

MODELO NUMERICO DE TRANSPORTE REACTIVO EN ACUIFEROS

CAMILO TORRES PÉREZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL
BUCARAMANGA**

2008

MODELO NUMERICO DE TRANSPORTE REACTIVO EN ACUIFEROS

CAMILO TORRES PÉREZ

**Pasantía en investigación
para optar al título de ingeniero civil**

Director

Leonardo David Donado Garzón

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ayudarme en todos los momentos de adversidad y por permitirme vencer todas las dificultades que se presentaron a lo largo de mi vida universitaria.

A mis padres por darme la vida y formarme un ser idóneo, integro y honesto.

A mis amigos que me acompañaron en la lucha de ser ingeniero civil UIS

A Sara por estar conmigo, darme ánimos y apoyo en los momentos difíciles.

A la Escuela de Ingeniería Civil por la financiación del proyecto de investigación METRE-1: "Modelación y Escalada de Transporte Reactivo" Etapa 1, del grupo GPH.

A los profesores Cristian Blanco de la Escuela de Química de la UIS y Viatcheslav Kafarov, director del Grupo de Investigación CISYC de Ingeniería Química por facilitar sus estaciones de cálculo numérico. A David Barajas por la conceptualización en la optimización del algoritmo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. Introducción	11
2. Descripción del Problema de Transporte	12
3. Descripción del Modelo	15
4. Aplicación	17
4.1 Problema de Flujo	17
4.2 Problema de Transporte	19
4.3 Problema Químico	20
5. Modelo Numérico	23
6. Análisis de Resultados	26
7. Conclusiones	32
8. Referencias	33
9. Anexos	35

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1 Resumen de ecuaciones y variables

24

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Condiciones iniciales del sistema	18
Figura 2 Sistema en desequilibrio	19
Figura 3 Muestra la ley de acción de masas para las condiciones de equilibrio y no-instantáneo (Sanchez-Vila et al. (2007))	22
Figura 4 Tasa de reacción adimensional r' estimada a partir de la solución numérica encontrada en la investigación para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=0.01$.	27
Figura 5 Tasa de reacción adimensional r' estimada a partir de la solución numérica encontrada en la investigación para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.	28
Figura 6 Tasa de reacción adimensional r' obtenida a partir de la solución analítica para reacciones en equilibrio químico propuesta por De Simoni et al. (2005), para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.	29
Figura 7 Tasa de reacción adimensional r' obtenida a partir de la solución semi-analítica para reacciones cinéticas propuesta por Sanchez-Vila et al. (2007), para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.	31

RESUMEN

TITULO: MODELO NUMÉRICO DE TRANSPORTE REACTIVO EN ACUÍFEROS*

AUTOR: Camilo Torres Pérez**

PALABRAS CLAVES: reacciones cinéticas, transporte reactivo multicomponente, diferencias finitas.

CONTENIDO: El agua subterránea es uno de los principales agentes transportadores de sustancias contaminantes provenientes de diferentes actividades antrópicas como la minería o la agricultura entre otras. Desde el momento en que el residuo se pone en contacto con el agua subterránea, se inicia movimiento de sustancias químicas constituidas por agentes reactivos generando una serie de procesos hidrodinámicos y químicos, que modifican sus concentraciones y propiedades. En la actualidad los diferentes estudios de modelización de flujo y transporte de agentes contaminantes constituyen una línea prioritaria en la investigación hidrogeológica, cuya finalidad es predecir la evolución geoquímica tanto del agua subterránea que interfiere con focos contaminantes en diversos medios geológicos, como la de los propios medios. El transporte reactivo de solutos está definido por la concentración de las especies acuosas involucradas y la tasa de reacción entre ellas. Cuando las reacciones analizadas se encuentran en cinética química, se utiliza el planteamiento teórico de Sanchez – Vila et al. (2007). Este modelo determina la tasa de reacción bajo la solución de una ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea por medio del método de las diferencias finitas. Como principal resultado se demostró que cuando el tiempo característico de transporte es mucho mayor que el tiempo característico de reacción, la reacción puede ser analizada como instantánea y que en caso contrario, la tasa de reacción puede ser subestimada.

** Facultad de ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Civil. Director Leonardo David Donado Garzón.

ABSTRACT

TITULO: NUMERICAL MODEL OF REACTIVE TRANSPORT IN AQUIFER*

AUTOR: Camilo Torres Pérez**

KEY WORDS: kinetic reactions, multicomponent reactive transport, finite differences.

ABSTRACT: Groundwater is one of the main agents that transport pollutants provided by human activities as mining and agriculture. Once, contaminants are in contact with groundwater, solute transport is reached. Reactive transport is defined by the hydrodynamics of the system and the chemical kinetics of the reactions among the involved species. Actually different studies of flow modelling and polluting agents' transport constitute a high-priority line in the hydrogeologic research whose purpose is to predict the geochemical evolution of groundwater that interferes with polluting focuses in diverse geologic means. In order to quantify reaction rate under kinetic reaction (slow reactions), a non linear non homogeneous partial differential equation defined by Sanchez-Vila et al. (2007) is solved by means of finite differences method. The main result of the research shows that when the characteristic time of the transport (diffusive time) is lower than the characteristic time of the reaction (that is very small), the reaction rate can be computed as an equilibrium one, and the more the diffusive time, the reaction can be underestimated.

* Undergraduate thesis.

** Physic-Mechanic Engineering Faculty, Department of Civil Engineering, Leading Leonardo David Donado Garzón.

1. INTRODUCCIÓN

El agua como recurso natural renovable se renueva continuamente dentro del ciclo hidrológico, transformándose más o menos radicalmente tanto en cantidad como en calidad, en ocasiones, y especialmente en el caso de las aguas subterráneas, se pueden considerar algunas formas de contaminación virtualmente irreversibles, ya que el tiempo necesario para la regeneración puede ser muy largo (Pérez, 1995).

La palabra agua se utiliza como sinónimo de la solución-suspensión diluida de compuestos orgánicos e inorgánicos que constituyen los diversos tipos de sistemas acuáticos.

Las reacciones químicas presentes en los hidrosistemas subterráneos como la precipitación o la disolución varían dependiendo de la composición química del agua en la medida que ésta es afectada por las concentraciones de sólidos disueltos producidos por los procesos naturales y las actividades antrópicas.

La calidad inadecuada del agua equivale a la falta de ésta, y el mundo contemporáneo ya no cuenta con las reservas de agua suficientes para diluir adecuadamente las cantidades crecientes de residuos que se vierten en formas cada vez más diversas. Esto hace imprescindible el estudio del acoplamiento entre la hidrodinámica de los sistemas subterráneos y las reacciones químicas presentes dentro de ellos, es decir que la variación de las concentraciones de solutos no solo depende de las reacciones entre las sustancias en un medio acuoso sino también considerara el transporte de solutos presentes en la mezcla de agua. Además, si las leyes que rigen las reacciones se tipifican como cinéticas, las concentraciones variarán con una alta no linealidad. Este fenómeno genera desequilibrio en el acuífero generando un problema difícil de analizar. El transporte reactivo de solutos bajo condiciones cinéticas se pueden

modelar a partir de una ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea la cual no tiene solución exacta, por lo que debe aproximarse mediante métodos numéricos (Sanchez-Vila et al., 2007).

Por todo lo anteriormente descrito, la importancia y finalidad de este estudio radica en obtener la aproximación numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea que describe la tasa de reacción de un sistema multicomponente bajo condiciones de desequilibrio químico, es decir que las reacciones son lentas y no instantáneas (Domenico y Schwartz, 1997).

2. DESCRIPCIÓN DEL TRANSPORTE REACTIVO

En el transporte reactivo las especies disueltas son transportadas en un medio poroso y reaccionan químicamente entre si en la fase líquida (reacciones homogéneas) o con otras especies en la fase solida (reacciones heterogéneas) (Rubin, 1990) 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 que éstas busquen su estado 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). (Domenico & Schwartz, 1997)

El desarrollo de las ecuaciones de transporte reactivo sigue el procedimiento general propuesto por Sánchez – Vila et al. (2007). 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 reacciones presentes en el medio en dos especies acuosas y una especie mineral.

Para todas las reacciones químicas se considera la hipótesis del 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 velocidades (o tiempos característicos: evolución tendiente hacia el estado de equilibrio) de cambios en las concentraciones debido a la reacción y al transporte. El equilibrio local es el caso limite 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 esta hipótesis para reacciones homogéneas y de disolución/precipitación de minerales.

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; éste define la escala espacial macroscópica si se compara con el tamaño de los granos o de los poros del medio poroso, y pequeña si se compara con los cambios característicos en las propiedades promediadas de las variables físicas de interés (Lichtner, 1985).

La cinética química estudia el camino de evolución del sistema hacia el equilibrio involucrando explícitamente el tiempo como variable. Aunque la consideración de equilibrio local reduce significativamente el número de variables químicas en el sistema (Lichtner, 1985; Kirkner & Reeves, 1988), es necesario considerar la cinética en el modelo geoquímico, ya que existe en la naturaleza reacciones lentas e incluso reacciones que nunca alcanzan el equilibrio. Además, la única manera de evaluar una aproximación por equilibrio local es por medio de un modelo cinético (Steefel & Lasaga, 1994).

En la presente formulación matemática, para las reacciones disolución/precipitación de minerales también se admiten las condiciones cinéticas que rigen el problema. En concordancia con Steefel & Lasaga (1994), en problemas multicomponentes de cinética de disolución/precipitación se suelen adoptar dos de los caso límites: cuando el transporte a la superficie del mineral (en la escala de poros) 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 más sencillos.

Si se considere el transporte reactivo de M especies químicas en un medio acuso, la ecuación de transporte de cada una de estas especies viene dada por:

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\underline{q} \nabla c_i + \nabla \cdot (\underline{\underline{D}} \nabla c_i) + r_k \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad [1]$$

Donde c_i es la concentración de la especie, ϕ es la porosidad del medio en estudio, \underline{q} es el vector de flujo de Darcy, $\underline{\underline{D}}$ es el tensor de dispersión hidromecánica y r_k es el término fuente/sumidero que representa, en el contexto de esta formulación, la transferencia de masa debido a las reacciones heterogéneas entre la fase sólida y líquida (tasa de reacción).

3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Considérese una reacción cinética entre dos especies acuosas B_1 y B_2 formando un mineral M_3 .



Las ecuaciones de balance de masa para las especies acuosas y el mineral son:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = -q \nabla c_1 + \nabla \cdot (\underline{D} \nabla c_1) + r_k \quad [3]$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = -q \nabla c_2 + \nabla \cdot (\underline{D} \nabla c_2) + r_k \quad [4]$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = r_k \quad [5]$$

La tasa de reacción r_k que es expresada como un término fuente/sumidero para tener en cuenta precipitación/disolución de las especies acuosas, es una función del producto de actividad iónica (Steeffel & Capellen, 1990) que se determina de la ley de acción de masa así:

$$r_k = -\tau_r^{-1} \cdot \sqrt{K} \cdot (1 - \Omega) \quad [6]$$

Donde el tiempo de reacción está definido: $\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{k_0 S}$ y Ω es el producto de

actividad iónica definido por: $\Omega = \frac{c_1 \cdot c_2}{K}$, cuando se suponen los coeficientes de

actividad constantes e iguales a 1.

Donde S es la superficie de reacción del mineral, k_0 es la velocidad de reacción y K es la constante de equilibrio de la reacción.

4. APLICACIÓN

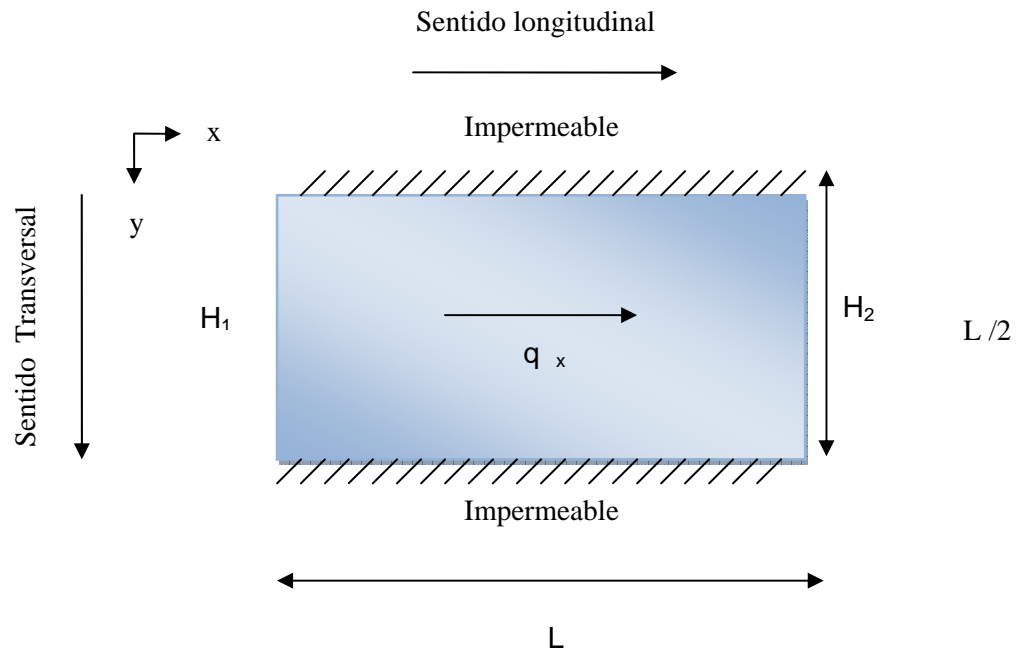
El agua subterránea es uno de los agentes que mas influye en el transporte de agentes contaminantes, especialmente cuando provienen de zonas de almacenamiento de residuos sólidos. Una de las principales características que ofrece el transporte reactivo es la capacidad de modelar el transporte de residuos procedentes de vertederos subterráneos alejados, es decir, permite conocer la evolución de un contaminante que se transporta en el seno del agua subterránea a una escala regional, permitiendo por lo tanto poder evaluar los riesgos potenciales de la contaminación con una visión de conjunto (geográficamente hablando). En definitiva, la utilidad de poder modelar estos fenómenos mediante la ecuación de transporte es la resolución de los problemas de seguridad de un almacenamiento geológico de residuos en profundidad, siendo en la actualidad uno de los temas prioritarios de la investigación hidrogeológica, en particular, en relación con el almacenamiento profundo de residuos radioactivos. A continuación se presenta un ejemplo de aplicación, mediante condiciones controladas.

4.1 PROBLEMA DE FLUJO

Para este aparte se considera una formación porosa homogénea bidimensional (acuífero), de una porosidad constante, ϕ , bajo condiciones de flujo permanente y estacionario es decir $\partial h / \partial t = 0$. Donde el vector de descarga específica \underline{q} tiene dos componentes en las direcciones del flujo presentándose como:

$$\underline{q} = q_x \hat{i} + q_y \hat{j} \quad [7]$$

La componente del vector de descarga específica q_y en dirección j es cero porque solo se toma la dirección del flujo en sentido longitudinal (Fig. 1).



Donde: $H_1 > H_2$

Figura 1.- Condiciones iniciales del sistema.

La ley de Darcy se expresa: $\underline{q} = \underline{K} \cdot \nabla h$. Donde K es la conductividad hidráulica del medio en estudio, ∇h es el gradiente hidráulico, para nuestro caso de estudio esta ley tiene dos componentes en las direcciones longitudinal y transversal del flujo, en este caso en particular $K_x = K_y = K$, por tratarse de un flujo en un medio homogéneo, la componente $\frac{\partial h}{\partial y} = 0$, porque se toma el flujo en una sola dirección reescribiendo la ley de Darcy con las consideraciones anteriores se tiene: $\underline{q}_x = K \frac{\partial h}{\partial x}$.

4.2 PROBLEMA DE TRANSPORTE

El acuífero contiene agua residente con concentraciones iniciales residentes en equilibrio c_i^0 , además impermeable en sus fronteras. La figura 2 muestra un esquema de este para un mejor entendimiento, en condiciones ideales se considera que no entra ni salen concentraciones, dado que las fronteras son muy grandes.

En un tiempo inicial dado ($t=0$) el sistema es afectado por una inyección de agua externa como un impulso instantáneo con concentraciones c_i^{ext} , que contiene agua sobresaturada con respecto al agua residente inicial. Esta inyección se modela como una función Delta de Dirac (Fetter, 1999), generando un desequilibrio en el sistema al producirse una reacción cinética.

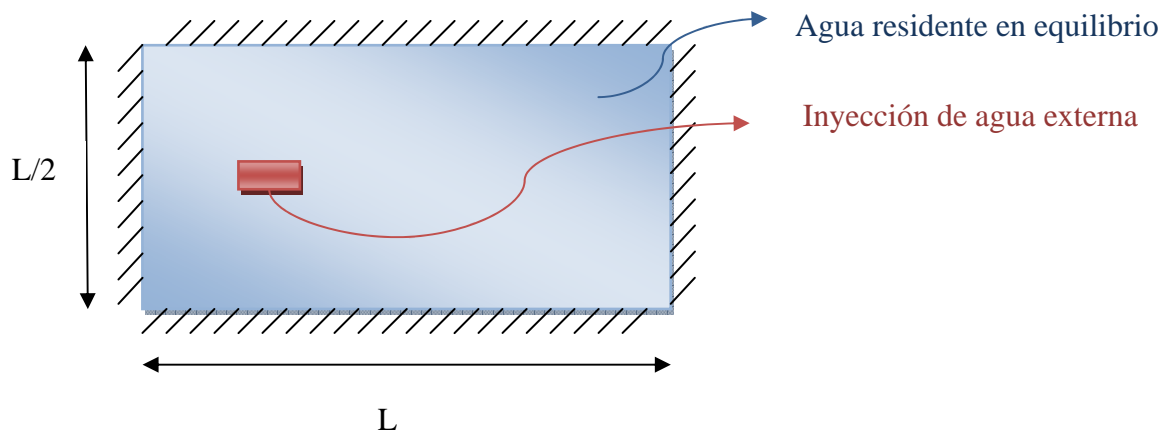


Figura 2.- Sistema en desequilibrio.

El tensor de dispersión hidrodinámica $\underline{\underline{D}}$ tiene dos componentes D_L y D_T , donde D_L es el coeficiente de dispersión hidrodinámica paralelo a la dirección

principal del flujo (longitudinal) y D_T es el coeficiente de dispersión hidrodinámica perpendicular a la dirección principal del flujo (transversal). Para este caso se asumió que la dispersión transversal es el 10% de la dispersión longitudinal $D_T = 0.10 \cdot D_L$ según Fetter (1999).

4.3 PROBLEMA QUÍMICO

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales no homogéneas que describe el transporte reactivo de un sistema multicomponente bajo condiciones de no equilibrio, es muy complejo de solucionar por métodos analíticos, debido a esta necesidad se debe realizar un artificio matemático generando una variable, que nos permita volver el sistema determinado y obtener la resolución de este. Esta es la componente u la cual se determina a partir de combinaciones lineales de las concentraciones de las especies, la cual cumple con la solución de un soluto conservativo.

$$u = c_1 - c_2 \quad [8]$$

La componente conservativa del sistema se muestra en [8] y satisface la solución analítica para solutos conservativos, para el problema planteado (Fetter, 1999):

$$u(x, y, t) = \frac{u_0 A}{4\pi t (D_L D_T)^{1/2}} \exp \left[\frac{((x - x_0) - qt)^2}{4D_L t} - \frac{(y - y_0)^2}{4D_T t} \right] \quad [9]$$

Donde A es el área de inyección, u_0 es componente en equilibrio, D_L y D_T son los coeficientes de dispersión hidrodinámica longitudinal y trasversal, q

velocidad en la dirección longitudinal del flujo, $(x-x_0)$ y $(y-y_0)$ son las coordenadas donde se realiza la inyección.

Basándose en la metodología planteada anteriormente, el sistema geoquímico puede ser totalmente escrito en términos del componente conservativo ecuación [8]. Es posible escribir la ecuación de transporte del componente conservativo haciendo la resta de las dos ecuaciones para las especies acuosas [3] y [4].

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} = -q \nabla u + \nabla \cdot (D \nabla u) \quad [10]$$

Al realizar las operaciones algebraicas pertinentes en la ecuación [10], esta se escribe en derivadas parciales para entender con mayor claridad la ecuación y el problema en cuestión:

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} = -q_x \frac{\partial u}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 0.10 \cdot D_L \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad [11]$$

La figura 3, (Sanchez – Vila et al. 2007) ilustra el problema para un sistema geoquímico simple que involucra la precipitación de un mineral causado por la reacción de dos especies acuosas. En el caso de equilibrio instantáneo, solo la configuración a lo largo de la línea correspondiente a ley de acción de masas (una hipérbola) son configuraciones validas. Si en algún punto dos aguas con diferentes especies químicas se mezclan y no reaccionan, las concentraciones estarían a lo largo de la línea punteada, alcanzando por ejemplo el punto A (sobresaturado con respecto al mineral). En cambio La reacción instantánea llevaría las concentraciones al punto B, si el equilibrio no es instantáneo en cualquier punto en el espacio c_1 - c_2 las reacciones serian configuraciones validas. Si el agua W1 se mezcla con el agua W2, y si la difusión es muy rápida comparada con la reacción (pequeños números de Damköhler) la trayectoria seria W1-A-B'-B a lo largo de las líneas rectas. Cualquier punto a lo largo de la línea es valido, por eso es posible que el agua en el punto B' se mezcle con el

agua W2 adicional; las mezclas resultante estarían a lo largo de la nueva línea punteada. Si, en cambio, la reacción es rápida entonces la trayectoria sería W1-B, pero esta vez a lo largo de la hipérbola. En tal caso, la evolución química es una solución de estados en equilibrio.

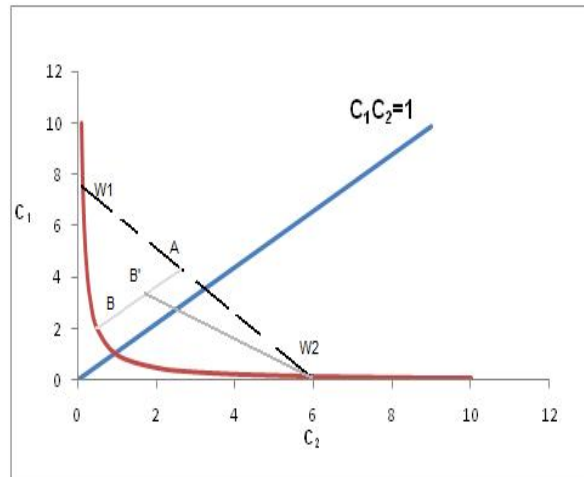


Figura 3.- Muestra la ley de acción de masas para las condiciones de equilibrio instantáneo y no-instantáneo (Adaptado de Sanchez – Vila et al. (2007)).

5. MODELACIÓN NUMÉRICA

Un modelo es una representación simplificada de una realidad. En este trabajo, se modeló un hidrosistema acuífero. El problema físico del flujo del agua y del transporte de un soluto a través del medio se describe mediante un modelo matemático que incluye: (1) las ecuaciones diferenciales que gobiernan los fenómenos (ecuaciones de flujo y transporte), (2) las condiciones iniciales del sistema en estudio, (3) las propiedades del medio y (4) condiciones de contorno.

El modelo matemático por tanto consta de una ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea cuya variable dependiente es la concentración de una especie acuosa. Esta ecuación depende de u cuyo valor es conocido. El conocimiento de la dinámica del sistema requiere la resolución del modelo matemático, mediante una aproximación numérica utilizando el método de diferencias finitas de tendencia central para la derivada espacial y hacia adelante para la derivada temporal.

Debido a la flexibilidad del modelo numérico se realiza un análisis adimensional de los distintos parámetros que componen las ecuaciones [3], [4], [6], [11]. En la tabla 1 se presenta un resumen de la formulación y de parámetros constantes adimensional.

Tabla 1.- Resumen de ecuaciones y variables

Nombre de Ecuación	Variable	
Concentración adimensional	$c_i' = \frac{c_i}{\sqrt{K}}$	[12]
Componente adimensional	$u' = \frac{u}{\sqrt{K}}$	[13]
Tiempo característico de difusión	$\tau_D = \frac{l^2}{D_L}$	[14]
Tiempo característico de advección	$\tau_a = \frac{l}{q}$	[15]
Tiempo característico de reacción	$\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{Sk_0}$	[16]
Tiempo adimensional	$t' = \frac{t}{\tau_D}$	[17]
Número adimensional de Péclet	$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{ql}{D}$	[18]
Número adimensional de Damköhler	$Da = \frac{\tau_d}{\tau_r} = \frac{\tau_a}{\tau_r} Pe$	[19]
Tasa de reacción adimensional	$r_i' = \frac{\tau_D}{\sqrt{K}} r_i$	[20]
Distancia adimensional en x	$x' = \frac{x}{l}$	[21]
Distancia adimensional en y	$y' = \frac{y}{l}$	[22]

Realizando manipulaciones algebraicas y usando los parámetros de la tabla 1, se obtiene una ecuación parcial no lineal no homogénea para la componente conservativa y otra para la concentración de la especie c_2' . (En los anexos se muestra las aproximaciones en diferencias finitas para las ecuaciones [23], [24]):

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} = -P_e \frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + 0.10 \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \quad [23]$$

$$\frac{\partial c_2'}{\partial t'} = -P_e \frac{\partial c_2'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 c_2'}{\partial x'^2} + 0.10 \frac{\partial^2 c_2'}{\partial y'^2} - r_k'(c_2', u') \quad [24]$$

Fundamentándose en la ecuación [6], se define una expresión adimensional para calcular la tasa de reacción en términos de la componente conservativa u' y la concentración c_2' :

$$r' \equiv f(u', c_2') = -D_a \left(1 - (u' c_2' + c_2'^2) \right) \quad [25]$$

Con base en lo propuesto anteriormente se resuelven la ecuación [23] para determinar el valor de la concentración espacio-temporal de la componente, y [24] simultáneamente con [25] por medio un esquema predictor-corrector para determinar el valor de la distribución espacio-temporal de la concentración de la especie acuosa c_2' y la tasa de reacción cinética r_k' . Para el análisis del modelo, se tomaron diferentes valores de Pe y Da , analizando así las variaciones observadas en la tasa de reacción de acuerdo a los tiempos característicos de advección, difusión y reacción.

6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Se realizó una discretización rigurosa en la variable temporal y espacial para evitar las oscilaciones en las fronteras debido a que la reacción entre las especies acuosas llegaba hasta los extremos longitudinales del acuífero, lo que se hizo para mejorar este problema fue aumentar la dimensión espacial y temporal disminuyendo los periodos de tiempo para que las fronteras estuvieran lo bastante alejadas para con esto garantizar que las oscilaciones fueran despreciables y así obtener la solución aproximada de la componente conservativa u , para las condiciones planteadas en las secciones anteriores.

La solución de la ecuación de transporte conservativo se obtuvo por medio de las condiciones iniciales del problema para una reacción cinética, generada a partir de la inyección de la solución acuosa de magnesita ($MgCO_3$). Esta solución se disocia en dos especies acuosas sobresaturadas que generan un desequilibrio en el sistema hidrodinámico y esto hace que se genere la reacción cinética. Las concentraciones adimensionales iniciales del agua residentes en equilibrio son: $c_1^{0'} \equiv 10$ y $c_2^{0'} \equiv 0.10$, la concentración $c_2^{0'}$ se obtuvo a partir de la ley de acción de masas considerando un medio homogéneo en estado de equilibrio para las condiciones iniciales del acuífero, esta expresión encontrada a partir de las suposiciones anteriores viene dada $c_2^{0'} \equiv \frac{1}{c_1^{0'}}$, las concentraciones adimensionales sobresaturadas del agua externa inyectada (que esta en un estado diferente del equilibrio) son: $c_1^{ext'} \equiv 5$ y $c_1^{ext'} \equiv 0.20$ respectivamente.

Encontrando las soluciones para las concentraciones y la componente conservativa se determinó la solución aproximada a la tasa de reacción ecuación [25]. Teniendo en cuenta que las reacciones cinéticas son lentas, es

necesario comparar el tiempo característico de transporte con el tiempo característico de reacción, mediante el número de Damköhler, Da . El tiempo elegido de transporte es el difusivo, el cual es el primero en presentarse en la hidrodinámica del sistema. Se debe relacionar además el tiempo característico de advección y difusión, mediante el número de Péclet, $Pe=0.1$, garantizando que el sistema es altamente difusivo dado que los periodos de tiempo son cortos. En las figuras 4, 5 se muestra la influencia que tiene el Da en la reacción cinética presente durante la variación del tiempo:

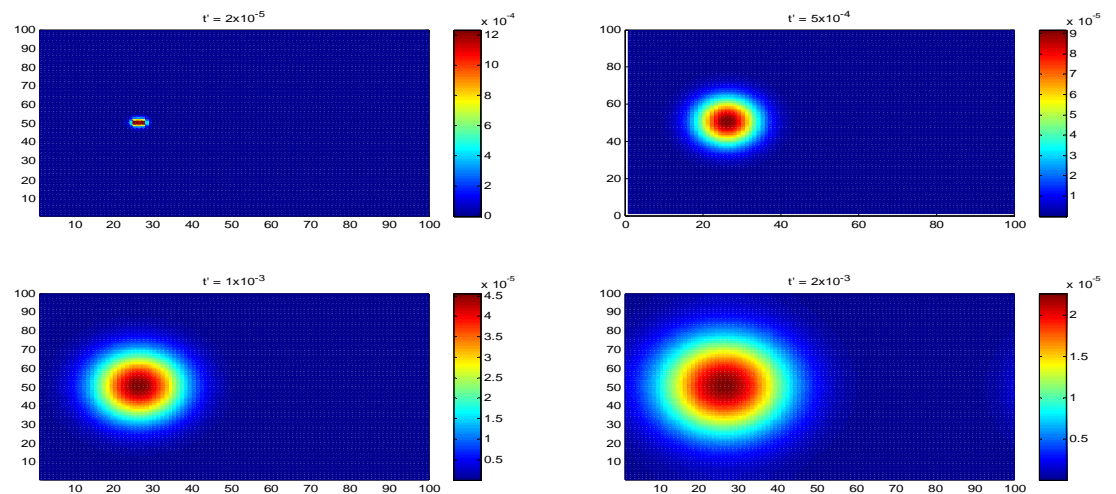


Figura 4.- Tasa de reacción adimensional r' estimada a partir de la solución numérica encontrada en la investigación para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=0.01$.

Cuando Da es pequeño, el tiempo característico de reacción es mayor comparado con el tiempo característico de difusión, es decir, la reacción química es la que domina el problema de transporte.

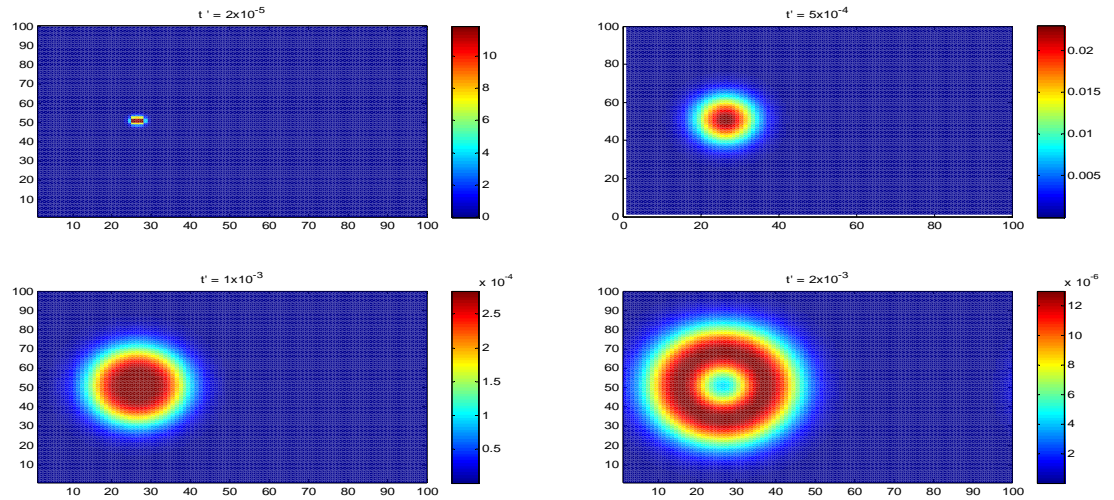


Figura 5.- Tasa de reacción adimensional r' estimada a partir de la solución numérica encontrada en la investigación para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.

Cuando Da es grande el tiempo característico de difusión es mayor comparado con el tiempo característico de reacción, produciendo mas disolución que en el caso de la Fig. 5

Se presenta el análisis de los resultados de la formulación del transporte reactivo en acuíferos. Esta formulación ha sido verificada a través de la comparación con soluciones analíticas para el problema del transporte reactivo. En particular, se han comparado las soluciones semi-analíticas para reacciones cinéticas presentadas por Sanchez – Vila et al. (2007) y analíticas para reacciones en equilibrio por De Simoni et al. (2005).

De Simoni et al. (2005) proponen una solución analítica aproximada para la tasa de reacción adimensional así:

$$r' = \frac{\partial^2 c_2'}{\partial u'^2} \left[\left(\frac{\partial u'}{\partial x'} \right)^2 + 0.1 \left(\frac{\partial u'}{\partial y'} \right)^2 \right] \quad [26]$$

Donde la curvatura se calcula mediante [26] así:

$$\frac{\partial^2 c_2'}{\partial u'^2} = \frac{2}{(u'+4)^{3/2}} \quad [27]$$

Cuando la reacción es instantánea, la tasa de reacción se resuelve utilizando la componente conservativa u' encontrada en la investigación, como se muestra a continuación en la figura 6.

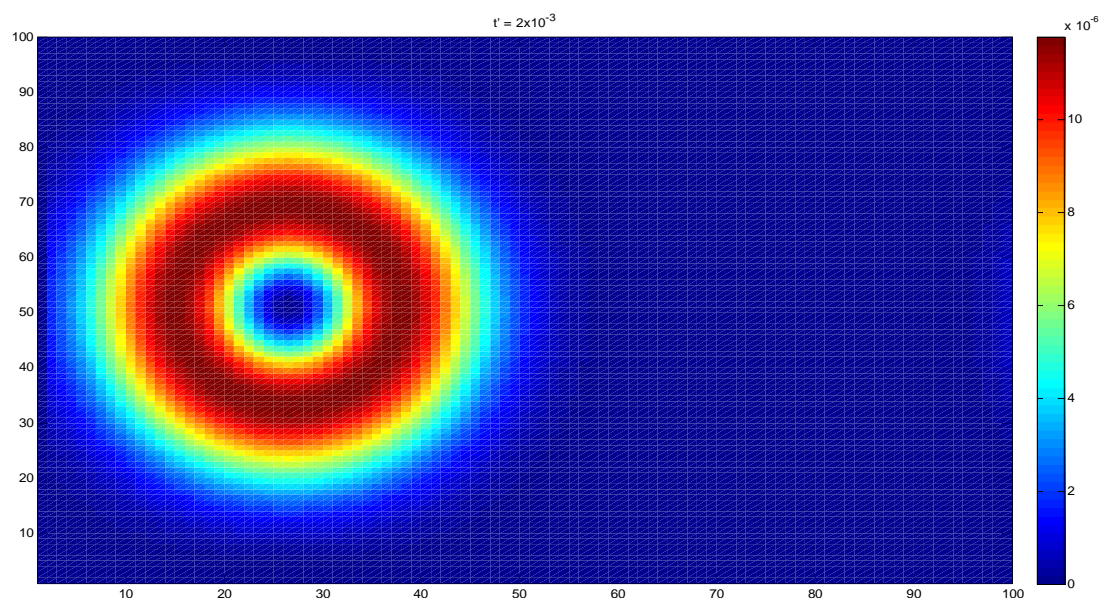


Figura 6.- Tasa de reacción adimensional r' obtenida a partir de la solución analítica para reacciones en equilibrio químico propuesta por De Simoni et al. (2005), para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.

Realizando un análisis riguroso de la solución aproximada para la tasa de reacción encontrada en esta investigación (Figura 5), se encontró que para Damköhler grandes ($Da=100$) la tasa de reacción llega al equilibrio químico. Comparando los resultados de la Figura 5 con la solución analítica propuesta por De Simoni et al. (2005) (Figura 6) para reacciones en equilibrio químico, se

percibe que son iguales; dado que las condiciones iniciales planteadas en esta investigación son: En un tiempo inicial dado ($t=0$) el sistema es afectado por una inyección de agua externa como un impulso instantáneo con concentraciones c_i^{ext} , que contiene agua sobresaturada con respecto al agua residente inicial. Esta inyección se modela como una función Delta de Dirac.

Las condiciones iniciales propuestas por De Simoni et al (2005) son similares, la diferencia radica en que la inyección se realiza en $L/2$ del acuífero, mientras la realizada en esta investigación se inyecta a $L/4$ del acuífero; al efectuarse la reacción entre las especies acuosas presentes el medio tienen el mismo comportamiento en el tiempo.

Sanchez - Vila et al. (2007) proponen que para encontrar la solución aproximada de la tasa de reacción debe tener dos componentes: $r = r^{(0)} + Da^{-1}r^{(1)}$, para el término $r^{(0)}$; realiza expansiones de la ecuación de transporte reactivo para un sistema multicomponente por medio de una serie de potencias, con el resultado de estas expansiones se obtiene que el término $r^{(0)}$ es idéntico a la solución propuesta por De Simoni et al. (2005) bajo condiciones de equilibrio local (figura 6).

Para el término $r^{(1)}$ contribución de primer orden planteada por Sanchez – Vila et al. (2007) se obtiene:

$$r^{(1)} = - \left[\frac{\partial r^{(0)}}{\partial t} + Pe \cdot \nabla r^{(0)} - \nabla \cdot (\nabla r^{(0)}) \right] c_2^{(1)} + r^{(0)} \frac{\partial^2 c_2^{(1)}}{\partial u^2} \nabla u^T \nabla u + 2 \frac{\partial^2 c_2^{(1)}}{\partial u^2} \nabla u^T \nabla r^{(0)} \quad [28]$$

En cuanto a la solución analítica propuesta por Sanchez – Vila et al. (2007) la cual se muestra en la figura 7, se puede decir que la tasa de reacción encontrada no es la misma pues las condiciones del problema de transporte son distintas pero al comparar la solución obtenida mediante su aproximación se aprecia un comportamiento similar al obtenido en este trabajo.

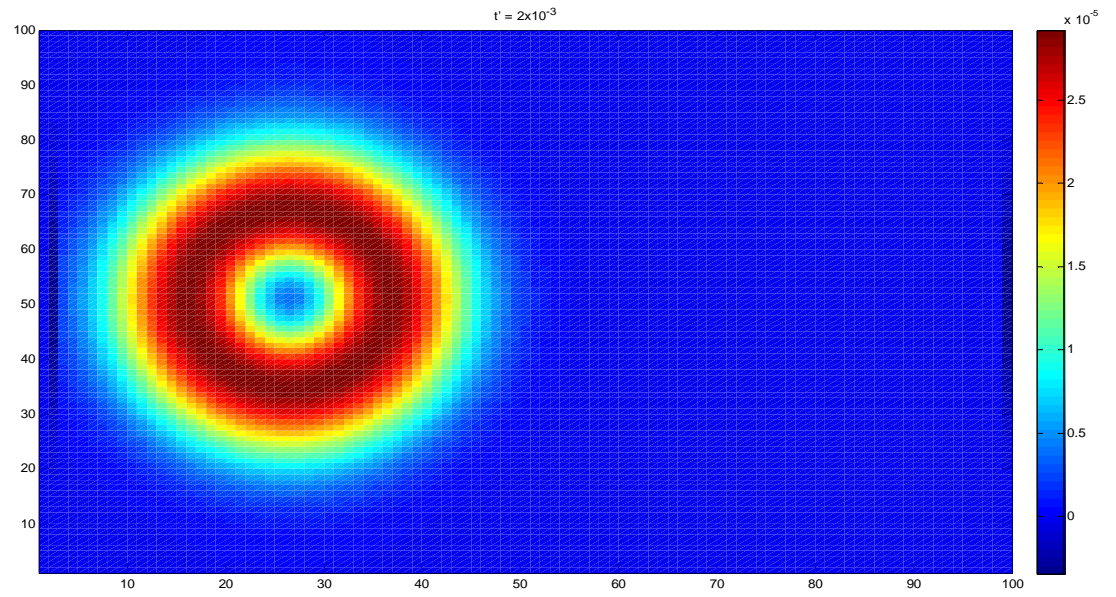


Figura 7.- Tasa de reacción adimensional r' estimada a partir de la solución semi-analítica para reacciones cinéticas propuesta por Sanchez – Vila et al. (2007), para condiciones de flujo difusivo ($Pe=0.1$) y $Da=100$.

7. CONCLUSIONES

Se encontró la aproximación numérica para la ecuación de transporte reactivo que describe la tasa de reacción de un sistema multicomponente para un acuífero en estado estacionario de flujo utilizando un sistema implícito en diferencias finitas.

Para la tasa de reacción se encontró una solución aproximada a partir de un esquema en diferencias finitas, si la tasa de reacción aproximada es negativa se presenta disolución del mineral y si es positiva para precipitación de minerales.

Sanchez – Vila et al. (2007) presentan una aplicación de su teoría a un problema de inyección continua 1D y por lo tanto sus resultados son de difícil comparación con los obtenidos en esta investigación, pero al solucionar el problema planteado en este artículo con su formulación, se aprecia gran similitud en la tendencia de las soluciones, concluyendo que cuando Da es muy grande las reacciones tiende a un equilibrio instantáneo y pueden ser modeladas como una reacción homogénea con la formulación De Simoni et al. (2005).

Resultado de la comparación entre la solución propuesta por De Simoni et al. (2005) con la de ésta investigación, para la tasa de reacción se encontró que las soluciones aproximadas son idénticas dado que el problema planteado en este trabajo es igual al de De Simoni et al. (2005).

El modelo numérico utilizado en esta investigación para estudiar el transporte multicomponente reactivo, en acuíferos fue realizado en su totalidad en el software libre GNU OCTAVE.

8. REFERENCIAS

Bear, J. (1972). **Dynamics of fluids in porous media**. New York, Dover Publications, Inc.

De Simoni M., J. Carrera, X. Sanchez – Vila and A. Guadagnini (2005), “A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems”, *Water Resources*, doi:10.1029/2005WR004056, 2005.

Domenico, P. A., and F. W. Schwartz (1997), *Physical and Chemical Hydrogeology*, 2nd ed., John Wiley, Hoboken, N. J.

Fetter. C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology*, Second Edition, New Jersey, Prentice Hall, page: 67.

Kirkner, D. J. and H. Reeves (1988), “Multicomponent Mass-Transport with Homogeneous and Heterogeneous Chemical-Reactions - Effect of the Chemistry on the Choice of Numerical Algorithm .1. Theory”, *Water Resour. Res.*, 24(10): 1719-1729.

Lichtner, P. C. (1985), “Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 779– 800.

Pérez, D. (1995) *Explotación del agua subterránea: Un nuevo enfoque Científico-Técnico*. La Habana, Cuba.

Rubin, J. (1990), "Solute Transport with Multisegment, Equilibrium-Controlled Reactions - a Feed Forward Simulation Method", *Water Resour. Res.*, 26(9): 2029-2055.

Samper, J. & Ayora, C. (1993). "Acoplamiento de modelos de transporte de solutos y de modelos de reacciones químicas". *Estudios Geol.*, 49, 233-251.

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.

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, 529– 592.

Steeffel, C. I., and P. V. Cappellen (1990), "A new kinetic approach to modeling water-rock interaction". The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening, (*Received January 29, 1990; accepted in revised form July 20, 1990*)

9. Anexos

Tomando como incógnita la componente conservativa u , es posible resolver la ecuación de transporte [21] utilizando el método de las diferencias finitas por medio de un esquema implícito, se muestra a continuación la aproximación de la deriva temporal y espacial respectivamente:

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} = \frac{u_{i,j}^{k+1} - u_{i,j}^k}{\Delta t} \quad [29]$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x'} = \frac{u_{i+1,j}^{k+1} - u_{i-1,j}^k}{2\Delta x} \quad [30]$$

$$\frac{\partial u'}{\partial x'^2} = \frac{u_{i+1,j}^{k+1} - 2u_{i,j}^{k+1} + u_{i-1,j}^{k+1}}{(\Delta x)^2} \quad [31]$$

$$\frac{\partial u'}{\partial y'^2} = \frac{u_{i,j+1}^{k+1} - 2u_{i,j}^{k+1} + u_{i,j-1}^{k+1}}{(\Delta y)^2} \quad [32]$$

La concentración c'_2 es calculada mediante un esquema implícito en diferencias finitas de tendencia central para el espacio y hacia adelante para el tiempo, presentándose como:

$$\frac{\partial c_2'}{\partial t'} = \frac{c_{i,j}^{k+1} - c_{i,j}^k}{\Delta t} \quad [33]$$

$$\frac{\partial c_2'}{\partial x'} = \frac{c_{i+1,j}^k - c_{i-1,j}^k}{2\Delta x} \quad [34]$$

$$\frac{\partial c_2'}{\partial x'^2} = \frac{c_{i+1,j}^{k+1} - 2c_{i,j}^{k+1} + c_{i-1,j}^{k+1}}{(\Delta x)^2} \quad [35]$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial y'^2} = \frac{c_{i,j+1}^{k+1} - 2c_{i,j}^{k+1} + c_{i,j-1}^{k+1}}{(\Delta y)^2} \quad [36]$$