

## PRINCIPIOS BASICOS DE LA MODELIZACION GEOQUIMICA DIRECTA E INVERSA

M. J. Gimeno \* y J. Peña \*

### RESUMEN

La modelización geoquímica consiste en la aplicación de principios físico-químicos a la interpretación de sistemas hidrogeoquímicos. Esta metodología se ha desarrollado según dos aproximaciones: a) la inversa (o balance de masa) que utiliza los datos composicionales conocidos de las aguas y las rocas con el objetivo de identificar de forma cuantitativa las reacciones geoquímicas causantes de dicha composición; y b) la directa, que partiendo de unas condiciones iniciales conocidas sobre la composición de un sistema roca-agua, predice las características de la solución resultante de la actuación de unas reacciones hipotéticas. Ambas aproximaciones tienen unos usos y limitaciones intrínsecos que obligan a utilizarlas en las condiciones más adecuadas.

Para sistemas con datos adecuados químicos, isotópicos y mineralógicos, la aproximación inversa de especiación y balance de masa, proporciona el medio más directo para determinar cuantitativamente modelos de reacción geoquímica. Para sistemas con datos inadecuados o inexistentes, la modelización de pautas de reacción proporciona un método a priori de predicción de reacciones geoquímicas. En algunos casos es útil combinar ambos tipos de simulación. Los resultados de la modelización inversa, aunque muy útiles para sistemas con suficiente información, sólo están parcialmente restringidos por criterios termodinámicos. La modelización directa se puede usar para comprobar la consistencia termodinámica del resultado de balance de masa y predecir la calidad del agua en los puntos en que la información sea insuficiente.

Los principales aspectos de desarrollo futuro en el campo de la modelización geoquímica son la búsqueda del procedimiento numérico más eficaz para el acoplamiento de las reacciones químicas (en equilibrio y cinéticas) con las ecuaciones de transporte hidrodinámico en sistemas composicionalmente complejos, el análisis de las incertidumbres asociadas a los datos a partir de los que se crean los modelos y la validación de estos modelos en sistemas geoquímicos reales.

**Palabras clave:** *Modelización geoquímica, aproximación directa e inversa, equilibrio, especiación-solubilidad, balance de masa, pautas de reacción.*

### ABSTRACT

Geochemical modeling consists in the application of thermodynamic and physico-chemical principles in the hydrogeochemical systems interpretation. It has been developed following two different approaches: a) inverse modeling (or mass balance calculations), which uses observed chemical and isotopic data from waters and rocks to identify geochemical reactions responsible of them, in a quantitative way; and b) forward modeling, which attempts to predict water compositions and mass transfer that can result from hypothesized reactions, from observed initial conditions on water-rock system compositions. Both of them have intrinsic uses and limitations which drive to their use in specific problems.

For systems with adequate chemical, isotopic, and mineralogic data, the inverse-modeling approach of speciation and mass-balance modeling provides the most direct means of determining quantitative geochemical reaction models. In contrast, for systems with missing or inadequate data, reaction-path modeling provides an a priori method of predicting geochemical reactions. In some cases it is useful to combine forward modeling with the results from inverse models. The mass-balance results determine the net

---

\* Instituto de Tecnología Nuclear, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Avenida Complutense, 22. 28040 Madrid.

mass transfer along the flow path, but these results are only partially constrained by thermodynamics. The forward modeling can be used both, to prove thermodynamic consistency for them, and to predict water quality at points where there are not enough data.

Recent advances in geochemical modeling are focused on finding the most efficient numerical procedures for coupling geochemical reactions (both equilibrium and kinetic) with the hydrodynamic transport equations in compositionally-complex systems, on uncertainty analysis, and on model validation for actual geochemical systems.

**Key words:** *Geochemical modeling, forward and inverse approaches, equilibrium, speciation-solubility, mass balance, reaction path.*

## Introducción

La modelización geoquímica es la aplicación de principios físico-químicos a la interpretación de sistemas hidrogeoquímicos. Empezó hace más de 30 años como un intento de aplicar técnicas más cuantitativas en la interpretación de las interacciones naturales roca-agua. Puede decirse que los orígenes de la modelización geoquímica se sitúan en tres trabajos clásicos (Garrels y Thompson, 1962; Garrels y Mackenzie, 1967; Helgeson, 1968). El primero, presenta el modelo termodinámico para la distribución de especies acuosas en el agua de mar; este modelo permitió, por vez primera, la predicción del estado de saturación mineral en una solución de mezcla electrolítica compleja; el segundo sentó las bases de la aproximación inversa con un trabajo en el que se utilizan los datos de composición de aguas para construir las reacciones de «meteorización inversa» con objeto de describir el proceso de meteorización de un granito; por último, Helgeson presenta el armazón teórico de la primera simulación directa de reacciones geoquímicas.

El objetivo de la modelización geoquímica es crear o idear modelos teóricos de reacción capaces de explicar lo observado en el agua y las rocas. Es decir, consiste en utilizar los datos disponibles (análisis químicos de la fase acuosa, hidrogeología del sistema, mineralogía, composición de gases, datos isotópicos...) para intentar determinar: a) qué reacciones químicas han ocurrido; b) en qué medida han tenido lugar; c) las condiciones bajo las cuales ocurrieron (sistema abierto vs cerrado, equilibrio vs desequilibrio, temperatura constante vs variable...); y d) cómo cambiarán la calidad de las aguas y la mineralogía en respuesta a los procesos naturales y a las perturbaciones en el sistema.

La aplicación de los modelos geoquímicos puede hacerse según dos aproximaciones distintas: 1) modelización directa (o simulación), 2) modelización inversa (o aproximación de balance de masa).

La modelización directa predice las composiciones del agua y las transferencias de masa que pueden resultar de reacciones hipotéticas y la modeliza-

ción inversa define la transferencia de masa a partir de datos químicos, mineralógicos e isotópicos observados (Plummer, 1992). Esta última fue desarrollada como una estrategia determinista para la interpretación de las composiciones de las aguas subterráneas, intentando responder a la pregunta ¿qué significa este conjunto de datos? La modelización directa, por el contrario, tiende a ser genérica en su naturaleza y fue desarrollada para responder a cuestiones hipotéticas como: ¿cuáles son las consecuencias termodinámicas y/o cinéticas si una roca «A» reacciona con un fluido «B» bajo unas condiciones de presión y temperatura «C»? Esta aplicación está restringida por las suposiciones del modelista mientras que la inversa lo está por los datos disponibles sobre la química del agua, la mineralogía y los datos isotópicos.

Ambos métodos utilizan un modelo químico (especiación y transferencia de masa) y ambos pueden utilizar técnicas termodinámicas y cinéticas, aunque en la actualidad la mayor parte de los modelos se basan en el supuesto de equilibrio (total, parcial o local)<sup>1</sup>. El acoplamiento de las reacciones químicas (modelo geoquímico) con las ecuaciones de flujo y transporte (modelo hidrogeológico) es el paso último en la modelización de sistemas de interacción agua-roca (modelos acoplados de transporte y reacción) (fig. 1).

## Modelización geoquímica: modelos termodinámicos

Dentro de la modelización geoquímica los modelos desarrollados están basados en su mayor parte (y hasta la fecha) en el supuesto de equilibrio (total, parcial o local), es decir se basan en un planteamiento termodinámico<sup>2</sup>. Los principales tipos de

<sup>1</sup> El planteamiento cinético será tratado en Peña y Gimeno, 1994, en este mismo volumen.

<sup>2</sup> Se han desarrollado algunos códigos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs (como criterio de equilibrio), pero la gran mayoría están basados en la constante de equilibrio.

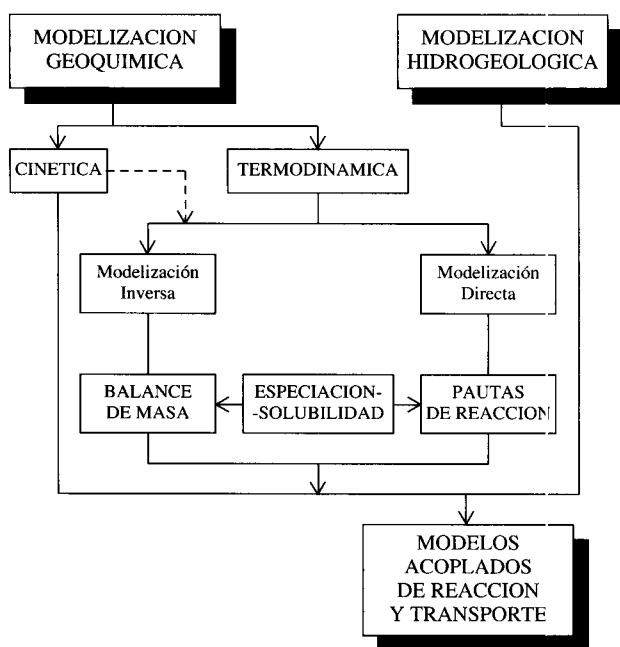


Fig. 1.—Relación entre los diferentes planteamientos dentro de la modelización geoquímica y acoplamiento con la modelización hidrogeológica (Gimeno y Peña, 1994).

cálculos que se pueden llevar a cabo son: los cálculos de especiación, los cálculos de balance de masa y las simulaciones de pautas de reacción.

Como se ha comentado en la introducción, el objetivo de la modelización geoquímica (cualquiera de los tres tipos de cálculos mencionados) es encontrar los posibles modelos de reacción que sean consistentes con los datos disponibles y que satisfagan las restricciones termodinámicas.

Cualquier modelo de reacción es, esencialmente, una combinación de reacciones químicas y, por tanto, debe satisfacer las mismas restricciones requeridas al escribir dichas reacciones ajustadas: se deben conservar la masa y la carga de cada elemento.

Estas restricciones son suficientes para especificar completamente cualquier solución acuosa; es decir, es necesario fijar la masa total y la carga neta de cada elemento en la solución.

Por tanto, si  $J$  es el número de elementos en el sistema y especificamos el balance de masas y cargas, tendremos que satisfacer  $J + 1$  ecuaciones ( $J$  ecuaciones de balance de masa y 1 ecuación de balance de cargas).

Los tres tipos de cálculo comentados han de satisfacer el mismo número de ecuaciones explícita o implícitamente. Sin embargo, los modelos acuosos (para especiación o pautas de reacción) tienen más de  $J + 1$  incógnitas puesto que inclu-

yen todos los posibles pares iónicos y especies redox.

En la práctica el problema se resuelve eligiendo  $J + 1$  «variables maestras» y escribiendo las reacciones químicas para la formación de todas las demás especies acuosas («especies derivadas») en términos de las primeras. De esta manera, las ecuaciones de acción de masa proporcionan una ecuación para cada una de las especies derivadas y por tanto, es posible simplificar la discusión ignorando las especies derivadas y considerar los modelos acuosos en términos de un conjunto de  $J + 1$  variables maestras (incógnitas) y  $J + 1$  ecuaciones.

La mayoría de los modelos acuosos incluyen una variable maestra y una ecuación de balance de masa para cada elemento ( $J$ ) excepto hidrógeno y oxígeno, debido a la imposibilidad analítica de determinar sus masas totales; por tanto, tenemos únicamente  $J - 2$  ecuaciones. Quedan 3 ecuaciones por definir que llamaremos: «balance de masa de hidrógeno», «balance de masa de oxígeno» y «balance de cargas».

La necesidad de estas tres últimas ecuaciones puede satisfacerse de distintas formas. Se pueden usar otras ecuaciones y al menos una asunción simplificativa para reemplazar a otra ecuación. La elección de estas tres ecuaciones para las variables maestras asociadas con ellas distingue los diferentes modelos acuosos (fig. 2).

### Cálculos de especiación

Consisten en el cálculo de las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas, incluyendo las molalidades y actividades de especies acuosas (*distribución de especies en solución*) y los índices de saturación de los minerales. Se pueden utilizar dos aproximaciones para calcular estas propiedades: a) Teoría de Asociación Iónica y b) Teoría de Interacciones Específicas.

La primera intenta explicar la no-idealidad de las soluciones acuosas teniendo en cuenta la formación de complejos a partir de iones individuales hidratados en la solución. La relación entre actividad y molalidad se obtiene mediante el cálculo de los coeficientes de actividad que se estiman usando extensiones de la Teoría de Debye-Hückel (D-H). La ventaja de esta aproximación es que es relativamente fácil modificar o ampliar el modelo para nuevas especies o elementos ya que la estimación de los coeficientes de actividad según la ecuación de D-H sólo precisa conocer la carga de las especies. Pero como inconvenientes se podrían señalar los siguientes: 1) la teoría de D-H sólo se aplica a fuerzas

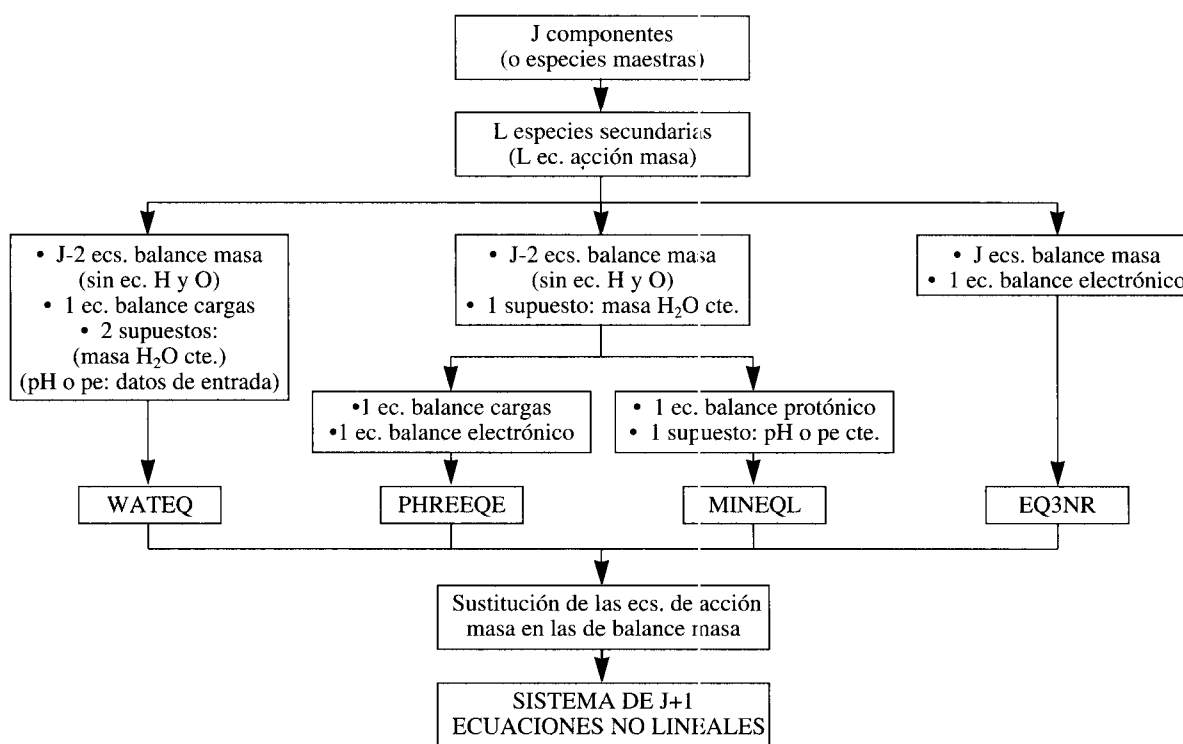


Fig. 2.—Descripción conceptual de los sistemas de ecuaciones involucrados en cada uno de los tipos de modelización geoquímica (Tena *et al.*, 1990).

iónicas muy bajas ( $<0,01$ ) y las extensiones de la misma sólo son aplicables hasta fuerzas iónicas similares a la del agua de mar (0,7); 2) a pesar de su amplio uso se ha trabajado poco en la comprobación de que los modelos reproducen adecuadamente las propiedades de la solución (como las solubilidades minerales y los coeficientes de actividad medios); y 3) puede explicar las fuerzas atractivas entre especies acuosas pero no las repulsivas en soluciones de mezclas electrolíticas.

La segunda teoría usa una compleja expansión de D-H para calcular los coeficientes de actividad media y permite utilizarse en todas las soluciones de mezclas electrolíticas cualquiera que sea su fuerza iónica; además sus parámetros han sido seleccionados cuidadosamente y reproducen los mejores datos experimentales disponibles. El inconveniente que presenta esta aproximación es que es aplicable a elementos que forman electrolitos fuertes, pero no a casos como aluminio, sílice o elementos traza, así como tampoco a las reacciones redox.

En los cálculos de especiación las tres ecuaciones que quedan por definir (balance de hidrógeno, balance de oxígeno y balance de cargas) se construyen eligiendo como variables maestras el pH y el potencial redox (pe o Eh, o  $F_{O_2}$ , o  $SO_4^{2-}/S^{2-}$ ) y como asunción

simplificativa la masa constante de agua (1 kg, si se usa la molalidad como unidad de concentración). Por tanto, dos ecuaciones fijan pH y pe a los valores observados y la masa de agua queda fijada en 1 kg eliminando así la ecuación correspondiente (fig. 2).

Si a estas tres ecuaciones se añade la ecuación de balance de cargas, tendremos una ecuación redundante y se podrá calcular, pH, potencial redox o molalidad total de un elemento (Merino, 1979).

Los datos requeridos para estos cálculos son: el análisis químico del agua (incluyendo pH, Eh y temperatura) y los datos termodinámicos de todas las reacciones consideradas.

A partir del modelo acuoso y utilizando las ecuaciones de balance y acción de masa se obtiene la distribución de especies en solución. A partir de la distribución calculada de especies (corregida para las actividades iónicas individuales) se calculan las presiones parciales de los gases en equilibrio, así como los estados de saturación de la solución con respecto a las fases minerales.

El índice de saturación se define como:

$$IS = \log \frac{PAI}{K}$$

(donde  $PAI$  es el producto de actividad iónica y  $K$  la constante de equilibrio) y nos da una idea de cuan próxima está una reacción agua-mineral a esa situación de equilibrio.

Los resultados del cálculo de especiación también pueden dar información acerca de las masas totales de elementos que puede que no hayan sido analizados directamente (ej.  $C_{total}$ ) (información que se necesitará en el método de balance de masa) y del estado redox de la solución (también esencial en los cálculos de balance de masa que involucran reacciones redox).

Como ejemplo de códigos capaces de llevar a cabo cálculos de especiación basados en la Teoría de la Asociación Iónica cabe resaltar: Familia WATEQ (versión WATEQ4F; Ball y Nordstrom, 1991); Familia REDEQL-MINEQL-MINTEQ (versión MITEQA2, Allison *et al.*, 1990); Familia SOLMNEQ (versión SOLMINEQ.88; Kharaka *et al.*, 1988); Familia GEOCHEM (versión SOIL-CHEM; Sposito y Coves, 1988); EQ3NR (Wolery, 1992).

Y como ejemplo de los que se basan en la Teoría de las Interacciones Específicas: PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988; Plummer y Parkhurst, 1990); EQ3NR (Wolery, 1992); SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988).

El planteamiento de este tipo de cálculos es de gran utilidad como paso previo en cualquier estudio de modelización geoquímica y su extendido uso ha llevado a un importante desarrollo y mejora de estos códigos. Sin embargo, hay que tener en cuenta una serie de limitaciones intrínsecas al propio planteamiento, en el momento de la interpretación de los resultados de un cálculo de especiación-solubilidad: 1) El resultado depende del modelo teórico de la solución acuosa y de los datos termodinámicos seleccionados; 2)  $IS = 0$  puede no ser equilibrio real (debido a las incertidumbres en los datos termodinámicos y analíticos); 3)  $IS > 0$  el mineral puede no estar precipitando, pero nunca estará disolviéndose, y viceversa; 4) Los sistemas de aguas subterráneas a menudo son sistemas en equilibrio parcial.

#### *Modelización inversa: aproximación de balance de masa*

Determinan la naturaleza y extensión de las reacciones geoquímicas que tienen lugar en un sistema de interacción agua-roca identificando los minerales que reaccionan y determinando las cantidades de esos minerales que se disuelven o precipitan. El planteamiento se puede conceptualizar en el siguiente modelo: dos aguas, para las

que existen datos químicos, están en una línea de flujo, y, por tanto, el agua gradiente abajo (agua final) tiene una composición derivada de la composición del agua inicial (gradiente arriba) y afectada por la actuación de reacciones químicas.

Este planteamiento es válido si se cumplen dos condiciones: 1) Que las aguas estén realmente conectadas por una misma vía de flujo y 2) que exista un estado estacionario con respecto al flujo y al quimismo en el sistema (acuifero o medio superficial). Si esto se cumple, entonces la formulación del problema se reduce a equilibrar una reacción química global de la forma:

Composición de la solución inicial +  
+ «Fases reactivas»

↓

Composición de la solución final +  
+ «Fases producto»

Es importante definir lo que se entiende como fases reactantes (o reactivas) y fases producto: son los constituyentes que *entran en o abandonan* la fase acuosa durante el transcurso de una reacción. Debe saberse que pueden estar en el sistema (aunque sea en cantidades traza). La selección de fases plausibles puede estar basada en: datos mineralógicos, resultados de los cálculos de especiación, datos geológicos o cualquier otra fuente razonable de información.

En la aproximación de Plummer *et al.* (1983), el balance de la reacción química global entre la composición de la solución inicial y la de la final, se hace teniendo en cuenta la conservación de masa y electrones.

La conservación de masa implica que las masas de los elementos químicos se equilibran o ajustan en las reacciones químicas (los elementos y no las especies). Los datos analíticos (y si es necesario, los cálculos de especiación) proporcionan las masas de los elementos en las soluciones inicial y final. Se puede escribir una ecuación de balance de masa para cada uno de los elementos, aunque normalmente no se hace ni para hidrógeno (H) ni para oxígeno (O).

La conservación de electrones obliga a mantener el balance electrónico y para ello la técnica usada es igualar el cambio en el estado redox definido entre las soluciones inicial y final, con el número de electrones transferido entre las fases reactivas y las fases producto. El número de electrones transferidos entre fases es función de la masa de los reactivos y los productos y del estado de oxidación de cada elemento en dichos reactivos y productos.

Las restricciones de balance de masa y conservación de electrones en las reacciones químicas se formaliza en lo siguiente:

$$\left\{ \sum_{p=1}^P b_{p,k} = \Delta m_{T,k} \right\}_{k=1,J}$$

$$\sum_{p=1}^P u_p \alpha_p = \Delta RS$$

donde  $\alpha_p$  es la transferencia global de masa (en moles) de la fase plausible  $p^{\text{ésima}}$  entre el reactivo total  $P$  y la fase producto en la reacción;  $b_{p,k}$  es el coeficiente estequiométrico del elemento  $k^{\text{ésimo}}$  (excluyendo H y O) en la fase  $p^{\text{ésima}}$ ;  $\Delta$  indica la diferencia del valor final menos el inicial;  $m_{T,k}$  es la molalidad total del elemento  $k^{\text{ésimo}}$  en la solución;  $u_p$  es la valencia operativa en la fase  $p^{\text{ésima}}$ ; y  $RS$  es el estado redox de la solución.

Este sistema de ecuaciones es el básico para la modelización de un balance de masa. En todas ellas los miembros derechos son cantidades conocidas a partir de los datos analíticos y los miembros izquierdos son lineales respecto a las incógnitas alfa. Los coeficientes de las incógnitas derivan de la estequiometría de las fases que se asume reaccionarán.

Como se ha comentado antes, se necesitan  $J + 1$  ecuaciones independientes para definir completamente una reacción química ajustada. Si no incluimos las ecuaciones de H y O, sólo tenemos  $J - 2$  ecuaciones de balance de masa, por tanto, de nuevo necesitamos las tres restricciones adicionales: 1) ecuación de conservación de electrones; 2) balance de cargas; 3) masa constante de agua.

Aunque no se usan las ecuaciones de balance para H y O, sí se pueden considerar  $H_2$  y  $O_2$  como fases plausibles que pueden actuar como fuentes y/o sumideros de electrones. Por otro lado, pH y pe sólo aparecen implícitamente en las ecuaciones y han sido usados en los cálculos de especiación para definir la modalidad total del  $C_{\text{inorgánico}}$  y/o las concentraciones en equilibrio de un elemento con varios estados de oxidación (para el que sólo se determinó la concentración total).

Las ecuaciones planteadas son lineales y se pueden resolver para las incógnitas alfa (número de moles de los minerales reactivos y productos en la reacción química global) si las estequiometrías de los minerales seleccionados son linealmente independientes.

En la mayoría de las aplicaciones de balance de masa hay más fases plausibles,  $\emptyset$ , que ecuaciones linealmente independientes.  $E$ . Para discriminar

cuál de ellos es el más ajustado a la realidad se precisa de un conocimiento termodinámico, cinético, petrográfico o isotópico del sistema, que permita deducir las proporciones  $x_i$  de las fases de los subconjuntos seleccionados. El problema del exceso de fases plausibles se incrementa por el hecho de que un mineral dado puede variar su estequiometría desde una composición idealizada. Normalmente es necesario trabajar con composiciones minerales normalizadas.

Conociendo los reactivos potenciales del sistema (mediante una modelización de especiación previa), la modelización de balance de masa puede identificar las reacciones geoquímicas que pueden explicar cuantitativamente la evolución química de un sistema de agua subterránea o superficial a lo largo de una pauta de flujo.

La modelización inversa resulta una técnica muy potente para la evaluación de sistemas regionales de aguas subterráneas pero, como sucede con otras técnicas, presenta una serie de limitaciones que hay que considerar. Fundamentalmente la limitación mayor está en que este tipo de cálculos no están restringidos termodinámicamente y es el usuario quien ha de decidir (a partir de otra información complementaria) sobre la viabilidad termodinámica de los modelos de reacción propuestos por estos cálculos.

Los códigos de modelización inversa más utilizados son: BALANCE (Parkhurst *et al.*, 1982); NET-PATH (Plummer *et al.*, 1991).

### Simulación directa

#### Cálculos de pautas de reacción

Determinan la composición química que debería tener una solución acuosa, y la cantidad de mineral que se disolverá o precipitará si se suponen operativas un conjunto de reacciones hipotéticas y de restricciones termodinámicas. El planteamiento conceptual es el siguiente:

Composición de agua inicial + conjunto de reacciones irreversibles y/o restricciones en equilibrio = predicción de la evolución de agua y roca como función del progreso de la reacción (variable de progreso)

La descripción de este tipo de cálculos se desarrolla con mayor extensión en la segunda parte de este trabajo (artículo de Fernández, 1994, en este mismo volumen); sólo mencionaremos las aplicaciones y limitaciones más importantes (en rela-

ción con los demás planteamientos de modelización).

Algunos de los usos más importantes de este tipo de cálculos son: a) predecir la pauta y el resultado de reacciones hipotéticas supuestas; b) comprobar la factibilidad termodinámica de los modelos de reacción derivados de cálculos no termodinámicos (como los balances de masa) y c) estimar la transferencia de masa y la composición del agua en puntos intermedios de la pauta de flujo entre los puntos de composición conocida, o incluso más allá.

Y como limitaciones podrían citarse las siguientes: 1) el quimismo de las aguas subterráneas se calcula como función de la extensión de las reacciones especificadas pero no hay una forma directa de convertir estos resultados en coordenadas de espacio y tiempo; 2) carece de la capacidad de modelizar aspectos dinámicos del flujo de aguas subterráneas (advección y dispersión); y 3) tienen una capacidad limitada para explicar los cambios en la distribución y composición de fases sólidas dentro del acuífero.

#### Simulación de transporte y reacción acoplados

El paso siguiente de la modelización geoquímica es la implementación de ecuaciones cinéticas en los modelos descritos y el acoplamiento con ecuaciones de flujo y transporte que sean capaces de simular procesos físicos de advección, dispersión y difusión además de las reacciones químicas inherentes a los modelos de pautas de reacción (este tema también será tratado en detalle en otro artículo de este mismo volumen).

Las investigaciones actuales se focalizan en los esquemas numéricos para la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen el transporte junto con el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la cinética de la reacción y las ecuaciones algebraicas de balance y acción de masa que describen los procesos de equilibrio.

Este tipo de modelización está sujeto a las mismas incertidumbres que se acaban de comentar para el resto de la modelización directa, pero con una serie de requerimientos añadidos sobre la modelización del campo de flujo: se han de conocer las propiedades hidráulicas del acuífero a lo largo del sistema y como función del tiempo.

Con los datos apropiados, la modelización de transporte y reacción es potencialmente capaz de simular reacciones químicas en complejos sistemas multicomponentes, en el tiempo y en el espacio.

#### Problema inverso y problema directo

Según lo expuesto hasta aquí se pueden diferenciar estos cálculos, desde un punto de vista de planteamiento o de tipo de problema, en métodos directos y métodos inversos.

El método de balance de masa se considera un problema inverso dado que comienza con el conjunto de datos químicos observados en el sistema de agua subterránea y determina las reacciones que han tenido lugar. Por el contrario, la simulación de

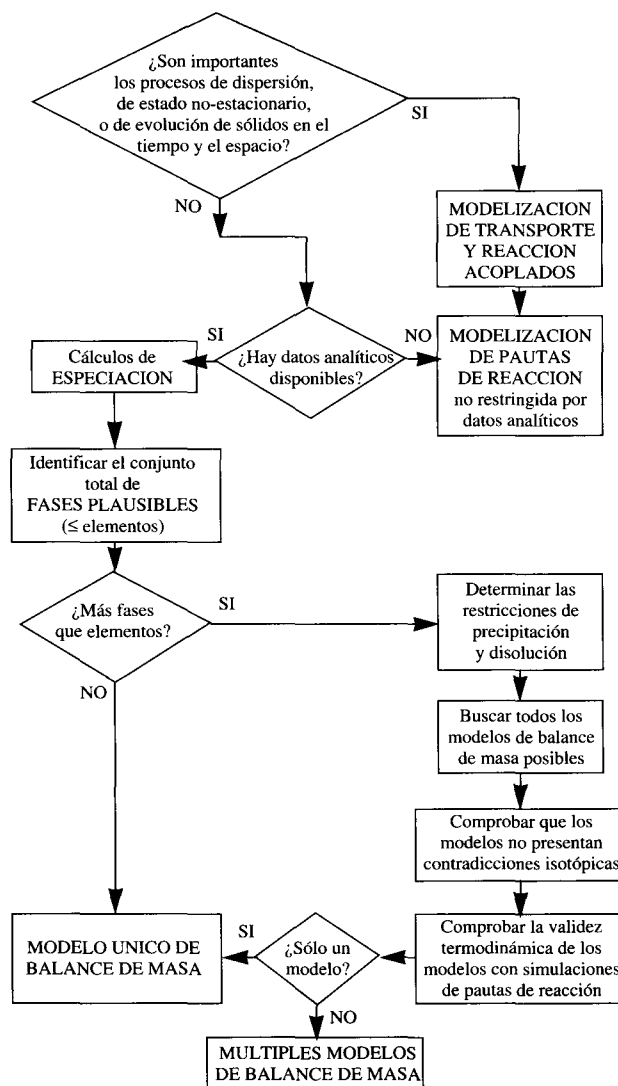


Fig. 3.—Diagrama esquemático de la lógica de la modelización de reacciones geoquímicas. El problema directo se aplica a la condición de no existencia de datos analíticos. Cuando sí existen, la modelización de las reacciones sigue el método inverso (modificado por Plummer, 1984).

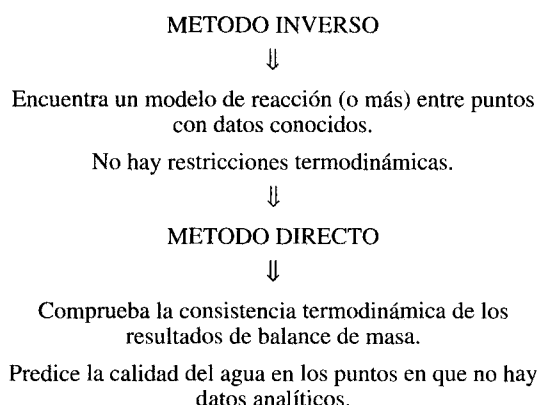


Fig. 4.—Uso combinado de los métodos de modelización inverso y directo (Gimeno, 1994).

pautas de reacción es un problema directo puesto que utiliza los datos observados y las suposiciones hidroquímicas para especificar las condiciones del modelo inicial y usando un conjunto hipotético de criterios de reacción, calcula la pauta de reacción resultante de la composición de la solución acuosa y la transferencia de masa. Los cálculos de especiación son una parte integrada de ambos tipos de cálculos.

El valor de los cálculos de balance de masa es directamente proporcional a la cantidad de datos analíticos disponibles. El valor de los cálculos de pautas de reacción, sin embargo, es mayor en situaciones con pocos datos y con un mayor componente hipotético en el proceso de modelización.

Según lo expuesto se puede decir que la disponibilidad de datos será la que condicione la elección del modelo a usar (fig. 3).

En algunos casos es útil combinar ambos tipos de simulación. Los resultados de la modelización inversa determinan la transferencia neta de masa a lo largo de una pauta de flujo, pero estos resultados sólo están parcialmente restringidos por criterios termodinámicos (a través de los índices de saturación, *IS*, en los puntos inicial y final de la pauta de flujo).

La modelización directa se puede usar para comprobar la consistencia termodinámica del resultado de balance de masa (fig. 4): Después de encontrar un modelo de reacción (o más) para un sistema de aguas subterráneas usando el método inverso, se puede tratar el problema de manera directa para predecir la calidad del agua en los puntos en que no hay datos analíticos.

Para llevar a cabo esto, la modelización directa asume que: 1) las tasas relativas de las reacciones

derivadas de la modelización inversa se pueden aplicar en cualquier punto del sistema; y 2) que no tienen lugar otras reacciones importantes que no hayan sido consideradas en el calibrado de la modelización directa a partir de la inversa.

## Conclusiones

Los cálculos de balance de masa combinados con cálculos de especiación son extremadamente útiles en la definición de las posibles reacciones a partir de los datos observados. Para sistemas con datos adecuados químicos, isotópicos y mineralógicos, la aproximación inversa de especiación y balance de masa, proporciona el medio más directa para determinar cuantitativamente modelos de reacción geoquímica.

Para sistemas con datos inadecuados o inexistentes, la modelización de pautas de reacción proporciona un método *a priori* de predicción de reacciones geoquímicas.

Los avances actuales han combinado las capacidades de la modelización de pautas de reacción con modelos de transporte de solutos: *Modelos de transporte y reacción multicomponentes* capaces de simular procesos físicos de advección, dispersión y difusión además de las reacciones químicas inherentes a los modelos de pautas de reacción.

La mayoría de las contribuciones en modelización geoquímica en los últimos 20 años se han focalizado en la mejora de la capacidad para predecir el comportamiento en ambientes donde se dispone de muy poca información.

Ahora, el siguiente paso es la validación de modelos para sistemas geoquímicos reales, por ejemplo en el análisis de la idoneidad de emplazamientos geológicos como repositorios de residuos radiactivos.

La pregunta que se plantea es:

¿Cuál es el grado de bondad de las predicciones de los modelos en relación con los datos reales observados en los sistemas geoquímicos?

Una forma de responder esta pregunta podría ser aplicar una modelización inversa a los sistemas hidroquímicos y luego comprobar el resultado inverso en una simulación directa que tenga en cuenta las incertidumbres en la cinética de las reacciones, la termodinámica mineral y las propiedades hidrológicas del sistema.

La aplicación de los modelos geoquímicos a los ambientes hidrogeológicos reales supone un importante reto, debido más que a las limitaciones propias de los códigos, a la falta de datos químicos e hidrológicos del ambiente considerado. Estos datos incluyen:

1. La mineralogía, y su variación espacial en el sistema.
2. La superficie de los reactivos en contacto con los fluidos acuosos en los sistemas agua-roca.
3. La composición química e isotópica de los reactivos y los productos en el sistema.
4. La hidrogeología del sistema.
5. En qué medida el sistema es abierto o cerrado.
6. Las variaciones temporales de estas propiedades.
7. La cinética y los mecanismos de importantes reacciones agua-roca.
8. Mecanismos de la química de superficie (sorción, coprecipitación, etc.).
9. Comportamiento de la materia orgánica.

El otro aspecto de desarrollo futuro es el análisis de las incertidumbres asociadas a los datos a partir de los que se crean los modelos y la búsqueda del procedimiento numérico más eficaz para el acoplamiento de las reacciones químicas (en equilibrio y cinéticas) con las ecuaciones de transporte hidrodinámico en sistemas composicionalmente complejos.

## Referencias

- Allison, J. D.; Brown, D. S. y Novo-Gradac, K. J. (1990). *MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assesment model for environmental systems: Versión 3.0 user's manual*. U.S. EPA, Environ. Res. Lab. Atnas, GA.
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (1991). *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters*. U.S. Geol. Survey, Open File Report 91-183.
- Garrels, R. M. y Mackenzie, F. T. (1967). Origin of the chemical composition of some springs and lakes. En: *Equilibrium concepts in natural water systems*. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, 67, 222-242.
- Garrels, R. M. y Thompson, M. E. (1962). A chemical model for sea water at 25° C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.*, 260, 57-66.
- Helgeson, H. C. (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 32, 853-877.
- Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Helgeson, H. C.; Brown, T. H.; Nigrini, A. y Jones, T. A. (1970). Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 34, 569-592.
- Helgeson, H. C.; Garrels, R. M. y Mackenzie, F. I. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481.
- Kharaka, Y. K.; Gunter, W. D.; Aggarwal, P. K.; Perkins, E. H. y Debraal, J. D. (1988). *SOLMINEQ-88: A computer program code for geochemical modeling of water-rock interaction*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 88-4227.
- Ledoux, E.; Globet, P.; Jamet, Ph.; De Marsily, G.; Escaliers dels Orres, P. y Lewi, J. (1991). Mass Transport by Groundwater. *Third Intern. Symp. on Adv. Nuclear Energy Res.*
- Merino, E. (1979). Internal consistency of a water analysis and uncertainty of the calculated distribution of aqueous species at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1533-1542.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). *PHREEQE, a computer program for geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, 80-96, 193 págs.
- Parkhurst, D. L., Plummer, L. N. y Thorstenson, D. C. (1982). *BALANCE, a computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in groundwater*. U.S. Geol. Surv. Water Resources Investigations, 82-14, 29 págs.
- Plummer, L. N. (1984). Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. En B. Hitchon y E. I. Wallick (eds.), *Proc. of First Canadian/American Conference on Hydrogeology, Practical Applications of Ground Water Geochemistry*, Banff, Alberta, Canadá, 22-26 de junio.
- Plummer, L. N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, present, future. En Y. K. Kharaka y A. S. Maest (eds.), *Water-Rock Interaction. I. Low temperature environments*, 22-33.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W. y Dunkle, S. A. (1988). *PHRQPITZ, a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. U.S.G.S. Water Resour. Invest., 88-4153, 310 págs.
- Reed, M. H. (1982). Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513-528.
- Tena, J. M., Auque, L. F., Gimeno, M. J., Fernández, J. y Mandado, J. M. (1990). *Estudio comparativo de software para la resolución de equilibrios físico-químicos en medios acuosos naturales*. Tomos I, II, III y IV, CIEMAT, Informe interno, 654 págs.
- Wolery, T. J. (1992). *EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)*. Lawrence Livermore National Laboratory, CA. UCRL-110662 PT III.
- Wolery, T. J. y Daveler, S. A. (1992). *EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)*. Lawrence Livermore National Laboratory, CA. UCRL-110662 PT IV.

Recibido el 28 de abril de 1994  
Aceptado el 12 de noviembre de 1994