

# Análisis de la influencia de la variación de la salinidad en transporte reactivo multiespecie en acuíferos

O.L. Hernández & D.A. Barajas

*Universidad Industrial de Santander, Carrera. 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria. Bucaramanga, Santander.*

L.D. Donado\*

*Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Av. NQS 45-03 Ciudad Universitaria, Laboratorio de Hidráulica, Bogotá, D.C.*

\* *Email de correspondencia: lddonadog@bt.unal.edu.co.co*

**RESUMEN:** La modelación del transporte reactivo en acuíferos se expresa matemáticamente como un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no homogéneas y no lineales cuya solución se debe encontrar utilizando métodos numéricos. Este trabajo estudia la influencia de la variabilidad del coeficiente de actividad en las tasas de reacción aplicando un modelo de actividad variable. El primer modelo representa una reacción cinética y el segundo combina simultáneamente una reacción en equilibrio y otra cinética. Los resultados obtenidos demuestran que la interacción electrostática facilita la disolución del mineral pero retarda su precipitación en el caso de una reacción (Ortiz, 2008), es decir, la tasa de reacción decrece con respecto a la precipitación; para el modelo de dos reacciones (Donado et al., 2007) se observa que la tasa de reacción en equilibrio aumenta su valor en la precipitación y la tasa de reacción cinética se comporta de manera similar al primer caso.

**PALABRAS CLAVE:** Tasa de reacción, Coeficiente de Actividad, Fuerza Iónica, multicomponente.

**ABSTRACT:** Reactive transport modeling in aquifers expresses mathematically as a non-linear, non-homogeneous partial differential equation system which is solved by means of numerical methods and represents the variability of specie concentration known as reaction rate. This paperwork studies the influence of activity coefficients on those reaction rates by applying a variable activity model. The first model is a kinetic reaction and the second one mixes simultaneously both, kinetic and equilibrium reactions. The results show that electrostatic interaction makes easier the mineral dissolution but delays its precipitation for the one reaction model (Ortiz, 2008), that is, reaction rate decreases in regards of mineral precipitation; on the other hand, the equilibrium reaction rate for the second model (Donado et al., 2007) increases and kinetic reaction rate behaves likely the first model.

**KEYWORDS:** Reaction Rate, Activity Coefficient, Ionic Strength, Multicomponente.

## 1 INTRODUCCIÓN

El estudio de las aguas subterráneas mediante el modelamiento de los fenómenos de transporte reactivo provocados por el desequilibrio entre las especies acuosas en un medio poroso saturado, que está fundamentado principalmente por procesos de difusión molecular, dispersión hidrodinámica y advección de la masa (e.g., Bear, 1972, 1979; De Marsily, 1986; Domenico y Schwartz, 1990; Steefel,

1994), ha tomado interés para la comunidad científica debido a que permite explicar de una manera más veraz la hidrodinámica de los acuíferos.

Una reacción en equilibrio es señal de alta estabilidad termodinámica, se asume que la transferencia de masa entre reactivos y productos es casi instantánea, por lo tanto cuando las reacciones toman más tiempo en transcurrir con respecto a las fuerzas físicas que tratan de hacer cambiar las

concentraciones se hace necesario un análisis de tipo cinético capaz de estudiar las reacciones con respecto al tiempo (Domenico y Schwartz, 1990).

La investigación provista en este artículo introduce un modelo de actividad para analizar los efectos que tienen las reacciones de tipo cinético en las tasas de reacción de todo un sistema acuoso como las aguas subterráneas desde el enfoque del transporte reactivo.

Los acuíferos costeros ó provenientes de formaciones geológicas de tipo marino son los sistemas que materializan idealmente la existencia del fenómeno de la variabilidad del coeficiente de actividad  $\gamma$  a causa de la interacción electrostática de las especies en el medio acuoso salino causando nuevas variables de cambio en las tasas de reacción de las especies (Domenico y Schwartz, 1990; Murray, 1994).

Inicialmente se define el modelo de actividad y sus características, con los resultados obtenidos se presenta un análisis comparativo con respecto a las soluciones arrojadas por el modelo de Sánchez-Vila et al. (1997) y el de Donado, (en preparación).

## 2. MODELO DE ACTIVIDAD

Uno de los factores involucrados en las reacciones de tipo cinético es la actividad, que es la concentración "termodinámica" de las especies en una solución. En este caso se debe usar el modelo de actividad que representa el comportamiento no lineal de las especies en soluciones no diluidas y su comportamiento se debe a la interacción electrostática entre los iones de la solución. La razón de este fenómeno es que los iones se comportan químicamente como si fueran menos concentrados en soluciones salinas como acuíferos costeros o de ambientes geológicos marinos debido a que las especies disueltas se cubren electrostáticamente por los iones del agua y las sales, ocasionando una interacción iónica parcial, por otro lado, en soluciones diluidas dicha interacción sería del 100% aproximadamente. La ecuación de acción de masas toma esto en cuenta reemplazando la concentración molar por la actividad ó concentración termodinámicamente efectiva (Domenico y Schwartz, 1990; Fetter, 1994) y la tasa de reacción a su vez se define como una función del producto de actividad iónica (IAP):

$$r = -Sk_0(1 - \Omega) = \frac{\sqrt{K}}{\tau_r}(1 - \Omega) \quad 1$$

Donde  $r$  es la tasa de reacción de la especie,

$$\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{k_0 S} \text{ es el tiempo de la reacción y el IAP es}$$

$\Omega = c_1 c_2 / K$ , además  $k_0$  es la tasa cinética de reacción de formación del mineral,  $S$  la superficie específica del mineral, y  $K$  es la constante de equilibrio del mineral. Las constantes de equilibrio de las reacciones son calculadas con la energía libre de la reacción en términos de las concentraciones efectivas ó actividades y se relacionan así:

$$K_e^* = a_2 a_1 \quad 2$$

$$r_k = -Sk_0 \left( 1 - \frac{a_1 a_3}{K_k^*} \right) \quad 3$$

Donde  $a_i$  es la actividad de cada especie,  $K_e^*$  es la constante de equilibrio de la reacción en equilibrio y  $K_k^*$  es la constante de equilibrio de la reacción cinética,  $r_k$  es la tasa de reacción cinética. Estas leyes corresponden a la relación entre las actividades en cada reacción, por lo tanto se deben encontrar los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de cada especie utilizando las ecuaciones (6), (7) y (8). Las constantes de equilibrio se pueden definir en términos de las concentraciones así:

$$K_e = \frac{K_e^*}{\gamma_1 \gamma_2} \quad 4$$

$$K_k = \frac{K_k^*}{\gamma_1 \gamma_3} \quad 5$$

La actividad ó concentración termodinámicamente efectiva se calcula con la fórmula.

$$a = \gamma c \quad 6$$

Donde  $c$  es la concentración molar de la especie y  $\gamma$  es el coeficiente de actividad de la misma.

Para el interés de este estudio se hará énfasis en el caso  $\gamma < 1$ . El coeficiente de actividad  $\gamma$  se calculará en este caso con el modelo definido por la ecuación extendida de *Debye-Hückel* (Domenico y Schwartz, 1990).

$$\gamma = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} + \dot{b}I \quad 7$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes que dependen de la temperatura,  $a_i$  es el radio iónico de la especie,  $\dot{b}$  es 0.041,  $z_i$  es la valencia de la especie y la fuerza iónica  $I$  de la solución se calcula con la formula

$$I = 0.5 \sum M_i z_i^2, \quad 8$$

Donde  $M_i$  es la concentración molar de cada especie y  $z_i$  es su respectiva valencia. Esta ecuación está limitada para fuerzas iónicas hasta de 0.1  $M$  ó bien, un total de sólidos disueltos de 500 mg/L (*Langmuir y Mahoney, 1984*). La fuerza iónica  $I$  o interacción electrostática es más grande cuando hay presencia de iones con valencias más grandes que  $\pm 1$ .

### 3. APROXIMACION NUMERICA

#### 3.1 Modelo con una reacción

A continuación se establece un sistema con una reacción química que se rige por leyes cinéticas analizado en una columna de suelo en una dimensión 1D, estable inicialmente.



Este modelo pretende representar la precipitación/disolución de la magnesita, en la que las especies iónicas son: 1)  $Mg^{2+}$  (ión magnesio) y  $CO_3^{2-}$  (ión carbonato), y su reacción es:  
 $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow MgCO_{3(s)}$

Sus concentraciones dimensionales son:

Tabla 3.1.1 Concentraciones Iniciales

	Locales	Externas
$Mg^{2+}$	$8.37 \times 10^{-5}$	2.148
$CO_3^{2-}$	$9.56 \times 10^{-5}$	0.465

La disolución o precipitación de la magnesita se representa por medio de un término fuente/sumidero en la ecuación de transporte de cada una de las concentraciones de sus especies en medio acuoso:

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} = -q \frac{\partial c_i}{\partial t} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r \quad 10$$

Donde  $\phi$  es la porosidad,  $q$  es el vector de velocidad de *Darcy*,  $D$  es el tensor de dispersión hidrodinámica y  $r$  la reacción entre las dos especies. Este sistema por si solo es indeterminado por lo que al realizar combinaciones lineales de estas ecuaciones se determina la componente  $u = c_1 - c_2$ , la cual cumple con la solución de un soluto conservativo ya que representa físicamente procesos conservativos en la reacción. Su comportamiento depende de las condiciones iniciales y de frontera impuestas al sistema, pero se determina fácilmente por la solución de:

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} = -q \frac{\partial u}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad 11$$

Para mejorar el análisis matemático del sistema, los términos se adimensionalizaron y las escalas de tiempo advectivo y del tiempo de difusión se relacionaron en el número de *Péclet*  $Pe = \tau_d / \tau_a$ . Este número relaciona el tiempo característico de difusión  $\tau_d$  con el tiempo advectivo  $\tau_a$  en la reacción.

Las ecuaciones adimensionales para este modelo son:

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial c'_i}{\partial x'} + \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x'^2} + r' \quad 12$$

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} = -Pe \frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} \quad 13$$

#### 3.2 Modelo con dos reacciones:

Se conformará un sistema con dos reacciones, una de ellas en equilibrio y otra en estado cinético. El sistema se encuentra en equilibrio inicialmente.

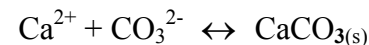
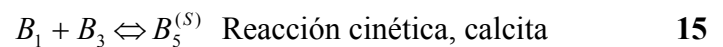
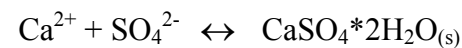
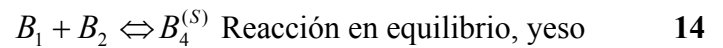


Tabla 3.2.1 Concentraciones Iniciales dimensionales

	<i>Locales</i>	<i>Externas</i>
Ca <sup>2+</sup>	0.0063035	0.00381678
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0171206	0.0416028
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.1551x10 <sup>-6</sup>	7.6165x10 <sup>-6</sup>

Las especies iónicas son: (1) Ca<sup>2+</sup> (ión calcita), (2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ión sulfato), (3) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ión carbonato).

Las ecuaciones de conservación de masa para cada especie acuosa están definidas a continuación:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = -q \frac{\partial c_1}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + r_k + r_e \quad 16$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = -q \frac{\partial c_2}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + r_e$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = -q \frac{\partial c_3}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} + r_k$$

18

Igualmente se realizan combinaciones lineales de las especies conservativas

$$u = c_2 + c_3 - c_1 \quad 19$$

y una componente cinética  $u_k$ :

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad 20$$

La aproximación que permite computar las reacciones en términos de la componente cinética  $u_k$  para las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$  sustituyendo (2) en (19) es:

$$c_1 \equiv f(u_k, K_e) = \frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_e}}{2} \quad 21$$

$$c_2 \equiv f(u_k, K_e) = -\frac{u_k}{2} + \frac{\sqrt{u_k^2 + 4K_e}}{2}$$

Basado en (21) se puede contar con una ecuación que calcule la tasa de reacción cinética  $r_k$  con la siguiente aproximación:

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

22

Ahora, reemplazando a (22) en la ecuación de transporte de masa para cada especie analizada se obtiene una expresión en función de las tasas de reacción cinética y de equilibrio.

$$r_e = r_k \left( \frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x} \right)^2 + \quad 23$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial K_e} \left( \phi \frac{\partial K_e}{\partial t} + q \frac{\partial K_e}{\partial x} - D \frac{\partial^2 K_e}{\partial x^2} \right) - D \frac{\partial^2 c_1}{\partial K_e^2} \left( \frac{\partial K_e}{\partial x} \right)^2$$

Como se puede observar, la tasa de reacción de equilibrio es función de la tasa de reacción cinética y de la tasa a la que se mezclan las especies en la solución. Para poder solucionar (23) es necesario calcular la segunda derivada con la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} = \frac{\partial^2 c_2}{\partial u_k^2} = \frac{2K_e}{[u_k^2 + 4K_e]^{3/2}} \quad 24$$

Calculando la tasa de reacción desde la ecuación de transporte de masa en función de la componente cinética  $u_k$  se halla la tasa de reacción  $r_e$  desde (23) y luego las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$  de (21).

La numeración adimensional aplicada fue desarrollada por *Donado et al.*, (en preparación) para facilitar el modelamiento numérico de este fenómeno debido a la facilidad y flexibilidad en la práctica. Los términos adimensionales se presentan a continuación y están en función del largo de la columna  $l$ , el coeficiente de dispersión  $D$ , flujo promedio  $\bar{q}$ , tiempo de reacción  $\tau_r$ , y las constantes de equilibrio  $K_e$  y  $K_k$  y su media geométrica  $K_G = \sqrt{K_e K_k}$

Las ecuaciones adimensionales son:

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t'} = -P_e \frac{\partial u'_k}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x'^2} + r'_k \quad 25$$

$$r'_k = DaK_r^{1/4} \left( \frac{1}{K_r^{1/2}} - c'_1 c'_3 \right) \quad 26$$

Dónde  $K_r = \frac{K_e}{K_k}$ . Una vez (25) y (26) sean resueltas

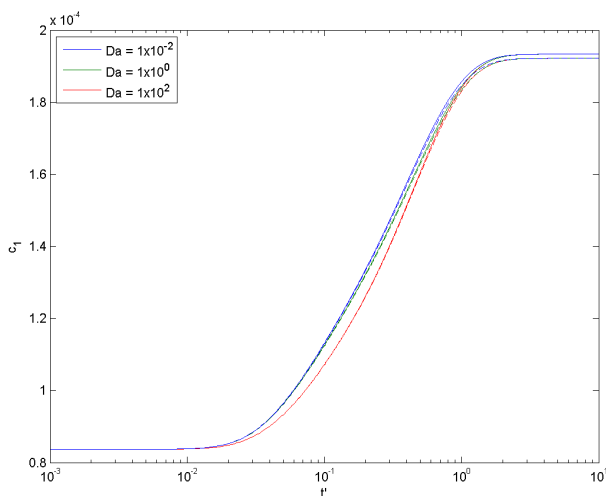
es posible calcular la tasa de reacción adimensional para el subsistema en equilibrio de la siguiente expresión:

$$r'_e(x,t) = \left( \frac{\partial c'_1}{\partial u'_k} - 1 \right) r'_k - \frac{\partial^2 c'_1}{\partial u'^2_k} \left( \frac{\partial u'_k}{\partial x'} \right)^2 + \left( \frac{\partial K_e}{\partial t'} + Pe \frac{\partial K_e}{\partial x'} - \frac{\partial^2 K_e}{\partial x'^2} \right) \frac{\partial c'_1}{\partial K_e} - \frac{\partial^2 c'_1}{\partial K_e^2} \left( \frac{\partial K_e}{\partial x'} \right)^2 \quad 27$$

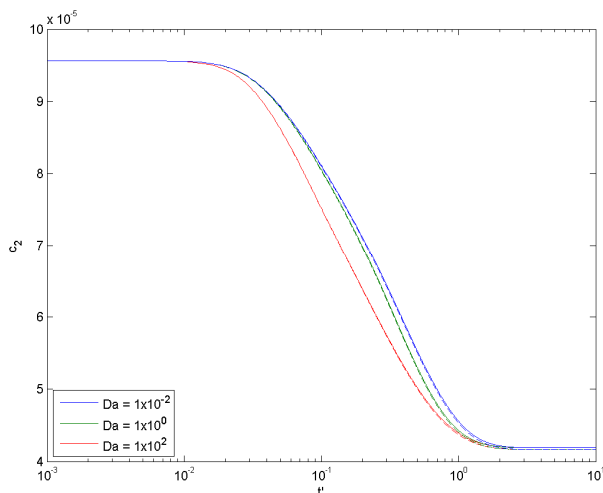
El primer término del costado derecho es la tasa de reacción de equilibrio ( $r_e^A$ ) que depende de la tasa de reacción cinética y el segundo término ( $r_e^B$ ) depende de la tasa de mezcla de la solución.

#### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

##### Modelo de una reacción cinética

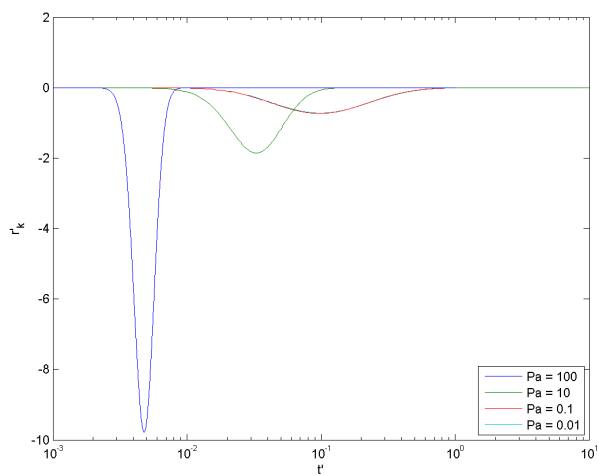


**Figura 1.1** Concentración dimensional de la especie iónica  $c_1$  ( $Mg^{2+}$ )  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 1.2** Concentración dimensional de la especie iónica  $c_2$  ( $CO_3^{2-}$ )  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

En las figuras 1.1 y 1.2 se representan las concentraciones de las dos especies y se observa que debido a la interacción iónica el mineral se disuelve más fácilmente y tiende a tardar más tiempo en precipitarse; en general la tasa de reacción cinética  $r'_k$  de precipitación (figura 1.3) disminuye con el modelo de actividad comparado con el de Ortiz (2008).



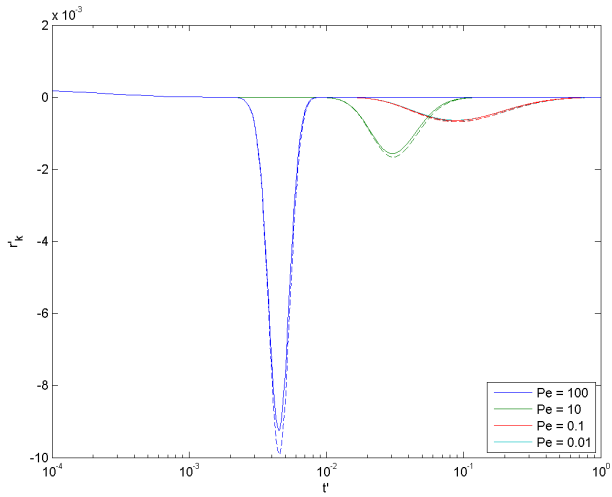
**Figura 1.3** Tasa de reacción cinética  $r'_k$  para  $Da = 100$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

##### Modelo de dos reacciones

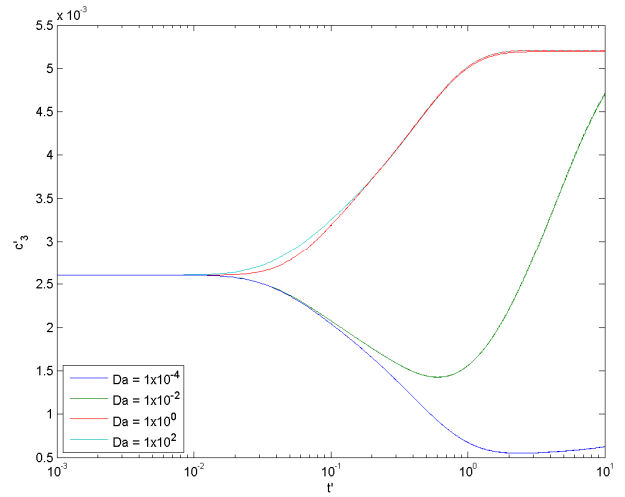
En las figuras 2.1 y 2.2 se grafican las tasas de reacción cinéticas  $r'_k$  y de equilibrio  $r'_e$  respectivamente, en las cuales se aprecia que para la primera hubo una disminución con el modelo de actividad (línea continua) y para la tasa de la reacción en equilibrio hubo un leve incremento.

En las figuras 2.3 y 2.4 se trazan las concentraciones adimensionales de las especies acuosas para diferentes números de Damköhler.

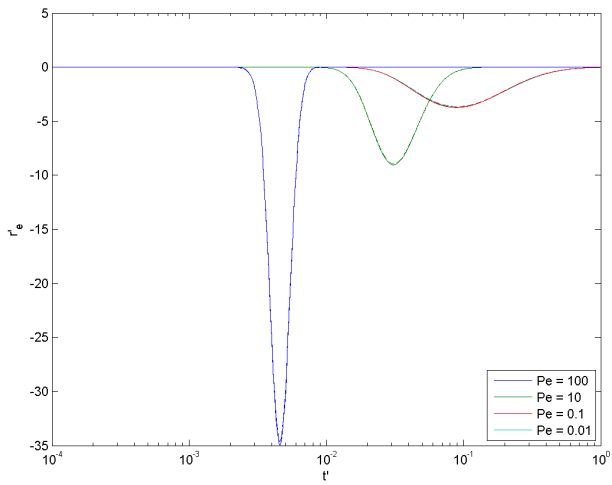
Finalmente en las figuras 2.5 y 2.6 se grafica el comportamiento de los coeficientes de actividad de las 3 especies acuosas y se puede concluir por su comportamiento que debido al aumento de la interacción iónica causada por las concentraciones inyectadas a la columna su valor decrece sin importar si las tasas de reacción son positivas o negativas.



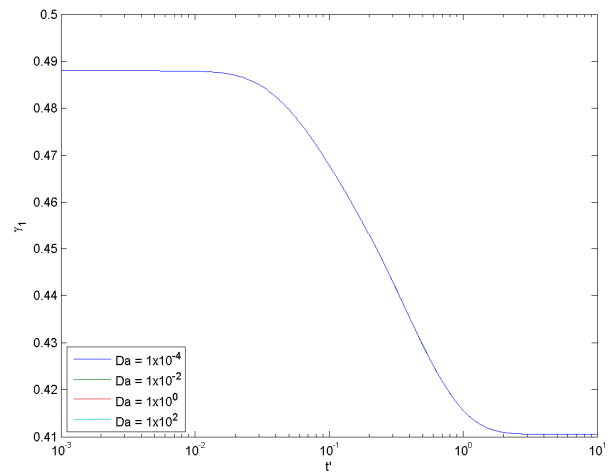
**Figura 2.1** Solución tasa de reacción cinética  $r'_k$ ,  $Da = 100$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,1]$



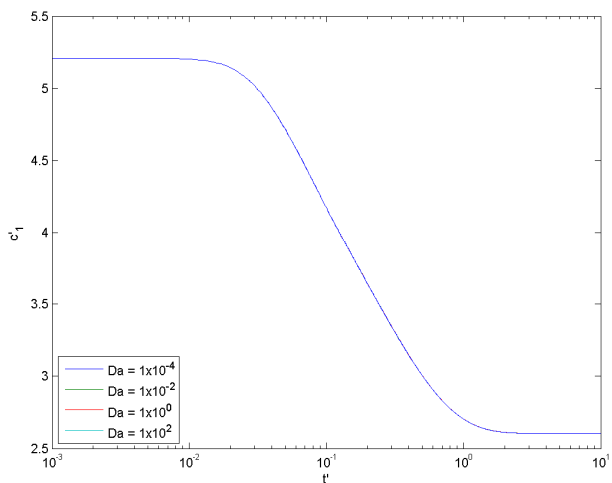
**Figura 2.4** Concentración especie iónica  $c'_3$  (carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ ) para  $Pe=0.1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



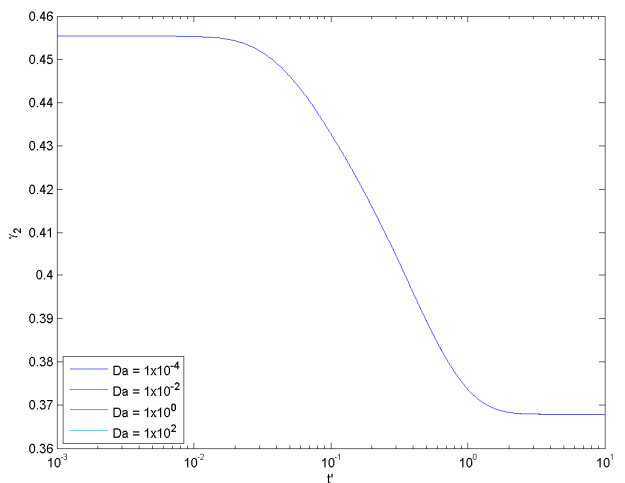
**Figura 2.2** Solución tasa de reacción en equilibrio  $r'_e$ ,  $Da = 100$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,1]$



**Figura 2.5** Coeficiente de actividad  $\gamma_1$  de la especie  $c'_1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 2.3** Concentración especie iónica  $c'_1$  (calcio  $\text{Ca}^{2+}$ ) para  $Pe=0.1$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$



**Figura 2.6** Coeficiente de actividad  $\gamma_2$  de la especie  $c'_2$ ,  $x' = 0.5$ ,  $t' \in [0,10]$

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Chapra, S.C. y Canale, R.P.* (1999) Métodos numéricos para ingenieros, tercera edición, Mc Graw-Hill. pág. 84-109
- 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, W11410, doi:10.1029/2005WR004056.
- Domenico, P.A. y Schwartz F.W.* (1990) Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and sons, Inc. Principles of Aqueous Geochemistry. Res. 11, 390-410.
- Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera* (En preparación) Solution for multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions.
- Fetter C.W.* (1994). Applied Hydrogeology, 3rd. Edition. Englewood Cliffs, NJ. Prentice-Hall.
- Freedman, V.L., et al.,* (2003). Influence of mineral precipitation and dissolution on hydrologic properties of porous media in static and dynamic systems. Source: Applied Geochemistry. Vol. 18
- Kang Q.J., Zhang D.X. y Chen S.Y* (2003) Simulation of dissolution and precipitation in porous media, *Journal of Geophysical research-solid earth. Geochemistry & Geophysics.* IDS: 740HU, DOI: 10.1029/2003JB002504
- Kielland, J.* (1937). Activity coefficients of ions in aqueous solution. Individual Activity of ions in aqueous Solutions. Res. VIII, 1675-1678.
- Knapp, R. B.* (1989), Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1955–1964.
- Murray, J.W.* (2004). Activity scales and activity corrections, University of Washington. Chapter 6.
- Ortiz, V.M.* (2008), Análisis del transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de cinética química en columnas unidimensional de medio poroso saturado. Pasantía de Investigación, GPH. Universidad Industrial de Santander.
- Sanchez-Vila, X., M. Dentz, and L. D. Donado,* (2007), Transport-controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L10404, doi:10.1029/2007GL029410.
- Steefel, C. I., y 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, 529– 592.
- Steefel, C.I., y K.T.B. MacQuarrie* (1996). Approaches to modeling of reactive transport in porous media, Ch. 2. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Eds.), *Reactive Transport in Porous Media*, Reviews in Mineralogy, vol. 34. Mineralogical Society of America, Washington, DC.