

XVIII Seminario Nacional de Hidráulica e Hidrología

Sociedad Colombiana de Ingenieros

Bogotá, D.C. 22, 23 y 24 de mayo de 2008

Análisis de transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de equilibrio y cinética química

Leonardo David DONADO

¹ Grupo de Hidrogeología, Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartografía y Geofísica, Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona 1-3, UPC Campus Norte, Edificio D2, 08034 Barcelona, España.

² Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander, Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Colombia.
leonardo.david.donado@upc.edu | ldonado@uis.edu.co

Alberto GUADAGNINI

Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture Viarie, Rilevamento, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo Da Vinci, 32, 20133 Milán, Italia

Xavier SANCHEZ-VILA

Grupo de Hidrogeología, Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartografía y Geofísica, Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona 1-3, UPC Campus Norte, Edificio D2, 08034 Barcelona, España.

Jesus CARRERA

Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera - Centro Superior de Investigaciones Científicas, CSIC. Luis Sole i Sabaris, s/n, 08028 Barcelona, España

Resumen. El transporte de solutos no conservativos en medios porosos es un problema muy complejo de analizar debido a la presencia de diferentes tipos de reacciones bioquímicas que pueden llegar a controlar los procesos migratorios dentro del medio. Con base en la metodología propuesta por *Molins et al.* [Water Resour. Res., 40(10), W10301, doi:10.1029/2003WR002970, 2004] para el desacople de un sistema multicomponente de transporte reactivo bajo la existencia simultánea de reacciones lentas y rápidas, este artículo presenta el análisis de expresiones analíticas para el cálculo de ambas tasas de reacción.

La metodología consiste en la definición de las componentes conservativas del sistema para desacoplar las reacciones en equilibrio de las cinéticas. Como consecuencia, la tasa de reacción cinética depende de las concentraciones de las componentes y de la especie cinética que es obtenida por medio de la solución de la ecuación diferencial parcial no lineal y no homogénea que representa su transporte.

Los resultados de esta investigación permiten concluir que tanto los parámetros hidrodinámicos como los químicos controlan el transporte, dependiendo de la relación entre el tiempo característico difusivo o el tiempo característico de reacción, definida por el número adimensional de *Damköhler*.

Palabras Clave; Transporte reactivo, contaminación, remediación, cinética química

1. Introducción

La interacción entre aguas de diferentes calidades químicas, es decir la mezcla que ocurre en ambientes naturales es definida por reacciones químicas como la disolución o precipitación de especies minerales. En términos generales estas reacciones son lentas (cinéticas) o instantáneas (en equilibrio). Cuando ambos tipos de reacciones se presentan simultáneamente, el transporte de solutos no conservativos en medios porosos es un problema muy complejo [Steeffel and Lasaga, 1994; Steefel and MacQuarrie, 1996; Steefel et al., 2005].

Muchos autores han derivado metodologías para desacoplar estas clases de sistemas [e.g. Molins et al., 2004; Krautle and Knabner, 2005]. Estas aproximaciones permiten calcular las concentraciones de especies como una función de las tasas de reacción cinéticas. La solución a este sistema ha sido aproximada por medio de métodos numéricos.

Las tasas de reacción son una medida de la variación de la precipitación o disolución del mineral producto de la reacción química entre las especies. Estos valores son calculados como un término fuente/sumidero en la ecuación de balance de masa que describe el transporte. Este trabajo de investigación desarrolla expresiones analíticas para cuantificar las tasas de reacción, las cuales servirán de base para la calibración de modelos mucho más complejos. De Simoni et al. [2005] desarrollaron una expresión para el cálculo de la tasa de reacción en sistemas multicomponentes bajo reacciones en equilibrio y Sanchez-Vila et al. [2007] la ecuación general cuya solución permite calcular la tasa de reacción en sistemas multicomponente bajo condiciones de cinética química.

Este trabajo presenta una expresión semi-analítica para el cálculo de las tasas de reacción tanto en equilibrio como cinéticas en sistemas multicomponentes con la presencia de ambos tipos de reacciones. La tasa de reacción en equilibrio es establecida como una función de la mezcla, de las concentraciones de las componentes conservativas y las tasas de reacción cinéticas.

2. Descripción del Modelo

A continuación se presenta un modelo con dos reacciones, una cinética y otra en equilibrio. La primera se caracteriza por ser lenta mientras que la segunda es instantánea. Ambas reacciones son químicamente representadas por:



El sistema consiste entonces de cinco especies reactivas. Tres de ellas son especies acuosas con actividad variable y dos más son minerales, es decir con actividad fija. Este sistema se puede representar

por medio de la matriz estequiométrica \mathbf{S} que se subdivide en dos matrices que contienen las reacciones en equilibrio \mathbf{S}_e y las reacciones cinéticas \mathbf{S}_k :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_e \\ \mathbf{S}_k \end{bmatrix} = \left[\begin{array}{ccc|cc} & B_2 & B_3 & B_1 & B_5^{(s)} & B_4^{(s)} \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ \hline 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 \end{array} \right] \quad [3]$$

Usando la clasificación de *Molins et al.* [2004], se logran distinguir cuatro tipos de especies acuosas: (i) especies acuosas de actividad primaria (a' : B_1 y B_2), (ii) especie acuosa cinética (a_k : B_3), (iii) especie acuosa secundaria de actividad constante (a'' : $B_{4(s)}$) y (iv) especie acuosa de actividad secundaria de actividad constante, pero que es un mineral cinético ($B_{5(s)}$). Las ecuaciones de transporte para las especies móviles están definidas por:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = L(c_1) + r_e + r_k(c_1, c_3) \quad [4]$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = L(c_2) + r_e \quad [5]$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = L(c_3) + r_k(c_1, c_3) \quad [6]$$

Donde ϕ es la porosidad del medio, $L(c_i)$ es el operador de transporte definido por, r_e y r_k son los términos fuente/sumidero que representan las tasa de reacción en equilibrio y cinética, respectivamente. El operador transporte asocia los procesos advectivo y dispersivo de las concentraciones de la especies así:

$$L(c_i) = -\mathbf{q} \nabla c_i + \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c_i) \quad [7]$$

Donde \mathbf{q} es un vector que representa la tasa de flujo y \mathbf{D} es el tensor de dispersión hidromecánica. Para encontrar la solución al sistema, éste se puede desacoplar por medio de componentes que son combinaciones lineales de las concentraciones de las especies. El vector de componentes \mathbf{u} es definido como una función de la matriz de componentes \mathbf{U} , los cuales se definen así:

$$\mathbf{u} = \mathbf{U} \mathbf{c} \quad [8]$$

Donde \mathbf{U} es elegida de tal forma que $\mathbf{U} \mathbf{S}_e^T = 0$. La componente del sistema se presenta en [9], y satisface la solución de la ecuación de transporte conservativo [11].

$$u = c_2 + c_3 - c_1 \quad [9]$$

Y la componente cinética u_k es definida como sigue:

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad [10]$$

Partiendo del hecho de que por cada mol de B_1 que reacciona, se tiene un mol asociada de B_2 o B_3 en cada una de las reacciones. La ecuación de transporte para la componente u se escribe así:

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} = L(u) = -q \nabla u + \nabla \cdot (D \nabla u) \quad [11]$$

El transporte reactivo además requiere de leyes de acción de masas que definen las relaciones entre las concentraciones de las especies en cada reacción. Las ecuaciones [12] y [13] completan el número de ecuaciones para resolver explícitamente el sistema.

$$K_c^* = a_2 a_1 \Rightarrow a_2 = \frac{K_c^*}{a_1} \quad [12]$$

$$r_k = -S k_0 \left(1 - \frac{a_1 a_3}{K_k^*} \right) \quad [13]$$

Donde a_i es la actividad de cada especie K_c^* es la constante de equilibrio de la reacción en equilibrio químico, K_k^* es la constante de equilibrio de la reacción cinética, S es la superficie específica reactiva del mineral y k_0 es la tasa constante de formación del mineral. La concentración de las especie está relacionada con las actividades de las mismas mediante el coeficiente de actividad γ_i calculada por [14], y que es calculado por la ecuación de *Debye-Hückel* en [15].

$$c_i = \frac{a_i}{\gamma_i} \quad [14]$$

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} + \dot{b}I \quad [15]$$

Donde A y B son parámetros dependientes de la temperatura, \dot{b} es 0.041 y a_i^0 es el radio iónico (Tabla 1) [Kielland, 1937] y es diferente para cada especie. Para una temperatura de 25 °C, $A=0.5092$ y $B=0.3282$. I es la fuerza iónica y es definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_s} c_i z_i^2 \quad [16]$$

Donde c_i es la concentración de cada especie y z_i es la valencia de las especies presentes en el medio, sin importar que sean parte de las reacciones. Las constantes de equilibrio son dependientes de la salinidad y la temperatura del medio. Éstas se pueden redefinir en función de las concentraciones de las especies como: $K_c = \frac{K_c^*}{\gamma_1\gamma_2}$ y $K_k = \frac{K_k^*}{\gamma_1\gamma_3}$.

Para calcular las tasas de reacción, las concentraciones de las especies involucradas en la reacción en equilibrio (acuosas secundarias) como función de la componente cinética u_k , combinando las ecuaciones [9] y [12], como se muestran a continuación:

$$c_1 \equiv f(u_k) = \frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_c}}{2} \quad \text{y} \quad c_2 \equiv f(u_k) = -\frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_c}}{2} \quad [17]$$

Tabla 1. Radio iónico y coeficiente de actividad

Especie	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
Radio iónico a_i^0	6	4	5
Coeficiente de actividad γ	0.68	0.90	0.67

Basados en [13], se puede definir una ecuación para calcular la tasa de reacción cinética como función de de las componentes:

$$r_k \equiv f(u, u_k) = -Sk_0 \left(1 - \frac{u_k - u}{2K_k} \left[u_k + \sqrt{u_k^2 + 4K_c} \right] \right) \quad [18]$$

Reemplazando [18] en las ecuaciones de balance de masa de cada especie es posible encontrar una expresión para calcular las tasas de reacción en equilibrio:

$$r_c(x,t) = -\frac{\partial c_2}{\partial u_k} r_k(u, u_k) - \frac{\partial^2 c_2}{\partial^2 u_k} \nabla^T u_k \mathbf{D} \nabla u_k \quad \text{o} \quad r_c(x,t) = -\left[1 + \frac{\partial c_1}{\partial u_k}\right] r_k(u, u_k) - \frac{\partial^2 c_1}{\partial^2 u_k} \nabla^T u_k \mathbf{D} \nabla u_k \quad [19]$$

Nótese que $\frac{\partial c_2}{\partial u_k} = \frac{\partial c_1}{\partial u_k} + 1$, y en todos los casos la tasa de reacción en equilibrio es función de la tasa de reacción cinética. La tasa de reacción en equilibrio posee dos términos, uno debido a la tasa de reacción cinética y otro que contiene los efectos de la mezcla.

Para calcular [19] es necesario definir la curvatura mediante:

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} = \frac{\partial^2 c_3}{\partial u_k^2} = \frac{2K_c}{[u_k^2 + 4K_c]^{3/2}} \quad [20]$$

De hecho, la tasa de reacción cinética puede ser calculada de la ecuación de transporte de la componente cinética u_k , resolviendo [21], la cual es una ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea que sólo tiene una variable, y se resuelve por métodos numéricos. Una vez se resuelva esta ecuación, la tasa de reacción en equilibrio puede ser calculada de [19], y luego las concentraciones de las especies involucradas mediante [17].

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} u_k = L(u_k) - r_k(u_k, u) \quad [21]$$

3. Ejemplo de Aplicación

Para mostrar un ejemplo de aplicación de la metodología desarrollada, este artículo presenta el análisis del transporte reactivo multicomponente en una columna de laboratorio, es decir, que el análisis se hará en un campo de flujo unidimensional. Además se tuvo en cuenta que el medio es homogéneo, y por lo tanto tiene propiedades hidrodinámicas definidas para toda la columna, es decir, su longitud, velocidad del agua y coeficiente de dispersión.

Inicialmente el agua residente en la columna se encuentra en equilibrio entre todas las especies involucradas. Luego se hace una inyección continua de agua que se encuentra en equilibrio respecto al mineral producto de la reacción en equilibrio y sobresaturada con respecto al mineral producto de la reacción cinética. Para esta aplicación se supusieron los coeficientes de actividad como constantes e iguales a 1.

4. Análisis Dimensional

Los parámetros utilizados en el análisis, tanto característicos como adimensionales son presentados en la Tabla 1. Estos parámetros son función de la longitud característica del medio l , el coeficiente de Dispersión D , la tasa media de flujo \bar{q} y las constantes de equilibrio de las reacciones K_1 y K_2 . Generalmente, debido a que existen muchos órdenes de magnitud entre una constante de una reacción en equilibrio y una cinética, se trabajara con la media geométrica de las constantes en el análisis dimensional, $K_G = \sqrt{K_1 K_2}$.

Tabla 1. Parámetros característicos y adimensionales.

Parámetro	Relación	
Tiempo adimensional	$t' = \frac{t}{\tau_d}$	[22]
Distancia adimensional	$x' = \frac{x}{l}$	[23]
Tiempo característico de difusión	$\tau_d = \frac{l^2}{D}$	[24]
Tiempo característico de advección	$\tau_a = \frac{l}{q}$	[25]
Tiempo característico de reacción	$\tau_r = \frac{\sqrt{K_k}}{Sk_0}$	[26]
Número de Péclet	$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{ql}{D}$	[27]
Número de Damköhler	$Da = \frac{\tau_d}{\tau_r} = \frac{\tau_a}{\tau_r} Pe$	[28]
Concentración adimensional	$c'_i = \frac{c_i}{\sqrt{K_G}}$	[29]
Tasa de reacción adimensional	$r'_i = \frac{\tau_d}{\sqrt{K_G}} r_i$	[30]
Constante de equilibrio relativa	$K_r = \frac{K_e}{K_k}$	[31]

La componente u' es calculada por medio de un esquema explícito de diferencias finitas de tendencia central para el espacio y hacia delante para el tiempo, para darle solución a [32] con condiciones iniciales y de frontera definidas en la anterior sección. En forma similar, la componente cinética u'_k es calculada al solucionar [34], con base en la expresión [35] para calcular r'_k .

$$\phi \frac{\partial u'}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} \quad [33]$$

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial u'_k}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x'^2} - r'_k \quad [34]$$

$$r'_k = Da \left\{ 1 - \frac{c'_3}{2} \left[u'_k + \sqrt{u'^2_k + 4K_r} \right] \right\} \quad [35]$$

Una vez se hallan resuelto las anteriores ecuaciones es posible calcular r'_c de:

$$r'_c(x,t) = \left[\frac{\partial c'_2}{\partial u'_k} - 1 \right] r'_k - \frac{\partial^2 c'_2}{\partial u'^2_k} \left[\frac{\partial}{\partial x'} u'_k \right]^2 \quad [36]$$

5. Análisis y Discusión

En esta sección se presentan el análisis de los resultados obtenidos de la modelación del transporte reactivo multicomponente en un medio homogéneo con un campo de flujo unidimensional. Debido al hecho de que el agua inyectada está sobresaturada con respecto al mineral B2, esta reacción se realiza inmediatamente, produciendo precipitación de B2 y disolución de B1. Teniendo en cuenta que las reacciones cinéticas son lentas, es necesario comparar el tiempo característico de reacción con el tiempo característico de transporte, mediante el número de Damköhler, Da . El tiempo característico de transporte elegido es el difusivo, ya que es el primero en presentarse en la hidrodinámica del sistema. Cuando se relacionan el tiempo característico de advección con el de difusión, se logra definir la hidrodinámica del sistema, mediante el número de Péclet. Cuando $Pe > 1$, el medio es altamente advectivo, y la velocidad del flujo es alta, pero si $Pe < 1$, significa que el medio es altamente difusivo. Así pues, cuando Da es pequeño, τ_r es más grande que τ_d , es decir que la reacción es tan lenta que se puede despreciar, pero cuando Da es grande τ_d es mayor que τ_r , por lo que la reacción domina la hidrodinámica del sistema, y la tasa de reacción se hace importante.

Si se observan las curvas de llegada en función del tiempo, justo en el medio de la columna ($x = 0.5L$), se aprecian la evolución de las especies acuosas para diferentes números Da (En las Figuras 1 y 2). Se nota que para grandes valores de Da , las concentraciones no cambian del todo, pero para valores pequeños, si se notan los cambios. En la Figura 3 se muestra la influencia de Da en la componente cinética, pero para grandes valores de Da , esta concentración no cambia. También se aprecia que la componente en equilibrio tampoco cambia. Mientras más grandes son los valores de Da , la reacción cinética que indica

precipitación de B2 y la reacción en equilibrio indica disolución de B1. Cuando el valor de Da desciende, las reacciones cambian de sentido, y no tienden al equilibrio para el período de tiempo analizado, como se muestra en las Figuras 4 y 5.

Para pequeños valores de Da , el equilibrio no se alcanza, pero para grandes valores, el sistema se equilibra y las tasas de reacción cinética un en equilibrio tienden a tener la misma forma (Figura 9) que para un sistema binario [Sanchez-Vila et al., 2007]. Cuando la constante de equilibrio relativa se cambia, el equilibrio se sigue alcanzando para valores altos de Da , como se muestra en las Figuras 6, 7 y 8. Cuando K_r indica que la constante de equilibrio cinética es mayor que la de la reacción en equilibrio, la tasa de reacción en equilibrio es dominada por la mezcla de las aguas y su solución tiende a ser gaussiana (Figuras 10, 11, 12 y 13).

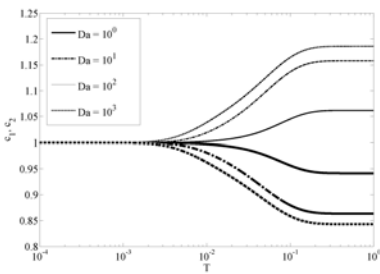


Figura 1. Las líneas gruesas representan la concentración c_2 y las delgadas la de c_1 para diferentes valores de Da , con $K_r=1$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

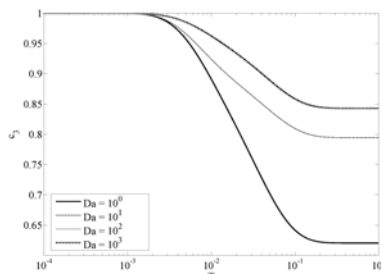


Figura 2. Variación de c_3 para diferentes valores de Da , con $K_r=1$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

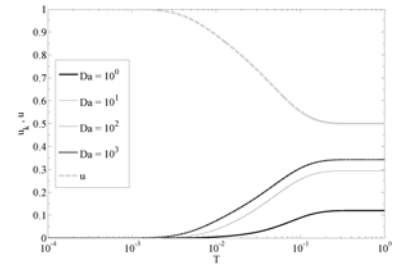


Figura 3. Concentración de los componentes. u no depende Da pero u_k si. Se aprecia el análisis con $K_r=1$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

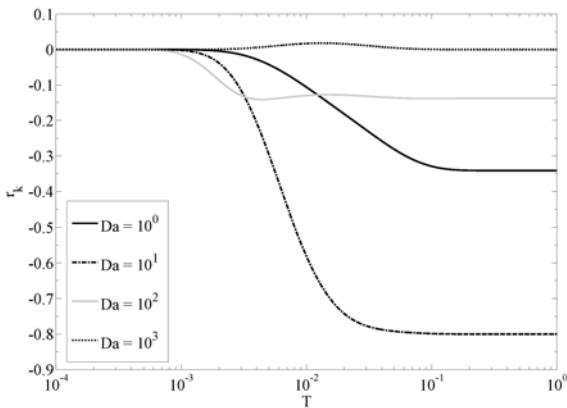


Figura 4. Tasa de reacción cinética para diferentes valores de Da , $K_r=1$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

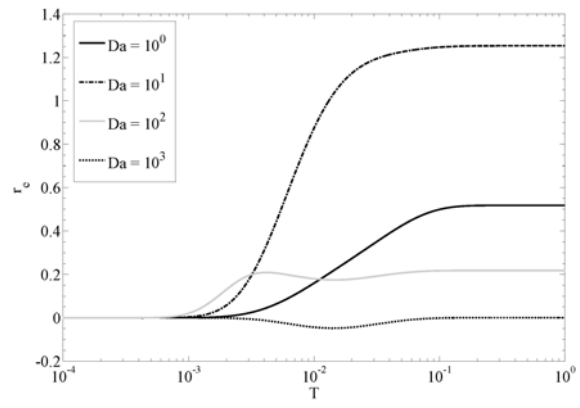


Figura 5. Tasa de reacción en equilibrio para diferentes valores de Da , $K_r=1$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

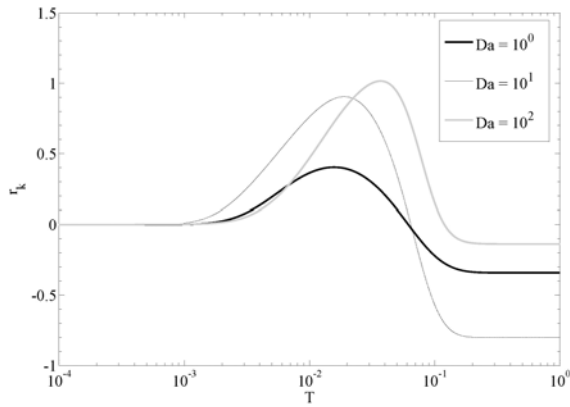


Figura 6. Tasa de reacción cinética para diferentes valores de Da , $K_f=100$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

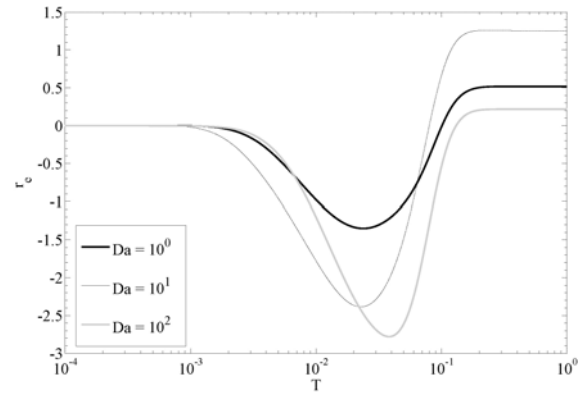


Figura 7. Tasa de reacción en equilibrio para diferentes valores de Da , $K_f=100$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

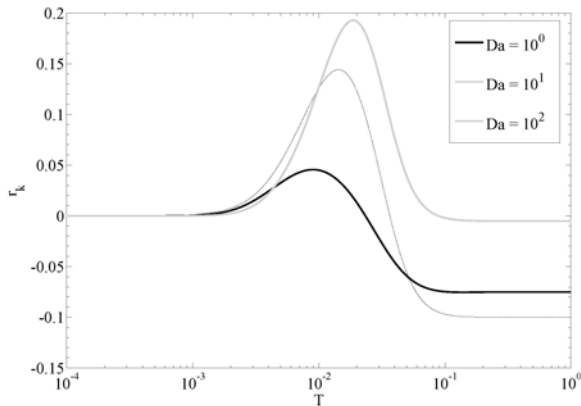


Figura 8. Tasa de reacción cinética para diferentes valores de Da , $K_f=0.01$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

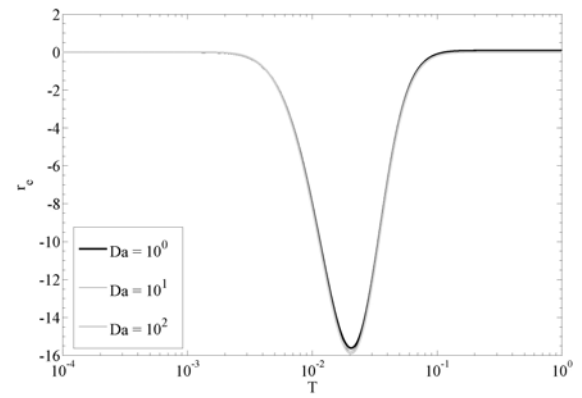


Figura 9. Tasa de reacción en equilibrio para diferentes valores de Da , $K_f=0.01$ y $Pe=0.1$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

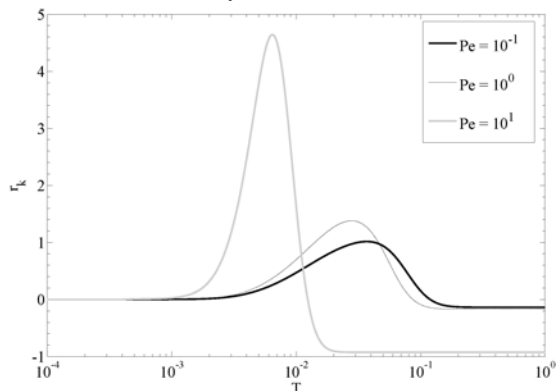


Figura 10. Tasa de reacción cinética para diferentes valores de Pe , $K_f=1$ y $Da=100$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

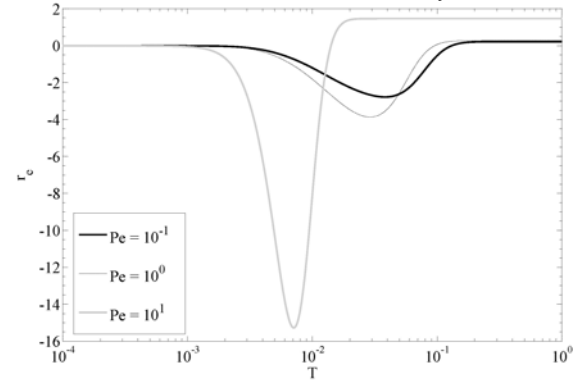


Figura 11. Tasa de reacción en equilibrio para diferentes valores de Pe , $K_f=1$ y $Da=100$. Las condiciones iniciales son $c_1=c_2=1$ y $c_3=0$. Las concentraciones externas son $c_1=c_2=1$ y $c_3=5$.

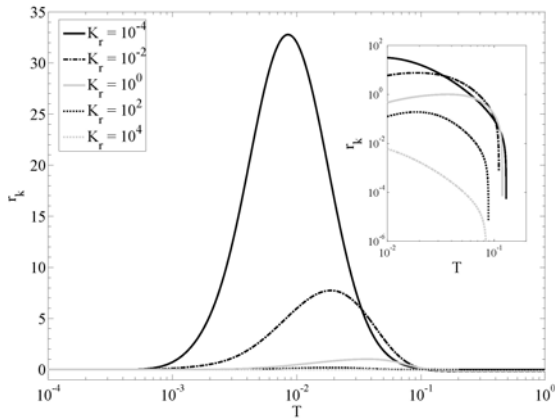


Figura 12. Tasa de reacción cinética para diferentes valores de K_r , con concentraciones iniciales $c_1 = 10$, $c_2 = 0.1$ y $c_3 = 0$, para $Pe = 0.1$ y $Da = 100$.

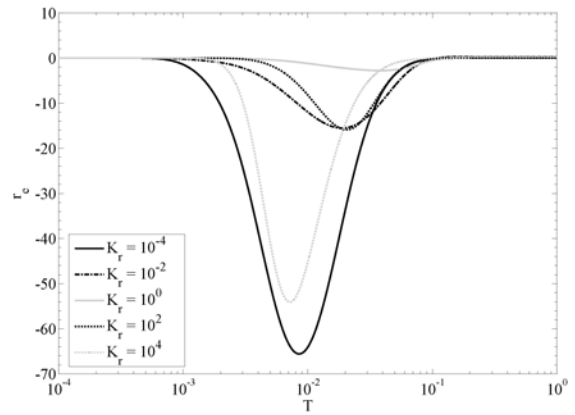


Figura 13. Tasa de reacción en equilibrio para diferentes valores de K_r , con concentraciones iniciales $c_1 = 10$, $c_2 = 0.1$ y $c_3 = 0$, para $Pe = 0.1$ y $Da = 100$.

Agradecimientos, La financiación para la realización de este trabajo fue realizada por el Proyecto FUNMIG (Fundamental Processes of Radionuclide Migration) bajo contratos 0078000063 con ENRESA y 516514 con la Unión Europea y el Proyecto METRE-1 desarrollado en la UIS. Este trabajo también fue desarrollado gracias al Programa ALβAN, Programa de la Unión Europea de Becas de Alto Nivel para América Latina, número de identificación E03D22383CO.

7. Referencias

- De Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila and A. Guadagnini (2005), A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, **41**(11). W11410, doi:10.1029/2005WR004056.
- Kielland, J. (1937), Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**(9): 1675 - 1678.
- Krautle, S. and P. Knabner (2005), A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media, *Water Resour. Res.*, **41**(9).
- Molins, S., J. Carrera, C. Ayora and M. W. Saaltink (2004), A formulation for decoupling components in reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, **40**(10). W10301, doi:10.1029/2003WR002970.
- Sanchez-Vila, X., M. Dentz and L. D. Donado (2007), Transport-controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **34**(10). L10404, doi:10.1029/2007GL029410.
- Steeffel, C. I., D. J. DePaolo and P. C. Lichtner (2005), Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **240**(3-4): 539-558.
- Steeffel, C. I. and A. C. Lasaga (1994), A coupled model for transport of multiple chemical-species and kinetic precipitation dissolution reactions with application to reactive flow in single-phase hydrothermal systems, *Am. J. Sci.*, **294**(5): 529-592.
- Steeffel, C. I. and K. T. B. MacQuarrie (1996), Approaches to modeling of reactive transport in porous media, in *Reactive Transport in Porous Media*, *Rev. Mineral.*, vol. 34, edited by P. C. Lichtner, C. I. Steeffel and E. H. Oecklers, pp. 83-129, Mineral. Soc. Am., Washington D.C.