

**MODELO DE TRANSPORTE DE REACTIVO MULTICOMPONENTE
BAJO CONDICIONES SIMULTÁNEAS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO
EN ACUÍFEROS.**

CARLOS ANDRÉS BLANCO MAYORGA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL
BUCARAMANGA
2009**

**MODELO DE TRANSPORTE DE REACTIVO MULTICOMPONENTE
BAJO CONDICIONES SIMULTÁNEAS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO
EN ACUÍFEROS.**

CARLOS ANDRÉS BLANCO MAYORGA

Pasantía en investigación

Director

Leonardo David Donado Garzón

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL
BUCARAMANGA
2009**

AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoria de Investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de este proyecto, mediante la convocatoria proyectos promisorios 2008.

A los profesores Leonardo David Donado Garzón y David Alonso Barajas Solano por la magnífica oportunidad de trabajar con ellos en este proyecto, su orientación precisa y su incondicional apoyo.

Al Grupo en Predicción y Modelamiento Hidroclimático, GPH, encabezado por la Dra. Sully Gómez Isidro, por toda la colaboración prestada durante el desarrollo de este proyecto.

Al Centro de Investigación en Simulación y Control de Procesos, CYSIC, de la Escuela de Ingeniería Química, y al Profesor Viatcheslav Kafarov, por permitirme utilizar sus recursos de computación para obtener varios de los resultados consignados en este documento.

Al profesor Cristian Blanco Director de la escuela de Química, por permitirme utilizar sus recursos de computación para obtener varios de los resultados consignados en este documento.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	IV
RESUMEN.	XI
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. MODELO MATEMÁTICO DEL PROBLEMA DE TRANSPORTE	5
3. APLICACIÓN	12
3.1 Pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos	13
3.2 Inyección Continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.....	14
3.3 Inyección continúa de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos medios de diferente porosidad. (reactive transport Benchmark) [GDR MoMaS,2008].....	15
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	17
4.1 Pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos	18
4.2 Inyección Continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.....	28
4.3 Inyección continúa de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos	

medios de diferente porosidad. (reactive transport Benchmark) [GDR MoMaS,2008].....	34
5. CONCLUSIONES	43
6. REFERENCIAS	46

LISTA DE FIGURAS

Página

- Figura 1** Geometría y esquema numérico usado para la inyección del pulso de contaminante..... 14
- Figura 2** Geometría y esquema numérico usado para la inyección continua de contaminante..... 15
- Figura 3** Geometría y esquema numérico usado para la inyección continua de contaminante por dos fronteras perpendiculares entre si..... 16
- Figura 4** Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Péclet =0.1, (b) Péclet = 1, (c) Péclet = 10..... 19
- Figura 5** Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el numero adimensional de Damköler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Péclet =0.1, (b) Péclet = 1, (c) Péclet = 10..... 19
- Figura 6** Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el numero adimensional de Damköler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Péclet =0.1, (b) Péclet = 1, (c) Péclet = 10.20
- Figura 7** Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el numero adimensional de Damköler ($Da=100$) y la

relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Péclet =0.1, (b) Péclet = 1, (c) Péclet = 10.20

Figura 8 Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Damköler =100, (b) Damköler =1, (c) Damköler =0.10, (d) Damköler =1E-3.....21

Figura 9 Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Damköler =100, (b) Damköler =1, (c) Damköler =0.10, (d) Damköler =1E-3.....21

Figura 10 Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Damköler =100, (b) Damköler =1, (c) Damköler =0.10, (d) Damköler =1E-3.....22

Figura 11 Relación Rk/Da para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$).23

Figura 12 Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$): (a) Damköler =100, (b) Damköler =1, (c) Damköler =0.10, (d) Damköler =1E-3.....24

Figura 13 Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de

Péclet ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damköler: (a) relación de dispersión = 0.1, (b) relación de dispersión = 1.0.....25

Figura 14 Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damköler: (a) relación de dispersión = 0.1, (b) relación de dispersión = 1.0.....26

Figura 15 Tasa de reacción equilibrio para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damköler: (a) relación de dispersión = 0.1, (b) relación de dispersión = 1.0.....26

Figura 16 Comparación de lo resultados obtenidos con las soluciones propuestas por De Simoni [2005] y Sanchez-Vila, [2007]. (a) tasa de reacción cinética. (b) Comparación de la tasa de reacción cinética.27

Figura 17 Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, en un punto ubicado al final del acuífero bidimensional ($X=L$).29

Figura 18 Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional ($X=0.5L$). ..29

Figura 19 Variación de la concentración de la especie acuosa Ca^{2+} en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por esta investigación.....30

Figura 20 Variación de la concentración de la especie acuosa Ca^{2+} en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por Donado et al 2008.31

Figura 21 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 100$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (Método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).31

Figura 22 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (Método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).32

Figura 23 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 0.01$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (Método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).32

Figura 24 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 100$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).33

Figura 25 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (Método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).33

Figura 26 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (Método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (Método de Crank-Nicholson).34

Figura 27 Campo de velocidades34

Figura 28 Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fija la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$36

Figura 29 Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fija la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$37

Figura 30 Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$38

Figura 31 Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la

relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$38

Figura 32 Trayectorias de la variación de las concentraciones de las especies acuosas (Ca^{2+} vs CO_3^{2-}) para diferentes números adimensionales de Damköhler ($Da = 0.1$, $Da = 10$, $Da = 100$) en dos puntos cercanos a la inyección 1 para un valor de relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$)......39

Figura 33 trayectorias de la variación de las concentraciones de las especies acuosas (Ca^{2+} vs CO_3^{2-}) para diferentes números adimensionales de Damköler ($Da = 0.1$, $Da = 10$, $Da = 100$) en dos puntos cercanos a la inyección 2, para un valor de relación de dispersión ($Dt/Dl = B = 0.1$)......39

Figura 34 Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y numero adimensional de Damköler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$40

Figura 35 Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y numero adimensional de Damköler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$41

Figura 36 Tasa de reacción cinética para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y numero adimensional de Damköler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$..42

Figura 37 Tasa de reacción equilibrio para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y numero adimensional de Damköler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$..42

RESUMEN

TITULO: MODELO DE TRANSPORTE DE REACTIVO MULTICOMPONENTE BAJO CONDICIONES SIMULTÁNEAS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO EN ACUIFEROS.*

AUTOR: Carlos Andrés Blanco Mayorga**

Palabras claves: hidrogeología, transporte reactivo de solutos, cinética química, tasas de reacción.

Esta investigación presenta una aplicación de la solución numérica del transporte reactivo multicomponente en un medio poroso saturado bidimensional (acuífero confinado), bajo condiciones de flujo estacionario. Se analiza un problema de dos reacciones, una instantánea y otra lenta, respecto al flujo de agua y los procesos físicos del movimiento de solutos. Se debe destacar que en el ambiente subsuperficial, predominan las condiciones de anisotropía y heterogeneidad, pero para efectos de modelación, el uso de parámetros efectivos a grandes escalas de trabajo son de reconocida aceptación. Como consecuencia, se puede realizar la modelación desde un punto de vista determinístico utilizando simplificaciones como que el acuífero tiene características físicas homogéneas, además de no tener en cuenta ninguna variación temporal y espacial de la temperatura.

Tomando como base la metodología propuesta por Molins et al. [Water Resour. Res., 40(10), W10301, doi:10.1029/2003wr002970, 2004], y Donado et al., [Enviado a Water Resour. Res. 2008] se realiza el desacople del sistema de transporte reactivo, mediante la definición una componente conservativa y una componente cinética, que permiten separar las reacciones cinéticas de las de equilibrio, transformando el problema en la solución de dos ecuaciones diferenciales parciales; la primera es una ecuación diferencial parcial, parabólica, homogénea de segundo orden, escrita en términos de la componente conservativa que puede ser solucionada de forma independiente; la segunda es una ecuación diferencial parcial parabólica, no lineal, no homogénea escrita en términos de las concentraciones de la componente cinética.

Debido a la alta no linealidad que presenta la segunda ecuación, que relaciona los fenómenos de advección, dispersión hidrodinámica y reacción cinética [Donado et al., enviado a Water Resour. Res. 2008], se planteó para su manejo un algoritmo predictor-corrector, el cual permite encontrar una solución numérica por el método de diferencias finitas.

* Pasantía de Investigación. Grupo de Predicción y Moldeamiento Hidroclimático.

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

ABSTRACT

TITLE: MULTICOMPONENT REACTIVE TRANSPORT MODEL UNDER SIMULTANEOUS EQUILIBRIUM AND KINETIC CONDITIONS*

AUTHOR: Carlos Andrés Blanco Mayorga**

Keywords: Hydrogeology, Reactive solute transport, chemical kinetics, reaction rate.

This research presents a numerical solution scheme for the multicomponent reactive transport problem in a saturated bi-dimensional (confined aquifer) porous media under permanent flow conditions. A problem of two simultaneous reaction is analyzed, one slow and one instantaneous in respect to the groundwater flow and the physical processes of the solute movement phenomena. For modeling purposes, effective parameters for a large scale are used, allowing modeling from a deterministic standpoint, using simplifications such as assuming homogeneous physical properties for the aquifer and not taking into account spatial or temporal variations of temperature.

Based on the methodology proposed by Molins et al. [Water Resour. Res., 40(10), W10301, doi:10.1029/2003wr002970, 2004], and Donado et al., [Sent to Water Resour. Res. 2008], the reactive transport system is decoupled by defining two linear combinations of the concentrations of the reacting species, known as the conservative and kinetic components, which allow to separate the kinetic reaction from the equilibrium one, rewriting the problem in terms of two partial differential equations; the first one is a parabolic homogeneous partial differential equation in terms of the conservative component that can be independently solved, while the second one is a non linear, non homogeneous parabolic partial differential equation in terms of the kinetic component.

Given the high nonlinearity of the second partial differential equation, a predictor-corrector algorithm is proposed, which make it possible to obtain a numerical solution using the finite differences method.

* Research internship. Group on prediction and hydroclimatic modeling (GPH).

** Physical-Mechanical Engineering Faculty, Department of Civil Engineering. Director: Leonardo David Donado Garzón.

1. INTRODUCCIÓN

El incremento del desarrollo de la sociedad actual ha configurado un escenario de un cambio constante en los ambientes naturales; dentro de estos cambios se debe recalcar que la calidad del agua se ha visto considerablemente reducida. Es por este motivo que en la actualidad se invierten muchos recursos en la construcción de métodos que logren describir de una manera más precisa las afectaciones que sufren los recursos naturales. En el caso específico del agua subterránea, la caracterización tanto en extensión como en tiempo de las plumas contaminantes, se convierte en el sueño del hidrogeólogo [Freeze y Cherry, 1979].

Para caracterizar de una manera efectiva la calidad del agua subterránea, es necesario un adecuado conocimiento de la hidrodinámica de los solutos. En el estudio del transporte de solutos se distinguen dos clases de ellos, los conservativos y los no conservativos; los primeros, al ser transportados se mueven en el medio sin interactuar con el mismo, mientras que los segundos entran en una interacción constante, generando diferentes tipos de reacciones, en donde las condiciones biológicas, físicas y químicas entran a hacer parte importante del modelo [Domenico y Schwartz, 1990].

El transporte de solutos conservativos ha sido ampliamente estudiado y su comportamiento modelado mediante aproximaciones de tipo fickiano. La más conocida de estas aproximaciones es la ecuación de advección-dispersión (ADE, por sus siglas en inglés) [e.g., Bear, 1972; Freeze y Cherry, 1979; Domenico y Schwartz, 1990]

El transporte de solutos reactivos presenta complicaciones adicionales que no son adecuadamente modeladas por el modelo ADE, ya que los solutos interactúan entre sí y con el medio natural. Una forma de caracterizar el transporte reactivo es adicionando un término fuente/sumidero a la ADE para representar de una manera más acertada la reacción. Dentro de estos modelos está el ADE+MD (Ecuación

de Advección-Dispersión más Difusión en la Matriz) propuesto por Neretnieks [1980], el cual muestra que existe una fracción del dominio que se encuentra inmóvil, pero que si presenta procesos de difusión, los cuales generan alargamientos en las curvas de llegada de solutos, inclusive conservativos. Cuando la cinética de las reacciones es de primer orden, el modelo ADE, se ve afectado por un factor conocido como de retardo, que muestra como la masa de soluto se demora en llegar a un punto [e.g., Fetter, 1999].

Los medios naturales tienen la presencia de gran variedad de especies disueltas en el agua, provocando que el estudio del movimiento de cada una de ellas tenga en cuenta la hidrodinámica de las demás. A esto se le conoce como transporte reactivo, el cual presenta gran complejidad en su solución por la gran cantidad de ecuaciones diferenciales parciales involucradas [Saaltink et al., 1998]. El transporte multicomponente puede ser analizado bajo tres posibilidades, según las reacciones que relacionan el comportamiento de las especies: (i) cuando solo se presentan reacciones instantáneas, es decir, que están gobernadas por condiciones de equilibrio químico donde la variación de la tasa de reacción está definida únicamente en función del tiempo y del espacio [e.g., De Simoni et al., 2005], (ii) cuando solo se presentan reacciones lentas, es decir reacciones bajo condiciones de cinética química, donde la tasa de reacción se encuentra definida en función del tiempo, del espacio, además de las concentraciones de las especies acuosas, propiedades físicas y la constante de equilibrio [e.g., Sanchez-Vila et al., 2007], y (iii) finalmente el caso más importante, el que se encuentra en el ambiente subsuperficial, donde se presentan simultáneamente reacciones en equilibrio y cinética química [e.g., Donado et al., Enviado a Water Resour. Res.], hacia donde se están enfocando los estudios realizados actualmente en el campo del transporte de contaminantes.

En el proceso de transporte reactivo multicomponente, donde se tiene simultaneidad de reacciones bajo condiciones de cinéticas y de equilibrio químico, se deben considerar los efectos de advección y dispersión, que se encuentran

relacionados por el número adimensional de Péclet, que relaciona los tiempos característicos de los dos procesos; en donde para un valor de menor que la unidad toma mayor importancia el fenómeno difusivo dentro del transporte, generando que el movimiento del soluto este gobernado por el gradiente de concentraciones de las especies acuosas que interactúan en el medio poroso saturado, promoviendo la mezcla entre especies; mientras que si se tiene un valor mayor que la unidad la importancia migra al efecto advectivo dentro del transporte donde el movimiento es gobernado por un gradiente hidráulico que arrastra el soluto contaminante a través del medio generando una variación rápida de las concentraciones de las especies acuosas presentes dentro del acuífero.

Para realizar la aproximación numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea, que relaciona todos los efectos en el transporte de contaminantes se adoptó la metodología de expansión propuesta por Sánchez-Vila en la cual la escala de tiempo de reacción química τ_r y de transporte hidrodinámico τ_D están relacionadas por el número adimensional de Damköhler [e.g., Knapp, 1989]; para relacionar las reacciones cinéticas con el tiempo de transporte es necesario expresar el tiempo de transporte hidrodinámico como el tiempo difusivo, para que el sistema se convierta en un sistema lento hidrodinámicamente hablando.

A partir del planteamiento propuesto por Donado et al., [Enviado a Water Resour. Res.], esta investigación presenta una aproximación numérica de la solución de la ecuación diferencial no lineal no homogénea, para tres modelos de aplicación en acuíferos confinados, (i) inyección de un pulso de contaminante, (ii) inyección continua del contaminante por la totalidad de una de las fronteras, (iii) y un acuífero con diferentes puntos de inyección y una barrera semipermeable [GDR MoMaS, 2008]. En los tres casos, la inyección consiste de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, buscando la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita. Se planteó la solución mediante el método de diferencias finitas simples con tendencia centrales para el espacio y de tendencia hacia delante para el tiempo y el método de Crank-

Nicholson [Carnahan et al., 1979] en búsqueda de minimizar la inestabilidad numérica de los resultados.

2. MODELO MATEMÁTICO

La interacción entre las especies del sistema puede ser descrita en términos de dos reacciones, una reacción cinética y otra en equilibrio. Dado que la situación que se pretende modelar busca la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita, se tiene que las reacciones a modelar son las siguientes:



(1)



(2)

Representadas en el modelo matemático así:

$$c_1 + c_2 \rightleftharpoons c_4^{(s)} \quad (3)$$

$$c_1 + c_3 \rightleftharpoons c_5^{(s)} \quad (4)$$

donde el sistema está conformado por tres especies acuosas con actividad variable y dos especies minerales con actividad fija, donde: $c_1 = C_{\text{Ca}^{2+}}$, $c_2 = C_{\text{SO}_4^{2-}}$ y $c_3 = C_{\text{CO}_3^{2-}}$; organizando las reacciones en una matriz estequiométrica se obtiene:

$$S = \begin{matrix} & B_2 & B_3 & B_1 & B_5^{(s)} & B_4^{(s)} \\ \begin{matrix} S_e \\ S_k \end{matrix} & = & \left[\begin{array}{cc|cc|c} 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \end{array} \right] \end{matrix} \quad (5)$$

donde S_e representa la matriz estequiométrica que contiene las reacciones en equilibrio y S_k representa la matriz estequiométrica que contiene las reacciones cinéticas presentes en el sistema. El transporte de las especies acuosas está definido por las ecuaciones de balance de masas:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = L(c_1) - r_e - r_k(c_1, c_3) \quad (6)$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = L(c_2) - r_e \quad (7)$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = L(c_3) - r_k(c_1, c_3) \quad (8)$$

donde ϕ es la porosidad el medio, r_e y r_k son las tasas de reacción en equilibrio y cinética correspondientemente, $L(c_i)$ es el operador lineal de transporte, que asocia los fenómenos advectivos y difusivos del transporte, y se encuentra definido por:

$$L(c_i) = -\mathbf{q}\nabla(c_i) + \nabla \cdot (\phi \mathbf{D}\nabla c_i) \quad (9)$$

donde la tasa de flujo específico es representada por el vector \mathbf{q} y el tensor de dispersión hidrodinámica está representado por \mathbf{D} , definido para acuíferos bidimensionales como:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_L & 0 \\ 0 & D_T \end{bmatrix} \quad (10)$$

donde D_L y D_T son las componentes longitudinal y transversal de dispersión hidrodinámica respectivamente. Para solucionar el sistema, se desacoplan las condiciones cinéticas de las de equilibrio, mediante la definición de combinaciones lineales de las especies que interactúan en el medio, también denominadas componentes [Molins et al, 2004].

$$\mathbf{u} = \mathbf{U}\mathbf{c} \quad (11)$$

donde \mathbf{u} representa el vector de componentes, definido en función de la matriz de componentes \mathbf{U} , donde \mathbf{U} debe cumplir que $\mathbf{U}\mathbf{S}_e^t = 0$, Para el problema analizado se definen dos componentes, una componente conservativa u y una componente cinética u_k , dadas por:

$$u = c_2 + c_3 - c_1 \quad (12)$$

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad (13)$$

Una vez obtenidas las componentes conservativas del sistema se reescriben las ecuaciones de transporte en función de la componente cinética, obteniendo:

$$\phi \frac{\partial u_k}{\partial t} = L(u_k) - r_k(u_k, u) \quad (14)$$

La relación entre la concentración de las especies está definida por la cinética de la reacción, así, para la reacción en equilibrio la constante de equilibrio define esta relación y para la reacción cinética una ecuación, que de una manera muy simple puede ser descrita como en (16).

$$K_e^* = a_1 a_2 \Rightarrow a_2 = \frac{K_e^*}{a_1} \quad (15)$$

$$r_k = -S k_0 \left(1 - \frac{a_1 a_3}{K_k^*} \right) \quad (16)$$

donde K_e^* es la constante de equilibrio de la reacción en equilibrio y K_k^* es la constante de equilibrio de la reacción cinética, a_i es la actividad de cada especie, S es la superficie específica reactiva del mineral y k_0 es la tasa constante de formación del mineral. Este trabajo supone los coeficientes de actividad constantes, por lo que las anteriores relaciones asocian de manera equivalente las concentraciones c_i de las especies.

Teniendo definidos los parámetros que gobiernan el transporte de solutos contaminantes, se definen ecuaciones con las cuales se calculan las concentraciones de las especies involucradas en función de la componente cinética u_k , a partir de las ecuaciones (13) y (15).

$$c_1 \equiv f(u_k) = \frac{u_k}{2} + \sqrt{\frac{u_k^2 + 4K_e}{2}} \quad \text{y} \quad c_3 \equiv f(u_k) = -\frac{u_k}{2} + \sqrt{\frac{u_k^2 + 4K_e}{2}} \quad (17)$$

Adicionalmente se define una ecuación que permita calcular la tasa de reacción cinética como función de las componentes.

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

Tomando la ecuación de la tasa de reacción en función de las componentes (16) y remplazándola en la ecuación de balance de masa de las especies relacionadas en la reacción en equilibrio, se obtiene una expresión para calcular la tasa de reacción en equilibrio.

$$r_e(x, t) = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \nabla^T u_k \mathbf{D} \nabla u_k + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (19)$$

ó para medios homogéneos:

$$r_e(x, t) = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \left(D_L \frac{\partial u_k^2}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial u_k^2}{\partial y^2} \right) + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (20)$$

donde D_L y D_T son los coeficientes longitud y transversal de dispersión hidromecánica. Una vez planteado el modelo de solución de las ecuaciones diferenciales parciales, que describen el comportamiento del soluto mientras es transportado en un medio poroso saturado, se hace necesario la adimensionalización de los parámetros característicos involucrados, para facilitar el manejo matemático, además de ayudar en la realización de un paralelo comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las simulaciones.

La adimensionalización de los parámetros característicos se hace teniendo en cuenta que los mismos están en función de las características físicas del medio (longitud característica l , el coeficiente de dispersión longitudinal D_i y la tasa media de flujo longitudinal q) y de las condiciones químicas de cada una de las reacciones (constantes de equilibrio K_1 y K_2); debido a la diferencia de órdenes de magnitud que presentan entre una constante y otra se propone trabajar con la media geométrica de las constantes, $K_G = \sqrt{K_1 K_2}$

A continuación se muestra el planteamiento de adimensionalización usado para las aplicaciones modeladas en esta investigación.

Tabla N°1: Parámetros característicos y adimensionales

Parámetro	Relación	
Tiempo adimensional	$t' = \frac{t}{\tau_{d_x}}$	(21)
Distancia adimensional	$x' = \frac{x}{l} \quad \text{o} \quad y' = \frac{y}{l}$	(22)
Tiempo característico de difusión	$\tau_{d_i} = \frac{l^2}{\phi D_i}$	(23)
Tiempo característico de advección	$\tau_{a,i} = \frac{l}{q_i}$	(24)
Tiempo característico de reacción	$\tau_r = \frac{\sqrt{K_k}}{Sk_0}$	(25)
Dispersión Adimensional	$B = \frac{D_T}{D_L}$	(26)
Velocidad Adimensional	$A = \frac{q_y}{q_x}$	(27)
Número de Péclet	$Pe_i = \frac{\tau_{d,L}}{\tau_{a,x}} = \frac{q_x l}{\phi D_L}$	(28)
Número de Damkhöler	$Da = \frac{\tau_{d_x}}{\tau_r} = \frac{\tau_{a_x}}{\tau_r} Pe_x$	(29)
Concentración adimensional	$c'_j = \frac{c_j}{\sqrt{K_G}}$ con $j = 1,2,3$	(30)
Tasa de reacción adimensional	$r'_1 = \frac{\tau_{d_x}}{\sqrt{K_G}} r_1$	(31)
Constante de equilibrio relativa	$K_r = \frac{K_e}{K_k}$	(32)

Como el método de solución planteado está directamente relacionado con las componentes del sistema reactivo, se hace necesario reescribir las ecuaciones diferenciales parciales que rigen el transporte del soluto dentro del medio poroso saturado.

$$\phi \frac{\partial u'}{\partial t} = -Pe \left(\frac{\partial u'}{\partial x} + A \frac{\partial u'}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2} \quad (33)$$

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t} = -Pe_x \left(\frac{\partial u'_k}{\partial x} + A \frac{\partial u'_k}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 u'_k}{\partial y^2} - r'_k \quad (34)$$

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

$$r'_k = -DaK_r^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{K_r}} - c'_1 c'_3 \right) \quad (35b)$$

$$r'_e(x, t) = \underbrace{\left[\frac{\partial c'_3}{\partial u'_k} - 1 \right]}_{r_e^A} r'_k + \underbrace{\frac{\partial^2 c'_2}{\partial u'^2_k} \left[\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{D_T}{D_L} \frac{\partial u'}{\partial y} \right]^2}_{r_e^B} \quad (36)$$

Adicionalmente para obtener una solución de las tasas de reacción para un problema determinado (e.g., el problema reactive transport benchmark) [GDR MoMaS, 2008], es necesario determinar con anterioridad el campo vectorial de flujo específico de agua en el acuífero, para a partir de él calcular la variación espacial y temporal del número de Péclet. El campo vectorial de flujo específico se ha calculado en este trabajo utilizando el modelo de flujo de agua en medios porosos saturados y no saturados, SIMFLUX [Barajas, 2008]. Para las aplicaciones presentadas se asume que tanto el agua como la matriz del acuífero son incompresibles y que el acuífero es homogéneo, isotrópico y se encuentra en estado saturado, de modo que la ecuación de flujo puede expresarse como

$$\nabla^2 \psi = 0, \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (37)$$

donde ψ es la presión de poros en el acuífero.

3. APLICACIÓN

Para la aplicación de la metodología propuesta, este artículo presenta tres ejemplos de acuíferos bidimensionales saturados con porosidad constante ($\phi = 0.12$, Bear [1972]), en los cuales se presenta una afectación de un contaminante, modelado como: (i) la inyección de un pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos; (ii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, en la totalidad de una de sus fronteras; e (iii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos medios de diferente porosidad. (reactive transport benchmark) [GDR MoMaS, 2008], situaciones para las cuales se consideraron simplificaciones en el medio, suponiendo homogeneidad además de no presentar ninguna variación espacial ni temporal de la temperatura, es decir, bajo condiciones de flujo permanente, incompresible e irrotacional; se hace necesario resaltar que para los ejemplos (i) inyección de un pulso y (ii) inyección continua de contaminante, el vector de velocidad de Darcy (\mathbf{q}) solo tiene componente q_x , se asume que la componente q_y es cero, de manera que:

$$\mathbf{q} = q_x \hat{\mathbf{i}} \quad (38)$$

Para la aplicación del ejemplo (iii) se presenta una variación en las dos direcciones del vector de velocidad media del flujo (\mathbf{q}), es decir tiene componente en la dirección q_x y q_y .

$$\mathbf{q} = q_x \hat{\mathbf{i}} + q_y \hat{\mathbf{j}} \quad (39)$$

En el modelo matemático se incluye un coeficiente B que es la relación de la dispersión transversal con la dispersión longitudinal; aunque en la literatura se

propone la dispersión transversal como un 10 % de la dispersión longitudinal $D_T = 0.1D_L$ (Fetter 1999); se incluye el coeficiente B buscando observar el comportamiento de la mancha de contaminante a medida que es transportado por el medio poroso saturado.

(i) Pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.

En esta aplicación se considera un acuífero bidimensional de fronteras impermeables, con dimensiones $L \times L/2$; con concentraciones residentes adimensionales $c_{Ca^{2+}}^0 = 0.1264$, $c_{SO_4^{2-}}^0 = 50$ y $c_{CO_3^{2-}}^0 = 0.0125$; en donde para simular las condiciones de impermeabilidad en la frontera se supone que el agua que llega a los puntos externos del acuífero bidimensional no reacciona mas, es decir, que en las fronteras no se presenta cambio en las concentraciones de las especies.

En el tiempo $t = 0$ el acuífero es afectado por la inyección de un pulso de con concentraciones externas $C_{Ca^{2+}}^{ext} = 1$, $C_{SO_4^{2-}}^{ext} = 63.22$ y $C_{CO_3^{2-}}^{ext} = 0.00790$, generando un desequilibrio, iniciando un proceso de precipitación-disolución; la inyección del de contaminante se simula como una un delta de Dirac [Fetter, 1999], en la posición $L/4$ en la dirección de flujo y $L/2$ en la dirección transversal de flujo.

A continuación se muestra un esquema de la geometría propuesta para esta aplicación:

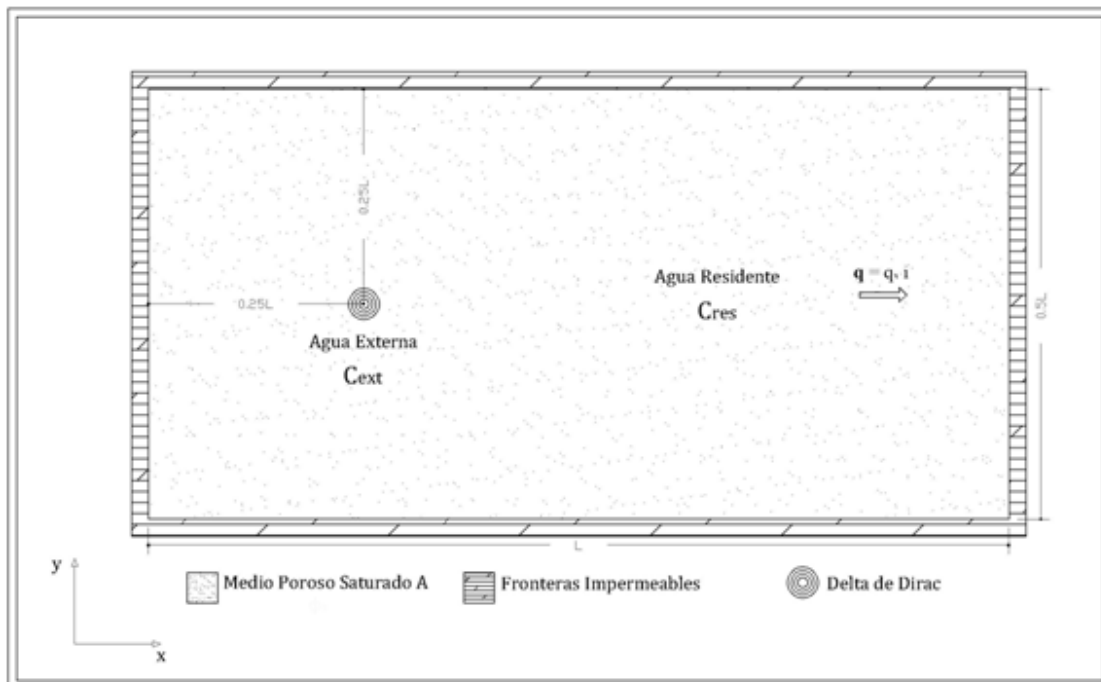


Figura 1 Geometría y esquema numérico usado para la inyección del pulso de contaminante.

(ii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.

Para la aplicación de este modelo de transporte reactivo multicomponente, se simula un acuífero de dimensiones $L \times H$ donde se aplica una inyección continua en la totalidad de una de sus fronteras, es decir se simula una formación con dos fronteras impermeables; para la consideración numérica de la frontera impermeable se hace la misma suposición aplicada en el modelo anterior, es decir el agua que llega a la frontera no sigue reaccionando.

El acuífero confiado cuenta con concentraciones residentes adimensionales C_{ext} y C_{res} , que entran en

interacción en el tiempo con una inyección continua de una solución acuosa de concentraciones externas C_{ext} y C_{res} , generando un desequilibrio, generando un proceso de precipitación-disolución en el medio poroso saturado.

La geometría propuesta para la aplicación de este modelo de inyección se muestra en el siguiente esquema.

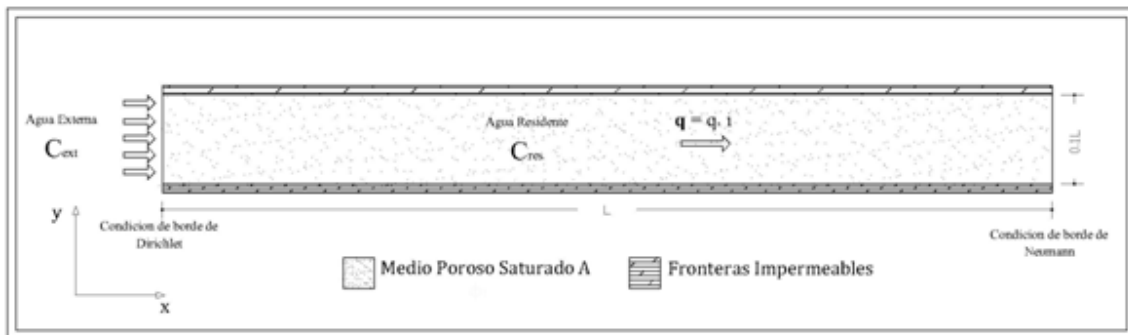


Figura 2 Geometría y esquema numérico usado para la inyección continua de contaminante.

(iii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos medios de diferente porosidad. (reactive transport Benchmark) [GDR MoMaS,2008]

En búsqueda de modificar las condiciones de transporte de la solución acuosa en equilibrio con respecto al a calcita y sobresaturada de sulfatos, se retoma el modelo planteado en el Reactive transport Benchmark de la GdR MoMaS (Mathematical Modeling and Numerical Simulation for Nuclear Waste Management Problems), asumiendo un acuífero bidimensional saturado, con dos medios de diferente porosidad (α y β); donde el medio B de porosidad β se coloca en la

mitad del acuífero (medio A) de porosidad (Figura 3), generando una variación espacial de velocidades, e implícitamente una variación del número adimensional de Péclet.

Para la aplicación de este modelo se plantea un acuífero de dimensiones , donde se aplica una inyección continua en dos entradas de de ancho ubicadas perpendicularmente entre sí, permitiendo la conformación de dos frentes de contaminantes que serán transportados bajo las condiciones de flujo planteadas en la ecuación (39), mientras sortean el obstáculo impuesto por el medio B de menor porosidad.

El acuífero cuenta con concentraciones residentes adimensionales , y , que interactúan en el tiempo con una solución acuosa de concentraciones externas , y , inyectada de manera continua, generando un desequilibrio en el sistema e Iniciando un proceso de Precipitación/Disolución.

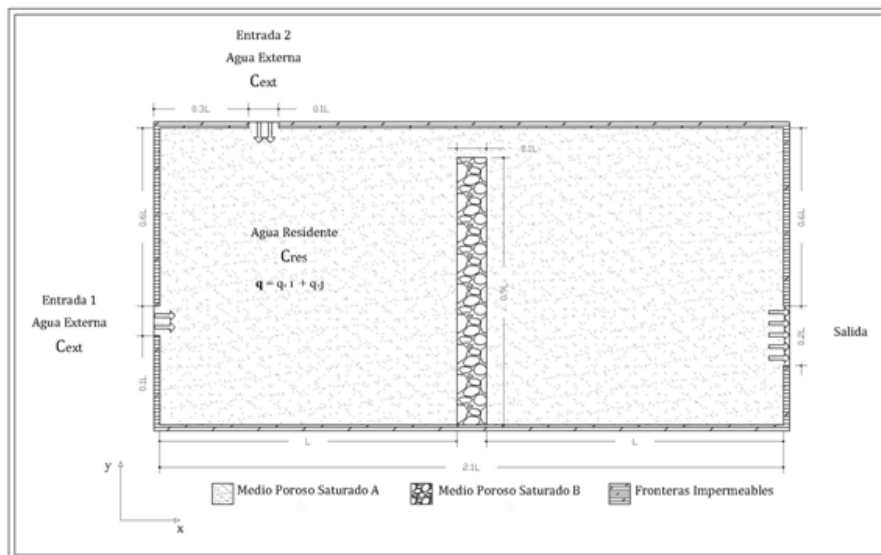


Figura N° 3 Geometría y esquema numérico usado para la inyección continua de contaminante por dos fronteras perpendiculares entre si.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos de la modelación numérica del transporte reactivo multicomponente, en un medio poroso bidimensional saturado, teniendo en cuenta que para las simulaciones se asumieron parámetros de simplificación en el medio.

Partiendo del hecho de que la inyección de un agua externa (solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos), se encarga de producir un desequilibrio e iniciar un proceso precipitación – disolución; proceso al cual se le hace seguimiento buscando identificar las características de evolución del mancha de la solución acuosa dentro del medio, analizando la tasa de reacción cinética y de equilibrio, además de la variación espacial y temporal de las concentraciones de las especies involucradas. La caracterización de la evolución de dicha mancha se realiza mediante la variación de los tiempos característicos de transporte que definen la hidrodinámica del sistema; mediante la definición de varios números adimensionales de Péclet y Damköhler, además de la relación de dispersión hidrodinámica del medio; donde dicha relación se hace un factor importante al observar el comportamiento del ejemplo de aplicación (iii) que cuenta con un medio de porosidad (ϕ_2) menor dentro del acuífero, generando una variación espacial de las velocidades.

Como en la metodología propuesta en este artículo, se busca la solución numérica de las tasas de reacción cinética y en equilibrio de manera simultánea. Para dicha solución se plantea un análisis de resultados para la variación del número adimensional Damköhler, para comparar el tiempo característico de reacción, con el tiempo característico de transporte, teniendo en cuenta que las reacciones cinéticas son lentas; además una variación del número adimensional de Péclet, para definir la hidrodinámica del sistema, mediante la relación del tiempo de advección y el de difusión.

(i) Pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.

La relación de los tiempos característicos de difusión y advección, relacionados por el número adimensional de Péclet, definen la hidrodinámica del sistema, donde para valores Péclet menores a 1 el transporte es difusivo, mientras que para valores Péclet mayores a 1 el transporte es advectivo; por esta razón y fin de conocer el comportamiento de cada uno de los parámetros de estudio en esta investigación se modelan tres pulsos cada uno con un valor de Péclet diferente, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler y la relación de dispersión hidrodinámica.

Para conocer la evolución del movimiento de la mancha de contaminante (solución acuosa con concentraciones externas), se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas Ca^{2+} y CO_3^{2-} , a través del medio poroso (Figura 4 – figura 5), observando que para valores de $Pe < 1$ la mancha de contaminante es transportada por difusión en el medio, es decir el proceso de precipitación/disolución varía desde el punto de inyección hacia sus alrededores, sin que la mancha sea arrastrada debido a la baja velocidad que presenta el flujo que se mueve dentro del medio, mientras que para valores de $Pe > 1$ la mancha es transportada por advección, debido a la alta velocidad con la que se mueve el flujo dentro del medio.

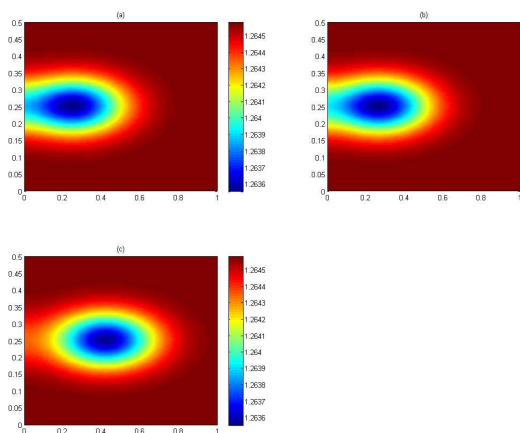


Figura 4 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damkhöler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe=0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

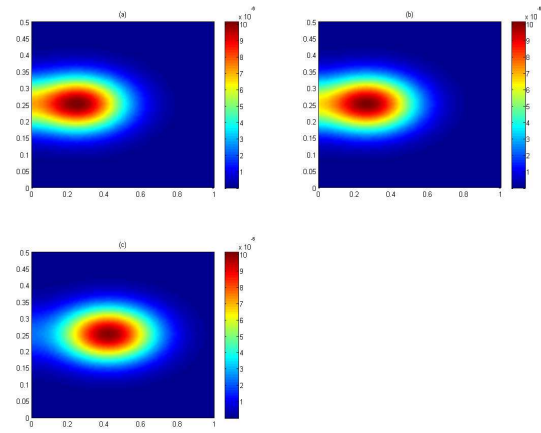


Figura 5 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damkhöler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

En vista de que la tasa de reacción es la variación de la precipitación/disolución del mineral producto de la reacción química entre las especies, se observa que al igual que las manchas de variación de la concentración, las tasas de reacción se rigen por el fenómeno de advección/dispersión en función de la variación del número adimensional de Péclet (Figura 6 – Figura 7), es decir la variación de precipitación/disolución se observa donde se presente una interacción entre las especies presentes en el agua residente y en el agua externa.

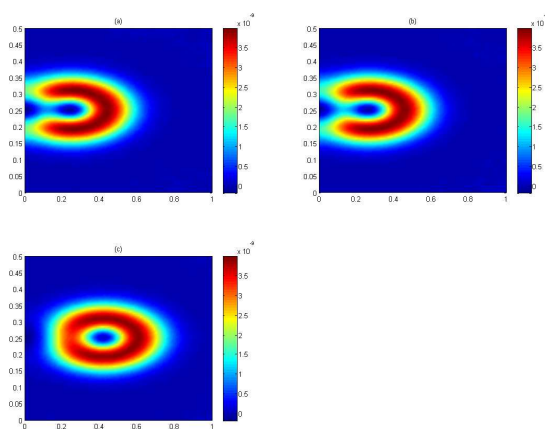


Figura 6 Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

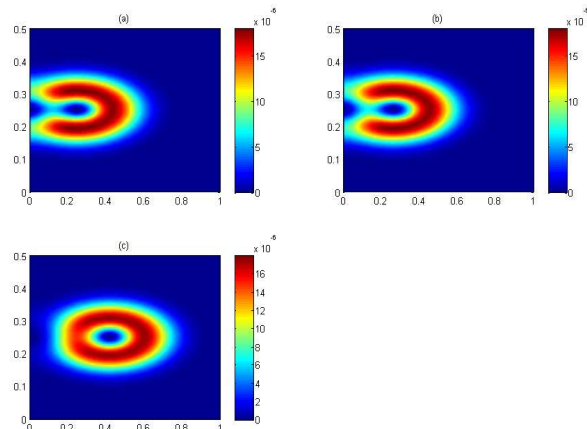


Figura 7 Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

La relación de los tiempos característicos de transporte y reacción, relacionados por el número adimensional de Damköhler, definen el comportamiento cinético de la reacción, donde para valores pequeños de Damköhler, la reacción es tan lenta que se puede despreciar, mientras que para valores grandes Damköhler, la reacción domina la hidrodinámica del sistema y tasa de reacción se vuelve importante; por esta razón y con el fin de conocer el comportamiento de cada uno de los parámetros de estudio en esta investigación, se modelan cuatro pulsos, cada uno con un valor de Damköhler diferente, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet y la relación de dispersión.

Se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas y , quienes definen la mancha de contaminante en el medio poroso saturado, observando que la interacción de la concentración en las

aguas no depende del número adimensional de Damköhler, es decir el proceso de Precipitación/disolución de esta especie es independiente de este parámetro (Figura 8), mientras que la variación de concentración de la especie está directamente relacionada con el valor de Damköhler, donde para números de $Da > 1$ se presenta una total precipitación de la especie, mientras que para valores $Da < 1$ se presenta una total disolución (Figura 9); esto debido a la directa relación del número Damköhler con la actividad cinética de la reacción, es decir para valores grandes de Da la reacción se comporta como una reacción en equilibrio (tiende al comportamiento de la curva de equilibrio), mientras que para valores pequeños de Da la reacción tiene un comportamiento cinético.

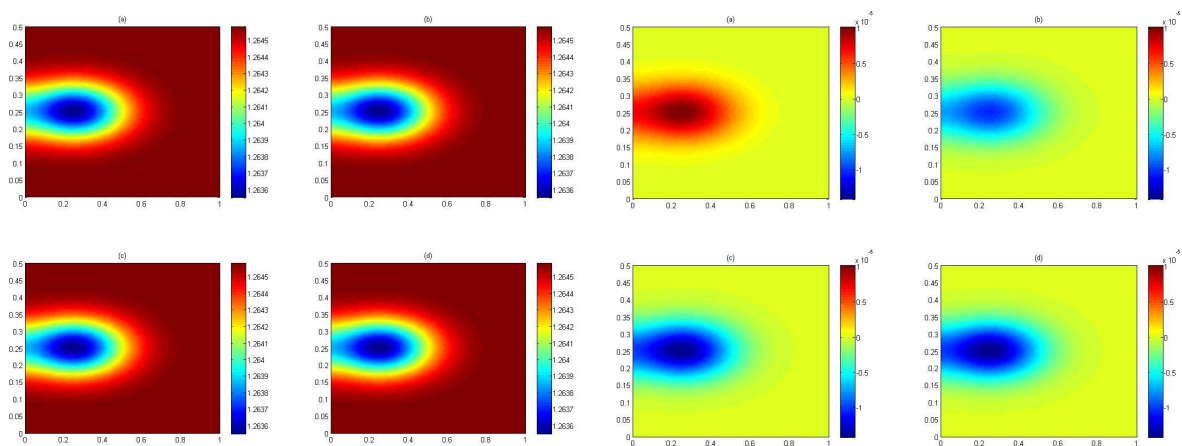


Figura 8 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

Figura 9 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

El número adimensional de Damköhler (Da) está directamente relacionado con el tiempo de reacción que provee la característica cinética o de equilibrio; por esta razón, para valores grandes de Da la tasa de reacción cinética se hace cero, es decir la reacción tiene un comportamiento netamente en equilibrio, mientras que para valores pequeños de Da se aprecia una variación de la precipitación/disolución de las especies; en la Figura 10 se observa que para el número de $Da = 100$ no se presenta ninguna variación de tasa de reacción, mientras que para valores más pequeños se hace considerable.

Para valores pequeños de Damköhler, no se presenta variación de la relación a medida que varía dicho parámetro, es decir la tasa de reacción cinética está directamente relacionada con la condición de tiempo de reacción largo, manteniendo una proporción en el crecimiento del valor de la variación de la precipitación/Disolución y el número adimensional de Damköhler; la tasa de reacción crece en el mismo orden que decrece el valor de Damköhler (Figura 11).

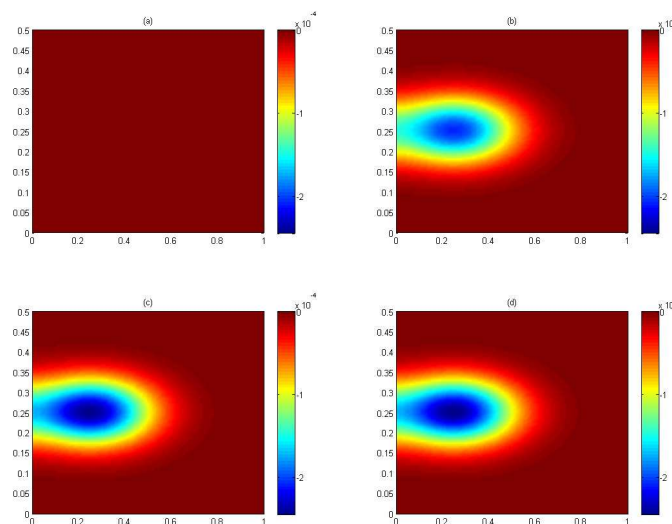


Figura 10 Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la

relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

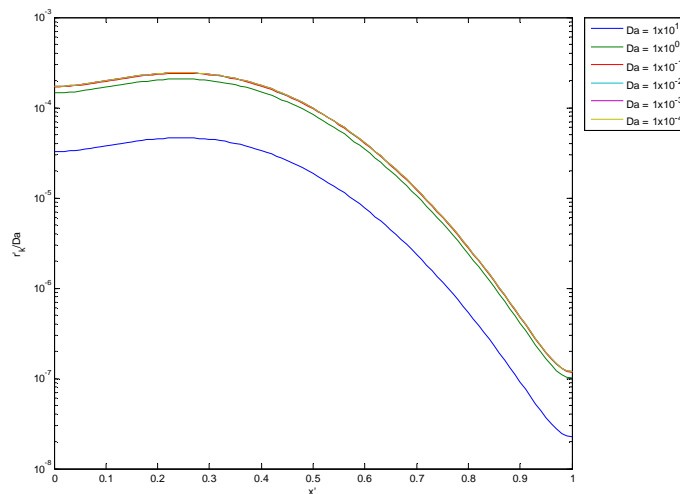


Figura 11 Relación r_k/Da — para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$).

La tasa de reacción en equilibrio está directamente relacionada con el número Damköhler, observándose que para valores cercanos a la unidad se produce una variación en el comportamiento de la Precipitación/Disolución, generando una precipitación total de las especies, mientras que para valores altos y bajos se produce disolución de las especies participantes en la interacción (Figura 12). Este cambio es debido al dominio de la componente r_k sobre la componente $D \frac{d^2C}{dx^2}$ relacionadas en la ecuación (36), esto debido a que la componente r_k es función de la tasa de reacción cinética, donde para Damköhler altos (Figura 12a) la tasa de reacción cinética es cero, por consiguiente r_k es también cero; para valores de Damköhler pequeños la tasa de reacción cinética tiende a cero (Figura 12d) y por lo mismo r_k también tiende a cero, por lo que la componente $D \frac{d^2C}{dx^2}$ se hace apreciable; mientras que para valores de Damköhler cercanos a la unidad el valor de la componente r_k se hace importante dentro del cálculo de la tasa de reacción y lo suficientemente grande comparado con $D \frac{d^2C}{dx^2}$ (Figura 12b).

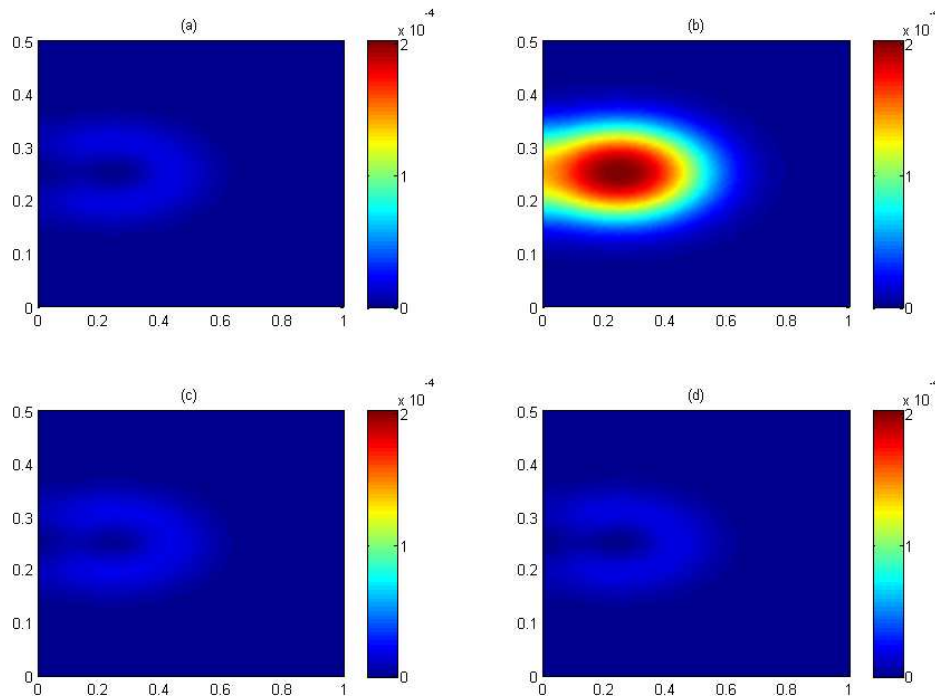


Figura 12 Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da=100$, (b) $Da=1$, (c) $Da=0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

En esta investigación se implementó como parámetro adicional la relación de dispersión hidrodinámica, buscando observar el comportamiento de la mancha de contaminante al contar con mayor movilidad en la dirección transversal del medio poroso saturado; a pesar de que en la literatura se encuentra que la dispersión transversal es el 10% de la dispersión longitudinal [Fetter, 1999]; para el caso de la inyección del pulso de contaminante se observa, que para relaciones de dispersión < 1 se tiene una variación de la concentración de la especie , marcada por una alta disolución alrededor del punto de inyección, mientras para valores de relación de dispersión > 1 se tiene una variación de la concentración

más tenue, afectando la misma cantidad de agua residente tanto en la dirección longitudinal como transversal (Figura 13).

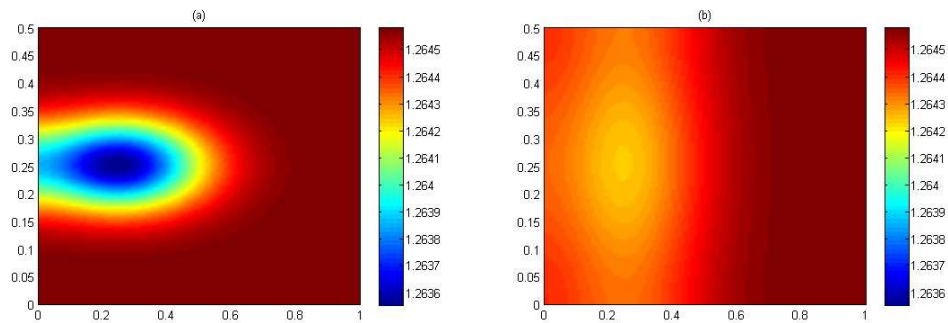


Figura 13 Concentración de la especie acuosa para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclét ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damkhöler: (a) $B=0.1$, (b) $B=1.0$.

La variación de la concentración de presenta un comportamiento similar al presentado por la especie , solo que la disolución cambia por la precipitación, con mayor intensidad para valores de mientras que para valores de se tiene una variación de la concentración más tenue, afectando la misma cantidad de agua residente en las dos direcciones (Figura 14).

Las tasas de reacción relacionadas a la variación de este parámetro dentro del fenómeno de transporte, obedecen al mismo comportamiento de la variación de las concentraciones debido que estas dependen de ellas; es decir para valores de la variación del proceso Precipitación/Disolución es más alto que para el modelo con relación de (Figura 15).

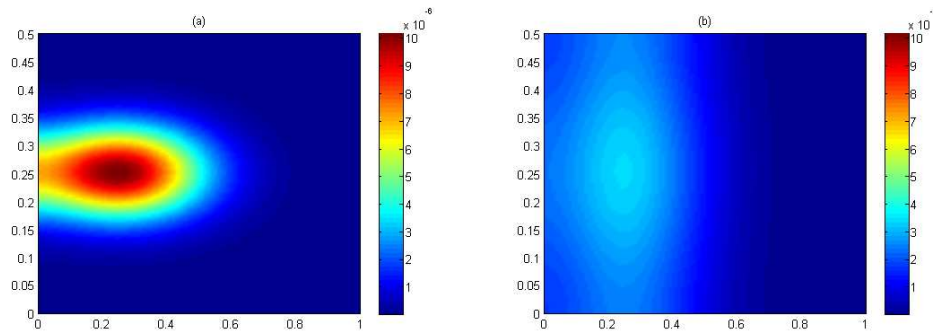


Figura 14 Concentración de la especie acuosa para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damkhöler: (a) $B = 0.1$, (b) $B = 1.0$.

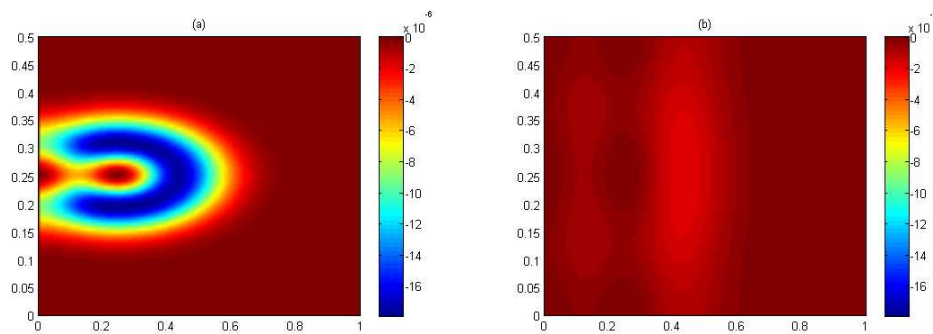


Figura 15 Tasa de reacción equilibrio para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el numero adimensional de Damköler: (a) $B = 0.1$, (b) $B = 1.0$.

Teniendo en cuenta que la interacción entre las especies del sistema esta descrita en términos de dos reacciones, una cinética y otra en equilibrio descritas en las ecuaciones (1) y (2) respectivamente, se realiza una comparación con los resultados de la solución analítica propuesta De Simoni, [2005] para calcular la tasa de reacción en equilibrio en una columna de laboratorio en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza en equilibrio; como el planteamiento de

esta investigación determina las tasas de reacción de manera simultánea, también se compara con los resultados de la solución semianalítica propuesta por Sanchez-Vila, [2007] para calcular la tasa de reacción cinética en una columna de laboratorio en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza cinética. Obteniendo que las soluciones planteadas por lo anteriores investigadores no son comparables con la solución numérica propuesta en esta investigación debido a la diferencia de condiciones con las que se calcula las tasas de reacción, debido que se presenta una diferencia de magnitud de dos ordenes entre los resultados (Figura 16).

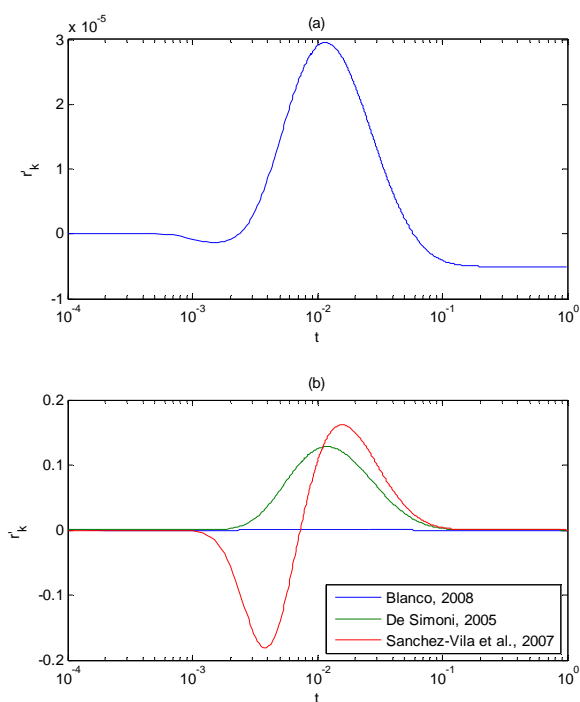


Figura 16 Comparación de lo resultados obtenidos con las soluciones propuestas por De Simoni [2005] y Sanchez-Vila, [2007]. (a) tasa de reacción cinética. (b) Comparación de la tasa de reacción cinética

(ii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.

La inyección de la solución acuosa se realiza por la totalidad de una de las fronteras perpendiculares a la dirección de flujo en el medio poroso. Dicha inyección permite que las concentraciones de las especies varíen de forma uniforme en la totalidad de la frontera, es decir se ve afectada el agua residente de la misma forma en todo el ancho del acuífero; por esta razón se dice que al acuífero bidimensional con inyección en la totalidad de una frontera, se comporta como una columna de laboratorio.

En el análisis numérico planteado para esta investigación se usaron dos métodos implícitos de diferencias finitas; diferencias finitas simples con tendencia hacia adelante para las variables que relacionan el tiempo y con tendencia central para las variables que relacionan el espacio, y el método Crank – Nicholson; es necesario resaltar que los métodos tienen un buen comportamiento de convergencia para niveles temporales altos, aunque el método de Crank – Nicholson comparado con el método de diferencias finitas simples, tiene mejor convergencia en los primeros niveles temporales, permitiendo ganar mayor precisión en los resultados obtenidos para la modelación numérica de la reacción cinética y de equilibrio.

A continuación se muestra la variación del cálculo de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero bidimensional ($X = L$) (Figura 17), y otro en la mitad del acuífero ($X = 0.5L$) (Figura 18) para las dos metodologías numéricas usadas en esta investigación.

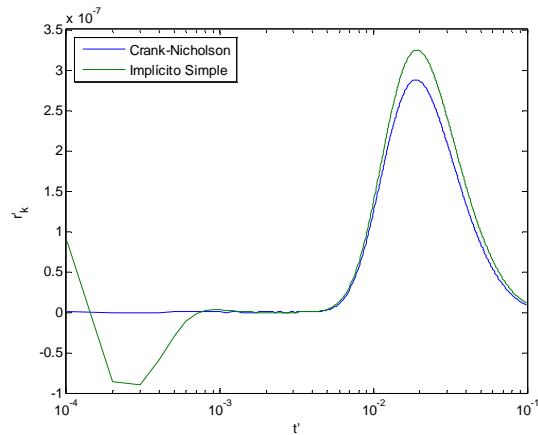


Figura 17 Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, en un punto ubicado al final del acuífero bidimensional ($X=L$).

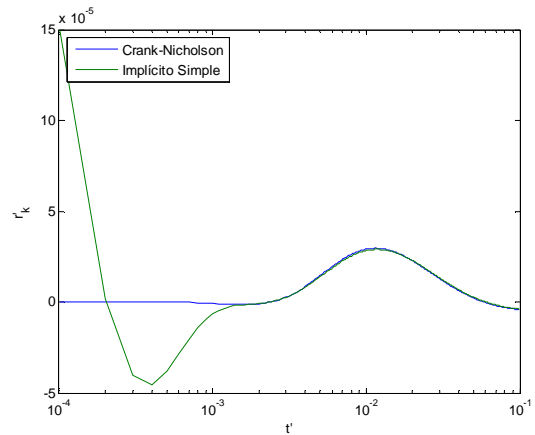


Figura 18 Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional ($X=0.5L$).

Teniendo en cuenta que el comportamiento del contaminante dentro del acuífero bidimensional se puede simular como una columna de laboratorio de flujo unidireccional, los resultados obtenidos en esta investigación se pueden comparar con los resultados obtenidos por Donado et al, [2008] en su investigación **Análisis de transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de equilibrio y cinética química**.

Se observa que la concentración de la especie no está directamente relacionada con los tiempos característicos de transporte y de reacción involucrados en el número adimensional de Damköhler; es decir su disolución no se ve alterada por la variación de este parámetro; todo lo contrario sucede con la variación de la concentración de la especie, quien está directamente relacionado con el número de Damköhler, donde para valores altos de Da se

presenta una precipitación total del mineral, mientras que para valores pequeños se presenta una disolución total del mineral.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Donado et al, 2008 se puede corroborar que el comportamiento del transporte reactivo multicomponente en una inyección continua por la totalidad de una de las fronteras transversales al flujo tiene el mismo comportamiento del transporte reactivo multicomponente en una columna saturada con flujo unidimensional.

A continuación se muestran las comparaciones de los resultados obtenidos en estas dos investigaciones, donde vemos que la variación de las concentraciones de las especies es la misma en los dos casos (Figura 19 - Figura 20), además de que presentan la misma tasa de reacción cinética (Figura 21 - Figura 22 y Figura 23) y de equilibrio (Figura 24 - Figura 25 y Figura 26).

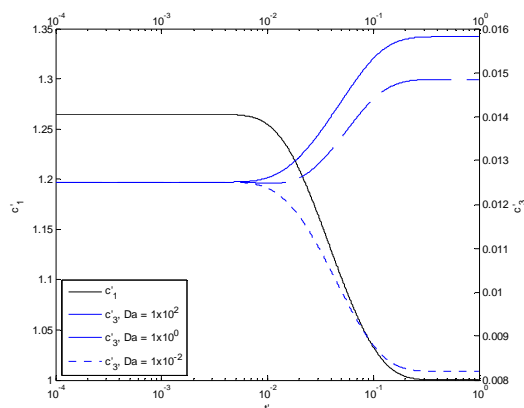


Figura 19 Variación de la concentración de la especie acuosa en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por esta investigación.

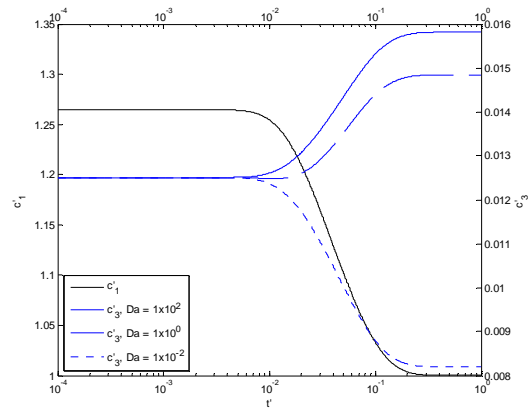


Figura 20 variación de la concentración de la especie acuosa en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por Donado et al 2008.

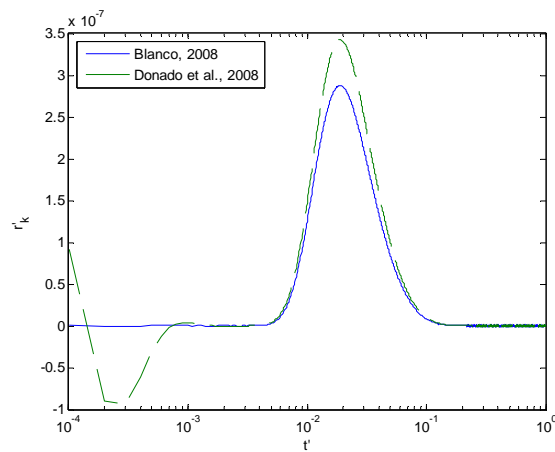


Figura 21 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 100$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

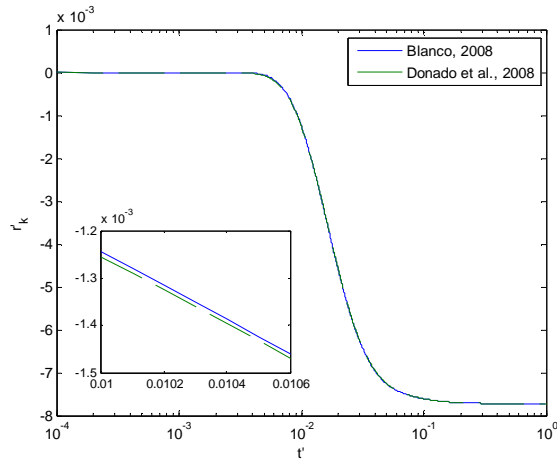


Figura 22 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

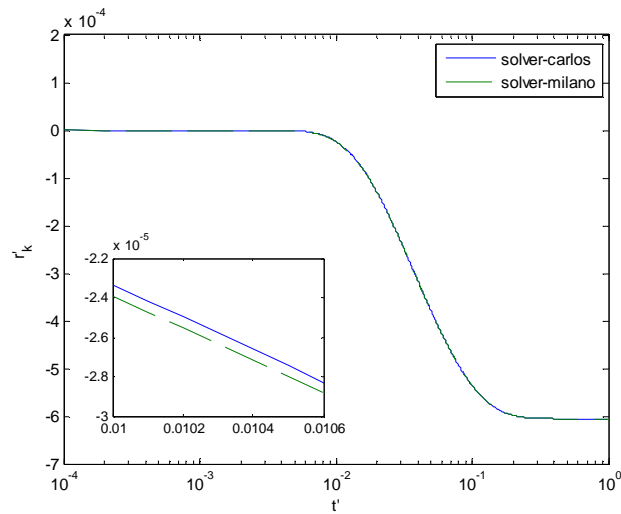


Figura 23 Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 0.01$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

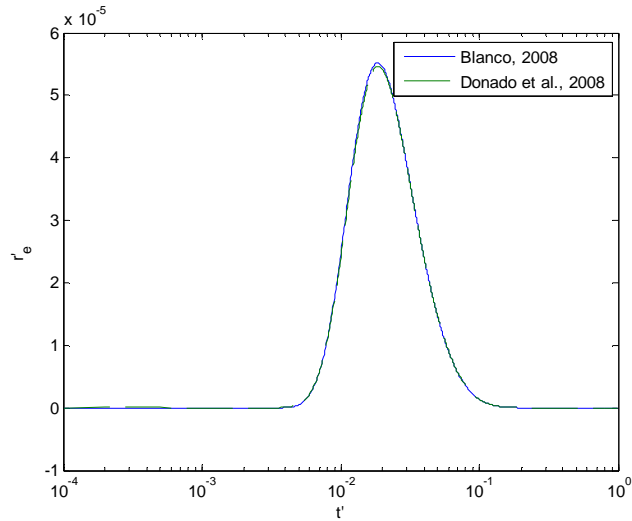


Figura 24 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 100$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

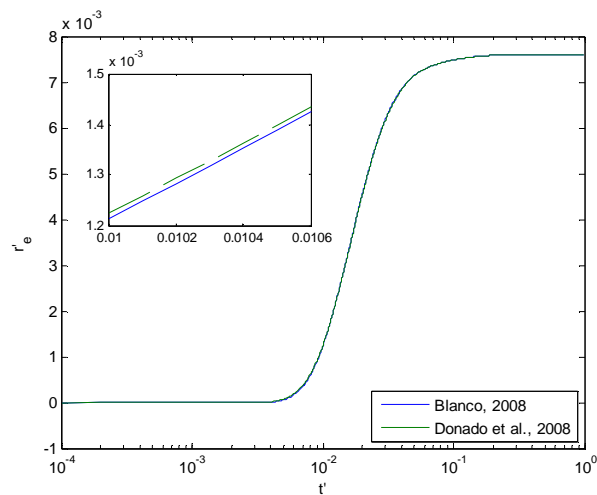


Figura 25 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción

calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

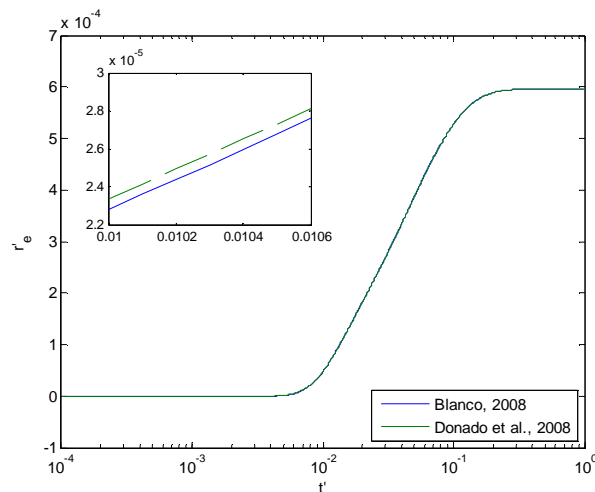


Figura 26 Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por Donado et al, 2008 (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

Realizando una comparación con los resultados propuesto por [Donado et al, 2008], se puede observar que el método numérico propuesto en el presente trabajo mejora notablemente los resultados obtenidos para las tasas de reacción, debido a que presenta menos inestabilidad den los primeros niveles temporales, algo que no sucede con los resultados de [Donado et al. 2008]

(iii) Inyección continúa de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos medios de diferente porosidad. (reactive transport Benchmark) [GDR MoMaS,2008]

Los modelos planteados anteriormente consideran un flujo unidimensional y una porosidad constante en todo el medio. En búsqueda de conocer el

comportamiento del contaminante dentro del acuífero bajo condiciones mas cercanas a la realidad, se introduce dentro del acuífero un medio poroso B de porosidad () menor que la porosidad del acuífero. La solución acuosa es inyectada por un sector de dos fronteras perpendiculares entre sí, para los cuales se calculó la variación de las concentraciones de las especies, las tasa de reacción cinética y de equilibrio a medida que se varían los números adimensionales que relacionan los tiempos característicos de transporte.

Debido a que este modelo considera un flujo definido en la ecuación (39), donde se tiene flujo en las dos direcciones, además de presentar un obstáculo dentro del acuífero representado por un medio de menor porosidad; se genera una variación espacial de las velocidades debido al efecto que produce al intentar atravesar el medio de menor porosidad (Figura 27), por consiguiente el numero de Péclet presenta una variación espacial, es decir es calculado punto a punto, por lo cual no se presentan resultados para una análisis de variación de numero adimensional de Péclet.

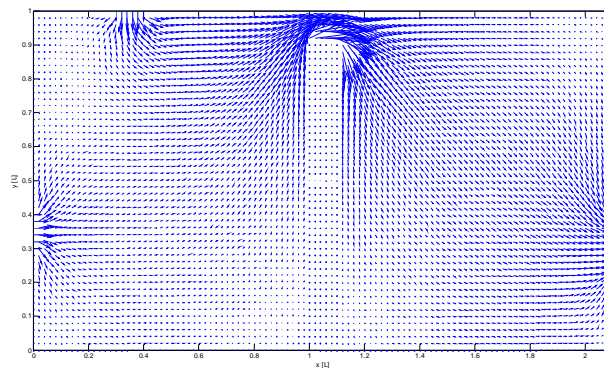


Figura 27 Campo de velocidades

Para conocer la evolución del movimiento de la solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas y a través

del medio poroso, observando que al variar el numero adimensional de Damkhöler , la concentración de la especie no varia dependiendo de este parámetro de transporte (Figura 28), es decir, es independiente del la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción.

La especie por el contrario depende del numero adimensional de Damkhöler, es decir la variación de la concentración está directamente relacionado con la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción; para valores pequeños de Da se tiene una disolución total de la especie, mientras que para valores altos de Da se obtiene mayor cantidad de precipitación que de disolución (Figura 29).

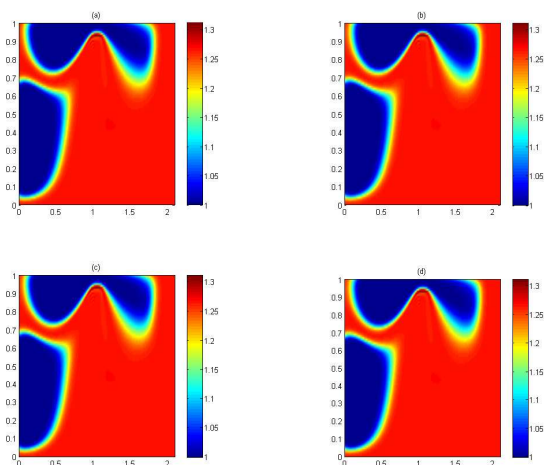


Figura 28 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Damkhöler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

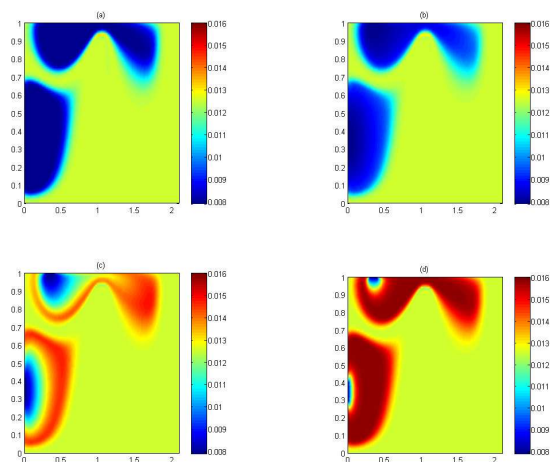


Figura 29 Concentración de la especie acuosa para diferentes números adimensionales de Damkhöler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$

La tasa de reacción está directamente relacionada con el numero de Damkhöler, es decir para valores altos de la tasa de reacción cinética tiende a cero; esto debido a que a medida que aumenta la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, el valor del tiempo de reacción se hace más pequeño y la reacción pierde comportamiento cinético es decir deja de ser una reacción lenta, para convertirse en una reacción instantánea (Figura 32 – Figura 33).

En la Figura 30 se observa que para valores de la tasa de reacción cinética desaparece debido a que la reacción cinética pierde el comportamiento de reacción lenta, por lo cual se hace pequeña y solo se observa en las fronteras de inyección, debido a la alta variación que presenta el numero de Péclet en las cercanías de la inyección.

En la figura 31 se observa que para ciertos valores de Da , la variación de precipitación/disolución solo se presenta en el frente de la mancha de contaminante, es decir solo se presenta una interacción de las especies involucradas en esta sección; para valores de Da muy altos () debido al corto tiempo de reacción se presenta una variación en las inmediaciones de las fronteras de inyección debido a la alta variabilidad del Numero de Péclet en ese sector, mientras que la disolución en el frente de la mancha sigue el mismo comportamiento.

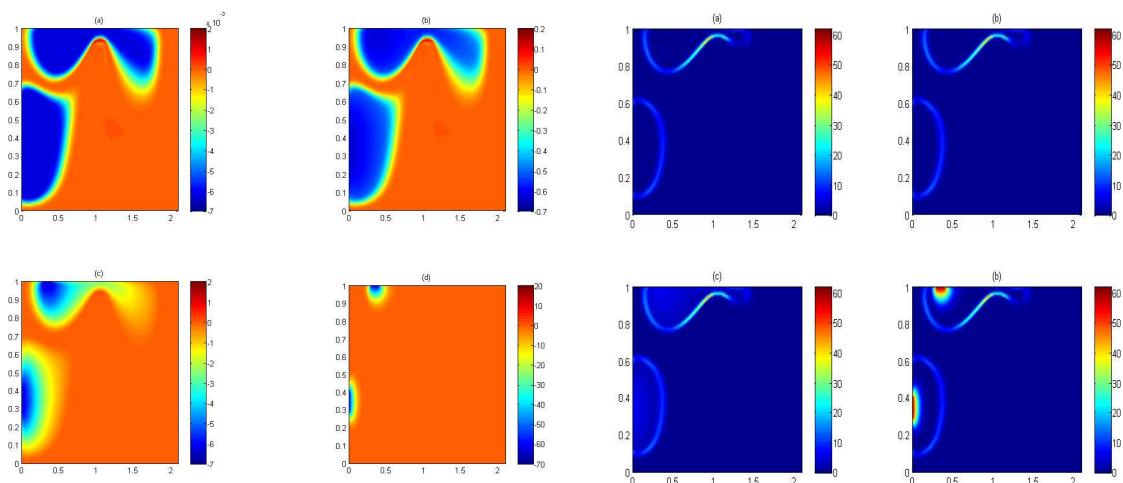


Figura 30 Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

Figura 31 Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Damköler, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$). (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

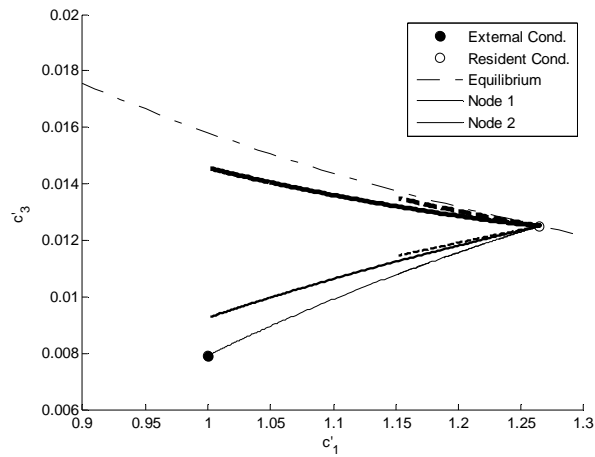


Figura 32 Trayectorias de la variación de las concentraciones de las especies acuosas (c_3 vs c_1) para diferentes números adimensionales de Damkhöler ($Da = 0.1$, $Da = 10$, $Da = 100$) en dos puntos cercanos a la inyección 1 para un valor de relación de dispersión ($B = 0.1$).

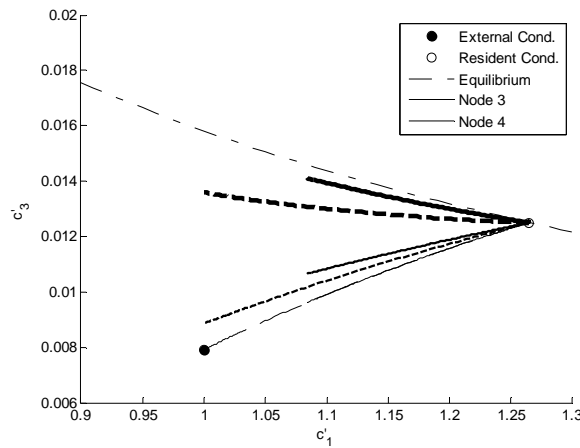


Figura 33 Trayectorias de la variación de las concentraciones de las especies acuosas (c_3 vs c_1) para diferentes números adimensionales de Damkhöler ($Da = 0.1$, $Da = 10$, $Da = 100$) en dos puntos cercanos a la inyección 2, para un valor de relación de dispersión ($B = 0.1$).

Debido a la presencia de una componente de flujo v_y , se hace importante conocer el comportamiento del contaminante cuando la dispersión transversal del acuífero

tiene un valor igual o mayor a la que presenta longitudinalmente dicha variación se introduce como la relación de dispersión hidrodinámica .

La variación de la relación de dispersión hidrodinámica altera el comportamiento de las manchas en su movimiento a través del medio poroso saturado, es decir permite una mayor propagación de la solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, consiguiendo que los frentes de contaminante en un punto se superpongan, efecto que no se produce si la relación de dispersión es menor a 1. Observando el comportamiento de los frentes de la Figura N° 34a se observa que se abren paso una al lado de la otra sin presentarse un contacto.

Al variar dispersividad transversal del medio, se observa que en el comportamiento de las especies involucradas se presenta una atenuación en los efectos de precipitación/dispersión en los frentes de la mancha contaminante, es decir el cambio de concentración se realiza gradualmente a medida que la mancha avanza dentro del acuífero. (Figura 34 – Figura 35).

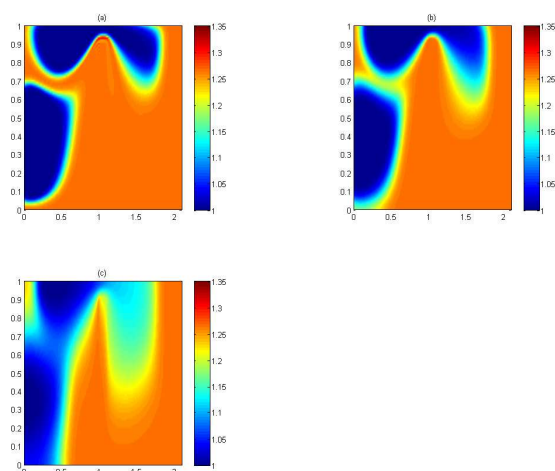


Figura 34 Concentración de la especie acuosa para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet

($Pe=1000$) y número adimensional de Damkhöler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$.

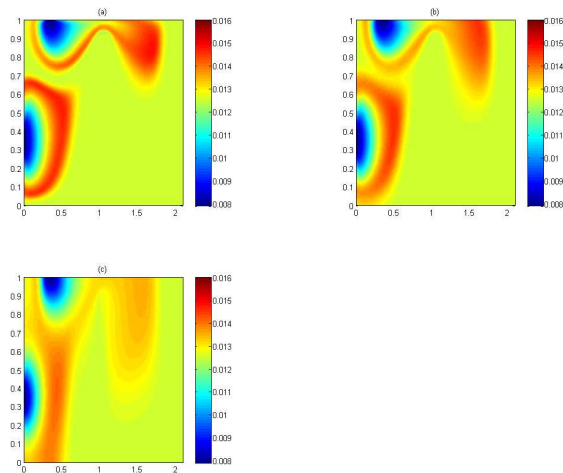


Figura 35 Concentración de la especie acuosa para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y número adimensional de Damkhöler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$.

Las tasas de reacción varían de la misma manera que las concentraciones de las especies involucradas en el transporte multicomponente, de manera que se presenta una atenuación en los frentes de la mancha de contaminante debido a la facilidad que tienen las aguas para moverse en la dirección perpendicular del acuífero.

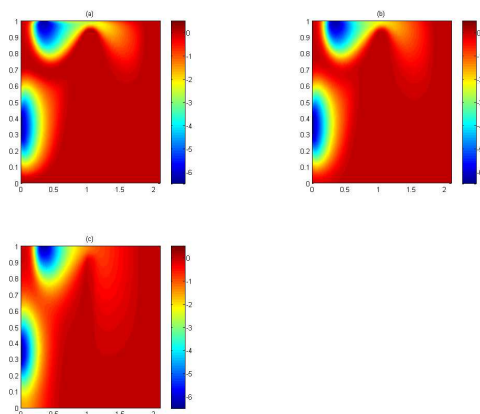


Figura 36 Tasa de reacción cinética para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y número adimensional de Damköhler ($Da = 100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 10$.

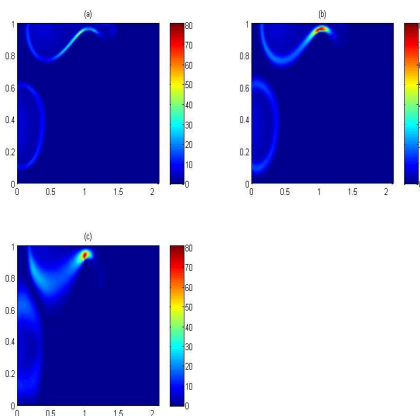


Figura N° 37 Tasa de reacción equilibrio para diferentes valores de relación de dispersión, manteniendo fijo el numero adimensional de Péclet ($Pe=1000$) y número adimensional de Damkhöler ($Da=100$). (a) $B = 0.1$ (b) $B = 1.0$ (c) $B = 1$

5. CONCLUSIONES

La concentración de la especie Ca^{2+} presente en la reacción cinética y en la de equilibrio, es independiente de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, relacionados por número adimensional de Damkhöler; la variación de la concentración es igual para todos los casos e independiente de la variación del tiempo de reacción.

La concentración de la especie CO_3^{2-} presente en la reacción cinética está directamente relacionada con la variación de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, relacionados con el número adimensional de Damkhöler, debido que este define su comportamiento cinético, es decir para valores de Damkhöler altos la reacción pierde su comportamiento cinético (reacción lenta), convirtiéndose en una reacción en equilibrio (reacción instantánea); esto se corrobora con la proximidad de las trayectorias de las concentraciones de las especies involucradas con la curva de equilibrio.

La tasa de reacción cinética es notable únicamente para valores de Damkhöler pequeños, debido a que la reacción cinética pierde la característica de ser lenta a medida que se incrementa dicho valor; para valores de Damkhöler bajos en la inyección de un Pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos la relación de r_k/Da es constante; es decir no varía a medida que decrece la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción; la tasa de reacción crece en el mismo orden que decrece el valor de Damkhöler.

La relación de dispersión hidrodinámica D_T/D_L relacionado por el valor A dentro del modelo matemático, contribuye con la atenuación de la variación de las

concentraciones de las especies y tasas de reacción, debido que en el mismo tiempo para diferentes valores de A se obtiene un mayor alcance ó movimiento dentro del medio poroso saturado; esta relación permite que se presente una superposición de dos frentes de contaminantes que ingresan por sitios diferentes, como es el caso de la Inyección continúa de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, transportada por un acuífero de dos medios de diferente porosidad. (reactive transport Benchmark) [GDR MoMaS,2008]

Acuíferos bidimensionales saturados con flujo unidimensional, a los cuales se les aplica una inyección continúa de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, en la totalidad de una de sus fronteras, presentan el mismo comportamiento que una columna de laboratorio, es decir las variaciones de la concentración de las especies involucradas, además de la variación del proceso Precipitación/Disolución se hacen comparables con dicho modelo.

Los resultados obtenidos con solución analítica propuesta por De Simoni, [2005] para calcular la tasa de reacción en equilibrio en una columna de laboratorio no son comparables con la solución numérica propuesta en esta investigación, debido a la diferencia de condiciones con las que se calcula, es decir De Simoni calcula la tasa de reacción en una columna en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza en equilibrio, mientras que la solución planteada en este documento contempla la acción simultánea de reacciones tanto en cinéticas como en equilibrio.

Los resultados obtenidos con solución semi-analítica propuesta por Sanchez-Vila, [2007] para calcular la tasa de reacción cinética en una columna de laboratorio no son comparables con la solución numérica propuesta en esta investigación, debido a la diferencia de condiciones con las que se calcula, es decir Sanchez-Vila calcula la tasa de reacción en una columna en la que se cuenta únicamente

con reacciones de naturaleza cinética, mientras que la solución planteada en este documento contempla la acción simultánea de reacciones tanto en cinéticas como en equilibrio.

6. REFERENCIAS

Barajas, D.; Modelamiento y simulación de flujo de agua en la zona no saturada en dos dimensiones, [Pregrado]; Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga-Colombia, 2008

Bear, J.; Dynamics of fluids in porous media; Courier Dover Publications, Inc.; New York 1988.

CARNAHAN, B.; LUTHER, H.A. y WILKES, J.O. Cálculo Numérico, Métodos y Aplicaciones. Editorial Rueda, Madrid, 1979. p. 456-480.

Chapra, S.C. and R.P.; Métodos numéricos para ingenieros; Quinta edición; Mc Graw-Hill; México y 2007; parte 7 – 8; 709 -950.

De Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila and A. Guadagnini; “A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems”, Water resours. Res 41(11). W11410, doi: 10.1029/2005wr004056. Published 8 November 2005.

Domenico P. A., and F.W. Schwartz, Physical and Chemical Hydrogeology, first edition; Jhon Wiley and son, Inc: New York 1990, chapter 3-9-10-12-13.

Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera; Análisis de transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de equilibrio y cinética química, XVIII seminario de Hidráulica e Hidrología, Bogotá D.C. 22, 23 y 24 de mayo de 2008, Volumen; 937-947.

Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera Solution for Multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions; [In preparation]

Fetter. C. W., Contaminant Hydrogeology, Second Edition; Prentice Hall: New Jersey 1999. Chapter two and three, p. 45 – 168.

Freeze R. y Cherry J., Groundwater, Prentice Hall, Englewood Cliffs, London, 1979

GDR MoMas – Centre National de la Recherche Scientifique. Reactive Transport Benchmark;

http://www.gdrmommas.org/Ex_qualif/Geochimie/Documents/Benchmark-MoMAS.pdf [Citado Junio 2008].

Molins, S., J. Carrera, C. Ayora and M. W. Saaltink; A formulation for decoupling components in reactive transport problems, Water Resour. Res., 40(10). W10301, doi:10.1029/2003WR002970, Publisher 28 October 2004

Neretnieks I. Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide migration, J. Geophys. Res. ; Vol/Issue: 85:B8, 10 August 1980, Pages: 4379-4397.G

Ortiz, V, Donado L.; Aproximación numérica de la tasa de reacción para un sistema multicomponente reactivo, [Pregrado]; Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga- Colombia, 2008

Saaltink, M. W., C. Ayora and J. Carrera. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. Water Resour. Res. 34(7): 1649-1656. 1998. accepted 13 February 1998.

Sanchez-Vila, X., M Dentz and L.D. Donado; Transport-Controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, Geophys res. Let., 34(10). L10404, doi: 10.1029/2007GL029410.

Steeffel, C. I., D.J. De Paolo and P. C. Lichtner; Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the Earth sciences, *Earth Planet, Sci. Lett.*, 240(3-4): 539-558. December 2005

Steeffel, C. I., and A. C. Lasaga A coupled model for transport of multiple chemical-species and kinetic precipitation dissolution reactions with application to reactive flow in single-phase hydrothermal system, *Am. J. Sci.*; 294 (5): 529-592.

Steeffel, C. I., and K. T. B. MacQuarrie, Approach to modeling of reactive transport in porous media, in reactive transport in porous media, *Rev. Mineral.*, Vol 34, edited by P. C. Lichtner, C. I. Steeffel And E. H. Oecklers, pp 83-119, mineral. Soc. Am. Washington D.C.

Pérez, D. Explotación del agua subterránea. Un nuevo enfoque; Primera edición; Editorial Científico – técnica; La habana 1995.

Torres, C. Donado L.; Modelo numérico de transporte reactivo en acuíferos, [Pregrado]; Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga – Colombia, 2008.

Vélez, M.V. Hidráulica de Aguas Subterráneas; segunda edición; Facultad de Minas – Universidad nacional de Colombia; Medellín 1999.