

MODELIZACION CINETICA DE LA INTERACCION AGUA-ROCA

J. Peña * y M. J. Gimeno *

RESUMEN

En este artículo se hace una descripción de los conceptos básicos utilizados en el tratamiento cinético de sistemas naturales de baja temperatura: reacciones elementales y completas, estado estacionario y mecanismo de reacción, reacciones secuenciales y paralelas, dependencia de la temperatura en la tasa de reacción y relaciones entre termodinámica y cinética. Asimismo se expone el estado del arte actual de la modelización cinética de la interacción agua/roca. Para decidir la aplicación o no del tratamiento cinético en la interacción agua/roca, es importante el estudio de la relación entre las vidas medias de los procesos y el tiempo de residencia del agua en el sistema. El éxito de la aplicación del tratamiento cinético a la interacción agua/roca pasa por el conocimiento de la superficie a través de la cual se verifican las reacciones agua/roca y su variación con el tiempo. Dos formas de aplicar el tratamiento cinético a los procesos de interacción agua/roca son el método de la transferencia de masa y el del estado cuasi-estacionario.

Palabras clave: *Cinética, reacciones elementales, completas, secuenciales y paralelas, vida media, leyes de tasa, transferencia de masa, estado cuasi-estacionario.*

ABSTRACT

A review of basic concepts in kinetics of low temperature natural systems is given: elementary and overall reactions, steady state and reaction mechanism, sequential reactions, parallel reactions and rate-determining step, temperature dependence of rate constant and principle of detailed balancing. The current status of kinetics modeling of water/rock interaction is treated. The comparison of the mean life of the processes with the residence time of the water in the system is very useful to decide the application or not of the kinetics treatment to the water/rock interaction processes. The right application of the kinetics treatment to the water/rock interaction needs the knowledge of the magnitude of the surface through which the water/rock reaction take place and its variation with time. Two ways to treat kinetically the water/rock interaction are the Mass Transfer method and the quasi-stationary state method.

Key words: *Kinetics, elementary, overall, sequential and parallel reactions, mean life, rate law, mass transfer, quasi-stationary state.*

Introducción

La cinética estudia los caminos por los que un sistema se aproxima al equilibrio y la velocidad con que se produce esta aproximación. Si comparamos la cinética con la termodinámica podemos decir que la primera es la descripción de *fenómenos tiempo-dependientes* y la segunda la descripción de *fenómenos tiempo-independientes*. El grado de complejidad del tratamiento de los fenómenos tiempo-dependientes se ve incrementado con respecto a los tiempo-independientes por el hecho de que los

primeros son además *camino-dependientes*; es decir, que a partir de un reactivo pueden llegar a un producto por varios caminos, cada uno de los cuales conferirá una velocidad distinta al proceso.

Uno de los factores que influye más en la velocidad de una reacción es la temperatura. Aunque este trabajo aborda la cinética de sistemas naturales de baja temperatura y por tanto esta variable no intervendrá de manera determinante, haremos un breve comentario acerca de la importancia de dicho parámetro.

El tratamiento matemático de la cinética se puede generalizar mediante el uso de una serie de ecuacio-

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

Tabla 1.—Comportamiento del factor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ al variar la T^a y la E_a

		E_a (KJ/°K mol)		
		20	60	200
T^a (°K)	298	3,1E-4	2,9E-11	7,6E-36
	473	6,2E-3	2,3E-7	7,5E-23

nes (leyes de tasa o tasa de la reacción), donde la variación con el tiempo de una magnitud macroscópica (por ejemplo, la concentración de una especie acuosa), se iguala al producto de una serie de factores, gran parte de los cuales se engloban en un coeficiente denominado constante de tasa. Pues bien, la influencia de la temperatura de la tasa de reacción se incluye dentro de esta constante de tasa, de tal manera que se habla de la dependencia de la constante de tasa con respecto a la temperatura. Esta dependencia es de tipo exponencial, ajustándose bastante bien a la ecuación propuesta por Arrhenius en 1889:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

donde A es un factor denominado «factor pre-exponencial», E_a (KJ/mol) es la energía de activación del proceso, R (KJ/°K mol) es la constante de los gases perfectos y T la temperatura de °K.

Analizando la forma de la ecuación (1), se puede ver que la energía de activación es uno de los parámetros que más control ejerce sobre la variación de las tasas de los procesos naturales. En la tabla 1 se

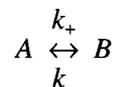
presenta la variación del factor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ para un rango de energías de activación y de temperaturas.

La variación del factor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ para procesos de difusión en medio acuoso ($E_a = 20$ KJ/mol), en un rango de temperatura entre 298 y 473 °K (25 y 200 °C), es de un orden de magnitud. Para procesos sedimentarios o metamórficos de disolución de minerales (60 KJ/mol), la variación en la constante de tasa es ya de cuatro órdenes de magnitud. Por último, para casos extremos de elevadas energías de activación (200 KJ/mol), la variación en este mismo rango de temperaturas es de 13 órdenes de magnitud.

La conclusión de todo esto es que el comportamiento cinético de un sistema natural (velocidad y camino elegido por la reacción), puede cambiar drásticamente al producirse un tránsito desde condiciones superficiales hacia hidrotermales, metamórficas y magmáticas.

Uno de los aspectos de mayor interés en este tema es la identificación de las situaciones que hacen necesario el tratamiento cinético de un sistema. Para ello utilizaremos dos conceptos de *vida media* de una reacción y de *tiempo de residencia* del agua en un sistema.

Para una reacción simple de primer orden (más adelante explicaremos el significado del orden de una reacción), tal como:



la vida media (T_{med}) viene definida por:

$$T_{med} = \frac{\ln 2}{k_+} \quad (2)$$

siendo k_+ la constante de tasa de avance de la reacción (hacia la derecha) y k_- la de retroceso (hacia la izquierda). T_{med} representa el tiempo que tarda la concentración del reactivo A en reducirse a la mitad. Dado que la vida media es una constante independiente de la concentración inicial del reactivo (sólo en las reacciones de primer orden), es muy útil para comparar la magnitud de la duración de las reacciones.

Por otra parte, en un sistema abierto y homogéneamente distribuido se puede definir el tiempo de residencia (T_R) como:

$$T_R = \frac{V}{g} \quad (3)$$

siendo V el volumen total en el que tiene lugar la reacción y g la tasa volumétrica de flujo.

En general será necesario un tratamiento cinético en sistemas donde las reacciones no tengan tiempo de alcanzar el equilibrio antes de salir del sistema, es decir, cuando $T_{med} > T_R$.

Un ejemplo de esto surge en la modelización geoquímica de las interacciones agua-roca en medios geológicos donde se vaya a emplazar un Almacenamiento de Residuos Radiactivos de Alta Actividad. Si suponemos que el tiempo de residencia es menor o igual al tiempo de confinamiento mínimo ($\approx 10^6$ años)¹, existirán numerosas reaccio-

¹ Esta suposición no es la más conservativa, siéndolo tanto más cuanto más pequeño se suponga el tiempo de residencia. Por otra parte cuanto menor sea éste, más reacciones habrá con $T_{med} > T_R$ y por tanto existirá una mayor necesidad de tratamiento cinético.

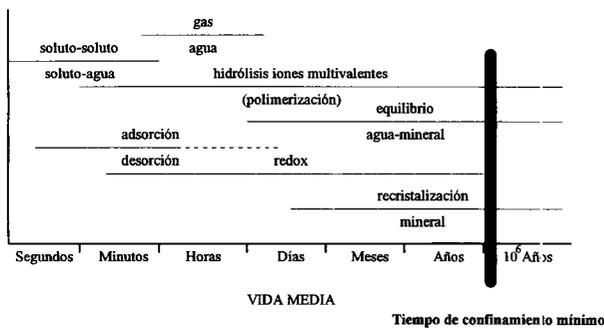


Fig. 1.—Relación entre la vida media de una serie de reacciones y el tiempo de confinamiento mínimo de un Almacenamiento de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (Peña y Gimeno, 1994. Modificado de Langmuir y Mahoney, 1984).

nes cuya vida media supere al tiempo de residencia máximo (10⁶ años) (fig. 1). Estas reacciones deberán tener un tratamiento cinético, aunque también habría que comprobar si tienen una relación directa o indirecta con los procesos de movilización/inmovilización de radionucleidos.

Aproximaciones al estudio de la cinética

Existen dos maneras diferentes de abordar el estudio de la cinética de los procesos. Por un lado está la *aproximación molecular*, que relaciona la tasa de las reacciones con las fuerzas básicas que operan a nivel molecular en un sistema. Se basa en fundamentos de la mecánica-estadística tales como la teoría del estado de transición (Transition State Theory; Lasaga, 1981). Por otra parte, está la *aproximación fenomenológica*, que intenta relacionar la evolución de un sistema con cantidades observables macroscópicamente, tales como composición, temperatura, presión, volumen y tipo. Los resultados de esta aproximación se expresan mediante el uso de estos parámetros macroscópicos y mediante las constantes de tasa. La aproximación fenomenológica es muy útil para analizar un gran número de procesos geoquímicos tales como reacciones químicas en aguas naturales, absorción superficial de solutos, meteorización de minerales, etc.

Reacciones elementales y reacciones completas

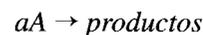
El primer paso para abordar la cinética de los procesos complejos es la distinción entre reacciones elementales y completas. En la tabla 2 se hace un resumen de las diferencias entre ambas.

Existe una terminología asociada a las reacciones elementales y completas. Se conoce como *mecanis-*

Tabla 2

Reacciones elementales	Reacciones completas
Describen una transformación que sucede a nivel molecular (por interacción molecular), tal y como se escribe en la ecuación de la reacción.	Son el resultado global de una serie de reacciones elementales.
Son camino-independientes.	Son camino-dependientes.
La constante de tasa asociada puede utilizarse en cualquier reacción completa de la que forme parte.	La constante de tasa asociada sólo se aplica en la propia reacción completa y no es exportable.
La tasa de una reacción elemental es siempre proporcional a la concentración de los reactivos:	La tasa de una reacción completa puede depender de reactivos y productos:
$aA + bB \rightarrow cC + dD$ Tasa $\equiv k[A]^a[B]^b$	$aA + bB \rightarrow cC + dD$ Tasa $\equiv K[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d$ $K \equiv f(k_1, k_2, k_3, \text{etc.})$
Debido a que las reacciones elementales son la interacción entre las moléculas de reactivos, se pueden estudiar mediante la teoría del estado de transición.	La aplicación de la teoría del estado de transición a las reacciones completas requiere la identificación previa de las reacciones elementales que las conforman para luego aplicarse a cada una de ellas.

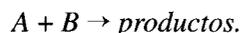
mo de reacción, al conjunto de reacciones elementales que intervienen en una reacción completa. Los *intermediarios reactivos* son especies intermedias típicas de reacciones con muchos pasos, a través de los cuales progresa la reacción. Aunque sean metaestables o con una concentración despreciable, son muy importantes para determinar la tasa de las reacciones completas. El *orden de una reacción* es una expresión de la dependencia de la tasa de una reacción con respecto a la concentración de las especies implicadas. Según la teoría del estado de transición, el orden o molecularidad de una reacción es igual al número de moléculas de reactivos que intervienen en la creación del complejo activado previo a la formación del producto. Por tanto, el orden de una reacción no tiene sentido más que para reacciones elementales. Aun así se suele hablar también del orden de las reacciones completas en el sentido de especies implicadas en la reacción. Si tenemos una reacción como la siguiente:



la tasa de la reacción de A puede ser representada como:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a \tag{4}$$

Si el valor del exponente es 0, la tasa es independiente de la concentración del reactivo A, y la reacción es de *orden cero*. Si el exponente es 1, la reacción es de *primer orden* en A; si el exponente es 2, la reacción es de *segundo orden* en A y así sucesivamente, aunque órdenes mayores que 2, se tienden a simplificar. También se consideran reacciones de segundo orden a aquellas que implican a dos reactivos:

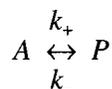


En este caso, la tasa de la reacción, suponiendo *a* y *b* iguales a 1, es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (5)$$

Relación entre termodinámica y cinética

Existe un importante punto de unión entre las constantes cinéticas de tasa y las constantes termodinámicas de equilibrio. El Principio del Balance Dinámico (Principle of Detailed Balancing; Lasaga, 1981), basado en la Teoría de la Reversibilidad Microscópica, que constituye una parte central de la Termodinámica de Procesos Irreversibles, propone que en el equilibrio las tasas de los procesos microscópicos de avance y retroceso son iguales para cada reacción elemental. El equilibrio, por tanto, está caracterizado no por un cese de los procesos sino por un balance dinámico donde todas las tasas en un sentido tienen tasas que las compensan en la dirección contraria. Así, en el caso de dos reacciones elementales opuestas:



en el equilibrio tendremos que:

$$k_+[A] = k_-[P] \quad (6)$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[P]}{[A]} = k_{eq} \quad (7)$$

Estado estacionario

En un sistema geoquímico donde una serie de reacciones elementales suceden simultáneamente,

se alcanzará el equilibrio sólo si todos los procesos elementales presentan tasas idénticas de avance y retroceso y si todas las especies alcanzan un estado estacionario. Si sólo algunas reacciones tienen tasas compensadas, el resultado será que se formará una condición de estado estacionario únicamente para algunos intermediarios reactivos. Esta situación es muy común en los medios naturales, ya que es frecuente que la combinación de procesos de transporte con procesos reactivos químicos, produzca situaciones que puedan ser descritas como estados estacionarios. Un ejemplo de esto es la ocurrencia de estados estacionarios durante la alteración de minerales por soluciones acuosas. En estos casos los intermediarios reactivos son generalmente las especies acuosas. Podemos encontrar ejemplos tanto en el caso de reacciones congruentes (disolución de Albita; Burch *et al.*, 1993), como en el caso de reacciones incongruentes, como es el caso de la disolución de Nefelina y la precipitación de Gibbsita (Lasaga, 1981).

Los estados estacionarios son realmente estados cuasi-estacionarios, ya que existe una variación en el intermediario reactivo; lo que sucede es que la tasa de cambio de éste es mucho menor que las otras tasas de cambio en el sistema.

Reacciones homogéneas y heterogéneas

Hay que hacer una importante distinción entre las *reacciones homogéneas* y *heterogéneas*. Si la reacción tiene lugar en una sola fase macroscópica, la reacción será homogénea. Por el contrario, si tiene lugar en la interfase de dos fases, la reacción será heterogénea.

En una reacción heterogénea, la conexión entre las dos fases se verificará a través de una superficie finita. Además y dado que esta superficie finita es la de un sólido natural (un mineral), y presenta variaciones texturales, probablemente no reaccionará en toda su superficie con la fase líquida. Es por esto que en la expresión de la tasa de una reacción heterogénea habrá que multiplicar la constante de tasa de la reacción por la *superficie reactiva*, que no es otra cosa que la fracción reactiva del *área específica* o área de sólido por unidad de volumen de la solución.

La dificultad de estimar la variación de la superficie reactiva en la disolución de un mineral, estriba en el hecho de que, o bien puede aumentar al progresar la disolución por picaduras o bien puede disminuir por el hecho de la desaparición progresiva del mineral al disolverse.

Tratamiento cinético de la evolución de los sistemas agua-roca

La evolución temporal de los sistemas agua-roca se ve afectada por la tasa de numerosos procesos. Deben considerarse los procesos de nucleación, disolución y precipitación de sólidos, difusión en estado sólido y en soluciones acuosas, oxidación-reducción, adsorción, intercambio iónico, acomplejamiento en fase acuosa, decaimiento radiactivo y flujo de fluido, para entender los controles de las tasas de cambio en los sistemas geoquímicos (Murphy, 1989).

El análisis cinético de estos procesos se simplifica mucho con la identificación de lo que se conoce como *Rate-Determining Step*, o proceso responsable máximo de la velocidad de la reacción completa, esto es, el paso más lento entre aquellos que tienen lugar secuencialmente (el cuello de botella de la reacción), o el más rápido entre los que tienen lugar de forma paralela².

Dos procesos que comúnmente suceden de manera secuencial son, por una parte la disolución y precipitación en la interfase entre mineral y solución acuosa y por otra la difusión de especies reactivas en la fase acuosa desde y hacia esta interfase. Del conocimiento y comparación de la velocidad de ambos procesos, surge la distinción entre las reacciones según el *Rate-Determining Step* que las controle. Así, si están controladas por los procesos en la interfase sólido/fluido, se denominarán *reacción controlada por la superficie*; si lo están por el transporte, *reacción controlada por el transporte*, y si lo están por ambos, *reacción mixta controlada por la superficie y el transporte*.

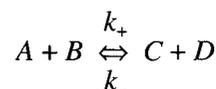
La aproximación al tratamiento cinético de la interacción agua-roca sigue actualmente dos tendencias. Por un lado se realizan estudios experimentales y/o teóricos para obtener valores de las constantes de tasa de las reacciones más comunes en medios naturales, y las posibles dependencias de las tasas de reacción de dichas reacciones con respecto a determinados parámetros con el fin de obtener expresiones generales de leyes de tasa. Por otro lado se trabaja en el desarrollo de métodos informáticos para su tratamiento.

A continuación se expondrá la expresión teórica general de la tasa de la reacción completa de disolu-

ción y precipitación de una fase mineral en contacto con una fase acuosa con alguna discusión acerca de su concordancia con datos experimentales (previamente se hablará de la tasa de las reacciones de avance y retroceso para las reacciones elementales), y algunos métodos utilizados actualmente para el tratamiento informático de la modelización cinética de la interacción agua-roca, en especial el uso de la Teoría de la Transferencia de Masa y el método cuasi-estacionario planteado por Lichtner (Lichtner, 1988).

Expresión general de la tasa neta (avance y retroceso) de una reacción

Para una *reacción elemental* la expresión general de la tasa de reacción neta, se extrae a partir de los postulados de la Teoría del Estado de Transición (Lasaga, 1981). Para una reacción elemental del tipo:



las tasas de avance y retroceso de la reacción son:

$$K_+ = k_+[A][B]$$

$$K_- = k_-[C][D]$$

Siguiendo el desarrollo de la Teoría del Estado de Transición a partir de estas ecuaciones, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{K_+}{K_-} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \tag{8}$$

Teniendo en cuenta que:

$$R_{net} = K_+ - K_- \tag{9}$$

y combinando esta ecuación con la anterior, se obtiene:

$$R_{net} = K_+ \left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right) \tag{10}$$

donde R_{net} ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), es la tasa neta de la reacción y K_+ ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), el coeficiente de avance de la reacción (constante de tasa), que incluirá, además del producto de las concentraciones de los reactivos por la constante de tasa intrínseca ($K_+[A][B]$), el efecto de la superficie reactiva (en reacciones heterogéneas), y si se diera el caso, la dependencia con la temperatura (ecuación de Arrhenius).

² En la introducción de este trabajo se hablaba de que la temperatura y la energía de activación influían en la velocidad de la reacción, pero también en el camino. Esto último surge por el hecho de que si una reacción puede tomar caminos paralelos, el más rápido es el que controla su tasa. Entonces si la energía de activación de las reacciones paralelas es distinta, un aumento de temperatura hará variar el control de la cinética de una reacción a otra.

La expresión entre paréntesis $\left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}}\right)$, nos indica la influencia de la proximidad o lejanía al equilibrio, haciendo nula la tasa en el equilibrio ($\Delta G = 0$).

En el caso de una *reacción completa*, la expresión general de la tasa de disolución y precipitación de un mineral en una solución acuosa, a presión y temperatura constantes, se puede escribir de la siguiente manera:

$$R_{net} = -k_+ a_{H^+}^{m_{H^+}} \prod_i a_i^{m_i} \mathfrak{J}(\Delta G_r) \quad (11)$$

En esta expresión, el coeficiente de tasa de la reacción de avance (disolución) $-K_+$ es una combinación de las constantes de tasa de todas las reacciones elementales que constituyen el mecanismo de reacción [$K_+ f(k_1, k_2, k_3, \dots, k_n)$]. El coeficiente de tasa dependerá de la superficie reactiva, en función del mecanismo que controle a la reacción completa. Si la reacción está controlada por los procesos de la interfase sólido/fluido, la dependencia será sólo de dicha superficie reactiva. En cambio si el control es mixto entre procesos superficiales y transporte, habrá que incluir, además, coeficientes de difusión y velocidades de flujo (Lichtner, 1991).

El producto de las actividades $\prod_i a_i^{m_i}$ describe el efecto de especies acuosas inhibidoras y catalizadas. Se ha excluido de éstas la influencia del pH ($a_{H^+}^{m_{H^+}}$) debido a que puede actuar como catalizador o como inhibidor. Por ejemplo, debido a la naturaleza anfótera de las especies de aluminio en una solución acuosa, los aluminio-silicatos presentan una dependencia de la tasa de disolución con el pH, en forma de U (Lasaga, 1984), de tal manera que para valores elevados de pH la tasa se incrementa con el incremento de la a_{OH^-} . La expresión $\mathfrak{J}(\Delta G_r)$, representa la influencia del estado de saturación de la solución con respecto al mineral que se estudia³.

Generalmente se utiliza una expresión que es una generalización de la obtenida para las reacciones elementales según la Teoría del Estado de Transición:

$$\mathfrak{J}(\Delta G_r) = \left(1 - e^{-\frac{n\Delta G}{RT}}\right) \quad (12)$$

³ En los experimentos para obtener velocidades de disolución de un mineral, se parte de una solución acuosa tal, que permita un amplio rango de variación dentro del campo de la subsaturación para el mineral problema y mantenga un valor alto de subsaturación para las posibles fases secundarias. De esta manera la tasa de disolución será independiente del estado de saturación de estas fases secundarias (Burch *et al.*, 1993).

Cuando $n = 1$, la expresión se reduce a la de las reacciones elementales.

La expresión de $f(\Delta G_r)$ es tal, que las tasas de disolución y precipitación muestran una fuerte dependencia no lineal del valor de ΔG_r . Además de ser cero en el equilibrio [$f(\Delta G_r) = 0$ si $\Delta G_r = 0$], para situaciones fuertemente subsaturadas ΔG_r tiene un valor negativo muy grande [$f(\Delta G_r) = 1$ si $\Delta G_r \ll 0$], y la tasa de disolución es independiente del grado de subsaturación de la solución (aunque siga dependiendo del pH de la solución y/o de la actividad de inhibidores y catalizadores). Esta situación recibe el nombre de *dissolution plateau* (Nagy y Lasaga, 1992). Para pequeñas desviaciones con respecto al equilibrio ($n |\Delta G_r| \leq RT$), se produce una relación lineal entre la tasa negativa y ΔG_r :

$$R_{net} = -K_+ a_{H^+}^{m_{H^+}} \prod_i a_i^{m_i} \frac{n\Delta G_r}{RT} \quad (13)$$

Cuando exista una fuerte sobresaturación, la tasa crecerá exponencialmente según aumente el desequilibrio ya que $f(\Delta G_r)$ seguirá siendo como en la ecuación inicial.

Diversos autores, proponen rangos de energías libres en los que la Teoría del Estado de Transición se puede aplicar a las reacciones de disolución y precipitación; por ejemplo (todas las ΔG_r en Kcal/mol):

$\Delta G_r < \approx 0,2$, precipitación de caolinita (Nagy y Lasaga, 1993).

$-0,2 < \Delta G_r < +0,5$, disolución y precipitación de caolinita (Huang, 1993).

$\Delta G_r = \pm 1$, disolución y precipitación de caolinita (Soon y Barnes, 1991).

$-0,9 < \Delta G_r < 0$, disolución de albita (Burch *et al.*, 1993).

La expresión de la influencia del estado de saturación en la tasa de la reacción de disolución y precipitación aquí comentada, surge de la aplicación de la Teoría del Estado de Transición al conjunto de reacciones elementales que conforman la reacción completa de disolución y precipitación de un mineral. Sin embargo, esta aproximación no puede ser suficiente para explicar la tasa de transformación de los minerales al interaccionar con las soluciones acuosas. Algunos autores (Burch *et al.*, 1993) han realizado experimentos en este sentido. En la figura 2, podemos ver la tasa de disolución de albita en función de ΔG_r , obtenida por dichos autores. Se comprueba que la dependencia de la tasa en ΔG_r es sigmoideal, con tres regiones bien definidas (sólo en el campo de la subsaturación). Lejos del equilibrio, las tasas son independientes de ΔG_r (dissolution plateau). Más cerca, las tasas crecen rápidamente

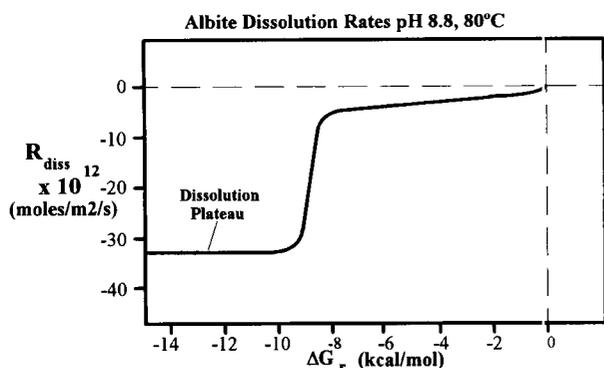


Fig. 2.—Tasas de disolución de albita a 80 °C y pH 8.8. en función de la energía libre (tomado de Burch *et al.*, 1993).

para una variación de ΔG_r de entre -9 y -6 kcal/mol⁴. Muy cerca del equilibrio, las tasas son ligeramente dependientes y entre $-0,9$ y 0 kcal/mol, la tasa de disolución puede ser descrita por una dependencia lineal en ΔG_r . Como se ve, la dependencia altamente no lineal de los datos de la figura 2, con el estado de saturación, no puede ser descrita por la ecuación general antes comentada. En la figura 3 (Burch *et al.*, 1993), se presenta la comparación entre lo que hubiera predicho la ecuación general (partiendo de un valor de K_+ igual a la tasa medida lejos del equilibrio) y los datos experimentales, para distintos valores de n en la expresión

$$\frac{n\Delta G_r}{RT}$$

Estos autores sugieren que existe una relación entre la formación de picaduras (*etch pits*) en los afloramientos de dislocaciones y el incremento en la tasa de disolución. Para los autores es lógico que no se pueda explicar la variación de la tasa con el estado de saturación, ya que las dislocaciones son defectos termodinámicamente irreversibles (Lasaga, 1981) por lo que la Teoría del Estado de Transición no podrá ser utilizada para describir la disolución de la albita.

En general, el que las tasas se hagan más lentas al acercarnos al equilibrio (figs. 2 y 3) sumado al hecho de la dependencia altamente no lineal de las tasas en el grado de saturación, puede tener serias implicaciones en la modelización de la interacción agua-roca, ya que el equilibrio local puede no estar justificado.

⁴ Van Der Hoek *et al.* (1982) sugiere que el valor de ΔG en el que tiene lugar este aumento corresponde a la energía requerida para abrir una dislocación y formar una picadura (*etch pit*).

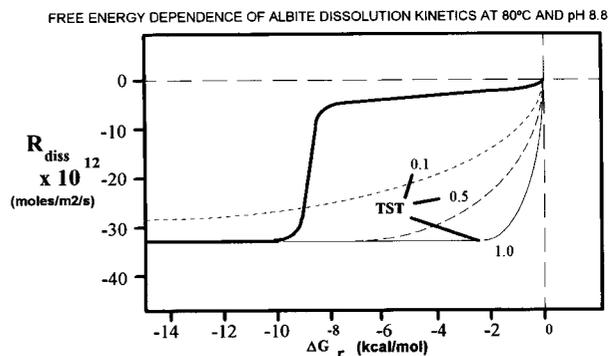


Fig. 3.—Dependencia de la cinética de disolución de la albita a 80 °C y pH 8.8 con respecto a la energía libre. TST (Transition State Theory). $n = 0,1, 0,5$ y $1,0$ de la expresión $\frac{n\Delta G_r}{RT}$ (tomado de Burch *et al.*, 1993).

Modelización cinética de los sistemas agua-roca

El principal problema de la resolución numérica de sistemas de ecuaciones cinéticas radica en el hecho de que las constantes de tasa de los procesos presentan un rango de variación que abarca varios órdenes de magnitud. A continuación se exponen dos ejemplos de la utilización de métodos que solventan este problema y permiten el tratamiento informático de un problema cinético.

Teoría de la Transferencia de Masa

Para interpretar los cambios en mineralogía y/o composición química resultantes de la alteración de la roca, meteorización o reacciones similares, es muy común acudir a la teoría de Transferencia de Masa. Esta teoría permite el uso de coeficientes estequiométricos a la vez que se tratan conjuntamente reacciones lentas (irreversibles) y rápidas (en equilibrio). Esta técnica se ha utilizado ampliamente para entender el comportamiento de sistemas geoquímicos complejos.

El concepto básico que se utiliza es la *variable de progreso de la reacción* (Helgeson, 1968) comúnmente expresada como ξ . Podemos definir ξ de la siguiente manera: para cualquier reacción química lenta, el cambio en la variable de progreso $d\xi$, es tal que si una especie i tiene un coeficiente estequiométrico ν_i en la reacción, el cambio en el número de moles de i como resultado de la reacción es:

$$dn_i = \nu_i d\xi \tag{14}$$

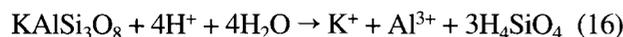
El coeficiente v_i es negativo si la especie es un reactivo y positivo si es un producto.

Por otra parte, la tasa de cambio de la misma especie i en la reacción es:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt} \quad (15)$$

donde la cantidad $\frac{d\xi}{dt}$ no es otra cosa que la tasa de la reacción.

En problemas de tratamiento cinético de sistemas donde coexisten reacciones rápidas y reacciones lentas, la utilización de las constantes de tasa de las reacciones rápidas en las mismas ecuaciones en las que se utilizan las constantes de tasa de las reacciones lentas, nos obligaría a usar pasos de tiempo muy pequeños, por lo que resultaría prohibitivo en tiempo de cálculo. Es aquí donde surge la verdadera utilidad de la teoría de la transferencia de masa. Según esta aproximación, se asume el equilibrio en las reacciones rápidas y se incluyen dentro del tratamiento de las reacciones irreversibles, poniéndolas en función de las variables de progreso de estas reacciones. A continuación se expondrá el uso de este método en el *tratamiento cinético de la alteración de un granito*. En este ejemplo, consideraremos que la disolución de feldespatos es la única reacción irreversible:



Usando el concepto de variable de progreso, tenemos que la variación del número de moles de feldespato-K con el tiempo es:

$$\frac{dn_{k-f_0}}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (17)$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{dn_{k-f_0}}{d\xi} = -1 \quad (18)$$

Mientras esta reacción progresa a una tasa finita, los componentes en solución se implican en determinadas reacciones de equilibrio rápidas. Estas reacciones deben ser incluidas en el tratamiento cinético. Para lograr esto, habrá que poner estas reacciones rápidas en función de la reacción lenta. Para ello utilizaremos un método de cambio de variable:

Para una reacción rápida tal como:



tendremos la siguiente expresión de equilibrio:

$$\frac{m_k}{m_i m_j} = K_{eq} \quad (20)$$

Tomando logaritmos:

$$\ln m_k - \ln m_i - \ln m_j = \ln K_{eq} \quad (21)$$

Derivando con respecto al tiempo:

$$\frac{1}{m_k} \frac{dm_k}{dt} - \frac{1}{m_i} \frac{dm_i}{dt} - \frac{1}{m_j} \frac{dm_j}{dt} = 0 \quad (22)$$

Normalizando el sistema a 1 kg de agua:

$$\frac{1}{m_k} \frac{dn_k}{dt} - \frac{1}{m_i} \frac{dn_i}{dt} - \frac{1}{m_j} \frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (23)$$

Realizando entonces el siguiente cambio de variable:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} \quad (24)$$

y teniendo en cuenta que la tasa de la reacción irreversible es distinta de cero:

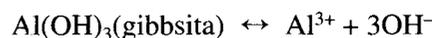
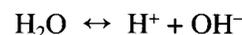
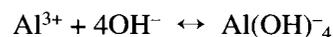
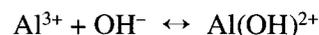
$$\frac{d\xi}{dt} \neq 0 \quad (25)$$

entonces:

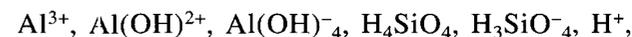
$$\frac{1}{m_k} \frac{dn_k}{d\xi} - \frac{1}{m_i} \frac{dn_i}{d\xi} - \frac{1}{m_j} \frac{dn_j}{d\xi} = 0 \quad (26)$$

y ya tendremos la reacción rápida puesta en función de la variable de progreso de la reacción irreversible.

Cada reacción que alcance el equilibrio tendrá entonces una expresión como la anterior, en términos de la variable de progreso. En este caso de meteorización de un granito, podemos incluir las siguientes:



Por tanto, tendremos cinco ecuaciones con diez incógnitas, a saber, el cambio $\frac{dn}{d\xi}$ en las variables



OH⁻, K⁺, H₂. Para resolver estas diez incógnitas son necesarias cinco ecuaciones adicionales, que se obtienen a partir del balance de masas y de cargas de los elementos Al, K, Si, O y H. El resultado es un sistema de ecuaciones lineales de diez ecuaciones con diez incógnitas, dentro de las cuales y debido a que la disolución de los feldespatos es la única reacción irreversible, conocemos que

$$\frac{dn_{k-fs}}{d\xi} = -1.$$

Las ecuaciones pueden ponerse en forma de matriz:

$$[A] \frac{\vec{dn}}{d\xi} = \vec{d} \tag{27}$$

y resolverse invirtiendo ésta.

Una vez conocidos los cambios $\frac{dn}{d\xi}$ se obtienen nuevos valores para n_i aplicando la fórmula:

$$n_i = n_i + \frac{dn_i}{d\xi} \Delta\xi \tag{28}$$

Este nuevo conjunto de valores n_i se usarán para predecir los nuevos valores $\frac{dn}{d\xi}$ y así sucesivamente.

Si en algún punto del progreso de la reacción, el sistema alcanza el equilibrio con algún otro mineral, entonces se añadirán una nueva incógnita $\left(\frac{dn_{min}}{d\xi}\right)$, y una nueva ecuación (equilibrio con el mineral). La limitación de este tratamiento es la imposibilidad de tratar problemas de límites móviles (*moving boundary problems*; Lichtner, 1992) como son la migración de zonas de alteración mineral en respuesta al transporte por advección, dispersión y difusión. Para ello es para lo que se han comenzado a desarrollar los códigos de transporte y reacción acoplados.

Método del estado cuasi-estacionario

Un ejemplo de la aplicación de un modelo acoplado de reacción y transporte para el tratamiento de la evolución temporal de un sistema geoquímico, es el código MPATH (Lichtner, 1992). El procedimiento computacional usado en el código MPATH se basa en la aproximación cuasi-estacionaria o descripción de caminos de reacción múltiples. En esta

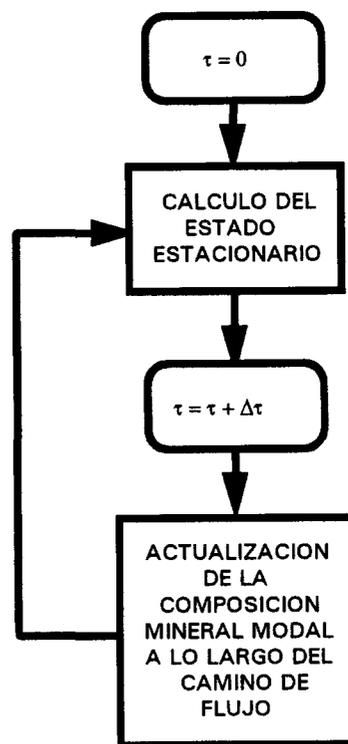


Fig. 4.—Ilustración de la aproximación cuasi-estacionaria al transporte de fluido y las reacciones químicas de minerales en un medio poroso. Con cada paso de tiempo Δt se obtiene un nuevo estado de alteración de la roca, que determina un nuevo estado estacionario (tomado de Lichtner, 1992).

aproximación (Lichtner, 1988, 1992), la evolución temporal de un sistema geoquímico en respuesta al transporte de masa, se representa por medio de una secuencia de estados estacionarios o caminos de reacción. Cada estado estacionario representa la composición de un fluido que corresponde a un determinado estado de alteración de la roca. La validez de la aproximación cuasi-estacionaria se basa en una propiedad física encontrada en muchos sistemas agua/roca y que es que cualquier especie está generalmente mucho más concentrada en las fases sólidas que en la solución acuosa (como excepción podrían ser las salmueras muy concentradas). Como consecuencia de esto, la concentración de las especies en solución se hace rápidamente estacionaria en comparación con el tiempo que tardan los minerales en alterarse significativamente (en términos matemáticos, la derivada parcial temporal de la concentración de los solutos es despreciable en comparación con los restantes términos de la ecuación de transporte de masa transitorio). Por esto en términos prácticos la composición del fluido forma un estado estacionario. Esto permite que la aproximación cuasi-estacionaria presente un acopla-

miento débil entre los minerales y la composición del fluido, permitiendo que esta composición se calcule independientemente de los cambios en la abundancia mineral. Así, en esta aproximación la composición del fluido y las tasas de reacción mineral se determinan primeramente en cada punto a lo largo del camino de flujo antes que la alteración mineral tenga lugar. Esta composición se representa por un estado estacionario formado por la reacción de un volumen de fluido con los minerales que encuentra a lo largo del camino de flujo. A partir de las tasas de reacción mineral, los cambios en las abundancias minerales pueden ser calculados utilizando un paso de tiempo que es grande en comparación con los pasos de tiempo utilizados en otras aproximaciones (aproximaciones en diferencias o elementos finitos a la resolución de las ecuaciones transitorias de transporte de masa) y por esto es posible llevar a cabo la resolución espacio-temporal de la respuesta de sistemas geoquímicos complejos ante el transporte de masa, sobre tiempos geológicos amplios. Sin embargo, cualquier estado estacionario particular tiene una vida limitada. De esta forma sucede que eventualmente el estado estacionario que está establecido deja de ser una aproximación razonable y, por tanto, un estado estacionario nuevo debe ser calculado representando la interacción del fluido con la roca alterada (fig. 4).

Conclusiones

1. La cinética estudia los caminos por los que un sistema se aproxima al equilibrio y la velocidad con que se produce esta aproximación.
2. La comparación entre la vida media de las reacciones en un sistema y el tiempo de residencia del fluido en el mismo, nos indicará qué reacciones tendrán tiempo de alcanzar el equilibrio y cuáles no. Estas últimas necesitarán un tratamiento cinético.
3. Las reacciones agua/roca se verifican a través de las superficies finitas de sólidos naturales. Uno de los principales parámetros a estimar en las ecuaciones cinéticas de reacciones agua/roca será, por tanto, la superficie reactiva del sólido. Este parámetro, además de presentar problemas en su determinación, presenta problemas al intentar predecir su variación ya que a lo largo de un mismo proceso, como por ejemplo la disolución de un mineral, la superficie reactiva de éste puede aumentar por la producción de picaduras de disolución (*etch pits*) o disminuir por el propio proceso de agotamiento del mineral.
4. La Modelización Cinética de los sistemas agua-roca actualmente se apoya en dos aproximaciones:
 - Teoría de la Transferencia de Masa.
 - Método del estado cuasi-estacionario.

Referencias

- Burch, T. E., Nagy, K. L. y Lasaga, A. C. (1993). Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. *Chem. Geol.*, 105, 137-162.
- Grantham, I. (1991). 1991 Thermodynamics in Migration Chemistry. *Radiochim. Acta*, 52/53, 425-432.
- Helgeson, H. C. (1968). Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- Huang, W. L. (1993). Stability and Kinetics of kaolinite to boehmite conversion under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.*, 195, 197-214.
- Langmuir, D. y Mahoney, J. (1984). Chemical equilibrium and kinetics of geochemical processes in ground water studies. *Proceedings of First Canadian/American Conference on Hydrogeology*, Practical applications of ground water geochemistry, Banff., Alberta, Canadá, 22-26 de junio de 1984 (B. Hitchen y E. I. Wallack eds.), National Water Well Association, Washington, Ohio, USA.
- Lasaga, A. C. y Kirkpatrick, R. J. (1981). Kinetics of Geochemical Processes. *Review in Mineralogy*, 8.
- Lasaga, A. C. (1993). New Advances in Geochemical Kinetics: A Window into Earth Processes. V Congreso de Geoquímica de España, Soria.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical Kinetic of Water-Rock Interactions. *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- Ledoux, E., Goblet, 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.*
- Lichtner, P. C. (1988). The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 143-165.
- Lichtner, P. C. (1992). Time-space continuum description of fluid-rock interaction in permeable media. *Water Res. Res.*, 28, 3135-3155.
- Murphy, W. M., Oelkers, E. H. y Lichtner, P. C. (1989). Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rate in geochemical processes. *Chem. Geol.*, 78, 357-380.
- Nagy, K. L. y Lasaga, A. C. (1992). Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80 °C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3093-3111.
- Nagy, K. L. y Lasaga, A. C. (1993). Simultaneous precipitation kinetics of kaolinite and gibbsite at 80 °C and pH 3. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4329-4335.
- Nordstrom, D. K. (1994). Geochemical Modeling of Natural Aquatic Systems: Applications and Limitations. *Proceedings of the First Joint USGS-USNRC Technical Workshop*.
- Soong, C. y Barnes, H. L. (1991). Kinetics of Kaolinite dissolution and precipitation under hydrothermal conditions. *Eos Trans.*, 72, 308.
- Van der Hoek, B.; Van der Eerden, J. P.; Bennema, P. y Sunagawa, I. (1982). The influence of stress on spiral growth. *J. Crystal Growth*, 58, 365-380.

Recibido el 28 de abril de 1994

Aceptado el 10 de diciembre de 1994