de reacción desconocidos sólo cuando la composición de la fase acuosa y la distribución de las especies en la solución reactante son especificadas. Para una solución inicial dada, estos

nueve coeficientes de reacción pueden ser resueltos numéricamente empleando álgebra matricial. Se puede usar una aproximación similar para evaluar cualquier reacción irreversible que implique equilibrio parcial. Para tales reacciones, los coeficientes de reacción desconocidos pueden ser descritos mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales. Estas se pueden expresar mediante una matriz de reacciones no singular en la cual el número de ecuaciones es igual al número de incógnitas. Esto se demuestra en el desarrollo de las ecuaciones para el caso general summarized a continuación.

Matriz de ecuaciones en el caso general (Helgenson, 1968)

En un modelo general de reacciones irreversibles que implican a un mineral que reacciona con una solución acuosa, las ecuaciones de balance de masa pueden ser representadas por:

$$\sum_{\phi_p} v_{\epsilon, \phi_p} \bar{n}_{\phi_p} + \sum_{\Phi} v_{\epsilon, \Phi} \bar{n}_{\Phi} + \sum_s v_{\epsilon, s} \bar{n}_s = v_{\epsilon, r} \quad (46)$$

donde $v_{\epsilon, \phi(p)}$ es el número de moles del ϵ -ésimo ion monoatómico ($\epsilon = 1, 2, \dots, E$) en un mol de producto mineral ϕ_p -ésimo en equilibrio con la solución ($\phi_p = 1, 2, \dots, \Phi_p$); ϕ_r , designa al mineral reactante; Φ , representa los complejos acuosos (excepto el agua) para los cuales existe una ley de acción de masas en los cálculos ($\Phi = 1, 2, \dots, \phi$) y s denota al resto de especies en la solución acuosa ($s = 1, 2, 3, \dots, \sigma$). El límite E para el rango de ϵ corresponde al número de iones monoatómicos (igual al número de elementos) en el mineral reactante (o minerales en el caso de múltiples reactantes), y σ es igual al número de especies acuosas disociadas. Se desprende de estas definiciones que $\sigma \geq E$. Nótese que la ecuación (46) se ha descrito relativa a un mol de mineral reactante.

La ecuación general que describe la ecuación (44) para las especies acuosas [primera ecuación de (44)] se define como:

$$\sum_s \frac{v_{s, \phi_p} \bar{n}_s}{m_s} = 0 \quad (47)$$

y la análoga para las reacciones de disociación en la fase acuosa [resto de ecuaciones en (44)] como:

$$\sum_s \frac{v_{s, \phi_p} \bar{n}_s}{m_s} = \frac{\bar{n}_{\phi}}{m_{\phi}} \quad (48)$$

Debido a que la ecuación diferencial para la disociación del agua [última ecuación en (44)] tiene la forma de la ecuación (47) y ya que el agua no se incluye en la designación de ϕ , el número de ecuaciones diferenciales para los productos de actividad es $\Phi_p + 1$. Si suponemos un simple sistema en el que se mantiene el equilibrio parcial, y solamente un mineral reacciona irreversiblemente con la fase acuosa, las ecuaciones (46), (47) y (48) definen los elementos de una matriz en la cual el número de ecuaciones lineales es igual al número de coeficientes de reacción desconocidos para cualquier solución de composición y distribución de especies.

La restricción de que $E = \sigma$ requiere que la matriz sea cuadrada. E será igual a σ si las especies acuosas contienen un ion monoatómico representado por ϵ . La matriz siempre será no singular, y así se puede obtener una única solución, ya que todas las ecuaciones en la matriz son independientes. Si designamos la matriz por Γ , el vector columna para los coeficientes de reacción desconocidos como β , y el vector columna para v_r en la fase reactante como λ , podemos escribir (ver fig. 5):

$$\beta = \Gamma^{-1} \lambda \quad (49)$$

Esta ecuación se define para la evaluación de todos los coeficientes de reacción en una reacción irreversible que implica un mineral reactante, un ilimitado número de minerales producto, y una fase acuosa de composición conocida, en la cual la distribución de las especies puede ser calculada en cualquier punto del progreso de la reacción. Los valores de los coeficientes de reacción así calculados, para un punto del avance de la reacción, se especifican implícitamente por los estados de equilibrio parcial. Si un estado de equilibrio parcial no se mantiene, se deben definir la velocidad o grado de reacción correspondiente.

Múltiples reactantes

Si existe más de un mineral reactivo en desequilibrio con la fase acuosa, pueden ocurrir muchas reacciones simultáneas. Para definir los coeficientes en la reacción global, se deben especificar las velocidades relativas de reacción de los minerales.

$$\bar{n}_{\phi_r} = \Psi(\phi_r / \Phi_r) \bar{n}_{\Phi_r}$$

donde $\Psi(\phi_r, \Phi_r)$, representa la velocidad de reacción de la fase ϕ , relativa a la fase Φ_r .

	MINERALES PRODUCTO + H ₂ O $ \phi_p = 1 \rightarrow \Phi_p + 1 $	COMPLEJOS ACUOSOS $ \Phi = 1 \rightarrow \phi $	ESPECIES MONOATÓMICAS $ \bar{s} = 1 \rightarrow \bar{s} $	COEFICIENTE DE REAC.	MINERAL REACTANTE	
ESPECIES IÓNICAS MONOATÓMICAS $ \varepsilon = 1 \rightarrow E $	U_{ε, ϕ_p}	$U_{\varepsilon, \phi}$	$U_{\varepsilon, \bar{s}}$	\bar{n}_{ϕ_p}	$U_{\varepsilon, \bar{s}}$	BALANCE MASAS
MINERALES PRODUCTO + AGUA $ \phi = 1 \rightarrow \Phi + 1 $	0	0	$\frac{U_{\bar{s}, \phi_p}}{m_{\bar{s}}}$	\bar{n}_{ϕ}	0	ACCIÓN DE MASAS PARA MINERAL
COMPLEJOS ACUOSOS $ \phi = 1 \rightarrow \Phi $	0	$\frac{-1}{m_{\phi, \phi}}$	$\frac{U_{\bar{s}, \phi}}{m_{\bar{s}}}$	$\bar{n}_{\bar{s}}$	0	ACCIÓN DE MASAS PARA COMPLEJOS

Fig. 5.—Ecuación matricial general, Γ , que describe los procesos de transferencia de masa y caminos de reacción (Helgeson, 1968).

La velocidad relativa viene definida por:

$$\psi(\phi_r / \Phi_r) = \frac{d\xi_{\phi_r} / dt}{d\xi_{\Phi_r} / dt}$$

Por lo tanto, el vector columna para la fase reactante con múltiples reactivos viene dado:

$$\lambda = \begin{vmatrix} \sum \psi(\phi_r / \Phi_r) v_{\varepsilon, \phi_r} \\ \dots \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{vmatrix}$$

Cálculos de transferencia de masa

Teniendo definida la composición inicial del sistema y la distribución inicial de las especies en la fase acuosa implicadas en una reacción irreversible dada, la transferencia de masa que resulta se calcula multiplicando los apropiados pesos atómicos o moleculares por

$$\Delta \bar{x}_{\phi_p}, \Delta m_{\phi}, \Delta m_{\bar{s}}, \Delta \bar{x}_{\phi}$$

donde:

$$\Delta \bar{x}_{\phi_p} = \bar{x}_{\phi_p} - \bar{x}_{\phi_p}^0 = \bar{n}_{\phi_p} \Delta \xi$$

$$\Delta m_{\phi} = m_{\phi} - m_{\phi}^0 = \bar{n}_{\phi} \Delta \xi$$

$$\Delta m_{\bar{s}} = m_{\bar{s}} - m_{\bar{s}}^0 = \bar{n}_{\bar{s}} \Delta \xi$$

x_{ϕ_p} , se refiere al número de moles por 1.000 gr de agua de la fase ϕ_p -ésima en el sistema y el superíndice indica un estado anterior en el proceso de reacción. Ya que las reacciones irreversibles son evaluadas con respecto a un mol de mineral reactivo, implica que:

$$\Delta \bar{x}_{\phi_r} = \Delta \xi$$

cuando solamente está presente un único mineral reactante. Donde más de un mineral reacciona irreversiblemente, $\psi(\phi_r, \Psi_r)$, es tratado como una constante y:

$$\Delta \bar{x}_{\phi_r} = \psi(\phi_r / \Phi_r) \Delta \xi$$

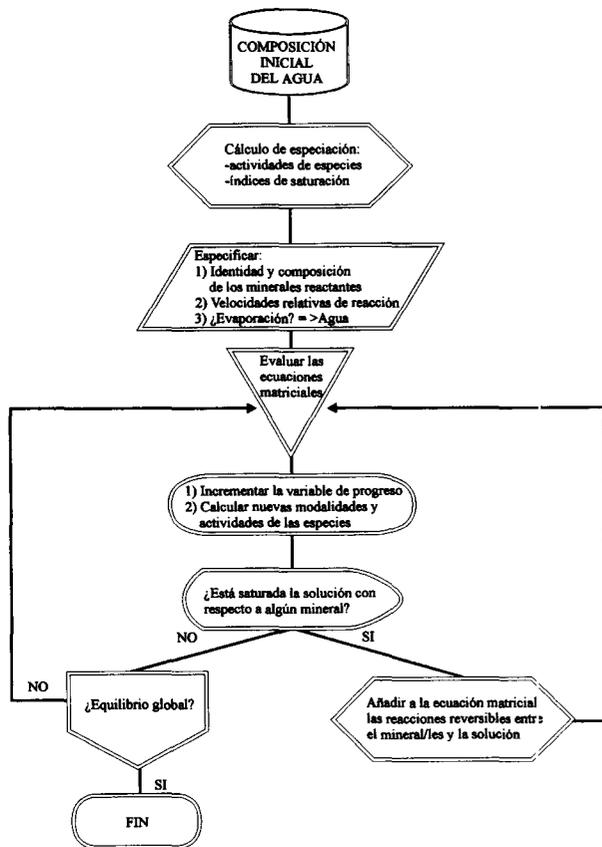


Fig. 6.—Diagrama de flujo del programa PATHI.

Esquema del proceso de cálculo

El esquema numérico está representado en el diagrama de flujo de la figura 6. Se resuelve la ecuación matricial para obtener los coeficientes de reacción, \bar{n}_s . Con ellos, se calculan las nuevas concentraciones de todas las especies después de considerar un pequeño incremento de paso en la reacción, $\Delta\xi$, mediante la ecuación:

$$m_s = m_s^0 + \bar{n}_s \cdot \Delta\xi$$

m_s se refiere a molalidades para las especies acuosas y moles de sólido por kilogramo de agua para cualquier mineral precipitado. En cada paso, $\Delta\xi$, se recalculan los coeficientes de actividad y se comprueba si cualquier fase sólida está sobresaturada (comparando los productos de actividad iónica con los productos de solubilidad). Cuando una fase precipita, se incorporan a los cálculos los nuevos productos o reactantes y se vuelve a repetir el proceso.

Los coeficientes de reacción cambian con cualquier valor de la variable de progreso, por ello, se toman pequeños incrementos, $\Delta\xi$, del orden de 10^{-5} .

Conclusiones

La MD es una herramienta muy importante en la interpretación de los procesos de interacción agua-roca. Sin embargo, existe una creciente necesidad en acoplar los procesos de equilibrio químico con los fenómenos de transporte y la cinética de las reacciones para obtener una descripción más precisa de dichas interacciones agua-roca.

AGRADECIMIENTOS

A Julio Astudillo la oportunidad de participar en estas jornadas, a Pedro Rivas su confianza y apoyo y a mis compañeros Antonio Bru, Jaime Cuevas y Francisco Colmenero sus comentarios, sugerencias y correcciones a este trabajo.

Referencias

Anderson, G. A. y Crerar, D. A. (1993). *Thermodynamics in Geochemistry*. Oxford Univ. Press.
 Auqué, L. F. (1993). *Estudio de sistemas geotermales en Aragón. Pautas de especiación y reacción aplicadas a la modelización de sistemas de baja-media entalpía*. Tesis doctoral, Univ. de Zaragoza, 509 págs.
 Fritz, B. (1975). *Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Applications à la géochimie des altérations et des eaux continentales*. *Thèse Doc. Ing. Strasbourg et Sci. Géol. Mem.*, 41, 152.
 Helgeson, H. C. (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
 Helgeson, H. C. et al. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481.
 Helgeson, H. C. (1970). Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 569-592.
 Jenne, E. A. (1981). *Geochemical Modeling: A review*. Battelle Pacific Northwest Laboratory Report PNL-3574, 47 págs.
 Nordstrom, D. K. et al. (1979). A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. En E. A. Jenne (ed.), *Chemical modeling in aqueous systems*, Amer. Chem. Soc. Symposium Ser. 93, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 857-892.
 Nordstrom, D. K. y Ball, J. W. (1984). Chemical models, computer programs and metal complexation in natural waters. En C. J. M. Kramer y J. C. Duinker (eds.), *International symposium on trace metal complexation in natural waters*, Martinus Nijhoff/Dr. J. W. Junk Publishing Co., 149-169.

- Nordstrom, D. K. y Muñoz, J. L. (1986). *Geochemical thermodynamics. Appendix E: The computation of geochemical equilibrium*. Blackwell Scientific Publications.
- Parkhurst, D. L.; Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). *PHREEQE - A computer program for geochemical calculations*. U.S. Geol. Survey, Water Resources Investigations Report 80-96.
- Parkhurst, D. L. y Plummer, L. N. (1993). Geochemical models. En William M. Alley (ed.), *Regional groundwater quality*, Van Nostrand Reinhold, cap. 9, 199-225.
- Plummer, L. N. (1984). Geochemical modelling: A comparison of forward and inverse methods. *Proc. First Canadian/American Conference on Hydrogeology, Practical Applications of Ground Water Geochemistry*, National Water Well Association, Worthington, Ohio (USA), 149-177.
- Plummer, L. N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, present, future. En Kharaka y Maest (eds.), *Water-rock interaction*, Balkema, Rotterdam, 23-33.
- Reed, M. H. y Sphycher, N. F. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1479-1492.
- Truesdell, A. H. y Jones, B. F. (1974). *WATEQ - A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*. J. Research U.S. Geol. Survey, 2, 233-248.
- Van Zeggeren, F. y Storey, S. H. (1979). *The computation of the chemical equilibria*. Cambridge Univ. Press, Londres, Inglaterra, 176 págs.
- Westall, J. C.; Sachary, J. L. y Morel, F. M. (1976). *MINEQL - A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Ralph M. Parsons Laboratory for Water Resources and Environ. Eng., Depart. of Civil Eng., MIT, Tech. nota 18.
- Wolery, T. J. (1979). *Calculation of chemical equilibria between aqueous solution and mineral: The EQ3/6 software package*. Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-52658, Livermore, CA.

Recibido el 28 de abril de 1994

Aceptado el 10 de diciembre de 1994