

2. TRANSPORTE REACTIVO NO ISOTERMO EN MEDIO POROSO DEFORMABLE Y NO SATURADO

2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta una formulación matemática que combina una formulación THM ya existente (Olivella *et al.*, 1994) con las ecuaciones de transporte reactivo de una manera totalmente acoplada. En el desarrollo de las ecuaciones de transporte y del modelo geoquímico se han considerados los fenómenos que tienen lugar en las barreras de arcilla frecuentemente utilizadas como elemento aislante en sistemas de almacenamiento de residuos radiactivos. Pero se trata de una formulación general de aplicación extensible a otros campos de la ingeniería.

En la formulación de transporte reactivo propuesta, varias especies disueltas en la fase líquida son transportadas a través del medio poroso y reaccionan químicamente entre sí en la fase líquida (reacciones homogéneas) o con otras especies en la fase sólida (reacciones heterogéneas). Las reacciones homogéneas pueden ser del tipo ácido/base, redox o de formación de complejos acuosos. Las reacciones heterogéneas son las reacciones de intercambio de cationes y de precipitación/disolución de minerales. Para todas se admite la hipótesis de equilibrio local. Para las reacciones de disolución/precipitación de minerales también se admite la cinética (reacciones lentas respecto a los tiempos característicos de transporte).

El desarrollo de las ecuaciones de transporte reactivo sigue el procedimiento general propuesto por, entre otros, Lichtner (1985). A partir de las ecuaciones de balance de masa de cada una de las especies presentes en el medio, se obtiene el conjunto de ecuaciones de transporte independientes utilizando las restricciones provenientes de las reacciones químicas reversibles (equilibrio local). Para ello, se divide el conjunto de las especies presentes en el medio en especies primarias y secundarias.

Se da especial atención a problemas de disolución/precipitación de minerales en equilibrio local. En este tipo de problemas los minerales precipitados pueden aparecer o desaparecer del sistema según condiciones locales, cambiando el número de grados de libertad del problema en el tiempo y en el espacio. Rubin (1983) demuestra que este es un problema de contorno móvil ("moving boundary problem") y para un sistema con un único mineral establece dos conjuntos de ecuaciones algebraicas y diferenciales en derivadas parciales, uno para la zona en que el mineral está presente y otro para la zona en la que no hay mineral. Para un sistema multicomponente, Lichtner (1985) propone un modelo en el que cada una de las asociaciones de minerales espacialmente separadas define un conjunto de variables independientes. En este

modelo, adoptando los minerales precipitados como especies primarias, verifica que el sistema de ecuaciones de transporte se desacopla resultando en una sustancial reducción en el número de ecuaciones simultáneas. En consecuencia, cada asociación de minerales define un subdominio con diferente número de ecuaciones para el problema de transporte reactivo. También en este campo, Saaltink *et al.* (1998) proponen una formulación que elimina de manera eficiente las concentraciones de los minerales de las ecuaciones de transporte por medio de manipulaciones algebraicas de estas ecuaciones. De esta eliminación se obtienen ecuaciones de transporte reactivo que, cuando discretizadas, permiten la utilización del método de Newton-Raphson para la solución del sistema no lineal de ecuaciones.

En la formulación propuesta en este capítulo, el número de incógnitas del problema de transporte reactivo no depende localmente del número de minerales precipitados, siendo el mismo para todo el dominio. Para ello, se utilizan como incógnitas de las ecuaciones de transporte las concentraciones totales (que incluyen las concentraciones de los minerales precipitados en equilibrio local) en lugar de las más tradicionalmente usadas concentraciones acuosas. Con esto las concentraciones de los minerales participan en el problema de equilibrio químico, que se resuelve considerando la propia definición de concentración total como ecuación de balance de masa local.

La formulación resultante es modular: se puede resolver las ecuaciones del problema de equilibrio químico (algebraicas) separadamente de las ecuaciones de transporte (diferenciales en derivadas parciales). También es flexible: permite resolver el equilibrio químico utilizando diferentes algoritmos - tanto los basados en la directa minimización de la energía libre de Gibbs (ejemplos, Harvie *et al.*, 1987; de Capitani & Brown, 1987) como los basados en las leyes de acción de masas (ejemplos, Reed, 1982; Bethke, 1996). El modelo de equilibrio químico que se desarrolla aquí está basado en el algoritmo propuesto por Harvie *et al.* (1987).

Se verá en el próximo capítulo que el sistema no lineal de las ecuaciones de transporte discretizadas se resuelve utilizando el método de Newton-Raphson y que el equilibrio químico para cada nodo (o celda) de la malla se realiza antes del ensamblaje del sistema global. El resultado final es una formulación capaz de acomodar las distintas asociaciones de minerales en un único conjunto de ecuaciones y que permite una eficiente implementación en programas de elementos finitos.

2.2. BASES DE LA FORMULACIÓN

El objetivo de este capítulo es el desarrollo de una formulación para el transporte reactivo de varias especies químicas disueltas en la fase líquida y también presentes en la fase sólida en un medio poroso deformable y no saturado. Se entiende por transporte reactivo el transporte a través del medio poroso de especies químicas disueltas en la fase líquida (solutos) que reaccionan con otros solutos en la misma fase (reacciones homogéneas) y con especies en

otras fases (reacciones heterogéneas). Esta formulación debe considerar los posibles acoplamientos con los problemas térmico, hidráulico y mecánico.

El principal campo de aplicación son las barreras de arcilla utilizadas como elementos aislantes en almacenamientos de residuos radiactivos. Se consideran algunos de los principales procesos físico-químicos que tienen lugar en este tipo de problema como el intercambio de cationes (ver apéndice D), disolución/precipitación de minerales, evaporación y transporte de vapor de agua. Se implementarán leyes constitutivas en el modelo THM, como la curva de retención y la ley de permeabilidad intrínseca (ver apéndice B), con base en los resultados experimentales para este tipo de material. También en el capítulo 5 se desarrolla un modelo constitutivo para el comportamiento mecánico de las arcillas expansivas incluyendo el efecto de acciones químicas, como el intercambio de cationes y cambios de succión osmótica. Pero no se consideran fenómenos y procesos intrínsecos de los materiales arcillosos que en determinadas situaciones pueden tener importancia, algunos de ellos relacionados con el transporte de iones.

Las sustituciones isomórficas en su estructura cristalina confieren a las partículas de arcilla una carga eléctrica neta negativa. En un suelo, esto resulta en una distribución no homogénea de los iones en solución: la superficie negativa de las partículas atrae electrostáticamente los cationes y repele aniones, fenómeno que viene explicado por la teoría de la capa doble (para detalles ver Yong *et al.*, 1992; Mitchell, 1993). La atracción y repulsión electrostáticas causan restricciones en el movimiento de los iones y dependen de variables de estado del sistema como la temperatura. Por esta razón, cuando se somete una masa de arcilla a un determinado tipo de gradiente se observa diferentes tipos de flujos, denominados flujos acoplados (Mitchell, 1991).

Mitchell (1991) observa que para suelos arcillosos poco permeables (conductividad hidráulica menor que 10^{-9} m/s) los flujos termo-osmótico y químico-osmótico de líquido y los flujos químicos difusivos empiezan a tener importancia frente a los flujos generados por gradiente hidráulico. Ultrafiltración (el suelo como una membrana semipermeable) y exclusión aniónica (restricción al transporte de aniones) son procesos relacionados con el transporte de iones en arcillas que tienen explicación en la teoría de la capa doble (Appelo & Postma, 1993), y por tanto, están directamente relacionados a estos flujos acoplados.

Es importante distinguir la diferencia entre *proceso acoplado* y *fenómeno acoplado*. En un proceso acoplado, el gradiente de una variable de estado puede inducir un gradiente de otra (Carrera, 1991). En la tabla I se presentan los procesos acoplados que pueden tener lugar en un medio poroso de baja permeabilidad. Por otro lado, en un fenómeno acoplado, un determinado tipo de flujo puede estar causado por el gradiente de otro tipo de potencial al margen de efectos indirectos. Los fenómenos acoplados son consecuencia indirecta de los procesos fundamentales independientemente de que estén acoplados (Carrera, 1991).

Un ejemplo de fenómeno acoplado (Carrera, 1991) es el acoplamiento termo-hidráulico necesario para explicar la convección natural, donde las variaciones de densidad asociadas a las de temperatura inducen variaciones respecto al perfil de presiones de equilibrio, dando lugar al flujo de líquido sin que sea necesario considerar en su ley constitutiva fundamental (ley de Darcy) un gradiente térmico.

Tabla I. Procesos directos (diagonal principal) y acoplados.
Los flujos considerados en la presente formulación se encuentran sombreados.

Flujos	Gradientes			
	Presión	Concentración	Temperatura	Eléctrico
Fluido	Ley de Darcy	Ósmosis-química	Termo-ósmosis	Electro-ósmosis
Soluto	Ultrafiltración	Ley de Fick	Efecto Soret	Electrofóresis
Calor	Termo-filtración	Efecto Dufour	Ley de Fourier	Efecto Peltier
Electricidad	Corriente de flujo	Corriente de sedimentación	Efecto Seebeck	Ley de Ohm

Según Carrera (1991), de todos los procesos acoplados de la tabla I, los únicos que pueden ser realmente relevantes son los asociados a los altos gradientes térmicos que pueden tener lugar en los almacenamientos de residuos. Además, también la ultrafiltración y ósmosis-química se han empleado para explicar la formación de algunas salmueras. En el capítulo 6, que trata de los ensayos químico-mecánicos, se discutirá la influencia de la ósmosis-química y ultrafiltración en el comportamiento hidro-mecánico de las arcillas. Soler (1998), en un estudio teórico concluye que la termo-ósmosis es el único proceso acoplado que puede potencialmente tener influencia en el transporte de solutos y líquido en el campo próximo de un almacenamiento de residuos altamente radiactivo en roca arcillosa.

Aunque ya existen teorías capaces de tener en cuenta los flujos acoplados (Yeung & Mitchell, 1993), como una primera aproximación, la presente formulación sólo considera los flujos directos (elementos de la diagonal principal en la tabla I). El flujo de líquido viene dado por la ley de Darcy y se desprecian los flujos osmóticos por gradientes térmico y de concentraciones. El flujo de calor viene dado únicamente por el gradiente de temperatura (ley de Fourier) y se desprecia el efecto Dufour (flujo de calor por gradiente de concentraciones) y la termo-filtración. Los mecanismos de transporte de iones son la difusión molecular (ley de Fick) y la dispersión mecánica, se desprecia flujo de solutos por gradientes de temperatura (efecto Soret) y la ultrafiltración. No se considera ningún tipo de flujo eléctrico.

Otro fenómeno relacionado con el flujo de líquido en arcillas compactadas, y no considerado en la presente formulación, es la existencia de un gradiente hidráulico umbral para la ley de Darcy. Según de Marsily (1986), este gradiente umbral depende principalmente del tipo de arcilla y estructura, pero reconoce que hay cierta controversia respecto a este concepto. Anomalías del comportamiento de los materiales de baja permeabilidad han sido objeto de interés de diversos investigadores (ejemplos: Bear, 1972; de Marsily, 1986; Carrera,

1991; Mitchell, 1991; Dixon *et al.*, 1999) y todavía sigue siendo un tema abierto dentro de la ingeniería geotécnica e hidrogeología.

En la formulación, el medio poroso no saturado está compuesto por tres fases: sólida, líquida y gaseosa. El componente básico de la fase sólida es un mineral insoluble pero que no es inerte pues puede adsorber cationes e intercambiarlos con la solución. Minerales precipitados también forman parte de la fase sólida. En la fase gaseosa se encuentran el aire seco y el vapor de agua. La fase líquida está compuesta por el agua, solutos y aire disuelto. El aire seco, que en realidad se trata de una mezcla de gases, se considera como una única especie. Nótese que el término *fase* aquí empleado se refiere a los tres posibles estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso), pero desde el punto de vista de la termodinámica, cada mineral precipitado en equilibrio local representa una fase en el sistema. En la tabla II se encuentra la distribución de las principales especies consideradas en la formulación en las distintas fases.

Tabla II. Distribución de las especies en las fases.

	Fase sólida	Fase líquida	Fase gaseosa
Principal componente	Mineral insoluble	Agua pura	Aire seco
Otros componentes	Cationes intercambiables y minerales puros	Aire disuelto y solutos	Vapor de agua

Las reacciones incluidas en el modelo geoquímico son:

- a) Reacciones homogéneas: formación de complejos acuosos, ácido/base y oxidación/reducción.
- b) Reacciones heterogéneas: disolución/precipitación de minerales e intercambio de cationes.

Para todas las reacciones químicas se considera la hipótesis de equilibrio local, pero para las reacciones de disolución/precipitación de minerales también se admite la cinética, implementada según Steefel & Lasaga (1994). La consideración de cinética o equilibrio local para una reacción química debe estar basada en la comparación de las velocidades (o tiempos característicos) de cambios de concentraciones debido a la reacción y al transporte. El equilibrio local es el caso límite de la cinética cuando los tiempos característicos de transporte (advectivo y dispersivo) son muy superiores al de la reacción química considerada (Samper & Ayora, 1993). Steefel & Lasaga (1994) discuten la validez y aplicabilidad de estas hipótesis para reacciones homogéneas y de disolución/precipitación de minerales. La formulación también contempla los procesos de adsorción por modelos no electrostáticos (isotermas) y

decaimiento radiactivo, ampliamente difundidos en la literatura clásica y por ello no discutidos aquí. Finalmente, como un gas a una presión parcial fijada es termodinámicamente equivalente a un mineral puro precipitado en equilibrio local (Reed, 1982), la formulación también incluye el equilibrio de la solución con fases gaseosas. Minerales precipitados y gases a presión parcial fijada son tratados dentro de un mismo conjunto de especies de actividad química fijada.

La base matemática de este modelo es la teoría del continuo para medios porosos (Bear, 1972), en la cual se reemplaza el sistema físico discreto por un conjunto de medios continuos coexistentes en cada punto del espacio. Así se puede realizar el balance macroscópico de cualquier propiedad termodinámica del medio continuo espacialmente promediada en un volumen elemental representativo. Un volumen elemental representativo define la escala espacial macroscópica que es grande si comparada con el tamaño de los granos o de los poros del medio poroso, y pequeña si comparada con los cambios característicos en las propiedades promediadas de las variables físicas de interés (Lichtner, 1985).

2.3. FORMULACIÓN THM

Se resuelven las ecuaciones de transporte reactivo en conjunto con las ecuaciones del problema THM. En este trabajo, la formulación THM es un caso particular aplicado a arcillas de la formulación THM más general propuesta por Olivella *et al.* (1994). Para más detalles de esta formulación general, se indican las referencias Olivella *et al.* (1994) y Olivella (1995).

Algunas de las hipótesis básicas de la formulación THM adoptas por Olivella *et al.* (1994) y consideradas aquí son:

- El aire seco se considera como una única especie y es el principal componente de la fase gaseosa. El equilibrio del aire disuelto se expresa a través de la ley de Henry.
- Se considera equilibrio térmico entre las fases, o sea, las fases sólida, líquida y gaseosa tienen la misma temperatura.
- La concentración de vapor está en equilibrio con el agua líquida y su concentración viene dada por la ley psicrométrica.
- Las variables de estado (incógnitas) del problema THM son: velocidad de la fase sólida, \mathbf{u} ; presión de líquido, P_l ; presión de gas, P_g ; y temperatura, T .
- El balance de momento para el medio como un todo se reduce a las ecuaciones de equilibrio de tensiones en conjunto con el modelo constitutivo mecánico, que

relaciona incrementos de tensiones y deformaciones. Se definen las deformaciones en función de los desplazamientos.

- Se considera la hipótesis de pequeñas deformaciones.
- El balance de momento para las especies disueltas se reduce a la ley de Fick y el balance de momento para las fases fluidas se reduce a la ley de Darcy.

Las ecuaciones de gobierno del problema THM son las ecuaciones de balance, las ecuaciones constitutivas y las restricciones de equilibrio. Siguiendo un procedimiento composicional se establece las ecuaciones de balance de masa para cada especie: mineral, agua y aire. De esta manera, términos de cambio de fase son automáticamente eliminados. Las demás ecuaciones de balance son la conservación de energía interna para el problema térmico y la conservación de momento lineal (ecuaciones de equilibrio) para el problema mecánico. Las ecuaciones de balance de masa, de energía interna y de momento lineal se describen en el apéndice A.

Las ecuaciones constitutivas y las restricciones de equilibrio relacionan directa o indirectamente las variables que aparecen en las ecuaciones de balance con las incógnitas del problema. Las leyes de Darcy y Fick, la curva de retención y la relación tensión-deformación son ejemplos de ecuaciones constitutivas. Las restricciones de equilibrio (ley de Henry para el aire disuelto y ley psicrométrica para el vapor de agua) dan la distribución de las especies en cada fase fluida. En el apéndice B se encuentran ejemplos de las restricciones de equilibrio y ecuaciones constitutivas utilizadas en la presente formulación THM.

La definición de variables como los grados de saturación de las fases líquida y gaseosa, S_l y S_g respectivamente, originan restricciones complementarias del problema THM. En este caso, como se tratan de fracciones del volumen total de los poros, estas variables deben cumplir que $S_l + S_g = 1$. Otras restricciones complementarias se originan de las definiciones de las fracciones másicas y flujos no advectivo de las especies en cada fase.

Como ilustración, se presenta la ecuación de balance de masa de agua en el medio poroso, que se expresa como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l w_l^w + \phi S_g \rho_g w_g^w) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_l^w + \mathbf{j}_g^w) = f^w \quad (2.1)$$

donde ϕ es la porosidad, ρ_l y ρ_g son las respectivas densidades líquida y gaseosa en Kg/m^3 de fase, w_l^w es la fracción másica de agua en la fase líquida (cercana a uno en soluciones diluidas) y w_g^w la fracción másica de vapor de agua en la fase gaseosa. El término $\phi S_l \rho_l w_l^w$ representa el contenido de agua en la fase líquida por unidad de volumen del medio poroso y $\phi S_g \rho_g w_g^w$ es el contenido de vapor de agua en la fase gaseosa. \mathbf{j}_l^w y \mathbf{j}_g^w son los respectivos

flujos másicos de agua en las fases líquida y gaseosa. El término f^w representa, en el contexto de esta formulación, la producción o consumo de agua debido a su participación en las reacciones químicas heterogéneas. En la sección A.2 del apéndice A se describe en detalles la ecuación de balance de masa de agua considerando su acoplamiento con las ecuaciones de transporte reactivo.

En la tabla III se presenta un resumen de la formulación THM. En esta tabla, \mathbf{q}_l y \mathbf{q}_g son los flujos de Darcy para las fases líquida y gaseosa respectivamente. \mathbf{i}_g^w es el flujo no advectivo de vapor de agua en la fase gaseosa y \mathbf{i}_l^{soluto} es el flujo no advectivo másico total de las especies químicas disueltas en la fase líquida. \mathbf{i}_c es el flujo conductivo de calor para el medio poroso como un todo. $\boldsymbol{\sigma}$ es el tensor de tensiones y $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}$ el tensor de velocidad de deformaciones para pequeñas deformaciones. E_s , E_l , E_g son las respectivas energías internas de las fases sólida, líquida y gaseosa. Las fracciones másicas de aire son w_l^a en la fase líquida (aire disuelto) y w_g^a en la fase gaseosa y los flujos no advectivos de aire son \mathbf{i}_l^a en la fase líquida y \mathbf{i}_g^a en la fase gaseosa. Para una presentación detallada de la formulación e implementación del problema THM, se recomienda consultar las referencias Olivella *et al.* (1994) y Olivella *et al.* (1995).

2.4. ECUACIONES DE TRANSPORTE REACTIVO

El desarrollo de las ecuaciones de transporte reactivo sigue el mismo procedimiento general establecido por Lichtner (1985), Kirkner & Reeves (1988) y Steefel & Lasaga (1994). En estos modelos, a partir de las ecuaciones de balance de masa de cada una de las especies presentes en el medio poroso y utilizando las restricciones impuestas por las reacciones reversibles (equilibrio local) se deduce el conjunto final de ecuaciones de transporte independientes que se va a resolver.

Considérese el transporte reactivo de N especies químicas en un medio poroso no saturado y deformable. El agua es la especie química número 1 y ya se consideró su balance de masa en la ecuación (2.1). La ecuación de transporte de cada una de estas especies (excepto el agua) viene dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S_i \rho_i c_i) + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = R_i \quad (i = 2, \dots, N) \quad (2.2)$$

Tabla III. Sumario de ecuaciones y variables del problema THM.

Nombre de la ecuación	Variable	Número de la ecuación
Ecuaciones de Balance		
Balance de masa de sólido	ϕ	(A.1)
Balance de masa de agua	P_l	(2.1) y (A.2)
Balance de masa de aire	P_g	(A.3)
Ecuación de equilibrio	$\dot{\mathbf{u}}$	(A.4)
Balance de energía interna	T	(A.5)
Ecuaciones constitutivas		
Ley de Fick (vapor de agua y solutos)	$\mathbf{i}_g^w, \mathbf{i}_l^{soluto}$	(B.14)
Ley de Darcy (flujos de líquido y gas)	$\mathbf{q}_l, \mathbf{q}_g$	(B.18)
Ley de Fourier	\mathbf{i}_c	(B.22)
Curva de retención	S_l	(B.8)
Modelo constitutivo mecánico	$\boldsymbol{\sigma}$	(*)
Densidad de la fase líquida	ρ_l	(B.5)
Ley de los gases	ρ_g	(B.7)
Energía interna de las fases	E_g, E_l, E_s	(B.11) to (B.13)
Restricciones de equilibrio		
Ley de Henry	w_l^a	(B.4)
Ley psicrométrica	w_g^w	(B.1)
Restricciones complementarias		
$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{2}(\nabla \dot{\mathbf{u}} + \nabla \dot{\mathbf{u}}^t)$	$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$	
$w_l^w + w_l^a + w_l^{soluto} = 1$	w_l^w	
$w_g^w + w_g^a = 1$	w_g^a	
$S_l + S_g = 1$	S_g	
$\mathbf{i}_l^w + \mathbf{i}_l^a + \mathbf{i}_l^{soluto} = \mathbf{0}$	\mathbf{i}_l^w	
$\mathbf{i}_g^w + \mathbf{i}_g^a = \mathbf{0}$	\mathbf{i}_g^a	

(*) desarrollado en el capítulo 5

En la ecuación (2.2), c_i es la concentración de la especie i en mol/Kg de solución y R_i es la velocidad total de producción de la especie i debido a las reacciones químicas, en mol/m³/s. \mathbf{j}_i es el flujo total de la especie i dado en mol/m²/s. Como en Olivella *et al.* (1994), se considerará este flujo como la suma de los flujos advectivo (\mathbf{j}_i^A) y no advectivo (\mathbf{j}_i^{NA}). El flujo advectivo, a su vez, es la suma del movimiento de la fase líquida respecto a la fase sólida (dado por la ley de Darcy generalizada) y de la fase sólida respecto a la configuración de referencia (dado por la velocidad de la fase sólida $\dot{\mathbf{u}}$). El flujo no advectivo \mathbf{j}_i^{NA} resulta de los fenómenos de difusión molecular y dispersión mecánica.

Estos flujos vienen dados por:

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_i &= \mathbf{j}_i^A + \mathbf{j}_i^{NA} \\ \mathbf{j}_i^A &= \rho_l c_i \mathbf{q}_l + \phi S_l \rho_l c_i \dot{\mathbf{u}} \\ \mathbf{j}_i^{NA} &= \mathbf{D}_l \nabla c_i\end{aligned}\quad (2.3)$$

donde \mathbf{D}_l es el tensor de dispersión hidrodinámica, que incluye la dispersión mecánica y la difusión molecular (ver apéndice B, ecuaciones B.14 a B.17). Cuando se considera el tensor de dispersión hidrodinámica igual para todos los solutos, implícitamente se está considerando que todos tienen el mismo coeficiente de difusión molecular en la fase líquida. Una consecuencia directa de esta simplificación es que, si las reacciones químicas conservan carga eléctrica, las ecuaciones de transporte reactivo (2.2) también la conservarán (Lichtner, 1985; Lichtner, 1996). Este resultado será utilizado más adelante en este trabajo. En Lichtner (1996) se describe el problema de balance de carga eléctrica en sistemas multiespecies cuando el coeficiente de difusión molecular depende de la especie acuosa. En este caso, se añade el flujo acoplado de migración electro-química de iones calculando el potencial eléctrico de manera que se conserve la carga eléctrica.

La suma de los flujos másicos no advectivos en una fase debe ser nula (Olivella *et al.*, 1994), esta restricción establece un acoplamiento entre los problemas de transporte reactivo y THM que es la consideración del flujo no advectivo de agua en la fase líquida \mathbf{i}_l^w en la ecuación de balance de masa de agua (2.1). \mathbf{i}_l^w se calcula a partir de la restricción complementaria (tabla III):

$$\mathbf{i}_l^w + \mathbf{i}_l^a + \mathbf{i}_l^{soluto} = 0 \Rightarrow \mathbf{i}_l^w = -\mathbf{i}_l^a - \mathbf{i}_l^{soluto}\quad (2.4)$$

donde \mathbf{i}_l^a es el flujo no advectivo de aire disuelto (despreciado en esta formulación) y \mathbf{i}_l^{soluto} es el flujo no advectivo másico total de solutos, dado por:

$$\mathbf{i}_l^{soluto} = \sum_{\substack{i \text{ en la fase} \\ \text{líquida}}} M_i \mathbf{j}_i^{NA} \quad (2.5)$$

y M_i es la masa molar (en Kg/mol) de la especie i . El flujo \mathbf{i}_l^w es un flujo de agua causado por gradientes de concentraciones de solutos, pero, tal como se discutió en la sección 2.2, se trata de un *fenómeno acoplado* (y no un *proceso acoplado*) entre los problemas de transporte reactivo y hidráulico. Se verificó que \mathbf{i}_l^w es despreciable incluso en los casos de soluciones concentradas (salmueras) en medios de baja permeabilidad. Aunque en condiciones muy especiales puede tener importancia, su consideración en esta formulación se hace meramente por rigor matemático (ver sección A.2 del apéndice A) y en consistencia con la formulación original de Olivella *et al.* (1994).

Para que la ecuación (2.2) sea válida para todas las especies, incluso aquellas en la fase sólida, es conveniente escribir el flujo total \mathbf{j}_i como:

$$\mathbf{j}_i = \lambda_i \mathbf{j}'_i + \phi S_l \rho_l c_i \dot{\mathbf{u}} \quad (2.6)$$

donde λ_i es la movilidad de la especie i (como en Saaltink *et al.*, 1998), que vale uno si la especie está en la fase líquida y cero en el caso contrario (minerales y cationes intercambiables). $\dot{\mathbf{u}}$ es la velocidad de la fase sólida y \mathbf{j}'_i es el flujo de la especie i con respecto a la fase sólida, que viene dado por:

$$\mathbf{j}'_i = \rho_l c_i \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla c_i \quad (2.7)$$

La ecuación (2.2) proporciona una formulación general para la conservación de la masa de las especies, pero no tiene en cuenta el equilibrio químico. Considerando las reacciones en equilibrio local es posible reducir el número de concentraciones independientes en el sistema.

Sea N_x el número de reacciones reversibles y linealmente independientes de un sistema compuesto de N especies, el número de componentes químicos independientes será $N_c = N - N_x$ (para detalles ver Reed, 1982; Lichtner, 1985; Steefel & MacQuarrie, 1996). Esto permite dividir el sistema en N_c especies primarias y N_x especies secundarias, de manera que se pueda escribir las especies secundarias en función de las especies primarias a través de las reacciones reversibles, expresadas en la forma:

$$A_i = \sum_{j=1}^{N_c} \nu_{ij} A_j \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.8)$$

donde A_j y A_i son respectivamente las fórmulas químicas de las especies primarias y secundarias y v_{ij} el número de moles de la especie primaria j en un mol de la especie secundaria i . Se debe resaltar que la partición de las especies químicas en primarias y secundarias no es única. Las especies primarias son análogas al mínimo conjunto de componentes termodinámicos que caracterizan la composición de un sistema en equilibrio. En esta formulación, el agua es la especie primaria número 1.

Las demás reacciones químicas en el sistema son las irreversibles, que para este modelo son las reacciones de disolución/precipitación de minerales en cinética. A través de las reacciones reversibles (2.8), es posible eliminar las especies secundarias de las reacciones irreversibles (Lichtner, 1985). De esto resulta que:

$$A_m = \sum_{j=1}^{N_c} v_{mj} A_j \quad (m = 1, \dots, N_m) \quad (2.9)$$

donde A_m es la fórmula química del mineral m precipitado en cinética, v_{mj} es el número de moles de la especie primaria j en un mol del mineral m y N_m es el número de minerales precipitados en cinética.

Esta notación general para las reacciones químicas en (2.8) y (2.9) permite la inclusión de los procesos geoquímicos más relevantes (por ejemplo, hidrólisis, formación de complejos, reacciones ácido/base, reacciones de oxidación/reducción, disolución/precipitación de minerales e intercambio de cationes) en la formulación considerando tanto la hipótesis de equilibrio local como la cinética. En el apéndice D se explica en detalles la consideración del proceso de intercambio de cationes en el problema de transporte reactivo, que se puede considerar en el modelo de equilibrio químico o, alternativamente, directamente en las ecuaciones de transporte.

Se escriben ahora las ecuaciones de transporte (2.2) para las especies primarias y secundarias respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l C_j) + \nabla \cdot \mathbf{j}_j &= R_j = R_j^{irrev} + R_j^{rev} \quad (j = 2, \dots, N_c) \\ \frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l X_i) + \nabla \cdot \mathbf{j}_i &= R_i = R_i^{irrev} + R_i^{rev} \quad (i = 1, \dots, N_x) \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde C_j y X_i son las concentraciones de las respectivas especies primarias y secundarias, \mathbf{j}_j y \mathbf{j}_i sus respectivos flujos totales, R_j^{irrev} y R_i^{irrev} las velocidades de producción debido a las

reacciones irreversibles, y R_j^{rev} y R_i^{rev} las velocidades de producción debido a las reacciones reversibles.

Las velocidades totales de producción R_j y R_i se separan en un término debido a las reacciones irreversibles y otro debido a las reacciones reversibles porque la cinética y el equilibrio dan diferentes informaciones al modelo geoquímico, influyendo directamente en la formulación matemática del problema de transporte (Rubin, 1983; Kirkner & Reeves, 1988). La cinética provee las velocidades de las reacciones químicas, mientras el equilibrio local establece una relación entre las concentraciones de las especies participantes en las reacciones. Por tanto, para cada mineral m precipitado en cinética, se considera su velocidad de producción r_m conocida en función de las incógnitas del problema.

De la ecuación (2.8) resulta que la velocidad de producción de la especie primaria j debido a las reacciones reversibles es la combinación de las velocidades totales de producción de las especies secundarias:

$$R_j^{rev} = -\sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} R_i = -\sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} (R_i^{irrev} + R_i^{rev}) \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.11)$$

Utilizando este mismo razonamiento para las reacciones irreversibles (2.9), se llega a:

$$\begin{aligned} R_j^{irrev} &= -\sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m \quad (j = 1, \dots, N_c) \\ R_i^{irrev} &= 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde en (2.12), r_m es negativo para disolución y positivo para precipitación del mineral m en condiciones cinéticas.

Como inicialmente no se conocen las velocidades de las reacciones reversibles, la ecuación (2.11) indica que se puede eliminar el término R_j^{rev} de la ecuación de transporte de la especie primaria j sumándose a esta las ecuaciones de transporte de las especies secundarias multiplicadas por los respectivos coeficientes v_{ij} definidos en (2.8). Considerando además (2.12), el resultado de esta operación es:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l \rho_l U_j) + \nabla \cdot (\rho_l U a_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j + \phi S_l \rho_l U_j \dot{\mathbf{u}}) + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m = 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (2.13)$$

donde U_j es la concentración total de la especie primaria j , dada por:

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (2.14)$$

y Ua_j es la concentración total acuosa de la especie primaria j , dada por:

$$Ua_j = \lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i X_i \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (2.15)$$

donde λ_j y λ_i son las respectivas movilidades de las especies primarias y secundarias.

Aunque las concentraciones C_j y X_i nunca serán negativas, las concentraciones totales U_j y Ua_j pueden serlo. Cuando los coeficientes v_{ij} son positivos, se puede interpretar U_j y Ua_j como concentraciones totales. Pero no siempre esto ocurre, como son los casos del H^+ y pares redox. En estos casos, las concentraciones totales pueden ser negativas y no tienen un significado físico claro (Lichtner, 1985).

Una posible manera de resolver este problema es sustituyendo las ecuaciones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.13), tomando como incógnitas las concentraciones de las especies primarias C_j y secundarias X_i . De esto resulta un sistema de N_c ecuaciones y $N_c + N_x$ incógnitas. Las N_x ecuaciones que faltan son proporcionadas por el modelo de equilibrio químico (por ejemplo, a través de las leyes de acción de masas).

En la presente formulación, se adoptó como incógnitas de las ecuaciones de transporte (2.13) las concentraciones totales U_j . Se considera que Ua_j y r_m son funciones no lineales de U_j . La conexión entre las incógnitas U_j y las variables dependientes Ua_j y r_m es el modelo de equilibrio químico descrito en la próxima sección. Este tipo de incógnita tiene la interesante propiedad de no depender de las reacciones equilibrio. Según la ecuación (2.13), la concentración total U_j cambia en el tiempo exclusivamente debido al transporte y a las reacciones químicas en cinética.

Como consecuencia de esta elección, las condiciones iniciales de las ecuaciones de transporte en (2.13) vienen dadas en concentraciones totales U_j y las condiciones de contorno en concentraciones totales acuosas Ua_j . Las condiciones de contorno pueden ser de los tipos Dirichlet (concentración acuosa fijada en el contorno), Neumann (usada en contornos impermeables) o mixta de Cauchy (flujo de soluto fijado en el contorno). Se implementaron estos tipos de condición de contorno de una manera unificada según Olivella *et al.* (1995).

2.5. MODELO DE EQUILIBRIO QUÍMICO

2.5.1. El problema general

La mayoría de las formulaciones de transporte reactivo utilizan las leyes de acción de masas para el problema de equilibrio químico (ejemplos son Lichtner, 1985; Kirkner & Reeves, 1988; Yeh & Tripathi, 1989; Steefel & Lasaga, 1994; Saaltink *et al.*, 1998). En esta formulación se utiliza un procedimiento alternativo (pero termodinámicamente equivalente) basado en la directa minimización de la energía libre de Gibbs. Este procedimiento tiene como campo de aplicación los sistemas salinos (salmueras) muy no ideales (Harvie & Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984; Møller, 1988; Greenberg & Møller, 1989), donde se puede calcular el equilibrio químico entre la solución y varios minerales coexistentes a través de algoritmos robustos de optimización (Harvie *et al.*, 1987).

En la presente formulación se utiliza un algoritmo basado en Harvie *et al.* (1987) para la minimización directa de la Energía Libre de Gibbs a través del Método de Newton-Raphson. El algoritmo utiliza multiplicadores de Lagrange para pasar de un problema de minimización con restricciones a un problema de minimización sin restricciones. También se puede utilizar algoritmos basados en las leyes de acción de masas como los propuesto por Reed (1982) o Bethke (1996). Debido a que las concentraciones de los minerales participan del problema de equilibrio químico, la formulación es lo suficientemente flexible para que se adopte cualquiera de los dos tipos de algoritmo.

Steefel & MacQuarrie (1996) discuten las diferencias entre estos algoritmos. La principal diferencia estaría en la manera de considerar las restricciones del problema de equilibrio químico. En algoritmos basados en las leyes de acción de masas se impone el equilibrio entre las varias especies y minerales en el sistema y se ajusta el balance de masas de estas especies resolviendo el problema no lineal por un proceso iterativo. Problemas numéricos ocurren cuando hay grandes violaciones del balance de masas. En el algoritmo de minimización, el balance de masas es una restricción siempre impuesta al problema y posiblemente esta sea la razón de su mayor robustez. Steefel & MacQuarrie (1996) consideran que con las apropiadas modificaciones para evitar excesivas violaciones en el balance de masas, los algoritmos basados en las leyes de acción de masas pueden ser tan robustos como los basados en la directa minimización de la energía libre de Gibbs.

Pero en realidad las diferencias más destacables entre estas dos familias de algoritmos están en los problemas de equilibrio químico heterogéneo, donde los minerales pueden aparecer y desaparecer del sistema. En teoría, los algoritmos basados en la directa minimización de la energía libre de Gibbs pueden encontrar simultáneamente la distribución de masas en el sistema y la asociación de minerales estable, mientras los algoritmos basados en las leyes de acción de masas necesitan un algoritmo específico para encontrar los minerales en equilibrio con la solución. En la sección 3.7 del próximo capítulo se discutirá con más detalles esta cuestión.

Teniendo en cuenta que el equilibrio químico es parte crucial del problema de transporte reactivo, se adoptó para la presente formulación el algoritmo que se creía más robusto, pero también más flexible a la hora de introducir algunas simplificaciones necesarias de cara a su implementación numérica. Como se verá en esta sección, el planteamiento de Harvie *et al.* (1987) permite que se simplifique gradualmente el problema general de minimización hasta que se llegue al conjunto mínimo de ecuaciones que se desee implementar. En la versión más simplificada posible del algoritmo, se llega a las leyes de acción de masas.

El problema de minimización general viene dado a continuación:

$$\underset{n_j^c, n_i^x}{\text{minimice}} \quad G = \sum_{j=1}^{N_c} \mu_j^c n_j^c + \sum_{i=1}^{N_x} \mu_i^x n_i^x \quad (2.16)$$

sujeto a:

$$n_j^U = n_j^c + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_{ij} n_i^x \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.17)$$

$$\sum_{j \text{ en } \alpha} z_j n_j^c + \sum_{i \text{ en } \alpha} z_i n_i^x = 0 \quad (\alpha = \text{fase líquida}) \quad (2.18)$$

$$n_j^c \geq 0 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.19)$$

$$n_i^x \geq 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.20)$$

En (2.16) G es la energía libre de Gibbs y μ_j^c y μ_i^x son respectivamente los potenciales químicos de las especies primarias y secundarias. n_j^c y n_i^x son los respectivos número de moles de las especies primarias y secundarias y n_j^U es el número de moles total de la especie primaria j .

El potencial químico de una especie k se define como (Anderson & Crerar, 1993):

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, \hat{n}_k} = (\mu_k)^0 + RT \ln a_k \quad (2.21)$$

En (2.21), se obtiene μ_k a partir de G fijándose la presión, temperatura y los números de moles de las demás especies en el sistema (representados por el símbolo \hat{n}_k). $(\mu_k)^0$ es el potencial químico patrón y por definición no depende de la composición de la fase en que se

encuentra la especie k (solamente depende de la presión y temperatura). La actividad química de la especie k , a_k , depende de la temperatura, presión y composición de la solución y generalmente viene dada por un modelo basado en la teoría termodinámica y en observaciones experimentales. Por este motivo, el cálculo de la actividad también depende del tipo de sistema químico que se tiene. Por ejemplo, para soluciones electrolíticas diluidas se utilizan modelos basados en la teoría de Debye-Hückel (Helgeson & Kirkham, 1974; Wolery, 1992; Parkhurst & Apello, 1999). Para soluciones electrolíticas concentradas se utilizan los modelos basados en el modelo de Pitzer (Harvie & Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984; Møller, 1988; Greenberg & Møller, 1989). Minerales puros constituyen un caso especial de especie con actividad química igual a la unidad y por tanto sus potenciales químicos solamente dependen de la presión y temperatura. En el apéndice C se describen los modelos para el cálculo de las actividades químicas implementados para esta formulación.

Los números de moles n_j^c , n_i^x y n_j^U están directamente relacionados con las respectivas concentraciones C_j , X_i y U_j . De hecho, considerando que estas concentraciones están en moles/Kg de líquido, es posible fijar la masa de líquido del sistema local (volumen elemental representativo) en 1Kg y de esta manera los números de moles de las especies serán numéricamente iguales a sus respectivas concentraciones. En otras formulaciones donde las concentraciones vienen dadas en molalidad (moles/Kg de H₂O), también es posible fijar la masa de agua como disolvente de la fase líquida (Reed, 1982; Bethke, 1996).

Cuando se está trabajando con soluciones concentradas (salmueras), es importante tener en cuenta la unidad de las concentraciones en las ecuaciones de transporte y, en el subproblema de equilibrio local, convertir adecuadamente estas concentraciones para las unidades en que se calculan las actividades químicas de las especies químicas disueltas (casi siempre molalidad - ver apéndice C). En ecuaciones de transporte donde las concentraciones están en términos de molalidad, el contenido total de una determinada especie i en el medio poroso, expresado en unidades de mol/m³ del medio, viene dado por: $\phi S_l \rho_l w_l^w m_i$, donde m_i es la concentración molal de la especie i .

Por tanto, la restricción de balance de masas local (2.17) es el equivalente en número de moles de la ecuación (2.14). Es importante resaltar que las incógnitas de las ecuaciones de transporte (2.13), U_j , en el subproblema de equilibrio químico son consideradas constantes. Las incógnitas del problema de equilibrio químico (variables de optimización) son las concentraciones de las especies primarias y secundarias. Una vez resuelto el equilibrio químico y encontradas las concentraciones C_j y X_i , se calcula las demás variables dependientes del problema de transporte (2.13), que son Ua_j y r_m .

La ecuación (2.18) es la restricción de electro-neutralidad de la fase líquida, donde z_j y z_i son respectivamente las cargas eléctricas de las especies primarias y secundarias presentes en esta fase. Se argumentó en la sección anterior que las ecuaciones de transporte conservan carga eléctrica cuando todos los solutos tienen el mismo coeficiente de difusión molecular. Si

se garantiza además que las reacciones químicas están eléctricamente equilibradas y las condiciones iniciales y de contorno del problema de transporte son eléctricamente neutras, las ecuaciones de transporte reactivo conservarán la electro-neutralidad en el tiempo y en el espacio. Esto hace que la restricción (2.18) sea redundante y por tanto se puede eliminarla del problema de minimización.

Las ecuaciones (2.19) y (2.20) garantizan que las concentraciones no sean negativas y se puede escribir estas restricciones de desigualdad como restricciones de igualdad utilizando el siguiente artificio:

$$n_j^c = (t_j^c)^2 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.22)$$

$$n_i^x = (t_i^x)^2 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.23)$$

donde t_j^c y t_i^x son variables auxiliares.

2.5.2. Planteamiento del lagrangeano

El problema general, eliminándose la restricción de electroneutralidad (2.18) y sustituyendo las restricciones (2.19) y (2.20) por (2.22) y (2.23), puede expresarse como un problema de minimización sin restricciones planteándose el lagrangeano:

$$L = G + \sum_{j=1}^{N_c} \eta_j \left[n_j^U - n_j^c - \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} n_i^x \right] - \sum_{j=1}^{N_c} \omega_j^c [n_j^c - (t_j^c)^2] - \sum_{i=1}^{N_x} \omega_i^x [n_i^x - (t_i^x)^2] \quad (2.24)$$

donde η_j , ω_j^c y ω_i^x son los multiplicadores de Lagrange de las restricciones (2.17), (2.22) y (2.23) respectivamente.

Los puntos estacionarios del lagrangeano son:

$$\frac{\partial L}{\partial n_j^c} = \mu_j^c - \eta_j - \omega_j^c = 0 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i^x} = \mu_i^x - \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} \eta_j - \omega_i^x = 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \eta_j} = n_j^U - n_j^c - \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} n_i^x = 0 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \omega_j^c} = n_j^c - (t_j^c)^2 = 0 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \omega_i^x} = n_i^x - (t_i^x)^2 = 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t_j^c} = -2\omega_j^c t_j^c = 0 \quad (j = 1, \dots, N_c) \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t_i^x} = -2\omega_i^x t_i^x = 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.31)$$

Las ecuaciones (2.27), (2.28) y (2.29) son equivalentes a las respectivas (2.17), (2.22) y (2.23) del problema general. Cuando estas restricciones se cumplen el lagrangeano L en (2.24) se reduce a la función de energía libre G . Así los puntos estacionarios del lagrangeano coinciden con los puntos estacionarios de la energía libre.

Las ecuaciones (2.30) y (2.31) son las condiciones de Kuhn-Tucker para las especies primarias y secundarias. Esta condición dice que cuando la especie secundaria i está presente (t_i^x diferente de cero), su multiplicador de Lagrange ω_i^x es cero. Por otro lado, si ω_i^x es diferente de cero entonces la especie secundaria i no está presente en el sistema.

En este punto se sustituirán los números de moles n_j^c , n_i^x y n_j^U por las respectivas concentraciones C_j , X_i y U_j (dadas en moles/Kg de fase líquida) en las ecuaciones (2.25) a (2.31) que definen el subproblema de equilibrio químico. Especial atención debe ser dada al agua, que al mismo tiempo en que participa de las reacciones químicas, es el disolvente de la fase líquida.

Del punto de vista de la termodinámica, la concentración del disolvente en una fase es una variable dependiente del sistema. Se puede verificar esto calculándose la fracción másica de agua en la fase líquida w_i^w a través de la definición complementaria (tabla III):

$$w_i^w + w_i^a + w_i^{soluto} = 1 \Rightarrow w_i^w = 1 - w_i^a - w_i^{soluto} \quad (2.32)$$

como una función de w_l^a (dada por la ley de Henry en el apéndice B, ecuación (B.4)) e de la fracción másica total de soluto en la fase líquida w_l^{soluto} , dada por:

$$w_l^{soluto} = \sum_{j=2}^{N_c} \lambda_j M_j C_j + \sum_{i=1}^{N_s} \lambda_i M_i X_i \quad (2.33)$$

donde M_j y M_i son las masas molares (en Kg/mol) de las especies primarias y secundarias respectivamente.

Aunque la concentración del agua en la fase líquida es una variable dependiente, su balance de masas es necesario (Reed, 1982). En la presente formulación la conservación de masa de agua se realiza a través de la ecuación (2.1) con la fracción másica de agua en la fase líquida calculada según la ecuación (2.32). Este acoplamiento entre los problemas de transporte reactivo y THM es menos importante en soluciones diluidas (donde w_l^{soluto} es un número pequeño). En soluciones más concentradas o salmueras, su consideración puede ser importante (ver Olivella *et al.*, 1994). Además, si el agua participa en las reacciones heterogéneas, como la disolución/precipitación de minerales, también se debe considerar el término fuente/sumidero de agua f^v en la ecuación (2.1). En la sección A.2 del apéndice A se describe en detalles la ecuación de balance de masa de agua considerando su acoplamiento con las ecuaciones de transporte reactivo.

Como consecuencia de lo anterior, se puede eliminar la concentración de agua C_1 (concentración de la especie primaria 1) como incógnita del problema de equilibrio químico y también las restricciones relacionadas con esta variable.

2.5.3. Simplificaciones del problema general

Aunque el problema de equilibrio químico ya está formalmente formulado, es necesario introducir algunas simplificaciones de manera a disminuir su número de incógnitas, pretendiendo sobre todo disminuir el coste computacional de su implementación numérica.

Una importante simplificación es considerar que todas las especies primarias estarán siempre presentes en el medio. Como consecuencia, según la condición de Kuhn-Tucker (2.30), los multiplicadores de Lagrange de las especies primarias ω_j^c se hacen cero y por ello son eliminados del problema juntamente con la ecuación (2.30). Así, el mineral que puede desaparecer en el medio poroso debe ser considerado como especie secundaria. Además, según la ecuación (2.25), si $\omega_j^c=0$ entonces $\eta_j=\mu_j^c$. Sustituyendo este resultado en (2.26) se puede eliminar η_j y la ecuación (2.25) del problema.

Otra simplificación sería eliminar las variables auxiliares t_j^c y t_i^x del problema y imponer las restricciones (2.28) y (2.29) algorítmicamente, y por tanto volviendo a escribirlas como las restricciones de desigualdad en (2.19) y (2.20). En la condición de Kuhn-Tucker (2.31), se puede sustituir t_i^x por la concentración X_i , ahora incógnita del problema juntamente con C_j y ω_i^x .

Considerando todo lo dicho, el nuevo problema de equilibrio químico se reduce a:

$$\mu_i^x - \sum_{j=1}^{N_c} \nu_{ij} \mu_j^c - \omega_i^x = 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.34)$$

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_{ij} X_i \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (2.35)$$

$$C_j > 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (2.36)$$

$$X_i \geq 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.37)$$

$$\omega_i^x \sqrt{X_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (2.38)$$

Las ecuaciones (2.34), (2.35), (2.36), (2.37) y (2.38) están relacionadas con las respectivas ecuaciones (2.26), (2.27), (2.28), (2.29) y (2.31) establecidas en la sección anterior, sustituyendo número de moles por concentraciones y eliminando variables y restricciones relacionadas con la concentración del agua líquida (X_1). Las ecuaciones (2.25) y (2.30) fueron eliminadas debido a las simplificaciones introducidas en esta sección. Nótese que en (2.36) ya no se admite la igualdad, ya que las especies primarias siempre están presentes en el medio.

2.5.4. El significado físico del multiplicador de Lagrange ω_i^x

Para entender mejor el significado físico del multiplicador de Lagrange ω_i^x de la especie secundaria i , primero se supone que la especie está presente en el medio. Así, si $X_i > 0$ debido a (2.38) se llega que $\omega_i^x = 0$. Utilizando la definición de potencial químico en (2.21) y desarrollando (2.34) con $\omega_i^x = 0$ se llega a la conocida ley de acción de masas para la reacción química (2.8) asociada a la especie secundaria i :

$$a_i K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{\nu_{ij}} \quad (2.39)$$

donde los a_j son las actividades químicas de las especies primarias, a_i la actividad de la especie secundaria i y K_i la constante de equilibrio de la reacción, dada por:

$$\ln K_i = \frac{(\mu_i^x)^0}{RT} - \sum_{j=1}^{N_c} \nu_{ij} \frac{(\mu_j^c)^0}{RT} \quad (2.40)$$

En (2.40), $(\mu_j^c)^0$ y $(\mu_i^x)^0$ son los potenciales químicos patrón para las especies primarias y secundarias respectivamente. Como para los potenciales químicos patrón, la constante de equilibrio K_i depende únicamente de la temperatura y presión.

Muchas de las bases de datos termodinámicas disponibles para cálculos geoquímicos no disponen de los potenciales químicos patrones de las especies, dando directamente las constantes de equilibrio de las reacciones. En este caso, considerando la convención del estado patrón cero (Møller, 1988), es posible igualar los potenciales químicos patrones de las especies primarias a cero y de esta manera obtener el estado patrón de las especies secundarias a partir de (2.40). Adoptando esta convención, $(\mu_j^c)^0=0$ y $(\mu_i^x)^0=RT\ln K_i$. Técnicas de cambios de base (Samper & Ayora, 1993; Bethke, 1996) pueden ser bastante útiles para pasar las reacciones químicas en una determinada base de datos a la forma dada en la ecuación (2.8), calculando automáticamente las nuevas constantes de equilibrio. Con esto es posible utilizar bases de datos basadas en constantes de equilibrio en algoritmos basados en potenciales químicos patrón.

Lo que se concluye de la ecuación (2.39) es que cuando la especie secundaria está presente ($\omega_i^x = 0$), el equilibrio químico establece una relación algebraica entre las actividades de las especies participantes en la reacción química asociada a la especie secundaria.

En la presente formulación, sólo minerales puros precipitados pueden desaparecer en el medio poroso (o en parte de él). Cuando eso ocurre, el desarrollo de (2.34) lleva a:

$$\omega_i^x = -RT \ln(\Omega_i) \quad (2.41)$$

donde Ω_i es el estado de saturación del mineral i , que viene dado por:

$$\Omega_i = \frac{\prod_{j=1}^{N_c} a_j^{\nu_{ij}}}{K_i} \quad (2.42)$$

adoptando la actividad del mineral puro $a_i = 1$. K_i en este caso se denomina producto de solubilidad. Cuando un mineral i está presente ($X_i > 0$), la solución estará saturada respecto a este mineral, lo que implicaría que $\Omega_i = 1$ y $\omega_i^x = 0$, cumpliéndose así naturalmente la condición de Kuhn-Tucker (2.38).

Una solución nunca puede estar supersaturada respecto a un mineral en equilibrio local, o sea, $\Omega_i \leq 1$. Esto indica que hay que añadir al problema la restricción física:

$$\omega_i^x \geq 0 \quad (2.43)$$

El problema general dado por las ecuaciones (2.16) a (2.20) representa las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo local. En Harvie *et al.* (1987) se demuestra que, una vez encontrado un mínimo local, la restricción (2.43) es el criterio de mínimo global para el problema de equilibrio químico.

Como las únicas especies que pueden desaparecer en el medio poroso son los minerales puros, otra simplificación que no se comentó en la sección anterior sería considerar la condición de Kuhn-Tucker (2.38) sólo para estos minerales. Además, en la restricción (2.37) no se admitiría la igualdad para las demás especies secundarias.

Esta y las demás simplificaciones introducidas en el problema general no representan importantes limitaciones al modelo geoquímico. De acuerdo con Harvie *et al.* (1987), una vez que la fase líquida está presente en el sistema, los correspondientes valores de ω_j^c y ω_i^x para todas las especies en esta fase valen cero.

Detalles de la implementación numérica del problema general de la sección 2.5.2 se encuentran en Harvie *et al.* (1987). En el próximo capítulo (sección 3.7) se comenta la implementación numérica de su versión simplificada presentada en la sección anterior.

2.5.5. Acoplamiento del equilibrio químico con el transporte

En formulaciones de transporte reactivo en que el modelo de equilibrio químico está basado en las leyes de acción de masas (2.39), cuando un mineral desaparece del sistema también desaparecerá la ley de acción de masas asociada a la reacción de disolución/precipitación del referido mineral, cambiando localmente el número de grados de libertad del problema. Rubin (1983), Lichtner (1985) y Saaltink *et al.* (1998) discuten este problema de contorno móvil ("moving boundary problem"). Lichtner (1985), adoptando los minerales precipitados como especies primarias verifica que el sistema de ecuaciones de transporte se desacopla reduciendo el número de ecuaciones simultáneas. Utilizando notación matricial y conceptos

de álgebra lineal, Saaltink *et al.* (1998) manipulan algebraicamente las ecuaciones del problema de transporte reactivo y demuestran que es posible eliminar las concentraciones de los minerales de las ecuaciones de transporte.

En estas formulaciones el número de incógnitas del problema (N_u) es consistente con el número de grados de libertad (N_f) calculado según la regla de las fases de Gibbs (ver Bethke, 1996; Steefel & MacQuarrie, 1996): $N_u = N_f = N_c - N_\Phi + 2$, donde N_c es el número de especies primarias (tal como se definió aquí) y N_Φ el número de fases en el sistema (líquida, minerales y gases en equilibrio con la solución). Los dos grados de libertad extra están asociados a la temperatura y presión.

En este trabajo se presenta una formulación alternativa para el problema de transporte reactivo, definido por las ecuaciones de transporte (2.13) y las ecuaciones del problema de equilibrio químico (2.34) a (2.38) y (2.43). Las incógnitas de las ecuaciones de transporte (2.13) son las concentraciones totales de las especies primarias, U_j , y las incógnitas del problema de optimización que definen el problema de equilibrio químico son las concentraciones de las especies primarias y secundarias, C_j y X_i respectivamente, y los multiplicadores de Lagrange para los minerales precipitados en equilibrio local, ω_i^x . Se trata de una formulación modular, ya que se puede resolver las ecuaciones del problema de equilibrio químico (algebraicas) separadamente de las ecuaciones de transporte (diferenciales en derivadas parciales).

Una importante característica del presente algoritmo está en la restricción (2.37). Cuando un mineral desaparece de una determinada zona del dominio, esta restricción simplemente se activa. Utilizando este algoritmo, el número de grados de libertad del problema es constante y no depende de la presencia de los minerales precipitados en equilibrio, aunque no es el mínimo número de grados de libertad según reglas termodinámicas ($N_u = N_c + 1 > N_f$). Esto conduce a ciertas ventajas de implementación respecto a los métodos basados en las leyes de acción de masas. Se cree que la presente formulación favorece la implementación numérica de problemas con gran dinámica de aparición/desaparición de minerales en equilibrio local. En el próximo capítulo se abordarán aspectos de la implementación numérica de la formulación.

2.6. CINÉTICA DE LA DISOLUCIÓN/PRECIPITACIÓN DE MINERALES

Mientras la termodinámica da el estado de energía mínima hacia el cual tiende el sistema, la cinética estudia el camino de evolución del sistema hacia el equilibrio incorporando explícitamente la variable tiempo. Aunque la consideración de equilibrio local reduce significativamente el número de variables químicas en el sistema (Reed, 1982; Lichtner, 1985; Kirkner & Reeves, 1988), es necesario considerar la cinética en el modelo geoquímico ya que existen en la naturaleza reacciones lentas e incluso reacciones que nunca alcanzan el

equilibrio. Además, la única manera de validar una aproximación por equilibrio local es a través de un modelo cinético (Steeffel & Lasaga, 1994).

En la presente formulación, para las reacciones de disolución/precipitación de minerales también se admite la condición de cinética. De acuerdo con Steeffel & Lasaga (1994), en problemas multicomponentes de cinética de disolución/precipitación de minerales se suele adoptar dos de los casos límite: cuando el transporte a la superficie del mineral (en la escala del poro) es mucho más lento que la velocidad de fijación de los iones en los sitios activos (reacciones controladas por el transporte), o cuando la velocidad de fijación es más lenta que el transporte (reacciones controladas por la superficie). Desde el punto de vista de modelación, los procesos controlados por la superficie son los más sencillos.

Se adoptó en esta formulación una simplificación de la ley general para la cinética de disolución y precipitación de minerales propuesta por Steeffel & Lasaga (1994) y equivalente a la utilizada por Saaltink *et al.* (1998):

$$r_m = \text{sgn}(\log \Omega_m) S_m \kappa_m \left| \Omega_m^\theta - 1 \right|^\psi \quad (2.44)$$

donde r_m es la velocidad de la reacción en (2.9). Ω_m es el estado de saturación del mineral m y se obtiene a partir de (2.42) (ahora sin imponer restricción alguna a Ω_m). $\text{sgn}(\log \Omega_m)$ da el signo de r_m : negativo para disolución y positivo para precipitación. S_m es el área de superficie reactiva del mineral m (en m^2/m^3 de medio poroso). θ y ψ son parámetros experimentales y κ_m es la constante de velocidad de reacción (en $\text{moles}/\text{m}^2/\text{s}$) que depende de la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k_m = k_m^{25} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (2.45)$$

donde k_m^{25} es la constante de velocidad de reacción para 25°C, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases perfectos y T es la temperatura en grados Kelvin.

Por tanto, se puede escribir la ecuación de balance de masa para un mineral precipitado en cinética a través de la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\phi)\rho_s c_m] + \nabla \cdot [(1-\phi)\rho_s c_m \mathbf{u}] = r_m \quad (m = 1, \dots, N_m) \quad (2.46)$$

donde c_m es la concentración del mineral m precipitado en cinética (en moles/Kg de fase sólida) y ρ_s la densidad de la fase sólida (en Kg/m³ de sólido). Como en principio c_m no interviene en las ecuaciones del problema acoplado THM y de transporte reactivo descritas en este capítulo, la ecuación (2.46) está desacoplada de estas. De hecho, se utiliza la ecuación (2.46) únicamente para actualizar los cambios de la concentración c_m en el tiempo.