

APROXIMACION CINETICA A LA MODELIZACION DE LOS PROCESOS DE INTERACCION AGUA-ROCA

M. J. Gimeno * y J. Peña *

RESUMEN

La aproximación cinética a la modelización de los procesos de interacción agua-roca surge como una necesidad para un mayor acercamiento al sistema real que se analiza, en los casos en que la suposición de equilibrio no es aplicable, y por tanto el uso de los modelos termodinámicos es limitado.

El planteamiento de modelos puramente cinéticos se encuentra actualmente limitado por el escaso conocimiento teórico de este tipo de procesos en la Naturaleza. Las constantes de tasa de reacción (parámetros esenciales en este tipo de planteamiento) se han definido mediante experimentos de laboratorio y en sistemas reales muy sencillos, por lo que su extrapolación a procesos naturales resulta muy aventurada.

Por todo ello, se ha propuesto una vía alternativa para la modelización de procesos cinéticos mediante el uso de los códigos de equilibrio según dos tipos de aproximación: a) mediante el balance de masa entre puntos del sistema, limitada por el empleo de los modelos de especiación-solubilidad; y b) mediante modelos de pautas de reacción que incorporan el supuesto de equilibrio parcial.

Los códigos cinéticos constituyen más una herramienta de investigación que de aplicación, pero dado el interés existente en el análisis y comprensión de los sistemas naturales, este planteamiento, junto con el de transporte y reacción acoplados, está adquiriendo un gran impulso en la actualidad.

Palabras clave: *Cinética, equilibrio, modelización geoquímica, interacción agua-roca.*

ABSTRACT

Kinetic approach to the modeling of water-rock interaction is necessary in order to understand better natural systems, specially when the equilibrium assumption is not valid and thus the use of thermodynamic models limited.

However, the use of purely kinetic models is nowadays limited because of the scarce theoretical knowledge of this processes in the Nature. Reaction rate constants have been defined by measurement in laboratory or in very simple natural systems, and their extrapolation to more complicated processes is very risky.

It has driven to an alternative way in modeling kinetic processes by the use of equilibrium codes following two types of approach: a) mass balance between points in the system and b) reaction-path models.

Kinetic models are research tools more than application tools but, taking into account the paramount interest in understanding natural systems, this approach, as well as the reaction-transport one, will have an important development in a near future.

Key words: *Kinetics, equilibrium, geochemical modeling, water-rock interaction.*

Introducción

Los procesos de interacción agua-roca están dirigidos por la entrada o flujo de aguas que están lejos del equilibrio con el conjunto mineral de la roca. Esto da como resultado que a medida que el fluido

se mueve a lo largo de una vía de flujo, su composición cambia, evolucionando hacia la consecución del equilibrio con el conjunto de minerales primarios, mientras precipitan (o pueden precipitar) una serie de minerales secundarios. La última meta de la modelización de la interacción agua-roca es ser capaz de

* Instituto de Tecnología Nuclear, Programa de Seguridad de Emplazamientos, CIEMAT. Avda. Complutense, 22, 28040 Madrid.

describir cuantitativamente la evolución de ambos, la composición del fluido y la mineralogía de la roca, en el tiempo y el espacio.

La situación de las reacciones químicas que tienen lugar en un sistema natural, puede describirse en términos de equilibrio o de cinética química (modelos de equilibrio y modelos cinéticos, Stumm y Morgan, 1981). Los modelos de equilibrio describen el sistema suponiendo una situación termodinámica de equilibrio y no suministran información sobre la pauta seguida o el tiempo transcurrido para alcanzar ese equilibrio. Los modelos cinéticos, sin embargo, describen las pautas que sigue una reacción en su avance hacia el equilibrio y muestran la situación de la misma en un contexto temporal. Por otro lado, el transporte asociado al fluido en movimiento, requiere de modelos acoplados de flujo y reacción química. Este último punto no será tratado en este artículo cuyo objetivo fundamental es el acercamiento a los planteamientos cinéticos en relación, o como complemento, de los planteamientos termodinámicos.

Los modelos de equilibrio (especiación-solubilidad y transferencia de masa) descansan en un supuesto: el de equilibrio homogéneo en los primeros y el de equilibrio parcial en los segundos.

Por ello, antes de modelizar una situación hay que plantearse dos cuestiones (Langmuir y Mahoney, 1984): 1) Si las reacciones que se van a analizar son lo suficientemente rápidas y reversibles como para suponer que están controladas por relaciones de equilibrio, y 2) Si los procesos a considerar tienen lugar en una única fase (homogéneos) o entre dos o más fases (heterogéneos), puesto que las reacciones heterogéneas suelen ser lentas, irreversibles y, por tanto, las más susceptibles de ser tratadas cinéticamente.

En resumen, la cuestión es la siguiente: ¿cuál es la duración de los procesos considerados en el sistema? La complejidad de los distintos tipos de sistemas naturales y la gran variedad de procesos que en ellos tienen lugar, pueden hacer que la respuesta a esta pregunta sea, en ocasiones, muy difícil. Y más aún cuando, como sucede frecuentemente, coexisten reacciones asimilables tanto a situaciones cinéticas como termodinámicas en un mismo proceso natural.

Sin embargo, las limitaciones surgidas del supuesto de equilibrio químico son, en ocasiones, más conceptuales que operativas, y puede aprovecharse la estructura de resolución de un programa termodinámico en la modelización de procesos cinéticos. Los cálculos realizados por estos programas (incluidos los más sencillos de especiación) pueden constituir, bajo determinadas condiciones, la base operacional de aplicación a problemas de tipo cinético sin más que considerarlos en el contexto adecuado. Esta utilidad

de los modelos termodinámicos será desarrollada en el apartado 4 y por ello es conveniente hacer una breve reseña sobre sus capacidades y limitaciones.

Modelos termodinámicos: principios básicos, tipos, limitaciones y perspectivas

Dentro de los modelos de equilibrio hay dos grandes grupos: Especiación-solubilidad y Dinámicos o de Pautas de reacción.

Nordstrom y Muñoz (1986) definen la especiación como la distribución en equilibrio de las especies presentes en una solución: iones libres, pares iónicos y complejos. Es decir, se define el estado estático de una solución en un momento determinado: la concentración y actividad de los elementos en solución y los índices de saturación de los distintos minerales. Se parte de que la fase acuosa (elementos disueltos) está en equilibrio homogéneo, aunque la solución en conjunto no lo esté con otras fases como los minerales en contacto (desequilibrio heterogéneo) y se puede ver lo cercanas o no que están esas reacciones heterogéneas (solución-mineral) a un estado de equilibrio termodinámico. Sin embargo, no pueden predecir la evolución y/o los cambios de composición de la solución acuosa debidos a la interacción roca-agua o al cambio de parámetros como presión y temperatura.

Un paso adelante en el desarrollo de la modelización geoquímica lo constituyen los Modelos de Pautas de Reacción (Reaction Path Models) o Modelos dinámicos, los cuales son capaces de plantear problemas de equilibrio químico en sistemas heterogéneos multicomponentes. Se enmarcan dentro de la termodinámica de procesos irreversibles ya que un estudio dinámico de un cambio de presión o temperatura, o de la interacción agua-roca parte de una o más reacciones que no se encuentran en estado de equilibrio y que suministran una fuerza termodinámica generalizada capaz de mantener el flujo termodinámico entre roca y solución.

Según esto, los modelos dinámicos son capaces de abordar la transferencia de masa entre dos o más fases del sistema, es decir, pueden analizar cuestiones como la precipitación o disolución de determinados minerales, así como la influencia de los cambios de P y T en la composición de la solución.

Existen códigos, sin embargo, que sin ser estrictamente dinámicos, son capaces de plantearse cálculos más o menos complejos de pautas de reacción en sistemas acuosos heterogéneos; se conocen con el término de «cuasi-dinámicos» (Tena *et al.*, 1989) y un ejemplo típico es el PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980).

Además de esta división hay que tener en cuenta, tanto en unos modelos como en otros, el armazón

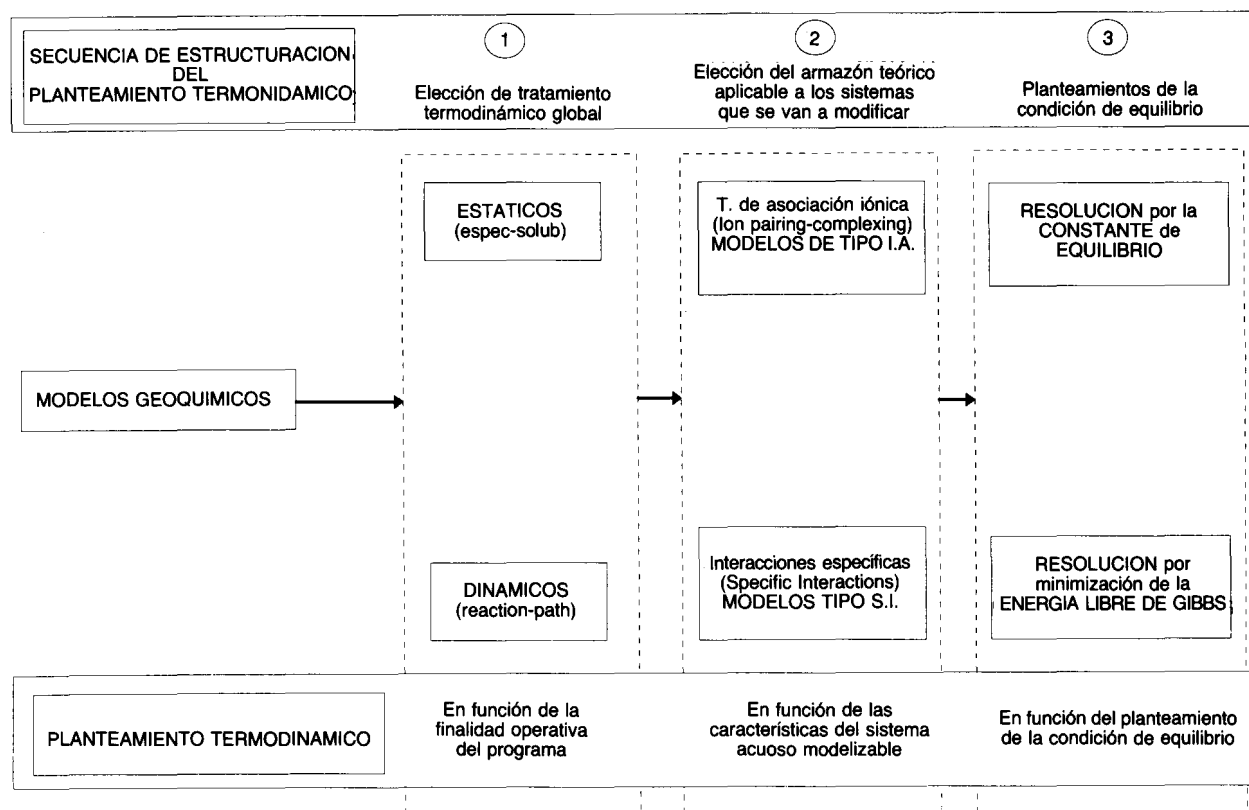


Fig. 1.—Relación entre los distintos tipos de modelos geoquímicos y sus planteamientos termodinámicos (Tena *et al.*, 1990).

teórico que poseen como base conceptual y que se ha de ajustar al sistema que se desea estudiar: a) Teoría de Asociación Iónica y b) Teoría de Interacciones Específicas (Modelos de tipo IA, Ionic Association, y Modelos de tipo SI, Specific Interactions, Nordstrom y Muñoz, 1986).

Independientemente de la base teórica que posean, los cálculos que han de realizar los modelos están condicionados por las leyes de la termodinámica y, por tanto, están sujetos al cumplimiento de dos condiciones: a) la condición de equilibrio químico y b) la condición de conservación.

La elección de un modelo u otro ha de hacerse en función de sus capacidades, de las características del sistema y de la forma de expresar la condición de equilibrio (figura 1). Sea cual sea el código que se elija, la aproximación de la modelización al proceso real dependerá de la adecuación de los supuestos termodinámicos del programa y del grado de conocimiento (número y calidad de datos) del sistema natural que se analiza.

Pese al gran desarrollo alcanzado por la modelización geoquímica en equilibrio de sistemas naturales, hay claras necesidades en los códigos elaborados. Esta afirmación es evidente debido a que los mode-

los termodinámicos parten del supuesto de la existencia de situaciones de equilibrio y su correcta utilización se restringe a procesos gobernados por leyes de acción de masa, siendo así que en la Naturaleza este tipo de procesos son tan sólo una parte de un enorme conjunto de posibilidades, con frecuente yuxtaposición de fenómenos controlados por procesos termodinámicos junto con procesos delimitados cinéticamente.

Por otro lado, aun dentro de la estricta concepción termodinámica de los modelos de especiación o de transferencia de masa, existen actualmente importantes limitaciones. La más general está definida por la gran variabilidad de los valores termodinámicos almacenados en sus bases de datos, aunque pueden citarse otras, directa o indirectamente relacionadas con ésta (las necesidades de ampliación de los modelos propuestos a elevadas temperaturas, el análisis de salmueras, o la aplicación de las reacciones redox en sistemas naturales...).

Con el objeto de lograr una mayor aproximación a la realidad del sistema natural se están elaborando unos refinamientos que podemos denominar *conceptuales y operativos* y que son reflejo de las dos grandes tendencias actuales en el ámbito de la modeliza-

ción geoquímica: la creación de grandes programas con capacidades de cálculo muy diversas estructuradas en un tronco común, o bien la preparación de programas específicamente optimizados para el desarrollo de determinados tipos de modelización.

En cuanto a tipos de mejoras conceptuales se pueden distinguir:

1. La ampliación de los planteamientos: introducción de nuevas capacidades no ajenas a los principios termodinámicos de los programas. Dentro de este grupo se pueden incluir:

a) La ampliación cualitativa de las capacidades de cálculo de un código a un rango de condiciones fisicoquímicas lo más amplio posible: capacidad de modelización de salmueras, ampliación de los rangos de P y T modelizables, etc.

b) El aumento y revisión de la base de datos termodinámicos. La incorporación de una mayor capacidad en la modelización de los rangos de P y T se puede considerar también dentro de este apartado.

c) El acoplamiento de nuevas opciones de cálculo que supongan, en todo caso, una ampliación de los fundamentos termodinámicos de los códigos: modelo de balance de masa, algoritmo de resolución automática de las fases minerales en equilibrio con una disolución, etc.

2. El desarrollo o evolución de planteamientos: adición de opciones de cálculo fundamentadas en principios distintos a los termodinámicos.

a) La incorporación del flujo del fluido como variable que supone la introducción de una nueva estructura conceptual (física e hidráulica) al modelo termodinámico.

b) La incorporación de modelos de cinética de reacción.

Los códigos termodinámicos de modelización geoquímica son tan sólo una parte de las posibilidades actualmente asequibles en este campo. Sin embargo, pese a todas las deficiencias y limitaciones que hemos señalado, representan el conjunto de códigos más firmemente establecidos desde un punto de vista teórico y operativo. Por ello es lógico que constituyan un importante sustrato para el desarrollo de códigos progresivamente más refinados en el intento de alcanzar una mayor aproximación, cualitativa o cuantitativa, a la realidad de un proceso natural.

Equilibrio químico versus cinética química

Tiempo de residencia y tasa de reacción

En los códigos basados en un planteamiento de equilibrio se parte del supuesto de que las especies

en disolución en la fase acuosa presentan unas tasas de interacción lo suficientemente elevadas como para admitir que se ha alcanzado una situación de mutuo equilibrio (supuesto equilibrio homogéneo). Puede inferirse de esta situación que el tiempo es el parámetro fundamental para determinar la bondad de los supuestos de equilibrio. Siguiendo este esquema, a continuación se plantea un análisis comparativo de cinética vs. equilibrio en función de variables temporales (Hoffmann, 1981; Langmuir y Mahoney, 1984).

Considerando la cinética química como una forma de determinar la tasa de aproximación al equilibrio de una determinada reacción, se tendrá, por definición, en la situación ideal de equilibrio, que la tasa de reacción en un sentido es igual a la tasa en sentido opuesto. Si ilustramos este concepto con una reacción simple de primer orden tal que:



y definimos K_+ y K_- como las tasas de reacción (constantes de tasa) en el sentido de avance hacia la derecha y hacia la izquierda, respectivamente, la ley de reversibilidad microscópica (Lewis y Randall, 1961) impone que en la situación de equilibrio:

$$K_{AB} = \frac{K_+}{K_-} \quad (2)$$

donde K_{AB} es la constante de equilibrio de la reacción (1). La ecuación (2) indica que la constante de equilibrio determina la relación de las constantes de tasa de la reacción considerada, aunque no informa de sus valores absolutos. Sin embargo, puede servir de distintas maneras (Hoffmann, 1981) para establecer las condiciones adecuadas de utilización de los programas de modelización en la descripción de procesos químicos cinéticos.

En un sistema abierto y homogéneamente distribuido, podemos definir el tiempo de residencia del agua como:

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

donde V es el volumen total en el que tiene lugar la reacción (1) y g es la tasa volumétrica de flujo.

Por otro lado, es conocido (y no entraremos a discutir este aspecto) que la vida media (T_{med}) de la reacción (1) viene definida por:

$$T_{med} = \frac{\ln 2}{K_+} = \frac{0,693}{K_+} \quad (4)$$

y si la concentración inicial de B es cero ($C_B = 0$), se llega a deducir (Langmuir y Mahoney, 1984) que:

$$\frac{C_A}{C_B} = \left[\frac{1}{K_{AB}} + \frac{T_{med}}{0,693 T_R} \right] \quad (5)$$

En esta última ecuación puede constatar que cuando el tiempo de residencia del agua (T_R) es mucho mayor que la vida media de la reacción (T_{med}), la relación de concentraciones se reduce a una expresión de equilibrio; y en estas condiciones, el supuesto de equilibrio se puede utilizar para modelizar la reacción. Por el contrario, cuando $T_R \leq T_{med}$, la reacción se describirá en términos de cinética de reacción.

La vida media de las posibles reacciones que se producen en un sistema agua/roca oscila entre 10^{-10} segundos y más de 10^6 años (Langmuir y Mahoney, 1984). Por ello es evidente la necesidad de disponer tanto de modelos cinéticos como de equilibrio para el tratamiento químico e isotópico de estos sistemas.

En la figura 2 se ha esquematizado la relación entre los tiempos de residencia de distintos tipos de agua y las tasas de reacción de diferentes procesos.

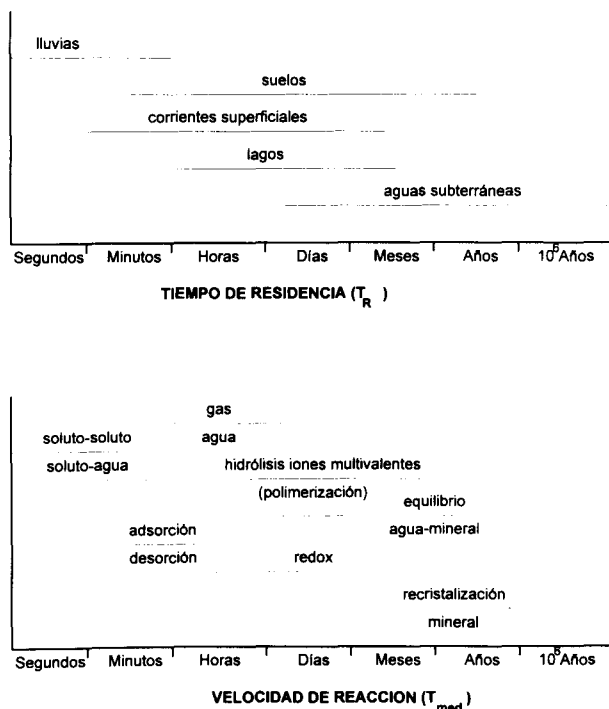


Fig. 2.—Comparación entre la vida media (T_{med}) de distintos tipos de reacciones y el tiempo de residencia de algunos sistemas acuáticos en la hidrosfera (modificado de Langmuir y Mahoney, 1984).

Puede verse cómo, por ejemplo, en un agua de lluvia existen muy pocas reacciones susceptibles de llegar a una situación de equilibrio, y en estas condiciones únicamente pueden ser consideradas reacciones de tipo soluto-soluto o soluto-agua, como son, por ejemplo, la mayoría de las reacciones ácido-base o las de ionización. Los períodos de residencia de las aguas subterráneas pueden abarcar intervalos desde unos pocos días (caso p. ej., de algunos acuíferos cársticos) hasta millones de años en cuencas artesianas profundas. Obviamente, en esta última situación será generalmente correcto el supuesto de que la mayoría de las reacciones homogéneas o heterogéneas involucradas durante el tránsito de estas aguas, han llegado al equilibrio.

Parece lógico pensar que el paso previo a la utilización de los programas de modelización geoquímica consistirá en una evaluación de las reacciones de interés desde un punto de vista temporal, aunque sin embargo, este análisis previo en ocasiones puede ser difícil de realizar.

Modelos cinéticos y de equilibrio: estado estacionario

Otra forma de describir las diferencias de planteamiento entre los modelos cinéticos y los modelos de equilibrio es determinando los parámetros necesarios en cada caso para llevar a cabo un cálculo determinado, suponiendo, por ejemplo, una situación de estado estacionario.

La composición de un agua natural, simbolizada por la concentración C_A de un constituyente A, es el resultado de varios procesos: las reacciones químicas que tienen lugar dentro de la fase acuosa, los procesos de transferencia de constituyentes entre esta fase acuosa y otras partes del sistema (atmósfera, fases minerales, otras fases líquidas, etc.), y los flujos de materia hacia dentro y hacia fuera del sistema.

La figura 3 es una representación esquemática de esta situación en un sistema acuoso natural. La concentración $C_A = n_A/V$ (donde n_A es el número de moles de A y V es el volumen de agua), puede ser modificada por variaciones en n_A (dn_A) provocadas por flujo, transferencias o reacciones químicas. La condición de estado estacionario supuesta al sistema implica una independencia de la composición química del agua C_A , con respecto al tiempo, y puede ser expresada como $dC_A/dt = 0$, pero con distintos orígenes en los modelos para sistemas cerrados y abiertos.

La diferencia entre modelos de equilibrio y modelos cinéticos para una situación de estado estacionario es de capital importancia, puesto que la modelización geoquímica adecuada para cada caso es muy diferente. Además debe tenerse en cuenta que en el

supuesto desarrollado en los puntos anteriores se ha considerado una situación de estado estacionario en la que, a priori, puede resultar difícil decidir sobre la situación de equilibrio/desequilibrio. La discusión realizada por Stumm y Morgan (1981) puede servir para la diferenciación cualitativa de los planteamientos cinéticos y de equilibrio aplicables a esta situación.

De acuerdo con esos autores, las diferencias básicas entre modelos de equilibrio y cinéticos puede ejemplificarse considerando en el esquema de la figura 3 una reacción hipotética simple como es la representada en la ecuación 1 y suponiendo que no existe transferencia de A o B entre el agua y otras fases. Como un modelo de equilibrio para una situación de estado estacionario requiere que el sistema sea cerrado, esta situación implica que los flujos de A y B deben ser iguales a cero (no existe transferencia de masa con el entorno):

$$\sum dn_{A,flujo} = 0 \quad \sum dn_{B,flujo} = 0 \quad (6)$$

En estas condiciones, el número de moles de A y de B es constante y están homogéneamente distribuidos en la fase acuosa, a la vez que el volumen de agua y las condiciones de P y T son también constantes. Y la aplicación de los principios de equilibrio a tal sistema suministrará una adecuada descripción de las concentraciones C_A y C_B en el agua.

Desde un punto de vista práctico, la información necesaria para el cálculo de C_A y C_B se reduce a conocer la constante de equilibrio de la reacción (1), K_{AB} ; y la concentración de A, si suponemos que la

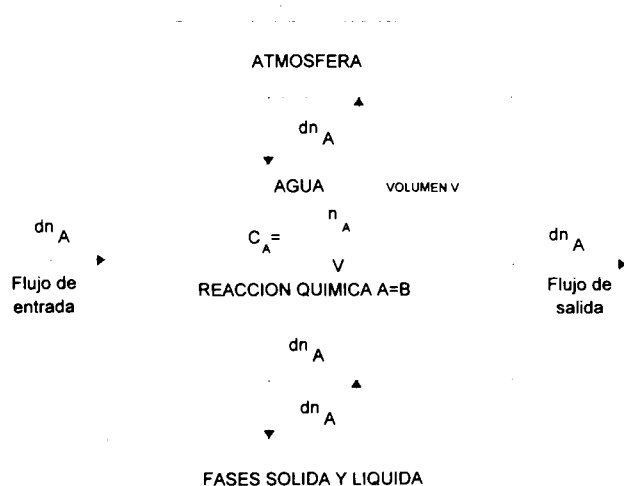


Fig. 3.—Representación esquemática de un sistema acuoso natural considerado como sistema abierto. El sistema intercambia flujos de materia con el entorno e incluye una reacción química $A = B$ (Stumm y Morgan, 1981).

concentración inicial de B en el sistema es cero, será $C_{A,T} = n_{A,T}/V$. Las relaciones que definen la situación de equilibrio serán:

$$C_{A,T} = C_A + C_B \quad (7)$$

y

$$\frac{C_B}{C_A} = K_{AB} \quad (8)$$

a partir de las cuales pueden deducirse las concentraciones de A y B en el equilibrio:

$$C_A = \frac{C_{A,T}}{(1 + K_{AB})} \quad (9)$$

$$C_B = C_{A,T} - C_A \quad (10)$$

Si en el sistema definido en la tabla 3 se considera la posibilidad de intercambiar materia con el exterior, para su descripción en estado estacionario se precisará la utilización de un modelo cinético y por tanto los valores de las constantes de tasas de reacción K_+ y K_- representadas en la ecuación (1).

Suponiendo que las leyes de tasa elementales para esta reacción vienen definidas por las expresiones simples de velocidad:

$$v_- = k_- \cdot C_B \quad (11)$$

$$v_+ = k_+ \cdot C_A \quad (12)$$

donde v_+ y v_- son las tasas de reacción, la variación con el tiempo de las concentraciones de A y B en función del avance o progreso de la reacción, vendrá definida por:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_+ \cdot C_A + k_- \cdot C_B \quad (13)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = +k_+ \cdot C_A - k_- \cdot C_B \quad (14)$$

Las constantes de tasa dependen de la temperatura, presión y composición de la solución, como ocurre con la constante de equilibrio.

Definido el sistema como abierto, será necesario conocer el flujo estacionario de moles por unidad de volumen de A y B, que denominaremos $\psi C'_{A,T}$ y $\psi C'_{B,T}$ (donde $\psi = Q/V$, Q es la tasa de flujo y V el volumen), como representación del balance de masa de ese sistema. En este contexto, $C'_{A,T}$ y $C'_{B,T}$ representarán las concentraciones de A y B en el flujo de

entrada al sistema. Si la condición de estado estacionario impone que $dC_A/dt = dC_B/dt = 0$ y se supone que las tasas de flujo de entrada y salida son las mismas, se tendrá:

$$\frac{dC_A}{dt} = \psi C'_{B,T} - k_+ \cdot C_A + k_- \cdot C_B - \psi C_A = 0 \quad (15)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \psi C'_{B,T} + k_+ \cdot C_A - k_- \cdot C_B - \psi C_A = 0 \quad (16)$$

Por otro lado, en un sistema con estas condiciones, la propia estequiometría de la reacción impone que $C_A + C_B = \psi C'_{A,T} + \psi C'_{B,T}$, por lo que las ecuaciones anteriores permiten el cálculo de C_A y C_B :

$$C_A = \frac{[\psi C'_{A,T} + k_- (\psi C'_{A,T} + \psi C'_{B,T})]}{(k_+ + k_- + \psi)} \quad (17)$$

$$C_B = \frac{[\psi C'_{B,T} + k_- (\psi C'_{A,T} + \psi C'_{B,T})]}{(k_+ + k_- + \psi)} \quad (18)$$

La comparación de los resultados obtenidos en las ecuaciones (9-10) y (17-18) permite una rápida visualización de las diferencias fundamentales en el tratamiento de situaciones estacionarias de sistemas mediante supuestos cinéticos o de equilibrio (sistemas abiertos o cerrados en el más estricto sentido termodinámico de los conceptos).

Para el sistema cerrado, el equilibrio constituye en sí mismo la condición invariante respecto del tiempo. La definición de C_A como concentración en equilibrio requiere la definición del número de moles totales de cada constituyente (A o B en el ejemplo), el volumen y la constante de equilibrio para cada reacción considerada. Si se atiende al sistema abierto, la condición invariante respecto al tiempo es el supuesto de estado estacionario y en este caso la composición de C_A vendrá definida por las transferencias netas de masa entre el sistema y el entorno, el número de moles que llega al sistema en el flujo de entrada y las constantes de tasa de cada reacción considerada.

De esta situación puede deducirse fácilmente que el número de parámetros experimentales necesarios para el planteamiento de un modelo cinético es mucho mayor que el requerido para los modelos de equilibrio. Este es, por otro lado, el argumento fundamental que explica la situación prácticamente embrionaria de programas basados en modelos cinéticos propiamente dichos.

Aproximación a problemas cinéticos mediante códigos basados en el supuesto de equilibrio

Expresada la situación en los términos señalados en el apartado anterior (respecto a la complejidad de

un planteamiento cinético), parece lógico pensar en la posibilidad de plantear distintos tipos de simplificaciones y aproximaciones que permitan una aproximación cinética sin tener que recurrir a modelos propiamente cinéticos, siempre y cuando se realice un correcto tratamiento del problema.

La utilización interactiva de modelos de especiación, dinámicos y de balance de masa (todos ellos basados en supuestos de equilibrio, total o parcial), constituye una vía alternativa a la aproximación de procesos de desequilibrio frente a los planteamientos puramente cinéticos.

Un ejemplo muy ilustrativo es el presentado por Lorah y Herman (1988) y Herman y Lorah (1988) que analizan la tasa de precipitación de calcita por pérdida de CO_2 en un curso de agua procedente de una surgencia natural, utilizando como herramienta de trabajo un código de planteamiento simple de especiación-solubilidad, el WATEQF.

Su planteamiento requiere el muestreo y análisis de las aguas en distintos puntos a lo largo del cauce. La determinación de la transferencia de masa de las reacciones involucradas (precipitación de calcita y pérdida de CO_2) entre dos puntos del sistema, se realiza mediante cálculos de balance de masa sobre la concentración total de calcio obtenida en los análisis y de carbono inorgánico total (CIT) obtenido mediante la introducción de los datos analíticos (especialmente alcalinidad y pH) en el WATEQF.

La diferencia de la concentración de calcio entre dos puntos consecutivos define la proporción de $CaCO_3$ que se ha sumado o sustraído a la solución en el trayecto entre ellos. Y después de corregir la cantidad de carbono inorgánico total involucrado en la transferencia de masa calcita-solución, la diferencia entre los dos puntos considerados representará la transferencia de masa producida por desgasificación.

Las tasas de precipitación ($mol \cdot kg^{-1} H_2O \cdot seg^{-1}$) de calcita son calculadas dividiendo las transferencias de masa entre cada dos puntos por un tiempo de reacción. Conociendo las distancias entre los puntos de muestreo y la velocidad de flujo, se obtienen los valores de tiempo de reacción correspondientes.

$$\text{Tiempo de reacción} = \frac{\text{distancia entre puntos}}{\text{velocidad de flujo}}$$

$$\text{Tasa de precipitación de calcita} = \frac{\text{moles de calcita}}{kg H_2O \cdot sg} =$$

$$= \frac{\text{transferencia de masa}}{\text{tiempo de reacción}}$$

Sin embargo, y en un intento de mayor aproximación hay que tener en cuenta que los cambios com-

posicionales resultantes de un proceso geoquímico no se pueden evaluar de forma exacta si se consideran únicamente los estados inicial y final del sistema (Helgeson, 1968) pues las variaciones son función de la pauta definida por el proceso irreversible involucrado y por los distintos estados de estabilidad o metaestabilidad que se provocarán en el sistema. Para hacer un análisis adecuado es necesario realizar el cálculo de transferencia de masa asociado a la modelización de un proceso irreversible, lo cual implica un conocimiento exacto de las tasas de reacción involucradas en el sistema.

En este caso se plantea un modelo ya no tan simple como el de especiación, sino más complejo, de transferencia de masa y basado en el supuesto de equilibrio parcial. El equilibrio parcial describe una situación en la que el sistema se encuentra en equilibrio respecto, al menos, un proceso o reacción, pero en desequilibrio respecto a otros, y el equilibrio se alcanzará en cualquier parte del sistema en la que las fases involucradas no sean incompatibles entre sí. Por ejemplo: en un sistema constituido por una solución acuosa y una única fase sólida en desequilibrio, podremos decir que globalmente se encuentra en desequilibrio heterogéneo (aunque no necesariamente en desequilibrio homogéneo). La reacción entre solución y sólido puede provocar la precipitación de una segunda fase sólida compatible con la solución pero en desequilibrio con el sólido original. En ese caso se puede alcanzar una situación de equilibrio entre la segunda fase sólida y la solución, aun cuando continúe el proceso de disolución del sólido original.

Al evaluar un proceso irreversible se puede suponer que la fase acuosa involucrada permanece en situación de equilibrio homogéneo (Helgeson, 1968), y además su especiación se acomodará rápidamente hasta lograr un estado de equilibrio en el momento en que las especies reaccionantes entren en la solución o los productos desaparezcan por precipitación. Bajo estas condiciones podemos modelizar un proceso irreversible suponiendo sucesivos estados de equilibrio parcial o local en el sistema considerado.

Se ha comprobado repetidamente que las tasas de disolución mineral en fenómenos de interacción roca-fluido son muy lentas comparadas con las correspondientes tasas de reacción entre especies acuosas y minerales producto y por tanto puede asumirse la frecuencia de situaciones de equilibrio parcial o local entre estas especies y los minerales estables o metaestables formados durante el proceso de hidrólisis (Helgeson, 1967, 1968, 1969, 1970, etc.).

Aunque la fase acuosa debe estar sobresaturada respecto al producto de la reacción antes de que éste pueda precipitar, el exceso de saturación es despreciable frente a la masa total transferida entre las fa-

ses del sistema, por ello, el proceso de precipitación de las fases estables o metaestables puede considerarse como reversible a una escala temporal de rango geológico.

Mediante el principio de equilibrio parcial se puede modelizar la evolución de un proceso irreversible en un sistema roca-fluido respetando ciertos condicionamientos como son:

a) Mantenimiento de una situación de equilibrio homogéneo en la fase acuosa durante todo el tiempo de actuación del proceso irreversible.

b) Situación de equilibrio en los procesos heterogéneos (disolución, precipitación...), desencadenados por ese proceso irreversible.

Los procesos irreversibles serán más lentos que los reversibles y por tanto, serán los que controlen la cinética del sistema. Es decir, el desequilibrio inducido en el sistema por el proceso irreversible tendrá tiempo suficiente para alcanzar un estado de estabilidad o metaestabilidad mediante la precipitación o disolución de fases minerales, llegándose a una situación de equilibrio parcial tanto homogéneo como heterogéneo. Es en este aspecto en el que se considera a la reacción irreversible como controladora de la velocidad del proceso.

En esta situación, la simulación de un proceso geoquímico mediante programas dinámicos requiere la definición de procesos irreversibles; tal puede ser la disolución de una serie de minerales que siguiendo el esquema de la figura 3 suministrarán un número de componentes (dn_A) a la solución considerada. Así, la definición de estos procesos irreversibles supone estrictamente trabajar con unas determinadas proporciones de material que se introducen en el sistema; es evidente que en un proceso de disolución estas adiciones supongan, de manera conceptual, la ausencia de equilibrio de las reacciones involucradas.

Se puede plantear, por ejemplo, la adición discretizada y proporcional de las cantidades de elementos disueltos previstos para una determinada reacción, mediante la aplicación de algunas ecuaciones cinéticas conocidas en la actualidad. Esta tasa de adición discretizada será tratada en el proceso de cálculo como una modificación impuesta a un sistema inicialmente en equilibrio. Es decir, los cambios inducidos por el proceso irreversible estarán canalizados físico-químicamente, mediante constantes de equilibrio, a otra situación de equilibrio.

El tratamiento de fenómenos cinéticos mediante el empleo estricto de modelos dinámicos supone una descripción del proceso de forma independiente del tiempo, o mejor, se admite que el tiempo es lo suficientemente dilatado como para hacer válidos los supuestos en los que se basa. La utilización de un mo-

delo realmente cinético permite la definición del proceso en función de intervalos temporalmente definidos, con lo que es posible un seguimiento temporal de su evolución.

Como resumen de lo expuesto en este apartado se puede decir que las limitaciones impuestas por el supuesto de equilibrio (total o parcial) subyacen en la utilización de programas basados en este principio. Sin embargo, esta limitación no está tan intrínsecamente relacionada con el programa en sí, como con la utilización que se haga del mismo (Tena *et al.*, 1990).

Aproximación cinética. Perspectivas actuales

En los últimos años se está haciendo un esfuerzo en el desarrollo de nuevas aproximaciones a la interacción agua-roca que puedan reemplazar la asunción de equilibrio parcial con un cálculo completo de las velocidades (o tasas) a las cuales se forman y disuelven los minerales, teniendo en cuenta los procesos importantes que generan y modifican las áreas superficiales reactivas de los minerales: nucleación heterogénea, crecimiento cristalino, disolución y envejecimiento de cristales. Estos avances en la medida de tasas de reacción mineral en el laboratorio permite predicciones cuantitativas de cinética de reacción en campo, sin olvidar la simplificación que ésta supone. La mayoría de las investigaciones se han centrado en reacciones a baja temperatura, principalmente aquellas que involucran minerales silicatados y carbonatados.

Desafortunadamente se han observado discrepancias de más de 4 órdenes de magnitud entre las medidas estimadas en campo y las de laboratorio. Esto puede ser debido a la falta de comprensión del mecanismo de reacción, a errores experimentales, a diferencias en la química de la solución, a imprecisiones en la estimación del área superficial reactiva y el área de contacto mineral-agua, a la variabilidad de la temperatura o la actividad biológica.

Los dos problemas de mayor interés en el tema son: (1) conseguir datos sobre tasas de reacción mineral a partir de observaciones de campo; y (2) extrapolar los datos cinéticos del laboratorio al campo (Brantley y Velbel, 1993). Esta es la vía actual de investigación y dado el enorme interés que se le ha concedido en el ámbito de la investigación y la aplicación a problemas medioambientales, parece claro que en el futuro alcanzará un importante desarrollo.

Conclusiones

Las limitaciones de los códigos basados en el concepto de equilibrio son las lógicas limitaciones de la

aplicación de un cuerpo doctrinal estrictamente termodinámico. Estas limitaciones se pueden resumir en dos puntos fundamentales:

- a) Carencia de capacidad para modelizar procesos controlados por cinética de reacción.
- b) Ausencia de otros planteamientos acoplados a los principios termodinámicos como pueda ser, por ejemplo, el proceso físico de desplazamiento de la solución hídrica (flujo).

Nos encontramos ante los más potentes medios de simulación de sistemas naturales, además de ser, en múltiples circunstancias, los únicos existentes con una contrastada aproximación al medio natural y aunque la base teórica de los códigos de equilibrio constituye sólo una parte muy delimitada de la fisicoquímica, frecuentemente se puede sobrepasar su campo de aplicaciones si se utilizan dentro de un adecuado contexto metodológico y con un perfecto conocimiento de su funcionamiento.

Existen procesos y planteamientos que no podrían abordarse mediante los programas de equilibrio (aquellos que sean puramente cinéticos) y otros en los que la aplicación de los códigos suponga tal grado de simplificación que resulte excesivo. Sin embargo, esto no invalida totalmente el uso de estos códigos en el estudio de procesos controlados por la velocidad de reacción.

Siempre hay que tener presente la importancia e implicaciones de las simplificaciones y supuestos realizados y, en definitiva, no se debe olvidar que «ningún modelo es mejor que los supuestos en los que se basa» (Nordstrom *et al.*, 1979).

El planteamiento de modelos puramente cinéticos se encuentra actualmente limitado por el escaso conocimiento teórico de este tipo de procesos en la Naturaleza. Las constantes de tasa de reacción (parámetros esenciales en este tipo de planteamiento) se han definido mediante experimentos de laboratorio y en sistemas reales muy sencillos, por lo que su extrapolación a procesos naturales resulta muy aventurada.

Realmente este tipo de códigos constituye más una herramienta de investigación que de aplicación, pero dado el impulso que está adquiriendo su planteamiento, es previsible un importante desarrollo y refinamiento en los próximos años.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la oportunidad ofrecida por ENRESA, organizadora de estas jornadas dedicadas a los procesos geoquímicos en la gestión de residuos radiactivos de participar en esta reunión. También agradecen la colaboración prestada por J. Tena y L. F. Auqué del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza, y el apoyo de F. Recreo y A. Tallos de la Unidad de Seguridad de Emplazamientos del Ciemat.

Referencias

- Brantley, S. L. y Velbel, M. A. (1993). Geochemical kinetics of mineral-water reactions in the field and the laboratory. *Chem. Geol.*, 5.
- Helgeson, H. C. (1967). Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solutions at elevated temperatures. *Jour. Phys. Chem.*, 71, 3121-3136.
- (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.
- (1970). A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. Spec. Paper No. 3. In Mineralogical Soc. of America, 50th Anniv. Symposium (B. A. Morgan, ed.), 155-186.
- Herman, J. S. y Lorah, M. M. (1988). Calcite precipitation rates in the field: measurement and prediction for a travertine-depositing stream. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2347-2355.
- Hoffman, M. R. (1981). Thermodynamic, kinetic and extrathermodynamic consideration in the development of equilibrium models for aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 345-353.
- 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, Canada, June 22-26, 1984 (B. Hitchen y E. I. Wallick, ed.). National Water Well Association, Washington, Ohio, USA.
- Lewis, G. N. y Randall, M. (1961). *Thermodynamics*, 2nd ed.; McGraw-Hill, New York.
- Lorah, M. M. y Herman, J. S. (1988). The chemical evolution of a travertine-depositing stream: geochemical processes and mass transfer reactions. *Water Resour. Res.*, 24 (9), 1541-1552.
- Nordstrom, D. K. y Muñoz, J. L. (1986). *Geochemical Thermodynamics*, Blackwell Scientific Publication, 587 págs.
- Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Wigley, T. M., Wolery, T. J., Ball, J. W., Jenne, E. A., Basset, R. L., Crerar, D. A., Florence, T. M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G. R., Lafon, G. M., Mattigod, S. V., McDuff, R. E., Morel, F., Reddy, M. M., Sposito, G. y Thraikill, J. (1979b). A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: *Chemical modeling in aqueous systems, speciation, sorption, solubility and kinetics*. A. Jenne (ed.), Amet. Chem. Soc., Series, 93, 857-892.
- 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.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1980). *Aquatic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York.
- 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 fisicoquímicos en medios acuosos naturales*. Tomos I, II, III, IV. CIE-MAT, Informe interno, 654 págs.