

ACOPLAMIENTO DE MODELOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS Y DE MODELOS DE REACCIONES QUIMICAS

J. Samper * y C. Ayora **

RESUMEN

La distribución espacial de un soluto reactivo y su movimiento a través del medio subterráneo están controlados por procesos hidrodinámicos de transporte de masa (advección, difusión y dispersión) y procesos químicos asociados a reacciones de diversa naturaleza. La mayoría de los modelos de transporte de solutos tienen en cuenta de forma rigurosa los procesos hidrodinámicos, pero sólo consideran las interacciones de tipo químico de forma muy simplificada. Por otro lado, los modelos de especiación química contemplan una gran variedad de procesos químicos en condiciones de equilibrio químico, aunque sólo son aplicables a sistemas acuáticos estáticos sin flujo. En la última década se han desarrollado un número considerable de modelos acoplados que contemplan, con grados muy variables de sofisticación, tanto los procesos hidrodinámicos como los químicos. Estos modelos contienen por un lado las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EDP) correspondientes al transporte de solutos y las correspondientes a los procesos químicos, que en la hipótesis de equilibrio químico, son ecuaciones algebraicas no lineales. Un aspecto importante en la solución del problema es la adecuada selección de las variables primarias dependientes, las cuales satisfacen las ecuaciones de transporte. La inadecuada elección de las variables primarias limita la aplicabilidad del método de solución a sistemas químicos mixtos que contienen reacciones lentas (cinética) y rápidas (equilibrio). Una característica común de la mayoría de los modelos existentes es la extraordinaria exigencia de tiempos de cálculo que motiva que con determinados enfoques sólo sea viable la solución de problemas unidimensionales.

Palabras clave: *modelos, solutos, reacciones químicas, hidroquímica, aguas subterráneas.*

ABSTRACT

During subsurface transport, reactive solutes are subject to a variety of hydrodynamic and chemical processes. The major hydrodynamic processes include advection and convection, dispersion and diffusion. The key chemical processes are complexation including hydrolysis and acid-base reactions, dissolution-precipitation, reduction-oxidation, adsorption and ion exchange. The combined effects of all these processes on solute transport must satisfy the principle of conservation of mass. The statement of conservation of mass for N mobile species leads to N partial differential equations. Traditional solute transport models often incorporate the effects of hydrodynamic processes rigorously but oversimplify chemical interactions among aqueous species. Sophisticated chemical equilibrium models, on the other hand, incorporate a variety of chemical processes but generally assume no-flow systems. In the past decade, coupled models accounting for complex hydrological and chemical processes, with varying degrees of sophistication, have been developed. The existing models of reactive transport employ two basic sets of equations. The transport of solutes is described by a set of partial differential equations, and the chemical processes, under the assumption of equilibrium, are described by a set of nonlinear algebraic equations. An important consideration in any approach is the choice of primary dependent variables. Most existing models cannot account for the complete set of chemical processes, cannot be easily extended to include mixed chemical equilibria and kinetics, and cannot handle practical two and three dimensional problems. The difficulties arise mainly from improper selection of the primary variables in the transport equations.

Key words: *models, solutes, chemical reactions, hydrochemistry, groundwater.*

* E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Campus de Elviña, s/n. 15192 La Coruña.

** Instituto de Ciencias de la Tierra. CSIC. Martí i Franquès, s/n, 08028 Barcelona.

Introducción

La distribución espacial de un soluto reactivo y su movimiento a través del medio subterráneo están controlados por procesos hidrodinámicos de transporte de masa (advección, convección, difusión y dispersión) y procesos químicos asociados a reacciones de diversa naturaleza tales como la formación de complejos, reacciones ácido-base, de hidrólisis, disolución-precipitación, oxidación-reducción, absorción e intercambio iónico. La mayoría de los modelos de transporte de solutos tienen en cuenta de forma rigurosa los procesos hidrodinámicos, pero sólo consideran las interacciones de tipo químico de forma muy simplificada. Por otro lado, los modelos de especiación química contemplan una gran variedad de procesos químicos en condiciones de equilibrio químico, aunque sólo son aplicables a sistemas acuáticos estáticos sin flujo (Morel y Morgan, 1972; Truesdell y Jones, 1974; Westall *et al.*, 1976; Parkhurst *et al.*, 1980).

En la última década se han desarrollado un número considerable de modelos acoplados que contemplan, con grados muy variables de sofisticación, tanto los procesos hidrodinámicos como los químicos (Grove y Wood, 1979; Valocchi *et al.*, 1981; Jennings *et al.*, 1982; Schulz y Reardon, 1983; Walsh *et al.*, 1984; Cederberg, 1985; Kirkner *et al.*, 1985; Lichtner, 1985; Bryant *et al.*, 1986; Lewis *et al.*, 1987; Hostetler *et al.*, 1989; Liu y Narasimham, 1989a y b; Yeh y Tripathi, 1990). Estos modelos contienen, por un lado, las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (EDP) correspondientes al transporte de solutos y las correspondientes a los procesos químicos, que en la hipótesis de equilibrio químico, son ecuaciones algebraicas no lineales. La solución numérica del transporte de un sistema de solutos reactivos puede abordarse básicamente de tres formas diferentes: (1) acoplando adecuadamente un código de transporte de solutos ya existente con otro de especiación química también existente; (2) mediante la sustitución directa de las ecuaciones químicas en las ecuaciones de transporte de masa, dando lugar a un sistema no lineal de EDP acopladas; y (3) resolviendo de forma iterativa primeramente un sistema lineal de EDP y posteriormente el sistema no lineal de ecuaciones químicas. Un aspecto importante en la solución del problema es la adecuada selección de las variables primarias dependientes las cuales satisfacen las ecuaciones de transporte. Las variables secundarias se obtienen a partir de las primarias a través de las ecuaciones de equilibrio químico. La inadecuada elección de las variables primarias limita la aplicabilidad del método de solución a sistemas químicos mixtos que contienen reacciones lentas (cinética) y rápidas (equilibrio). Una característica común de la mayoría de

los modelos existentes es la extraordinaria exigencia de tiempos de cálculo que motiva que con determinados enfoques sólo sea viable la solución de problemas unidimensionales.

En este trabajo se presenta una formulación general del problema, comenzando con la descripción de los procesos de flujo de agua y transferencia de solutos inertes. La cuantificación de estos procesos conduce a la clásica ecuación de advección-difusión del transporte de solutos. La consideración de los procesos de interacción química requiere definir y caracterizar el conjunto del sistema geoquímico. Por ello, se presenta una descripción detallada del tratamiento general de las reacciones químicas. Partiendo del principio de conservación de la masa se presenta un procedimiento general para la selección de las N_C especies primarias o componentes de un sistema geoquímico compuesto por N_E especies ligadas a través de N_R reacciones químicas. A continuación se describe la formulación rigurosa de la condición de equilibrio químico y la expresión de la Ley de Acción de Masas. Las reacciones químicas se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas. Las del primer tipo corresponden a aquellas reacciones que tienen lugar exclusivamente entre especies acuosas e incluyen las reacciones de asociación atómica, las reacciones de ácido-base y las reacciones de oxidación-reducción. En las reacciones heterogéneas participan especies existentes en dos fases distintas. Los ejemplos de este tipo de reacciones que se describen incluyen los de adsorción superficial, las de intercambio iónico y las de disolución-precipitación. A diferencia de los sistemas estáticos, en los sistemas dinámicos con flujo de agua la distinción entre equilibrio químico y cinética está íntimamente ligada a las características del transporte de masa. La hipótesis de equilibrio químico se justifica siempre que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio sea muy inferior a los tiempos característicos de transporte (advectivo y dispersivo). La descripción de las reacciones químicas se completa con el análisis de los procesos cinéticos. La consideración conjunta del transporte y de las reacciones químicas conduce a un sistema de ecuaciones en derivadas parciales (EDP). Se presenta una descripción de las principales familias de métodos de solución numérica de dichas ecuaciones, que fundamentalmente se reducen a tres formas diferentes: (1) acoplando adecuadamente un código de transporte de solutos ya existente con otro de especiación química también existente; (2) mediante la sustitución directa de las ecuaciones químicas en las ecuaciones de transporte de masa, dando lugar a un sistema no lineal de EDP acopladas; y (3) resolviendo de forma iterativa primeramente un sistema lineal de EDP y posteriormente un sistema no lineal de ecuaciones químicas.

Descripción físico-matemática del transporte de solutos

Flujo de agua

El flujo de agua a través de un medio poroso, en respuesta a las variaciones de presión y de las fuerzas gravitatorias, viene dado por la Ley de Darcy que, en su forma más general, tiene la expresión:

$$\mathbf{q} = - \frac{k}{\mu} (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (1)$$

donde \mathbf{q} es la velocidad de Darcy que representa el volumen de agua que atraviesa la unidad de superficie normal al movimiento por unidad de tiempo; k es la permeabilidad intrínseca del medio; ρ y μ son la densidad y viscosidad del fluido; p es su presión; y \mathbf{g} es un vector dirigido verticalmente hacia abajo y cuyo módulo es la aceleración de la gravedad. En general, k puede tener naturaleza tensorial. En general se puede despreciar la influencia que sobre el flujo tienen las variaciones de concentración de solutos y de temperatura. En este caso la Ley de Darcy se puede escribir como:

$$\mathbf{q} = - K \nabla h \quad (2)$$

con

$$K = \frac{k\rho g}{\mu}$$

y

$$h = \frac{p}{\rho g} + z$$

donde K es el tensor de conductividad hidráulica, h es el nivel piezométrico (que representa la energía del agua por unidad de peso) y z es la elevación.

La ecuación de flujo se obtiene sustituyendo la Ley de Darcy en la ecuación de la conservación de masa, resultando

$$\nabla \cdot (K \cdot \nabla h) + w = S_S \frac{\partial h}{\partial t} \quad (3)$$

donde w es el término de fuente-sumidero volumétrico de agua por unidad de volumen del acuífero, y S_S es el coeficiente de almacenamiento específico, que se define como el volumen de agua liberado por unidad de volumen de acuífero al descender el nivel en una unidad.

En los casos en los que no es necesario estudiar la componente vertical del flujo, resulta conveniente definir la transmisividad y el coeficiente de almacenamiento como:

$$T(x,y) = \int_{z_{base}}^{z_{techo}} K(x,y,z) dz = \bar{K}b \quad (4)$$

$$S(x,y) = \int_{z_{base}}^{z_{techo}} S_S(x,y,z) dz = \bar{S}_S b \quad (5)$$

donde z_{base} y z_{techo} son las cotas del techo y de la base del acuífero, respectivamente; b es su espesor y \bar{K} y \bar{S}_S representan los valores medios de la conductividad hidráulica y del coeficiente de almacenamiento específico a lo largo de la vertical. Con estas definiciones, la ecuación de flujo en dos dimensiones se reduce a:

$$\nabla \cdot (T \cdot \nabla h) + r = S \frac{\partial h}{\partial t} \quad (6)$$

donde r es el término fuente-sumidero de agua por unidad de superficie de acuífero.

La ecuación (6) es válida para acuíferos confinados. En acuíferos libres el extremo superior de las integrales (4) y (5) es variable e igual al nivel del agua. Esto hace que la transmisividad sea función del nivel. En general, esta dependencia se toma como lineal, suponiendo $T = \bar{K} (h - z_{base})$. El cambio es mucho más sustancial para el coeficiente de almacenamiento, que se convierte en: $S = S_S (h - z_{base}) + S_Y$, donde S_Y es la porosidad drenable que suele ser varios órdenes de magnitud mayor que el primer sumando, por lo que normalmente este último se desprecia. Con estos cambios, la ecuación de flujo en acuíferos libres se convierte en no lineal. Afortunadamente, cuando las variaciones de espesor saturado no son excesivas se pueden despreciar tanto las variaciones del coeficiente de almacenamiento como las de la transmisividad sin que por ello se cometan grandes errores en los resultados.

La solución de la ecuación de flujo en cualquiera de sus formas requiere conocer T , S y r (o K , S_S y w) en todos los puntos del dominio y las condiciones existentes en sus límites. En hidrología subterránea se emplean habitualmente todos los tipos clásicos de condiciones de contorno. Las condiciones de nivel fijo, tipo Dirichlet, se emplean para caracterizar contornos en los que se conoce el nivel y sus variaciones. Es común tratar de esta forma los contactos entre un acuífero y el mar o un lago o río (siempre que éstos estén bien conectados con el acuífero). La condición de caudal fijo, tipo Neumann, se utiliza cuando se conoce el caudal a través de un contorno. Es

frecuente imponerla en los contactos entre distintas formaciones y en los contactos con ríos convenientemente aforados. La condición de tipo mixto implica establecer una relación, normalmente lineal, entre el nivel del acuífero y el flujo a través del contorno.

Transferencia de masa para solutos conservativos

En ausencia de reacciones químicas con otros solutos o de interacción con el medio sólido, es decir, para un soluto conservativo, la distribución espacio-temporal de la distribución espacial de concentración está controlada por: (1) el movimiento de traslación en la dirección del flujo (advección, también llamada convección), y (2) los fenómenos de mezcla longitudinal y transversal, que dan lugar al aumento del tamaño de la zona contaminada y la disminución de las concentraciones máximas (dispersión).

La advección es debida al movimiento del soluto junto con el agua. La dispersión por su parte es debida a los mecanismos de dispersión mecánica y difusión molecular. Esta última es causada por el movimiento browniano de las moléculas del soluto, que dan lugar a una transferencia de masa hacia las zonas de menor concentración. La dispersión mecánica se refiere a los procesos de mezcla provocados por las variaciones locales del módulo y dirección del vector velocidad con respecto a su valor medio.

La ecuación de transporte se obtiene a partir de la condición de continuidad de masa en un volumen elemental. El balance neto de los flujos másicos de entrada y salida debe ser igual al cambio de masa por unidad de tiempo. La ecuación resultante es:

$$-\nabla \cdot \mathbf{F} = \frac{\partial (\phi c)}{\partial t} \quad (7)$$

donde ∇ es divergencia; \mathbf{F} es el vector de flujo de masa; ϕ es la porosidad; c es la concentración y t es el tiempo. El vector de flujos puede descomponerse en las tres componentes descritas anteriormente, es decir

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_a + \mathbf{F}_m + \mathbf{F}_d \quad (8)$$

donde \mathbf{F}_a es el flujo advectivo, \mathbf{F}_m es el debido a la dispersión mecánica y \mathbf{F}_d es el debido a la difusión molecular. \mathbf{F}_d se obtiene a partir de la Ley de Fick, equivalente a la de Darcy, con una corrección en el coeficiente de difusión en medio continuo, D_d por la porosidad, ϕ , y por la tortuosidad τ . Según la Ley de Fick, \mathbf{F}_d viene dada por

$$\mathbf{F}_d = -\phi \frac{D_d}{\tau} \mathbf{I} \cdot \nabla c \quad (9)$$

donde \mathbf{I} es el tensor unidad. El flujo advectivo viene dado por el producto del caudal unitario (velocidad de Darcy \mathbf{q}) por la concentración:

$$\mathbf{F}_a = \mathbf{q}c \quad (10)$$

La velocidad real \mathbf{v} del agua es igual a \mathbf{q}/ϕ . La caracterización del flujo dispersivo es más compleja. Para ello se puede adoptar el método propuesto por Bear (1972), que consiste en promediar el transporte a través de capilares aleatoriamente distribuidos. Este enfoque conduce a una expresión similar a la de la difusión molecular, aunque en una escala más grande, es decir

$$\mathbf{F}_m = -\phi \mathbf{D}_m \cdot \nabla c \quad (11)$$

donde \mathbf{D}_m es el tensor de dispersión mecánica. Sus direcciones principales son paralelas y perpendiculares al flujo y sus valores principales son los coeficientes de dispersión longitudinal y transversal, respectivamente. El coeficiente de dispersión es proporcional a la velocidad, de forma que:

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L v \\ D_T &= \alpha_T v \end{aligned} \quad (12)$$

donde α_L y α_T son las dispersividades longitudinal y transversal, respectivamente, que tienen dimensiones de longitud y son parámetros característicos del medio. Sustituyendo (9), (10) y (11) en (7) resulta la expresión clásica de la ecuación de transporte:

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{D} \cdot \nabla c) - \nabla \cdot (\mathbf{q}c) = \frac{\partial (\phi c)}{\partial t} \quad (13)$$

En esta expresión aparece el tensor de dispersión \mathbf{D} , que engloba tanto a la difusión molecular como a la dispersión mecánica,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_m + \frac{D_d}{\tau} \mathbf{I} \quad (14)$$

Bear (1972) muestra un resumen de un gran número de ensayos de laboratorio que apoyan esta expresión. Si hay fuentes y/o sumideros de solutos se añaden al primer miembro de (13). Si c^* es la concentración del término fuente de agua r , la ecuación 13 se convierte en

$$\nabla \cdot (\phi \mathbf{D} \cdot \nabla c) - \mathbf{q} \cdot \nabla c + r(c^* - c) = \phi \frac{\partial c}{\partial t} \quad (15)$$

donde además se ha utilizado la siguiente igualdad que se deduce de la ecuación del flujo (3):

$$(-\nabla \cdot \mathbf{q} + r - \frac{\partial \phi}{\partial t}) c = 0 \quad (16)$$

Para resolver (15) es necesario conocer los parámetros de transporte (ϕ , α_L , α_T), las condiciones de contorno y el campo de velocidades, \mathbf{v} . Las condiciones de contorno que se pueden utilizar son las siguientes: (1) Concentración constante (Dirichlet)

$$c = c_0 \quad (17a)$$

Esta condición se suele imponer cuando una parte del contorno está en contacto con una fuente de concentración conocida (lagos, depósitos, etc.); (2) Flujo dispersivo constante (Neumann)

$$\mathbf{D} \cdot \frac{\partial c}{\partial \mathbf{n}} = \mathbf{F}_D \quad (17b)$$

donde \mathbf{F}_D es el flujo dispersivo normal al contorno. Esta condición sólo suele emplearse cuando el flujo dispersivo es nulo, típicamente en contornos impermeables; y (3) Condición mixta (Cauchy)

$$\mathbf{q}c - \phi \mathbf{D} \cdot \frac{\partial c}{\partial \mathbf{n}} = q_0 c_0 \quad (17c)$$

que se emplea en los contornos con una fuente de caudal unitario, q_0 , y concentración, c_0 , conocidas. La condición en los contornos de salida suele ser difícil de definir. A veces se eligen lo suficientemente alejados como para que el tipo seleccionado (Neumann o Dirichlet) no afecte negativamente a la solución. Otras veces se toma la condición tipo Neumann con, $\mathbf{F}_D = 0$, lo cual implica que a través del contorno sólo hay flujo advectivo. Para el cálculo del campo de velocidades hay dos alternativas: o bien calcularlas directamente a partir de la función de corriente, o mediante la aplicación de la ley de Darcy a partir de los niveles piezométricos. La segunda opción es la más empleada y requiere haber calculado previamente los niveles. Para ello es necesario resolver la ecuación de flujo (6). En la práctica, la modelación requiere preparar primero el modelo de flujo (resolviendo la ecuación (6)). A partir de los niveles calculados y mediante la Ley de Darcy se calculan las velocidades. A continuación se resuelve la ecuación de transporte (16) con sus correspondientes condiciones de contorno (17).

La ecuación diferencial en derivadas parciales que gobierna el transporte de un soluto conservativo (ecuación 15) tiene una naturaleza matemática de

tipo mixto. Cuando predomina el transporte advectivo la ecuación adquiere un carácter hiperbólico, mientras que cuando predomina el transporte dispersivo-difusivo el carácter es de tipo parabólico. El predominio de cada uno de estos mecanismos de transporte se caracteriza mediante el número de Peclet, P , definido como

$$P = \frac{vL^*}{D}$$

donde L^* es una longitud característica del problema, que coincide con el tamaño Δx de la malla cuando se construye el número de Peclet de la malla. Puesto que la velocidad puede variar de unos puntos a otros del medio subterráneo, en general P también varía y por tanto el carácter matemático de la ecuación es distinto en distintas zonas del acuífero. Esto se traduce en que los métodos numéricos Lagrangianos que son adecuados para las ecuaciones hiperbólicas (p.e. el método de las características) pierden su eficacia en las zonas del acuífero en las que la ecuación es parabólica. Recíprocamente los métodos numéricos Eulerianos (como los utilizados en la resolución de la ecuación del flujo) que funcionan bien para ecuaciones parabólicas y elípticas adolecen de problemas numéricos cuando la ecuación tiene un carácter hiperbólico.

Básicamente existen tres grandes grupos de métodos de solución para la ecuación de advección-dispersión:

- Métodos Lagrangianos. Funcionan bien para ecuaciones hiperbólicas. Generalmente requieren mallas móviles sin restricciones sobre el tamaño Δx de la malla y el tamaño de la discretización temporal, Δt . Sin embargo, en medios muy heterogéneos y con presencia de varias fuentes de solutos presentan problemas numéricos por la gran deformabilidad de la malla.

- Métodos Eulerianos. Funcionan bien para ecuaciones parabólicas y elípticas. Trabajan con una malla fija. En presencia de frentes abruptos de concentraciones suelen conducir a soluciones con oscilaciones numéricas. Estas oscilaciones se pueden reducir refinando la malla o bien utilizando esquemas de ponderación contracorriente (upstream weighting). Sin embargo, estos remedios producen una cierta dispersión numérica, que se puede acotar imponiendo que el número de Peclet sea menor que 2 y que el número de Courant $C = v \Delta t / \Delta x$ sea menor que 1/3. Estas restricciones en Δx y Δt pueden conducir a veces a una discretización espacio-temporal muy costosa. Sin embargo, nuestra experiencia trabajando con estos métodos indica que los problemas numéricos sólo se presentan cuando $C > 1$ y $P > 20$.

• Métodos mixtos Eulerianos-Lagrangianos. Estos métodos intentan aprovechar las ventajas de cada uno de los dos métodos anteriores. En este grupo de métodos se incluyen los métodos de trazado de partículas y los del camino aleatorio. Sin embargo, no parece que exista todavía un método mixto totalmente satisfactorio.

Los métodos utilizados más comúnmente en la solución de la ecuación del transporte de solutos son los Eulerianos, y en particular los que se basan en el método de los elementos finitos. Hay que tener en cuenta que antes de resolver la ecuación de transporte es necesario resolver primero la ecuación del flujo (mediante un método de malla fija). Por ello, tiene ventajas resolver la ecuación del transporte utilizando la misma malla fija que para el flujo. Aplicando el método de Galerkin de residuos ponderados a la ecuación diferencial del transporte de solutos (ecuación 15) se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del tipo:

$$\mathbf{E}h + \mathbf{F} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{g}$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{F} son matrices cuadradas de orden N (número de nudos de la malla), \mathbf{c} es el vector de concentraciones nodales y \mathbf{g} es el vector de términos independientes. Utilizando un esquema de diferencias finitas para aproximar la derivada temporal se obtiene:

$$\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{F}}{\Delta t}\right) \mathbf{c}^{k+1} = \mathbf{g} + \frac{\mathbf{F}}{\Delta t} \mathbf{c}^k$$

donde \mathbf{c}^k es el vector de concentraciones nodales en el tiempo t_k y Δt es el intervalo de tiempo entre t_{k+1} y t_k , $\Delta t = t_{k+1} - t_k$. Las expresiones de \mathbf{E} , \mathbf{F} y \mathbf{g} vienen dadas por:

$$E_{ij} = \sum_e E_{ij}^e = \sum_e \left\{ \int_{\Omega_e} [\mathbf{D}^e \nabla \xi_i \nabla \xi_j + q^e \xi_i \nabla \xi_j + q_r^e \xi_i \xi_j + \phi^e b^e \lambda] d\mathbf{x} \right\}$$

$$F_{ij} = \sum_e F_{ij}^e = \sum_e \int_{\Omega_e} b^e \phi^e \xi_i \xi_j d\mathbf{x}$$

$$g_i = \int_{\Omega} (q^e c_i^* \xi_i) d\mathbf{x} = \int_{\Gamma_e} M_i \xi_i dL$$

en estas expresiones ϕ^e es la porosidad del elemento e , \mathbf{q}^e es el vector velocidad de flujo en el elemento e , q_r^e es la recarga en el elemento e , \mathbf{D}^e es el tensor de dispersividades del elemento e , M_i es la masa de soluto prescrita en el nudo i y c_i^* es la concentración externa prescrita en el nudo i .

Reacciones químicas

Tratamiento general de las reacciones químicas

En este apartado se presenta un método general de construcción de reacciones químicas basado exclusivamente en el principio de conservación de la masa de los constituyentes de un sistema cerrado. Consideramos sistema a cada una de las unidades discretas en que se divide el espacio y el tiempo en el tratamiento numérico del transporte de solutos en un medio acuoso. Consideramos constituyentes atómicos del sistema a cada uno de los elementos químicos o átomos diferentes que son necesarios para describir el sistema. Se define como especie a toda entidad química distinguible de otras por: a) su composición elemental o fórmula química, y b) por la fase donde se encuentra (ej.: el CO_2 es una especie diferente en el gas y en la solución acuosa; el CaCO_3 es una especie diferente en la calcita y en la dolomita).

Principio de conservación de masa. El principio de conservación de masa en un sistema cerrado puede expresarse algebraicamente como:

$$\sum_{i=1}^{N_T} n_i a_{ik} = b_k \quad k = 1, \dots, N_E \quad (18)$$

donde b_k es el número total de moles del elemento k , N_E el número de elementos químicos o constituyentes atómicos, n_i el número de moles de la especie i , N_T el número de especies existentes en el sistema, y a_{ik} el subíndice del elemento k en la fórmula química de la especie i . La expresión matricial-vectorial de la ecuación anterior es:

$$\mathbf{A}'\mathbf{n} = \mathbf{b} \quad (19)$$

donde \mathbf{b} y \mathbf{n} son los vectores abundancia de cada elemento químico y de cada especie, respectivamente, y \mathbf{A} es la matriz ($N_T \times N_E$) de subíndices de las fórmulas de las especies.

Los componentes de un sistema son un conjunto de entidades químicas independientes entre sí que permiten su descripción completa. La elección de los componentes es arbitraria y sólo responde a motivos de conveniencia. Así, los N_E constituyentes atómicos del sistema forman un conjunto de componentes más intuitivo: son independientes entre sí y permiten expresar todas las especies del sistema como una combinación de ellos (es decir, la fórmula química elemental). Sin embargo, en las soluciones acuosas los constituyentes atómicos raramente existen como tales, sino que forman o bien iones monoatómicos o bien grupos o especies que son las que reaccionan entre sí. Por ello, considerar los constituyentes atómi-

cos como componentes implicaría añadir al conjunto de reacciones entre especies, las reacciones de formación de dichas especies, que en general son poco conocidas. Por ello en el tratamiento de soluciones acuosas es más conveniente considerar como componentes a un conjunto de N_C especies químicas, independientes entre sí, que permitan describir de forma directa las reacciones químicas que tienen lugar en el sistema. A este conjunto de N_C componentes se les denomina también especies primarias.

Desde un punto de vista matemático la definición de componente equivale a la de base de un espacio vectorial de reacciones químicas. Los N_E constituyentes atómicos constituyen la base más intuitiva de este espacio. Las N_C especies primarias constituyen una base más práctica. Todo conjunto que cumpla la definición de base del mismo espacio debe tener el mismo número de elementos. Por ello, N_E y N_C deben ser iguales.

En un sistema formado por N_T especies diferentes, las posibles reacciones químicas independientes que pueden tener lugar entre ellas se pueden representar algebraicamente mediante combinaciones lineales de las mismas:

$$\sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} Q_i = 0 \quad j = 1, \dots, N_R \quad (20)$$

donde Q_i es la fórmula química de la especie i , y v_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j . La matriz de coeficientes estequiométricos \mathbf{T} es rectangular de orden $N_R \times N_T$ y rango N_R . Si las reacciones son independientes \mathbf{T} , contiene una submatriz de orden $N_R \times N_R$ no singular. Por lo tanto, mediante operaciones lineales entre filas (análogo a la reducción de Gauss-Jordan) podemos obtener una nueva matriz \mathbf{P} equivalente:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{S}, -\mathbf{I}) \quad (21)$$

donde \mathbf{I} es una submatriz identidad de orden $N_R \times N_R$, y \mathbf{S} es una submatriz rectangular de orden $N_R \times N_C$, siendo $N_C = N_T - N_R$. En la matriz \mathbf{P} ($N_R \times N_T$) cada fila representa una reacción independiente y cada columna una especie química. De esta manera un conjunto de N_R especies, correspondientes a las columnas de la submatriz identidad \mathbf{I} , aparecen expresadas como combinaciones lineales del resto de especies (las N_C columnas de la submatriz \mathbf{S}). Estas N_C especies se llaman especies primarias, y las restantes N_R especies son las especies acuosas secundarias y las especies en otras fases no acuosas. Más detalladamente, los términos de la matriz \mathbf{P} son:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1N_C} & -1 & 0 & \dots & 0 \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2N_C} & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ v_{N_R1} & v_{N_R2} & \dots & v_{N_R N_C} & 0 & 0 & \dots & -1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Los valores de v_{ji} de la submatriz \mathbf{S} de la matriz \mathbf{P} se obtienen mediante la aplicación del principio de conservación de masa de un elemento químico k en un sistema cerrado. Este procedimiento es el realizado intuitivamente en el proceso conocido como ajustar una reacción. Así, llamado ξ_j al grado de progreso de la reacción j (Helgeson, 1979), a partir de la ecuación (18) se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{N_T} \frac{\partial n_i}{\partial \xi_j} a_{ik} = \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} a_{ik} = 0 \quad k=1, \dots, N_E; \quad j=1, \dots, N_R \quad (23)$$

donde $\partial n_i / \partial \xi_j$ es la variación del número de moles de la especie i respecto al progreso de la reacción j , es decir, el coeficiente estequiométrico v_{ji} . La expresión matricial del principio de conservación de la masa es por tanto:

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0} \quad (24)$$

donde \mathbf{P} es la matriz de coeficientes estequiométricos, de dimensión $N_R \times N_T$, y \mathbf{A} es la matriz de subíndices de las fórmulas de las especies, de dimensión $N_T \times N_C$ y $\mathbf{0}$ es la matriz nula de orden $N_R \times N_T$. El valor de los términos de \mathbf{S} se puede obtener de forma general mediante álgebra matricial sencilla:

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = (\mathbf{S}, -\mathbf{I}) \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 \\ \mathbf{A}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2 = \mathbf{0} \quad (25)$$

de donde se obtiene

$$\mathbf{S} = \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_1^{-1} \quad (26)$$

donde \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 son submatrices de \mathbf{A} de dimensiones $N_C \times N_C$ y $N_R \times N_C$ respectivamente.

Cambio de base. La elección de las especies primarias es arbitraria y depende del orden de las columnas de unos y ceros de la matriz \mathbf{P} , o alternatively del orden de las fórmulas químicas de las especies en la matriz \mathbf{A} . Así, la elección de la segunda y cuarta especie del caso anterior como especies secundarias, y de la primera y segunda de las secundarias como primarias da lugar a una nueva matriz \mathbf{P}' :

$$\mathbf{P}' = \begin{pmatrix} v_{11} & -1 & v_{13} & 0 & \dots & v_{1N_C} & v_{12} & v_{14} & \dots & 0 \\ v_{21} & 0 & v_{23} & -1 & \dots & v_{2N_C} & v_{22} & v_{24} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ v_{N_R1} & 0 & v_{N_R3} & 0 & \dots & v_{N_R N_C} & v_{N_R2} & v_{N_R4} & \dots & -1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

Los términos v_{ji} de la matriz \mathbf{P}' se calculan de manera análoga a lo explicado para \mathbf{P} . Sin embargo, existe un operador matricial, β que transforma la matriz \mathbf{P} en \mathbf{P}' :

$$\mathbf{P}' = \beta \cdot \mathbf{P} \quad (28)$$

donde β puede calcularse directamente comparando la submatriz $(-I)$ de P y la submatriz P'_2 formada por el mismo número de filas y columnas de P' :

$$(P'_1, P'_2) = \beta \cdot (S, -I) \quad (29)$$

de donde:

$$P'_2 = -\beta I$$

y por tanto

$$\beta = -P'_2 \quad (30)$$

Principio de conservación de los electrones. En las reacciones de oxidación-reducción existe intercambio no solamente de la masa de constituyentes atómicos, sino de electrones. En la modelización de este tipo de reacciones es conveniente definir el electrón como un nuevo constituyente del sistema. El valor del subíndice de este constituyente en la fórmula química de cada especie es un indicador del estado de valencia de la especie, y se calcula de acuerdo con (Walsh *et al.*, 1984):

$$a_{ie} = \sum_{i=1}^{N_E-1} a_{ik}(z_k^* - z_{ik}) \quad (31)$$

donde a_{ie} es el valor del subíndice del electrón en la fórmula química de la especie i , $(N_E - 1)$ es el número de elementos químicos constituyentes excepto el electrón, a_{ik} es el subíndice del elemento k en la fórmula de la especie i , z_{ik} es la valencia del elemento k en la especie i , y z_k^* es la valencia máxima del elemento k (excepto para el oxígeno, donde $z_k^* = -2$). El cálculo del coeficiente estequiométrico de las especies involucradas en las reacciones de oxidación-reducción se calcula de la forma general descrita, aplicando el principio de conservación de masa de los elementos químicos y el principio de conservación de los electrones.

Ejemplo. Para facilitar la comprensión de los principios químicos expuestos anteriormente se presenta a continuación un sencillo ejemplo. Sea un sistema hipotético formado por los constituyentes H, O, Fe, C y e, donde se han distinguido las especies H_2O , HCO_3^- , Fe^{3+} , H^+ , e^- , CO_3^{2-} , OH^- y $FeCO_3$ (siderita). La matriz A de constituyentes en este caso es:

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Nótese que el número de elementos constituyentes es $N_E = 5$, el número de especies N_T es igual a 8 y por tanto el número de reacciones N_R es igual a $(N_T - N_E)$ e igual a 3. Elijiendo arbitrariamente las cinco especies primeras como especies primarias, el balance de masas de la ecuación (24) resulta:

$$\begin{bmatrix} v_{11} & \dots & v_{15} & -1 & 0 & 0 \\ v_{21} & \dots & v_{25} & 0 & -1 & 0 \\ v_{35} & \dots & v_{35} & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = 0$$

El cálculo de la matriz S de coeficientes estequiométricos se efectúa a partir de:

$$\begin{bmatrix} v_{11} & \dots & v_{15} \\ v_{21} & \dots & v_{25} \\ v_{35} & \dots & v_{35} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 3 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$S \quad A_1 \quad = \quad A_2$$

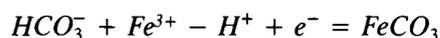
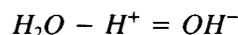
Postmultiplicando por la inversa de A_1 se obtiene la matriz S :

$$S = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Puesto que cada fila representa una reacción independiente y cada columna representa a cada componente, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_2O \\ HCO_3^- \\ Fe^{3+} \\ H^+ \\ e^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} CO_3^{2-} \\ OH^- \\ FeCO_3 \end{bmatrix}$$

que describe las reacciones:



Suponiendo una nueva base de especies primarias: H_2O , Fe^{3+} , e^- , CO_3^{2-} y OH^- , la nueva matriz P' será:

$$P' = \begin{bmatrix} H_2O & HCO_3^- & Fe^{3+} & H^+ & e^- & CO_3^{2-} & OH^- & FeCO_3 \\ v_{11} & -1 & v_{13} & 0 & v_{15} & v_{16} & v_{17} & 0 \\ v_{21} & 0 & v_{23} & -1 & v_{25} & v_{26} & v_{27} & 0 \\ v_{31} & 0 & v_{33} & 0 & v_{35} & v_{36} & v_{37} & -1 \end{bmatrix}$$

y la nueva matriz de coeficientes estequiométricos S' :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_2O \\ Fe^{3+} \\ e^- \\ CO_3^{2-} \\ OH^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} HCO_3^- \\ H^+ \\ FeCO_3 \end{bmatrix}$$

El operador β que transforma P en P' se obtiene directamente de las tres últimas columnas de P' :

$$\beta = - \begin{bmatrix} v_{16} & v_{17} & 0 \\ v_{26} & v_{27} & 0 \\ v_{36} & v_{37} & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

El equilibrio químico

En este apartado se describe un método que permite conocer la abundancia relativa de cada una de las especies existentes en el sistema, una vez formuladas las reacciones químicas que tienen lugar entre ellas. El método parte de la hipótesis de que el sistema está en equilibrio termodinámico, es decir, a una determinada presión y temperatura, la energía libre de Gibbs del sistema es mínima. Esto equivale a suponer que el sistema no realiza espontáneamente trabajo no expansivo (químico en este caso):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{P, T} = 0 \tag{32}$$

donde G es la energía libre del sistema y ξ_j es la variable de progreso en un determinado sentido de la reacción j .

Existen dos métodos de cálculo alternativos, aunque termodinámicamente equivalentes, para introducir la condición de mínima energía libre de Gibbs: (1) La distribución de componentes en el sistema es tal que la suma de sus energías libres molares parciales multiplicadas por el número de moles de cada componente debe ser mínima; (2) Para cada reacción química planteada, las concentraciones de los componentes (o especies primarias) corregidas mediante un factor que describe su comportamiento no ideal, guardan una cierta relación entre ellas conocida como la Ley de Acción de Masas. Aunque existen programas de cálculo basados en el primer método (por ejemplo, Harvie *et al.*, 1987), el segundo es el utilizado habitualmente por la mayoría de los programas de cálculo geoquímico (por ejemplo, Truesdell and Jones, 1974; Crerar, 1975; Reed, 1982; Wolery, 1983; Plummer *et al.*, 1979). El segundo método es más adecuado si se trata de acoplar el cálculo

de la distribución de especies con el transporte de solutos, ya que la Ley de Acción de Masas permite reducir de manera sencilla el número de ecuaciones de transporte.

La Ley de Acción de Masas. La expresión de la Ley de Acción de Masas se deduce de la hipótesis de mínima energía libre. La energía libre es una magnitud extensiva del sistema y se puede expresar como:

$$G = \sum_{i=1}^{N_T} n_i \mu_i \tag{33}$$

donde μ_i es la energía libre molar o potencial químico de la especie i . El valor de μ_i viene dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{34}$$

donde μ_i^0 es un término que mide la diferencia de energía libre molar de la especie i pura, a la temperatura y presión del sistema, respecto a la energía libre molar de la misma especie a una temperatura y presión de referencia, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta del sistema, y a_i es la actividad termodinámica de la especie i . La actividad a_i es un parámetro que mide la proporción de la especie i en el sistema, corregida por un parámetro o coeficiente de actividad que indica el alejamiento del comportamiento termodinámico ideal de la especie i . La proporción de la especie i en el sistema puede expresarse de diferentes formas: c_i en mol/kg para las especies acuosas, fracción molar X_i para el agua y las especies en la fase sólida, y presión parcial p_i para las especies en la fase gaseosa. El valor del coeficiente de actividad γ_i se calcula mediante un modelo (teórico, empírico o mixto) que describe el comportamiento termodinámico de cada especie del sistema.

A partir de la ecuación (33), la variación de energía libre del sistema debida al avance de una reacción química es:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_T} n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi_j} + \sum_{i=1}^{N_T} \mu_i \frac{\partial n_i}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} \mu_i \tag{35}$$

ya que el primer término de la suma, a presión y temperatura constantes, es cero, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem (Denbigh, 1981). La introducción de la condición de equilibrio termodinámico conduce a:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} \mu_i = \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} \mu_i^0 + \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} RT \ln a_i = 0 \tag{36}$$

de donde se deduce:

$$\prod_{i=1}^{N_T} a_i^{v_{ji}} = \exp \left(- \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} \frac{\mu_i^0}{RT} \right) = K_j(p, T) \quad (37)$$

donde K_j es la constante de equilibrio que depende de la presión y temperatura del sistema. Esta ecuación es una ecuación algebraica (EA) no lineal que refleja la relación existente entre las actividades en la condición de equilibrio y es comúnmente conocida como la Ley de Acción de Masas.

Cambio de base y valor de K . En la ecuación (37) se observa que el valor de la constante de equilibrio K_j depende de los valores de los coeficientes estequiométricos v_{ji} de las especies que intervienen en la reacción j . Es evidente, pues, que un cambio en las especies primarias, es decir, un cambio en los valores de v_{ji} , lleva implícito un cambio en los valores de K de las nuevas reacciones. Así, a partir de la ecuación (37) se deduce que:

$$\ln K_j = - \sum_{i=1}^{N_T} v_{ji} \frac{\mu_i^0}{RT} \quad (38)$$

y en forma vectorial-matricial:

$$\mathbf{e} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{r} \quad (39)$$

donde \mathbf{e} es el vector de los logaritmos naturales de las constantes de equilibrio, \mathbf{P} es la matriz de coeficientes estequiométricos (ecuación 22), y \mathbf{r} es el vector de los valores de los potenciales químicos μ_i^0 de las especies divididos por RT .

Si se define una nueva base de especies primarias, los valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio cambian. Sus nuevos valores vienen dados por:

$$\mathbf{e}' = -\mathbf{P}' \cdot \mathbf{r} \quad (40)$$

donde \mathbf{P}' es la nueva matriz de coeficientes estequiométricos. Nótese que los términos de \mathbf{r} no varían mientras no cambie la presión o la temperatura del sistema. Los términos del vector \mathbf{e}' se calculan fácilmente a partir de los valores de \mathbf{e} ya que:

$$\mathbf{e}' = -\mathbf{P}' \cdot \mathbf{r} = -\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{r} = \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{e} \quad (41)$$

donde $\boldsymbol{\beta}$ es el operador de cambio de base definido anteriormente.

Ejemplo. Utilizando de nuevo el ejemplo anterior, se considera el sistema formado por los constituyentes H, O, Fe, C y e. Seleccionando como especies primarias H_2O , HCO_3^- , Fe^{3+} , H^+ y e^- , los valores de

$\ln K$ de las reacciones de formación del resto de las especies son:

$$\ln K_1 = \ln a_{\text{HCO}_3^-} - \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\ln K_2 = \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$\ln K_3 = \ln a_{\text{HCO}_3^-} + \ln a_{\text{Fe}^{3+}} - \ln a_{\text{e}^-} - \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{FeCO}_3}$$

y en el caso de que las especies primarias sean H_2O , Fe^{3+} , e^- , CO_3^{2-} y OH^- , los valores de $\ln K'$ de las nuevas reacciones de formación del resto de las especies serán:

$$\ln K'_1 = \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + \ln a_{\text{CO}_3^{2-}} - \ln a_{\text{OH}^-} - \ln a_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\ln K'_2 = \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - \ln a_{\text{OH}^-} - \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\ln K'_3 = \ln a_{\text{Fe}^{3+}} + \ln a_{\text{e}^-} + \ln a_{\text{CO}_3^{2-}} - \ln a_{\text{FeCO}_3}$$

Sustituyendo en estas expresiones los valores anteriores de $\ln K$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln K'_1 &= \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - \ln K_1 + \ln a_{\text{HCO}_3^-} - \ln a_{\text{H}^+} + \ln K_2 - \\ &- \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{HCO}_3^-} = -\ln K_1 + \ln K_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K'_2 &= \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + \ln K_2 - \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + \ln a_{\text{H}^+} - \\ &- \ln a_{\text{H}^+} = \ln K_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K'_3 &= \ln a_{\text{Fe}^{3+}} + \ln a_{\text{e}^-} - \ln K_1 + \ln a_{\text{HCO}_3^-} - \\ &- \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{FeCO}_3} = -\ln K_1 + \ln K_3 \end{aligned}$$

que es equivalente al resultado de aplicar el operador $\boldsymbol{\beta}$ sobre los primeros valores de $\ln K$:

$$\begin{bmatrix} \ln K'_1 \\ \ln K'_2 \\ \ln K'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ln K_1 \\ \ln K_2 \\ \ln K_3 \end{bmatrix}$$

Reacciones homogéneas

Las reacciones que tienen lugar dentro de la fase acuosa (reacciones homogéneas) pueden ser de asociación iónica, de ácido-base y de oxidación-reducción.

Reacciones de asociación iónica. El continuo movimiento de los iones en una solución acuosa, así como su elevado número por unidad de volumen, hacen posible la existencia de numerosos choques entre ellos y la formación de asociaciones de iones y/o complejos de vida efímera ($\approx 10^{-10}$ s). La distinción

entre complejo e ión asociado se basa en si el tiempo en que los iones permanecen asociados es suficientemente grande como para que los grupos de iones sean detectados o no mediante métodos espectroscópicos (ver discusión en Bockris y Reddy, 1970). La formación de un ión asociado a partir de otros más sencillos puede describirse como una reacción química donde, dados los tiempos de agregación-disgregación, puede suponerse válida la hipótesis de equilibrio. La constante del equilibrio tiene relación con la fracción promedio de iones que puede considerarse asociada.

La aplicación de la Ley de Acción de Masas a las reacciones químicas entre especies, teniendo en cuenta la Ecuación (37), conduce a:

$$K_j = a_j^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} a_i^{\nu_{ji}} \quad (42)$$

donde a_j y a_i son las actividades termodinámicas de la especie secundaria j y la especie primaria i , respectivamente, ν_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie primaria i en la reacción de formación de la especie secundaria j y K_j es la constante de equilibrio de la reacción de disociación de la especie secundaria j . La ecuación anterior permite expresar la concentración de las especies secundarias x_j en función de la concentración de las especies primarias c_j :

$$x_j = K_j^{-1} \gamma_j^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} c_i^{\nu_{ji}} \gamma_i^{\nu_{ji}} \quad (43)$$

donde x_j y c_i son concentraciones (mol/kg), y γ_j y γ_i los coeficientes de actividad termodinámica. Como consecuencia de lo anterior la concentración total de un constituyente elemental o soluto en la solución puede expresarse de forma explícita en función de las concentraciones de las N_c especies primarias:

$$\begin{aligned} C_k &= c_k + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{jk} x_j = \\ &= c_k + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{jk} K_j^{-1} \gamma_j^{-1} \left(\prod_{i=1}^{N_c} c_i^{\nu_{ji}} \gamma_i^{\nu_{ji}} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

donde C_k es la concentración total (mol/kg) de soluto k en la solución, c_k la concentración de la especie primaria correspondiente a dicho soluto y N_x el número de especies secundarias.

De esta forma, en el ejemplo anterior, el total de especies conteniendo el constituyente carbono (o total de carbono analizado en la solución), será:

$$C_C = c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}} = c_{HCO_3^-} + \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H^+}} \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{K_1 \gamma_{H^+} \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

En el caso de la especie H_2O , el valor de C_{H_2O} no es tan inmediato ya que:

$$C_{H_2O} = c_{H_2O} + c_{OH^-} = c_{H_2O} + \frac{c_{H_2O}}{c_{H^+}} \frac{\gamma_{H_2O}}{K_2 \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}}$$

La expresión explícita de la concentración de especies disueltas en función de un número reducido de especies primarias es de gran importancia en el acoplamiento de las reacciones químicas al transporte, ya que permite reducir a N_c el número de especies a transportar, y por lo tanto el número de ecuaciones de transporte a resolver. Las restantes N_x especies pueden calcularse de forma explícita a partir de las concentraciones de las especies primarias.

Reacciones de ácido-base. Son reacciones en las que existe transferencia de protones. El valor de la concentración de protones en la solución puede obtenerse mediante un parámetro interno del sistema, como el balance de cargas, o bien, definiendo una nueva variable.

Dado el pequeño valor de la concentración de protones en muchas soluciones naturales, el primer enfoque requiere un conocimiento preciso de la concentración de todos los iones presentes en la solución, y esta información raramente se posee. La definición de una nueva variable ligada a la concentración de protones es en general más conveniente y puede realizarse mediante:

$$C_H = c_H + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{jH} x_j \quad (45)$$

donde C_H es la concentración total (mol/kg) del constituyente hidrógeno en la solución, c_H es la concentración de protones libres, N_x el número de especies secundarias y ν_{jH} el coeficiente estequiométrico del protón en la j -ésima reacción de ácido-base. De acuerdo con esta definición, la nueva variable o concentración total del constituyente, C_H , representa en realidad el balance o «exceso de protones» de todas las reacciones de ácido-base que tienen lugar en la solución. A diferencia del valor de C_j del resto de solutos, el valor de C_H puede ser negativo. Así, en el ejemplo anterior:

$$\begin{aligned} C_{H^+} &= c_{H^+} - c_{CO_3^{2-}} - c_{OH^-} = \\ &= c_{H^+} - \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H^+}} \frac{K_1 \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{CO_3^{2-}}} - \frac{c_{H_2O}}{c_{H^+}} \frac{K_2 \gamma_{H_2O}}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}} \end{aligned}$$

Este planteamiento permite tratar las reacciones de ácido-base de manera análoga al resto de las reacciones y es preferible en el caso de acoplamiento de las reacciones químicas al transporte de solutos, ya que sólo añade una ecuación de balance de masas análoga a las ecuaciones de transporte del resto de solutos.

Reacciones de oxidación-reducción. En una solución acuosa pueden producirse reacciones químicas de transferencia de electrones de unos átomos a otros y cambios en el estado de valencia de los mismos (reacciones de oxidación-reducción o redox). A pesar de tener lugar en medio acuoso, la hipótesis de equilibrio para las reacciones de transferencia de electrones no está justificada muchas veces por la observación. Así, las estimaciones del estado redox a partir de la concentración de pares de elementos con diferente estado de valencia no coinciden entre sí, ni tampoco con las medidas de potencial en células electroquímicas (Stumm y Morgan, 1981). Este hecho es atribuido a la lenta velocidad de las reacciones de transferencia de electrones, que involucran la rotura de enlaces covalentes entre átomos ligeros (S, C, O, H). El estado redox del sistema puede describirse mediante parámetros intrínsecos, como los pares redox, o bien mediante la definición de una nueva variable. Mediante los pares redox el control del estado redox de una solución se atribuye a un par de especies abundantes en ella ligadas por una transferencia de electrones (O_2/H_2O , SO_4^{2-}/H_2S , Fe^{3+}/Fe^{2+} , CO_2/CH_4). Este es probablemente el enfoque más cercano a la realidad, como lo atestigua la predominancia de cada uno de estos pares de iones en determinados ambientes sedimentarios (Berner, 1981). Sin embargo, no es habitual poseer datos analíticos de la concentración de ambas especies de un par al mismo tiempo.

De manera análoga a lo descrito en las reacciones ácido-base, el estado redox puede también fijarse desde fuera de la solución, mediante la definición de una nueva variable, la concentración de electrones libres («actividad de electrones», de Walsh *et al.*, 1984). A diferencia de los protones, la concentración de estos electrones en una solución es hipotética. Sin embargo, es útil porque permite completar las semi-reacciones redox y tratarlas como el resto de las reacciones químicas. El valor del coeficiente de actividad de esta especie hipotética se supone igual a la unidad. De forma semejante a lo expuesto anteriormente, la concentración total del constituyente electrón C_e se define mediante:

$$C_e = c_e + \sum_{j=1}^{N_x} \nu_{je} x_j \quad (46)$$

donde C_e es la concentración total del constituyente e en la solución, c_e es la concentración de electrones libres y ν_{je} el coeficiente estequiométrico del electrón en la j -ésima semi-reacción redox. Así, en el caso del ejemplo anterior:

$$\begin{aligned} C_e &= c_e + c_{FeCO_3} = \\ &= c_e + \frac{c_e \cdot c_{HCO_3^-} \cdot c_{Fe^{3+}}}{c_{H^+}} \cdot \frac{K_3 \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{FeCO_3} \cdot \gamma_{H^+}} \end{aligned}$$

Análogamente a las reacciones de ácido-base, el valor de C_e representa en realidad el balance o exceso de electrones de todas las reacciones redox que tienen lugar en la solución y entre ésta y otras fases, y, por lo tanto, el valor de C_e puede ser negativo. Así pues, las reacciones redox no necesitan un tratamiento diferente del resto de solutos, y sólo hace falta incorporar al transporte una nueva ecuación de balance de masas correspondiente a la variable «exceso de electrones» («electrones operacionales» de Yeh y Tripathi, 1989).

Un planteamiento semejante, y termodinámicamente equivalente, puede obtenerse mediante la atribución del papel oxidante a la actividad del oxígeno disuelto (Nordstrom y Muñoz, 1986). En la mayoría de ambientes naturales la concentración de oxígeno disuelto es muy inferior a los límites de detección instrumentales (Berner, 1981), por lo que, de manera semejante a la concentración de electrones libres, la concentración de oxígeno como especie primaria puede considerarse también como hipotética. A temperaturas bajas y moderadas los valores de actividad de oxígeno están por debajo de la resolución numérica de los ordenadores convencionales, por lo que este enfoque plantea problemas numéricos semejantes o mayores que el exceso de electrones.

Reacciones heterogéneas

El agua en su tránsito por el terreno va incorporando de forma natural toda una serie de especies químicas que pueden interactuar entre sí mediante reacciones dentro de la fase acuosa (reacciones homogéneas). Las reacciones heterogéneas son aquellas que tienen lugar entre especies de la solución acuosa y de otras fases: una o varias fases sólidas (reacciones de adsorción superficial y reacciones de disolución-precipitación) y/o fluidas (aire principalmente). A diferencia de las reacciones en medio acuoso, la existencia de discontinuidades físicas entre las fases impone barreras cinéticas al flujo de masa entre ellas, y la hipótesis de equilibrio es muchas veces cuestionable.

Reacciones de adsorción superficial. No existe un principio general que describa todos los procesos de adsorción superficial observados, por lo que los modelos de cálculo utilizados se ajustan a un número limitado de casos. Un enfoque consiste en considerar los procesos de adsorción superficial como reacciones químicas de complejación entre especies en solución y grupos de átomos en la superficie de los sólidos (complejos adsorbentes o «surface sites»). Este planteamiento es el más coherente con la aproximación utilizada hasta ahora para las reacciones en medio acuoso. Sin embargo, además de la variación de energía libre involucrada en enlaces químicos, el modelo debería contemplar un término de energía libre asociada a la interacción electrostática entre especies iónicas y superficies cargadas eléctricamente, que en este tipo de procesos puede llegar a ser muy importante.

La Ley de Acción de Masas en el caso de reacciones de adsorción superficial conduce a una expresión explícita de la concentración de soluto adsorbida:

$$y_k = K_k^{-1} \gamma_k^{-1} \prod_{i=1}^{N_C} c_i^{v_{ki}} \prod_{j=1}^{N_S} s_j^{v'_{kj}} \gamma_j^{v'_{kj}} \quad (47)$$

donde y_k es la concentración de la especie adsorbida (mol/kg), γ_k es su coeficiente de actividad, K_k la constante de equilibrio de la reacción, c_i y γ_i la concentración y el coeficiente de actividad de las N_C especies primarias en la solución, v_{ki} su coeficiente estequiométrico en la reacción, s_j y γ_j la concentración y coeficiente de actividad de los N_S complejos adsorbentes superficiales, y v'_{kj} su coeficiente estequiométrico en la reacción de adsorción.

Se carece de un modelo termodinámico que permita calcular los valores de los coeficientes de actividad de los complejos adsorbentes y las especies adsorbidas. Asimismo, el significado físico de los exponentes de los valores de s_j , como descripción de la probabilidad de encontrarse v'_{kj} moléculas independientes no es aplicable estrictamente a complejos superficiales que ocupan lugares fijos. Estas limitaciones conducen, desde el punto de vista práctico, a una dependencia directa de coeficientes empíricos, únicamente válidos en los límites de aplicación del experimento. Así, en numerosas reacciones de adsorción, especialmente para bajas concentraciones de especies en solución y especies adsorbidas, se ha comprobado experimentalmente que para una determinada temperatura se cumple:

$$y_k = \alpha_k c_k^a \quad (48)$$

donde y_k es la concentración de la especie adsorbida (en moles por gramo de sólido), c_k es la concentra-

ción de la especie en la solución (mol/l), a un coeficiente experimental sencillo y α_k es una constante que contiene los cambios de unidades.

Un segundo proceso de incorporación de especies iónicas de una solución a la superficie y los sólidos es mediante el intercambio con iones localizados en las superficies de los sólidos. Este proceso puede ser igualmente descrito mediante el equilibrio químico y la Ley de Acción de Masas, aunque la falta de un modelo termodinámico conduce nuevamente a la utilización de coeficientes experimentales:

$$\alpha_k = \frac{c_i^{v_i} y_k^{v_k}}{c_k^{v_k} y_i^{v_i}} \quad (49)$$

donde α_k es el coeficiente de selectividad empírico, que incorpora los cambios en las unidades en que se expresan las diferentes concentraciones, c_i y c_k son las concentraciones de las especies en solución, y_i e y_k las concentraciones de las especies adsorbidas, y v_i y v_k los coeficientes estequiométricos en la reacción de intercambio iónico. De la expresión anterior se obtiene el valor de la concentración de especie adsorbida:

$$y_k = \alpha_k^{1/v_k} \left(\frac{y_i}{c_i} \right)^{v_i/v_k} c_k \quad (50)$$

Tanto en el caso de la adsorción superficial como en el intercambio iónico se obtienen expresiones explícitas del valor de la concentración de especie adsorbida en función de la concentración de las especies en solución, y la concentración de complejos adsorbentes o iones dispuestos para el intercambio.

Reacciones de disolución-precipitación. La expresión de la Ley de Acción de Masas para las reacciones de disolución-precipitación es:

$$X_m \lambda_m K_m = \prod_{i=1}^{N_C} c_i^{v_{mi}} \gamma_i^{v_{mi}} \quad (51)$$

donde X_m es la fracción molar de la especie m en la fase sólida y λ_m su coeficiente de actividad termodinámica; c_i son las concentraciones (mol/kg), y γ_i los coeficientes de actividad de las N_C especies primarias; v_{mi} el coeficiente estequiométrico de la especie primaria i y K_m la constante de equilibrio de la reacción de disolución-precipitación. En la mayoría de los casos las fases sólidas se consideran compuestos puros por lo que tanto X_m como γ_m son iguales a 1.

Del equilibrio entre la solución acuosa y el sólido únicamente se deduce una determinada proporción entre las especies acuosas involucradas en la reac-

ción, sin especificar la transferencia de masa del sólido. Es decir, la ecuación de la ley de masas no contiene explícitamente un término c_m describiendo la concentración molar de la especie m involucrada en la reacción. Esta característica diferencia estas reacciones de las reacciones homogéneas y de otras reacciones heterogéneas (adsorción e intercambio iónico), y es uno de los principales problemas a resolver en el cálculo geoquímico.

Reacciones con otras fases fluidas. La expresión de la Ley de Acción de Masas para las reacciones entre la fase acuosa y una fase gaseosa es semejante a la de las reacciones de disolución-precipitación:

$$p_f \Gamma_f K_f = \prod_{i=1}^{N_c} c_i^{\nu_i} \gamma_i^{\nu_i} \quad (52)$$

donde p_f es la presión parcial de la especie f en la fase gaseosa y Γ_f su coeficiente de actividad termodinámica; c_i son las concentraciones (mol/kg); γ_i los coeficientes de actividad de las N_c especies primarias; ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie primaria i y K_f es la constante de equilibrio de la reacción. Para valores de presión bajos, como el caso de la atmósfera, la fase gaseosa se comporta como una mezcla ideal y por tanto $\Gamma_f = p_f = p_{total} X_f = \{f\} \cdot R \cdot T$, siendo X_f la fracción molar, y $\{f\}$ la concentración (moll) de la especie f en la mezcla gaseosa. Al igual que en las reacciones de disolución-precipitación, la Ley de Acción de Masas no contiene un término que describa explícitamente la transferencia de masa de la especie f entre ambas fases.

Determinación de las fases del sistema. Como paso previo a la resolución del sistema químico debe determinarse el número de fases que, además de la fase acuosa, forman el sistema. Esto es especialmente aplicable al número de minerales involucrados en el sistema en cada momento. Existe un primer conjunto de fases cuya participación en el sistema es fijada de forma externa. Son aquellas que forman parte del acuífero definido en las condiciones iniciales del cálculo geoquímico. Un segundo conjunto de fases, especialmente minerales, son generadas en la evolución del sistema al imponer la condición de mínima energía libre. Así, el tratamiento termodinámico de las reacciones de disolución-precipitación se realiza fácilmente a través del índice de saturación:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_m} = 2.303 RT S_m \quad (53)$$

donde G es la energía libre del sistema, ξ_m es la variable de progreso de la reacción de disolución-precipitación de la fase m , y S_m es el índice de saturación

de la fase m . De acuerdo con las Ecuaciones (36), (37) y (53), el valor de S_m es:

$$S_m = \sum_{i=1}^{N_c} \nu_{mi} \log a_i - \log K_m \quad (54)$$

donde N_c es el número de especies primarias, a_i es la actividad de la especie primaria i , ν_{mi} es su coeficiente estequiométrico en la reacción de disolución-precipitación de la fase m , y K_m es la constante de equilibrio de la reacción. La condición de mínima energía del sistema puede fijarse a través del índice de saturación. Así, un valor de S_m igual a cero indica que el sistema está en equilibrio respecto a la fase m . Un valor positivo de S_m indica que el sistema evolucionará de forma que la fase m precipitará, y un valor negativo de S_m indica que la fase m tenderá a disolverse. Por lo tanto, las fases minerales que pueden participar en el sistema son aquellas que ya existen inicialmente, más aquellas con S_m positivo de entre un conjunto de posibles fases previamente definido. Existe una restricción al razonamiento anterior: de acuerdo con la regla de las fases, a presión y temperatura constantes, el número de fases no puede superar al de componentes N_c . Si esto sucede deben eliminarse fases participantes en el sistema. De acuerdo con el significado energético de S_m , se elimina del sistema la fase con menor valor positivo de S_m . De la misma manera se excluyen del sistema aquellas fases pre-existentes que disolviéndose alcanzan un número de moles negativo.

Cinética

Mediante la termodinámica del equilibrio químico podemos calcular el estado de mínima energía o estado hacia el cual tiende el sistema. Nada sabemos acerca del camino elegido en su evolución ni del tiempo necesario para alcanzarlo. La cinética es el estudio del camino de evolución del sistema hacia el equilibrio e incorpora explícitamente la variable tiempo.

La geoquímica describe numerosos ejemplos de reacciones en los que no se alcanza el equilibrio, como las reacciones de oxidación-reducción o las de disolución-precipitación. Sin embargo, actualmente no se posee información cuantitativa sobre las leyes cinéticas que gobiernan la mayoría de reacciones químicas en el medio natural. Ello hace que, aunque la teoría cinética permita predecir el comportamiento de sistemas con más exactitud que la termodinámica, muchas veces ello no es posible por desconocimiento de los numerosos parámetros que intervienen en la descripción del proceso. En los últimos años, no obstante, se han acumulado un significativo nú-

mero de datos sobre la cinética de las reacciones de disolución mineral (referidos en Wieland *et al.*, 1988; Murphy y Helgeson, 1989), y menos sobre las de precipitación (Plummer *et al.*, 1979; Rimstidt y Barnes, 1980; Nagy *et al.*, 1990).

En el presente trabajo únicamente se consideran la modelización de las reacciones de disolución-precipitación de las que existan datos sobre su cinética. Para ello supondremos la simplificación de que las reacciones de precipitación tienen un comportamiento simétrico respecto a las de disolución, y utilizaremos de forma general la expresión deducida de los ensayos de disolución mineral (Lasaga, 1984):

$$R_m = \sigma_m k_m (\Omega_m^n - 1)^p \quad (55)$$

donde R_m es la velocidad de disolución mineral (moles de mineral por unidad de volumen de solución y por unidad de tiempo), k_m es la constante de disolución (mol/m^2), σ_m es la superficie reactiva del mineral por unidad de volumen de solución (m^2/m^3), Ω_m es un factor que depende de la composición de la solución, y n y p son dos parámetros a ajustar experimentalmente. En la modelización de la cinética de las reacciones descrita en este trabajo se supondrá el caso más sencillo de cinética lineal, con valores de n y p iguales a 1. Existen, sin embargo, ejemplos de reacciones de disolución con cinética no lineal, con diferencias acusadas de comportamiento respecto al supuesto lineal, especialmente cerca del equilibrio (Steeffel y Van Capellen, 1990).

El valor de k_m se determina mediante experimentos de laboratorio de disolución mineral, generalmente lejos de las condiciones de equilibrio. Su valor depende exponencialmente de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k_m = A e^{-\frac{E_m}{RT}} \quad (56)$$

donde A es una constante a determinar mediante experimentos a diferentes temperaturas, y E_m es la energía de activación del proceso, cuyos valores oscilan entre 30 y 80 kJ/mol para un gran número de minerales (Lasaga, 1984). El valor de Ω_m es una función no lineal de la composición de la solución:

$$\Omega_m = K_m^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} a_i^{\nu_{mi}} = 10^{S_m} \quad (57)$$

De acuerdo con las ecuaciones (53) y (57):

$$\Omega_m = e^{\frac{\delta G/\delta \xi_m}{RT}} \quad (58)$$

donde $\delta G/\delta \xi_m$ es la variación de energía libre del sistema debida a la reacción de disolución. El valor de

la expresión $(\Omega_m^n - 1)^p$ indica, pues, el estado de saturación de la solución respecto al mineral m , de forma que:

$$(\Omega_m^n - 1)^p < 0 \Rightarrow R_m < 0 \Rightarrow \text{disolución}$$

$$(\Omega_m^n - 1)^p > 0 \Rightarrow R_m > 0 \Rightarrow \text{precipitación}$$

$$(\Omega_m^n - 1)^p = 0 \Rightarrow R_m = 0 \Rightarrow \text{equilibrio}$$

Aunque el valor de la superficie específica del mineral σ_m puede medirse adecuadamente en laboratorio, es muy difícil determinarlo en sistemas naturales. El valor de σ_m debe calcularse a partir de hipótesis sobre la forma y tamaño de los granos minerales, y sobre la naturaleza y estructura de la porosidad. Así, por ejemplo, para un volumen V de acuífero de 1 m^3 , formado por granos esféricos de radio $r = 1 \text{ mm}$, con una porosidad intergranular $\phi = 0,01$, la superficie específica σ_m del mineral es:

$$\sigma_m = \frac{4\pi r^2 N}{V\phi} = \frac{4\pi r^2}{V\phi} \frac{V(1-\phi)}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$$

donde N es el número de granos. Si la porosidad es debida a fracturas planas de apertura b igual a 1 mm , la superficie específica σ_m es:

$$\sigma_m = \frac{2n L^3}{bn L^3} = \frac{2}{b} = 2 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$$

donde n es el número de fracturas por unidad de longitud, y L la longitud de un cubo de 1 m^3 de volumen.

La incorporación de la variable tiempo en la expresión de la cinética de las reacciones de disolución-precipitación permite que, a diferencia del supuesto de equilibrio químico, el término fuente de soluto de la ecuación de transporte debido a las reacciones de disolución-precipitación tenga una expresión explícita en función de la composición de la solución:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{mi} R_m = \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{mi} \sigma_m k_m (\Omega_m^n - 1)^p \quad (59)$$

donde dc_i/dt es la variación temporal de la concentración de la especie primaria i debida a los procesos de disolución-precipitación.

Cinética o equilibrio. La opción de tratar las reacciones químicas mediante un enfoque cinético depende de la comparación entre la velocidad de la reacción y la velocidad del flujo. Es decir, el valor relativo de los términos de la ecuación de transporte. Para un caso sencillo unidimensional de porosidad

constante, cinética lineal y simplificada a una especie, la ecuación de transporte se reduce a:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v \frac{\partial c_i}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + k_m^* (c_i - c_{eq}) \quad (60)$$

donde c_i es la concentración de soluto i (mol/m³), v es la velocidad real del flujo (m/s), D es el coeficiente de dispersión (m²/s), c_{eq} es la concentración de soluto i (mol/m³) en equilibrio con el mineral m , y k_m^* es la velocidad efectiva de la reacción de disolución-precipitación del mineral (s⁻¹) definida mediante:

$$k_m^* = v_{mi} \sigma_m \frac{k_m}{c_{eq}} \quad (61)$$

Las reacciones heterogéneas presentan un rango muy variable de velocidades de reacción. Las reacciones lentas progresan de acuerdo con una ley cinética. Las reacciones rápidas suelen alcanzar la situación de equilibrio de forma rápida. El concepto de reacción lenta o rápida es un concepto relativo y por tanto sólo puede establecerse el carácter de una determinada reacción comparando su tiempo característico t_Q (definido como el tiempo necesario para alcanzar una situación muy próxima al equilibrio) con el resto de los tiempos característicos de otras reacciones y con los tiempos característicos hidrodinámicos. Estos últimos corresponden al tiempo convectivo t_C y al dispersivo t_D , que se definen mediante

$$t_C = \frac{L}{v} \quad (62)$$

$$t_D = \frac{L^2}{D} \quad (63)$$

donde L es una longitud característica del sistema. El tiempo t_Q para el caso de la Ecuación 60 viene dado por $t_Q = 1/k_m^*$. La comparación entre el término de reacción química y los otros dos términos de la ecuación de transporte puede realizarse de forma sencilla, aunque aproximada, mediante parámetros adimensionales deducidos de la ecuación de transporte (Domenico y Schwartz, 1990):

$$D_I = \frac{t_C}{t_Q} = \frac{k_m^* L}{v} \quad (64)$$

$$D_{II} = \frac{t_D}{t_Q} = \frac{k_m^* L^2}{D} \quad (65)$$

donde D_I y D_{II} son los números de Dämkohler. Así, para valores de D_I y $D_{II} > 1$, la velocidad de la reac-

ción química es mucho mayor que el transporte por advección y dispersión, respectivamente, y la solución permanece muy próxima al equilibrio local con el mineral m . Por el contrario, para valores de D_I o $D_{II} < 1$, la reacción es más lenta que el transporte y existe desequilibrio local para distancias del orden de L . En este último caso se debe adoptar el enfoque cinético.

Acoplamiento de transporte y reacciones químicas

Del total de especies químicas en disolución siempre se puede seleccionar un subconjunto de N_C especies primarias. El resto de las N_x especies se obtienen a partir de las especies primarias y por ello se denominan especies secundarias. Las especies primarias reaccionan entre sí para dar lugar a N_x especies secundarias. Las especies primarias son móviles y por tanto su ecuación de transporte viene dada por una ecuación similar a la (13) pero en la que es necesario añadir el término fuente-sumidero químico. Considerando únicamente reacciones heterogéneas de disolución-precipitación, la ecuación de transporte para la n -ésima especie primaria viene dada por:

$$\nabla(\phi D \nabla C_n) - q \nabla C_n + r(C_n^* - C_n) + \sum_{k=1}^{N_p} R_{nk} = \phi \frac{\partial C_n}{\partial t} \quad (66)$$

$$n = 1, 2, \dots, N_C$$

donde, C_n es la concentración total de la n -ésima especie primaria, C_n^* es la concentración total de la n -ésima especie primaria en el agua de la recarga, y R_{nk} es la cantidad de masa de la especie primaria n que se incorpora al fluido al disolverse el k -ésimo mineral. El término $\sum_{k=1}^{N_p} R_{nk}$ se puede expresar en función de la variación en el tiempo de las concentraciones precipitadas de las N_C componentes. Se define la concentración precipitada de la n -ésima especie P_n de forma que incluye las contribuciones de los posibles precipitados de cada uno de los N_p minerales presentes, es decir

$$P_n = \sum_{l=1}^{N_p} v_{nl} p_l \quad n = 1, 2, \dots, N_C \quad (67)$$

donde p_l es la concentración de mineral l .

La ecuación de transporte para cada especie primaria (en una dimensión) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\phi D \frac{\partial C_n}{\partial x}) - q \frac{\partial C_n}{\partial x} + r(C_n^* - C_n) - \phi \frac{\partial C_n}{\partial t} = \phi \frac{\partial P_n}{\partial t} \quad (68)$$

$$n = 1, 2, \dots, N_C$$

Definiendo el operador,

$$L(C_n) = \frac{\partial}{\partial x} (\phi D \frac{\partial C_n}{\partial x}) - q \frac{\partial C_n}{\partial x}$$

la Ecuación (68) se puede escribir como:

$$L(C_n) + r(C_n^* - C_n) - \phi \frac{\partial C_n}{\partial t} = \phi \frac{\partial P_n}{\partial t} \quad (69)$$

$$n = 1, 2, \dots, N_C$$

donde la concentración total C_n de la n -ésima especie primaria incluye la concentración c_n de dicha especie y la contribución de todas las especies secundarias en las cuales interviene la n -ésima especie primaria, es decir,

$$C_n = c_n + \sum_{m=1}^{N_x} v_{nm} x_m \quad n = 1, 2, \dots, N_C \quad (70)$$

En las ecuaciones anteriores, x_m es la concentración de la m -ésima especie secundaria, p_l es la concentración de la l -ésima especie precipitada, v_{nm} es el coeficiente estequiométrico de la n -ésima especie primaria en la m -ésima especie secundaria y v_{nl} es el coeficiente estequiométrico de la n -ésima especie primaria en la l -ésima especie precipitada.

Las ecuaciones (67)-(69) deben complementarse con las relaciones químicas adecuadas dependiendo de si los procesos químicos se encuentran en equilibrio o siguen una ley cinética.

Formulación conjunta

Combinando la ecuación de transporte (69) y las ecuaciones (67), (70) y las químicas (42) y (51) la formulación del problema es:

$$L(\mathbf{C}) + r(\mathbf{C}^* - \mathbf{C}) - \phi \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \phi \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (71)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{c} + \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (72)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} \quad (73)$$

$$\log \mathbf{x} = \log \boldsymbol{\alpha} + \mathbf{A}' \log \mathbf{c} \quad (74)$$

$$0 = \log \boldsymbol{\beta} + \mathbf{B}' \log \mathbf{c} \quad (75)$$

donde \mathbf{C} es el vector de las concentraciones totales de las especies primarias N_C , \mathbf{C}^* es el vector de las N_C concentraciones totales en el agua de la recarga, \mathbf{c} es el vector de las concentraciones de las N_C especies primarias, \mathbf{x} es el vector de las N_x especies se-

cundarias, \mathbf{P} es el vector de las N_C componentes precipitadas, \mathbf{p} es el vector de las N_p especies precipitadas, $\mathbf{A} = (v_{nm})$ es la matriz ($N_C \times N_x$) de coeficientes estequiométricos de las reacciones entre especies primarias y secundarias, $\mathbf{B} = (v_{nl})$ es la matriz ($N_C \times N_p$) de coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución-precipitación entre especies primarias y precipitadas, $\boldsymbol{\alpha}$ es el vector de las constantes de estabilidad (de equilibrio modificadas) de las N_x reacciones de formación de las especies secundarias y $\boldsymbol{\beta}$ es el vector de las constantes de estabilidad (de equilibrio modificadas) de las N_p reacciones de disolución-precipitación.

Con objeto de poder abordar la solución de una forma general, es conveniente definir la concentración total analítica T_n de cada una de las especies primarias de forma que

$$T_n = C_n + P_n \quad (76)$$

Introduciendo esta nueva concentración, el problema se plantea de la siguiente forma:

$$\phi \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} - L^*(\mathbf{T}) = -L^*(\mathbf{P}) + r\mathbf{C}^* \quad (77)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{C} + \mathbf{P} \quad (78)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{c} + \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (79)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} \quad (80)$$

$$\log \mathbf{x} = \log \boldsymbol{\alpha} + (\mathbf{A})' \log \mathbf{c} \quad (81)$$

$$0 = \log \boldsymbol{\beta} + (\mathbf{B})' \log \mathbf{c} \quad (82)$$

donde \mathbf{T} es el vector de las concentraciones totales analíticas de las N_C especies primarias y $L^*(\cdot)$ es un nuevo operador definido de modo que $L^*(\mathbf{M}) = L(\mathbf{M}) - r\mathbf{M}$. Si se sustituye (81) en (79) y el resultado obtenido se vuelve a sustituir en (78), y además se sustituye (80) en (78), se obtiene finalmente el conjunto de ecuaciones

$$\phi \frac{\partial T_n}{\partial t} - L^*(T_n) = -L^*(P_n) + rC_n^* \quad (83)$$

$$n = 1, 2, \dots, N_C$$

$$T_n = c_n + \sum_{m=1}^{N_x} (v_{nm}) (\alpha_m \prod_{n=1}^{N_C} c_n^{v_{nm}}) + \sum_{l=1}^{N_p} v_{nl} p_l \quad (84)$$

$$n = 1, 2, \dots, N_C$$

$$1 = \beta_l \prod_{n=1}^{N_C} c_n^{v_{nl}} \quad l = 1, 2, \dots, N_p \quad (85)$$

que se compone de N_C ecuaciones diferenciales de transporte de las N_C especies primarias y de $(N_C + N_p)$ ecuaciones algebraicas correspondientes a las reacciones químicas.

Métodos de solución

Básicamente existen tres alternativas para resolver el problema. La primera de ellas consiste en acoplar modelos geoquímicos existentes (tipo PHREEQE) con modelos de transporte también existentes (como por ejemplo, TRUMP y PHREEQE). [Véase Narasimham *et al.* (1986)].

La segunda opción consiste en sustituir directamente las ecuaciones químicas en las ecuaciones diferenciales de transporte. Esta opción tiene la limitación de que sólo permite considerar reacciones que obedecen una ley cinética. Por otro lado, requiere la solución de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales no lineales acopladas entre sí. Para su solución numérica suele utilizarse el método iterativo de Newton-Raphson. Ejemplos obtenidos con este tipo de enfoque pueden verse en Samper *et al.* (1993).

La tercera opción se basa en resolver de forma iterativa un ciclo secuencial que consta de la solución de ecuaciones diferenciales de transporte lineales (una para cada especie primaria) y de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales correspondientes a los procesos químicos. Este método se conoce con el nombre de método de iteración secuencial. El método se basa en resolver por separado las ecuaciones de transporte (Ecuación 83) y las ecuaciones químicas (Ecuaciones 84 y 85). Para ello, en la iteración j la Ecuación 83 se resuelve calculando los valores nodales de las concentraciones totales analíticas $T^{(j)}$ suponiendo conocido el valor de las concentraciones precipitadas obtenido en la iteración anterior, $P^{(j-1)}$. Nótese que el cálculo de $T^{(j)}$ a partir de la Ecuación 83 implica resolver un sistema lineal de ecuaciones (idéntico al correspondiente a un soluto conservativo). En el siguiente paso del ciclo iterativo se resuelven las ecuaciones químicas (83 y 84) adoptando para T un valor igual a $T^{(j)}$. Estas ecuaciones no son lineales y se resuelven por un método iterativo del tipo Newton-Raphson. Una vez resueltas se obtienen los valores de $c^{(j)}$ y $p^{(j)}$. A partir de $p^{(j)}$ se calcula el nuevo valor de las concentraciones precipitadas $P^{(j)}$ mediante la Ecuación 80. El nuevo valor de $P^{(j)}$ se compara con el de la iteración anterior $P^{(j-1)}$. Si la diferencia entre los dos valores [la norma del vector $(P^{(j)} - P^{(j-1)})$] es menor que un cierto criterio de tolerancia se concluye el ciclo iterativo. En caso contrario el nuevo valor de $P^{(j)}$ se utiliza para volver a resolver la Ecuación 83, reiniciando de nuevo el ciclo iterativo.

Conclusiones

La distribución espacial de un soluto reactivo y su movimiento a través del medio subterráneo están controlados por procesos hidrodinámicos de transporte de masa y por procesos químicos de muy diversa naturaleza. La mayoría de los modelos de transporte de solutos tienen en cuenta de forma rigurosa los procesos hidrodinámicos, pero sólo consideran las interacciones de tipo químico de forma muy simplificada. Por otro lado, los modelos de especiación química contemplan una gran variedad de procesos químicos en condiciones de equilibrio químico. Sin embargo, sólo son aplicables a sistemas estáticos sin flujo de agua. Aunque se ha dedicado un gran esfuerzo en la última década al desarrollo de modelos acoplados, la realidad es que se carece de herramientas cuantitativas eficientes que puedan aplicarse de forma general al estudio de sistemas químicos mixtos que contengan reacciones lentas (cinética) y rápidas (equilibrio). Este trabajo ha presentado una formulación general del problema, incluyendo una descripción detallada de los procesos de flujo de agua y transferencia de solutos y del tratamiento general de las reacciones químicas. La cuantificación de estos procesos junto con la formulación del principio de conservación de la masa conducen a la formulación matemática general del problema. Por último, se han descrito los principales métodos de solución numérica de dichas ecuaciones. Las líneas de investigación actuales se centran en el desarrollo de modelos de naturaleza modular que permitan simular simultáneamente procesos químicos en equilibrio y con cinética para condiciones de flujo en dos y tres dimensiones y todo ello de forma numéricamente eficiente de modo que sean aplicables a la simulación de sistemas químicos reales con un número de especies relativamente grande.

Referencias

- Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*, Elsevier, New York, 764 págs.
- Berner, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petrol.*, 51, 359-365.
- Bockris, J. O. M. y Reddy, A. K. N. (1970). *Modern electrochemistry*, v. I, Plenum Press, New York, 622 págs.
- Bryant, S. L., Schechter, R. S. y Lake, L. W. (1986). «Interactions of precipitation/dissolution waves and ion exchange in flow through permeable media». *Aiche J.*, 32, 751-764.
- Cederberg, G. A. (1985). «A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems». *Water Resour. Res.*, 21, 1095-1104.
- Crerar, D. A. (1975). «A method for computing multicomponent equilibria based on equilibrium constants». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1375-1384.
- Denbigh, K. (1981). *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge, Univ. Press, 494 págs.

- Domenico, P. A. y Schwartz, F. W. (1990). *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley and Sons, New York, 824 págs.
- Grove, D. B. y Wood, W. W. (1979). «Prediction and field verification of subsurface water quality changes during artificial recharge». Lubbock, Texas, *Ground Water*, 17, 250-257.
- Harvie, C. E., Greenberg, J. P. y Weare, J. H. (1987). «A chemical equilibrium algorithm for highly non-ideal multiphase systems: Free energy minimization». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1045-1057.
- Helgeson, H. C. (1979). Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions. In (H. L. Barnes, ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, John Wiley and Sons, New York, págs. 568-610.
- Hooymann, G. J. (1961). «On thermodynamic coupling of chemical reactions», *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 47, 1169-1173.
- Jennings, A. A., Kirkner, D. J. y Theis, T. L. (1982). «Multicomponent equilibrium chemistry in groundwater quality models», *Water Resour. Res.*, 18, 1089-1096.
- Kirkner, D. J., Jennings, A. A. y Theis, T. L. (1985). «Multicomponent mass transport with chemical interaction kinetics». *J. Hydrol.*, 76, 107-117.
- Lasaga, A. C. (1984). «Chemical kinetics of water-rock interactions». *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- Lewis, F. M., Voss, C. I. y Rubin, J. (1987). «Solute transport with equilibrium aqueous complexation and either sorption or ion exchange: Simulation methodology and applications». *J. Hydrol.*, 90, 81-115.
- Lichtner, P. C. (1985). «Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 779-800.
- Liu, C. W. y Narasimhan, T. N. (1989). «Redox-controlled multiple species reactive chemical transport, 1, Model development». *Water Resour. Res.*, 25, 869-882.
- Morel, F. y Morgan, J. (1972). «A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems». *Environ. Sci. Technol.*, 6, 58-67.
- Murphy, W. M. y Helgeson, H. C. (1989). «Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: IV. Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz and nepheline». *Amer. J. Sci.*, 289, 17-101.
- Nagy, K. L., Steefel, C. I., Blum, A. E. y Lasaga, A. C. (1990). «Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite: Initial results at 80° C with application to porosity evolution in a sandstone». *AAPG Mem*, 49, 85-101.
- Narasimhan, T. N., White, A. F. y Tokunaga, T. (1986). «Groundwater contamination from an inactive uranium mill tailings pile, 2, Application of a dynamic mixing model». *Water Resour.*, 22, 1820-1834.
- Nordstrom, D. K. y Muñoz, J. L. (1986). *Geochemical Thermodynamics*, The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park CA, 477 págs.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). «PHREEQE, a computer program for geochemical calculations». *U.S. Geol. Sur.*, WRI 80-96, 108 págs.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. y Parkhurst, D. L. (1979). «Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation». In (E.A. Jenne, ed.): *Chemical modeling in aqueous systems*. A.C.S. Symp. Ser., 83, 537-573.
- 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.
- Rimstidt, J. D. y Barnes, H. L. (1980). «The kinetics of silica-water reactions». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683-1699.
- Samper, J., Ayora, C. y Cuéllar, N. (1993). «Acoplamiento de modelos hidrodinámicos y de modelos de transporte de solutos en medios porosos». En: *Métodos Numéricos en Ingeniería* (F. Navarrina y M. Casteleiro, eds.), vol. 1, 586-595.
- Schulz, H. D. y Reardon, E. J. (1983). «A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow». *Water Resour. Res.*, 19, 493-502.
- Steeffel, C. I. y Van Cappellen, P. (1990). «A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors and Ostwald ripening». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2657-2677.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley and Sons, New York, 780 págs.
- Truesdell, A. H. y Jones, B. F. (1974). «WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria in natural waters. *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 2, 233-248.
- Valocchi, A. J., Street, R. L. y Roberts, P. V. (1981). «Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: Chromatographic theory and field simulation». *Water Resour. Res.*, 17, 1517-1527.
- Walsh, M. P., Bryant, S. L., Schecter, R. S. y Lake, L. W. (1984). «Precipitation and dissolution of solids attending flow through porous media». *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, 30, 317-327.
- Westall, J. C., Zachary, J. L. y Morel, M. M. M. (1976). «MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems». Tech. Note 18, 91 págs., Dep. of Civ. Eng., Mass. Inst. of Technol., Cambridge.
- Wieland, E., Wehrli, B. y Stumm, W. (1988). «The coordination chemistry of weathering: III. A generalization of the dissolution rates of minerals». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1969-1981.
- Wolery, T. J. (1983). «EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Users guide and documentation». Lawrence Livermore Laboratory URCL-53414.
- Yeh, G. T. y Tripathi, V. S. (1989). «A critical evaluation of recent developments of hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components». *Water Resour. Res.*, 25, 93-108.