

SIMULACION QUIMICA DE LOS PROCESOS DE INTERACCION AGUA-ROCA CARBONATADA EN DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES

Patricia González, Juan R. Fagundo, Vivian Ferrera, Griselda Benítez, Estrella Alvarez

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

Ave. 25, esq. 158. Cubanacán, Playa. AP 6990

RESUMEN

Fue simulado en el laboratorio el proceso de disolución de carbonatos (calcita y dolomita) en condiciones de sistema abierto y cerrado respecto al CO₂. Mediante las expresiones cinéticas halladas se simuló matemáticamente el proceso de adquisición de la composición química de las aguas naturales que discurren por un medio que contiene esos materiales acuíferos. Estos experimentos sirven de base para estudiar los procesos naturales de interacción agua-roca; así como para el control de la calidad de estas aguas mediante mediciones con conductímetros portátiles y el empleo de correlaciones matemáticas entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica.

MATERIALES Y METODOS

Los experimentos de simulación química fueron realizados conforme a una metodología previamente establecida (Fagundo et al, 1992). Se utilizó un reactor tipo *batch* de capacidad de 3½ L. El CO₂ fue suministrado de forma continua (condición de sistema abierto respecto al CO₂) o de una sola vez burbujando el mismo durante diez minutos antes de añadir la muestra (condición de sistema cerrado respecto al CO₂). En todos los casos el flujo de CO₂ fue de 10 pies³/h y se utilizó 7g de muestra, previamente triturada y tamizada, obteniéndose un tamaño de partícula menor de 200 mesh. La reacción de disolución se lleva a cabo con agitación continua a una velocidad de 50 r.p.m.

En cada experimento se mide siempre al inicio del mismo, la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica. En estas condiciones se llevan a cabo dos tipos de experimentos. Uno primero en el que se toman muestras durante la reacción de disolución a diferentes tiempos, a las que se le hacen los análisis correspondientes para determinar la concentración de los iones bicarbonato, calcio y magnesio y determinar sus relaciones matemáticas con la conductividad (son los experimentos nombrados REL); y un segundo experimento (nombrado CINET), en el cual se mide la variación de la conductividad y el pH en el tiempo con electrodos previamente calibrados con soluciones patrones. Las constantes cinéticas de cada ion se calculan entonces a partir de los datos medidos y las relaciones matemáticas encontradas en el experimento de tipo REL.

Para la realización de los experimentos se utilizaron calizas y dolomías, que contienen minerales calcita y dolomita en diferentes proporciones. Estas rocas procedentes de diferentes terrenos carbonatados, con constitución, características físicas y edad geológica distintas fueron caracterizadas mediante métodos físicos y químicos. En las Tablas 1 y 2 se describen las condiciones en que fueron realizados los experimentos.

Tabla 1. Condiciones en que se realizan los experimentos tomando alícuotas (REL).

Exp	Sistema respecto al CO ₂	Peso de muestra g	Temp ^o C	Flujo de CO ₂ m ³ /h	Dosis min	Vag rpm	Intervalos	
							pH	CE μS/cm
Relpat 2	Cerrado	7	27,0	10	5	50	5.11-6.38	86-724
Rel 14	Abierto	7	25,0	10	cont.	500	6.00	50-1061
Relpat 3	Cerrado	7	27,0	10	5	50	4.66-5.65	93-251
Rel 11	Cerrado	7	26,0	10	10	500	5.00-6.00	192-412

Caliza Cenic: Relpat 2 y Rel 14; **Dolomita Vedado:** Relpat 3; **Dolomita Tatra:** Rel 11.

Tabla 2. Condiciones en que se realizan los experimentos: midiendo temperatura, pH y conductividad eléctrica (CINET).

Exp	Sistema respecto al CO ₂	Peso de muestra g	Temp ^o C	Flujo de CO ₂ m ³ /h	Dosis min	Vag rpm	Intervalos	
							pH	CE μS/cm
Cinepat 2	Cerrado	7	27,0	10	5	50	5.59-6.38	159-751
Cinet 14	Abierto	7	26,0	10	cont.	500	5.28-5.76	53-1100
Cinepat 3	Cerrado	7	27,0	10	5	50	4.00-6.72	97-298
Cinet 7	Cerrado	7	26,0	10	10	500	3.88-5.81	29-223

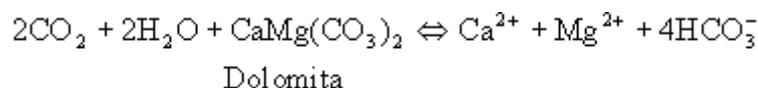
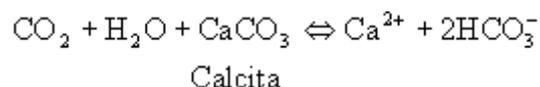
Caliza Cenic: Cinepat 2 y Cinet 14; **Dolomita Vedado:** Cinepat 3; **Dolomita Tatra** Cinet 7

Los datos hidroquímicos se procesan mediante el sistema SMUCIN (Alvarez y Fagundo, 1995). Mediante este sistema se determinan las constantes cinéticas correspondientes al CO₂, a la conductividad eléctrica y a los iones HCO₃⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺, y se representa gráficamente la evolución química de los componentes que intervienen en el proceso cinético. Finalmente se evalúa la correspondencia entre los datos reales y teóricos mediante simulación matemática.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los terrenos carbonatados están formados por rocas que contienen los minerales calcita y dolomita, los que se pueden encontrar en forma pura o formando mezclas donde predomina uno de estos dos componentes. La solubilidad de los minerales constitutivos de las rocas carbonatadas, depende de las condiciones estructurales del terreno (textura, estructura, grado de trituración, etc.); así como de la temperatura.

El sistema CO₂-H₂O-MCO₃ donde M (puede ser Ca²⁺ o Ca²⁺ y Mg²⁺) se caracteriza por las siguientes reacciones:



La variación en el tiempo del CO₂ en condiciones de sistema cerrado se describe por una ecuación de cinética de primer orden del tipo:

$$C_t = C_0 * e^{-kt} \quad (1)$$

donde C_t es la concentración de CO_2 en un tiempo dado; C_0 : es la concentración inicial de CO_2 ; t : es el tiempo y k es la constante de velocidad que depende de la temperatura, del volumen de la solución y de la superficie específica del mineral en cuestión.

La reacción de disolución de los minerales calcita y dolomita, ya sea en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO_2 , sigue la cinética de una reacción heterogénea de primer orden donde la variación en el tiempo de las concentraciones de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y HCO_3^- , al igual que la de la conductividad eléctrica, por ser la misma una resultante de estas concentraciones (Miller et al, 1988), viene expresada por la siguiente ecuación:

$$C_t = C_{eq} * (1 - e^{-kt^n}) \quad (2)$$

donde C_t es el valor de los parámetros hidroquímicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- y CE) en un tiempo dado; t es el tiempo determinado; n es un exponente empírico (tiende a 1 en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 y varía entre 0.5 y 1 en condiciones de sistema cerrado); k es la constante de velocidad, la cual depende de la temperatura, volumen del reactor y de la superficie específica de contacto y C_{eq} : es el valor de los parámetros hidroquímicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- y CE) en el equilibrio.

En las figuras 1 y 2 se muestran las variaciones con el tiempo del pH, CE y la concentración de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} para los experimentos Cinepat 2 y Cinepat 3.

En el transcurso de las reacciones el contenido de CO_2 es constante si el experimento es llevado a cabo en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 , mientras que va decreciendo con el tiempo si ésta es conducida en condiciones de sistema cerrado. En todos los casos, el pH, la CE y las concentraciones de HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; así como la dureza (CaCO_3) van creciendo hasta alcanzar las condiciones de equilibrio químico.

Por otra parte, la conductividad eléctrica es aproximadamente igual a la suma del producto de la concentración de cada ion presente en el sistema por su conductividad específica (Miller et al, 1988) según la siguiente ecuación:

$$CE = \sum_{i=1}^n (C_i S_i)^n \quad (3)$$

donde, CE es la conductividad eléctrica; C_i es la concentración de los i iones disueltos; S_i : es la conductividad específica equivalente de cada ion y n es el exponente empírico que depende de la concentración y tipo de agua.

Por tanto, el valor de CE dependerá en cada momento de la concentración de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos en el proceso cinético; así como en menor medida, de los iones adquiridos de la atmósfera tales como Cl^- y Na^+ .

El hecho de que la variación en el tiempo de la CE y de los iones presentes en el sistema de equilibrio de los carbonatos, esté regida por las ecuaciones de tipo exponencial (2), donde k y n toman valores semejantes para cada especie iónica y para la CE, hace que las relaciones entre la concentración de cada ion y la conductividad se ajusten a ecuaciones lineales que pasan por el origen de coordenadas.

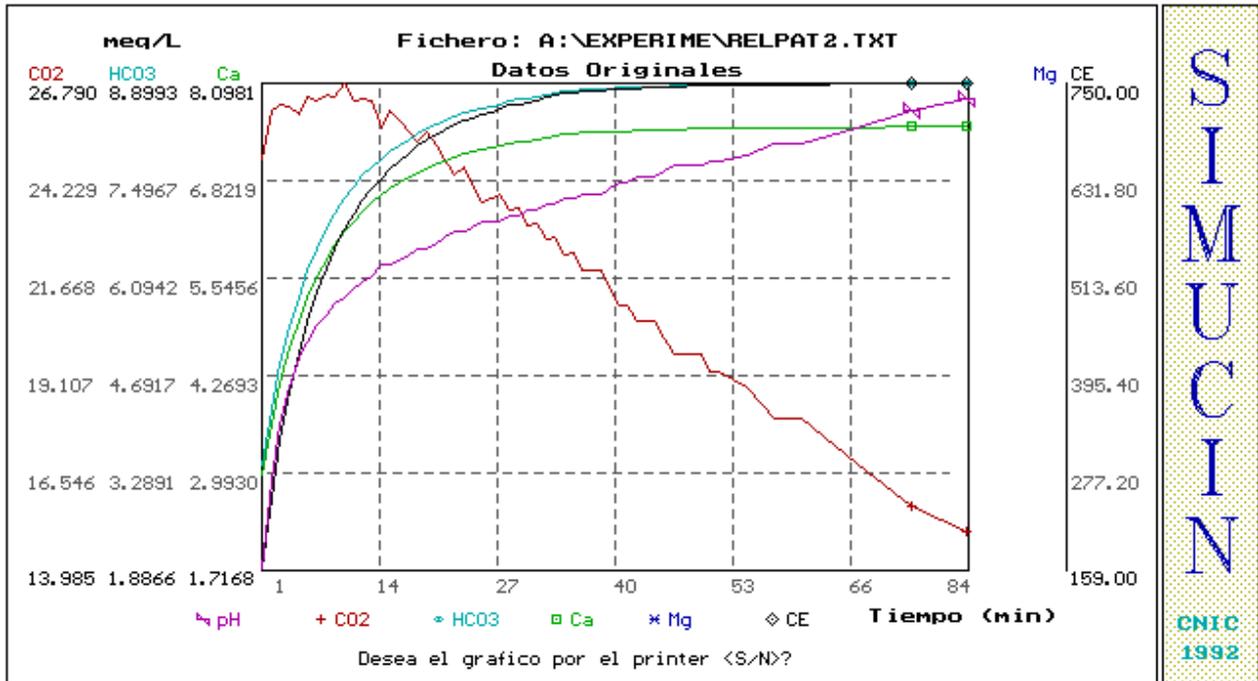


Figura 1. Variación con el tiempo del pH, CE y la concentración de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} , para el experimento Cinepat 2 (Caliza).

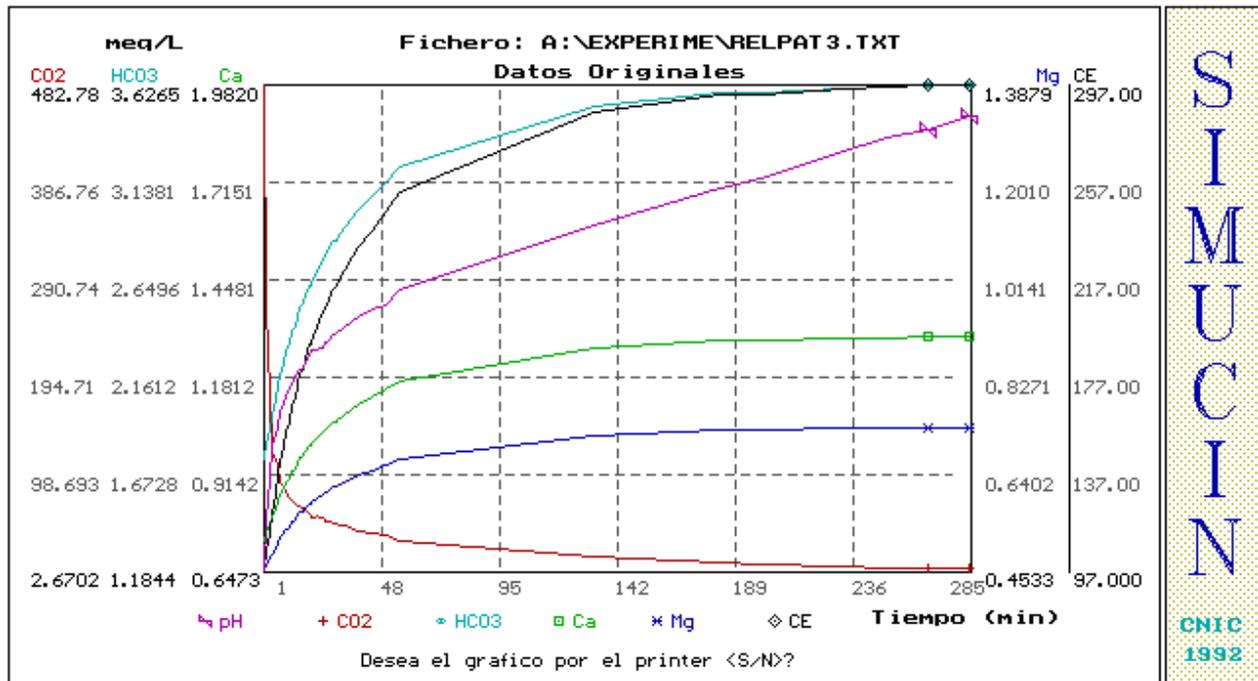


Figura 2. Variación con el tiempo del pH, CE y la concentración de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} para el experimento Cinepat 3 (Dolomita)

En general, en los experimentos del tipo REL, el volumen varía a medida que se van tomando muestras para el análisis químico, además la superficie del sólido también varía haciéndose más pequeña durante el transcurso de la reacción de disolución. Por estas razones los valores de k tienden a variar en el tiempo, tal como se muestra en la tabla 3. Sin embargo a pesar de esto, se puede observar que, por lo general, se cumple que los valores de k para cada componente iónica y para la CE tomados a un mismo tiempo, son aproximadamente del mismo orden, corroborando lo expresado anteriormente.

Tabla 3. Valores de las constantes de velocidad (min^{-1}) de algunos experimentos cinéticos.

Experimento	t (min)	$K_1 (\text{HCO}_3^-)$	$K_2 (\text{Ca}^{2+})$	$K_3 (\text{Mg}^{2+})$	$K_4 (\text{CE})$
Relpat 2	00:02	0.1587	0.1381	-	0.1468
	00:06	0.1804	0.1609	-	0.1700
	00:13	0.2165	0.2286	-	0.2268
Rel 14	00:05	0.0603	0.0605	-	0.0670
	00:10	0.0731	0.0719	-	0.0776
	00:15	0.0873	0.0934	-	0.0960

Caliza Cenic: Relpat 2 y Rel 14; **Dolomita Vedado:** Relpat 3; **Dolomita Tatra:** Rel 11.

En la Tabla 4 se muestran los resultados del ajuste minimocuadrático según el modelo de una recta con intercepto cero. En ella se muestran los valores de los coeficientes de las ecuaciones de regresión lineal (pendientes de la línea recta); así como de los coeficientes de correlación. Obsérvese que en todos los casos estos últimos son muy elevados y tomando en cuenta los tamaños de muestra correspondiente, se confirma que los mismos son altamente significativos para un nivel de probabilidad de 0.5 %.

De todo esto se deriva el hecho de que los experimentos nombrados REL, sean utilizados para hallar las ecuaciones que relacionan la conductividad con la concentración, y las mismas sean empleadas después para calcular de las concentraciones de las diferentes especies iónicas en los experimentos cinéticos en los que sólo se mide la variación de la conductividad en el tiempo (CINET), calculándose de este modo la constante de velocidad k para $n=1$ y n calculado; la velocidad de disolución a los 30 minutos; así como la CE a los 30 minutos y al final de la reacción (ver Tabla 5).

Tabla 4. Resultados del ajuste de los datos de concentración iónica en función de la conductividad eléctrica correspondientes a experimentos de disolución de carbonatos.

Exp.	No.	Sistema respecto al CO_2	HCO_3^-		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
			m	r	m	r	m	r
Relpat 2	16	Cerrado	0.01186	0.997	0.01108	0.990	-	-
Rel 19	19	Abierto	0.01188	0.998	0.01092	0.998	-	-
Relpat 3	5	Cerrado	0.01221	0.945	0.00673	0.989	0.00467	0.979
Rel 11	7	Cerrado	0.01060	0.985	0.00498	0.958	0.00490	0.966

Caliza Cenic: Relpat 2 y Rel 14; **Dolomita Vedado:** Relpat 3; **Dolomita Tatra:** Rel 11 (m - pendiente y r - coeficiente de correlación lineal).

Tabla 5. Valores de las constantes de velocidad k_{CE} para $n = 1$ y $n \neq 1$; del exponente empírico n ; así como de la variación de la conductividad eléctrica a 30 min y al final del experimento (f).

Experimento	$k_{CE} \pm S \text{ min}^{-1}$ ($n=1$)	n (calculado)	$k_{CE} \pm S \text{ min}^{-1}$ (n calculado)	dC/dt_{30}	CE_{30}	CE_f
Cinepat 2	0.1223 ± 0.0279	0.77	0.2448 ± 0.0104	19.55	726	752
Cinet 14	0.0381 ± 0.0074	0.82	0.0721 ± 0.0051	11.22	779	1100
Cinepat 3	0.0702 ± 0.0636	0.57	0.2149 ± 0.0349	3.54	221	298
Cinet 7	0.0852 ± 0.0358	0.67	0.2155 ± 0.0147	5.59	219	251

Caliza Cenic: Cinepat 2 y Cinet 14; **Dolomita Vedado:** Cinepat 3; **Dolomita Tatra:** Cinet 7

La validez de los modelos teóricos es verificada mediante el método de simulación matemática, obteniéndose una curva de variación de la concentración en el tiempo de forma teórica que es comparada con la experimental, tal como se puede observar en la para el caso de la conductividad eléctrica figura 3.

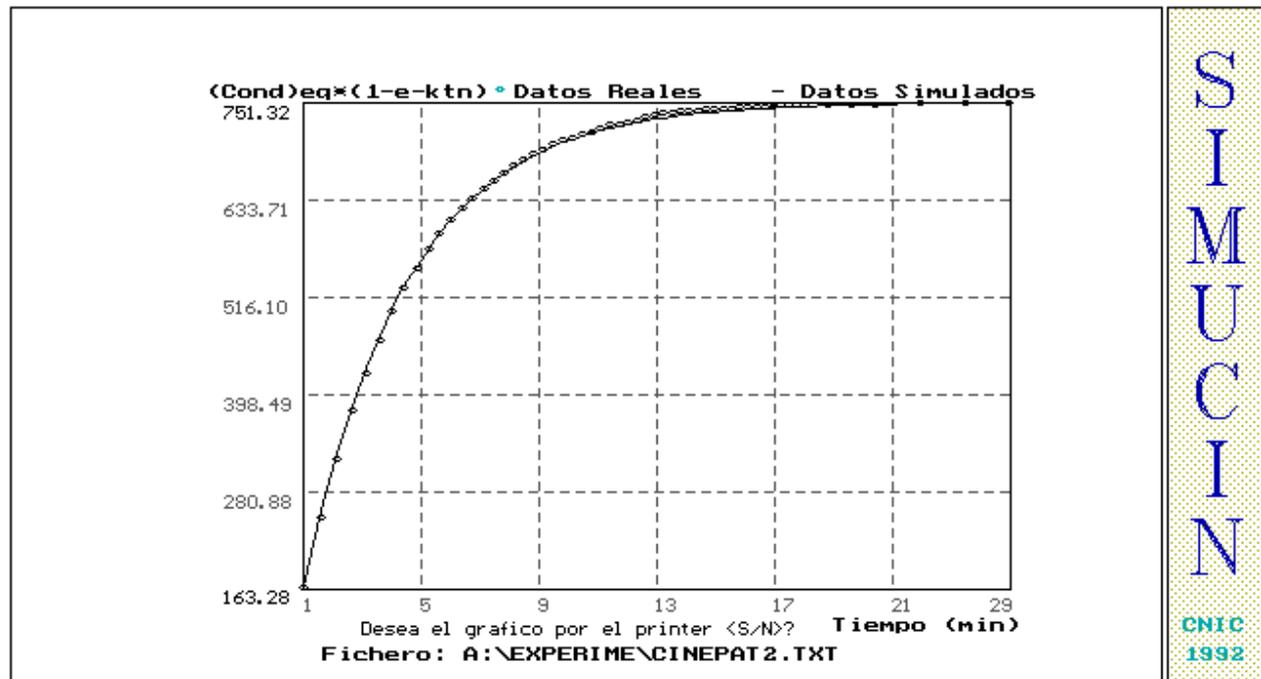


Figura 3. Comparación los datos reales de conductividad eléctrica con los obtenidos mediante simulación matemática.

En las figuras 4 se muestra mediante diagramas de Stiff, los resultados obtenidos por análisis químico y mediante los modelos de correlación matemática, correspondientes a los experimentos cinéticos realizados. Como puede observarse, existe buena similitud entre ambos, lo cual sugiere la posibilidad de utilizar la CE para controlar la composición química de las aguas, en los casos

en que la litología constituya el factor fundamental en el proceso de adquisición de la composición química de las mismas.

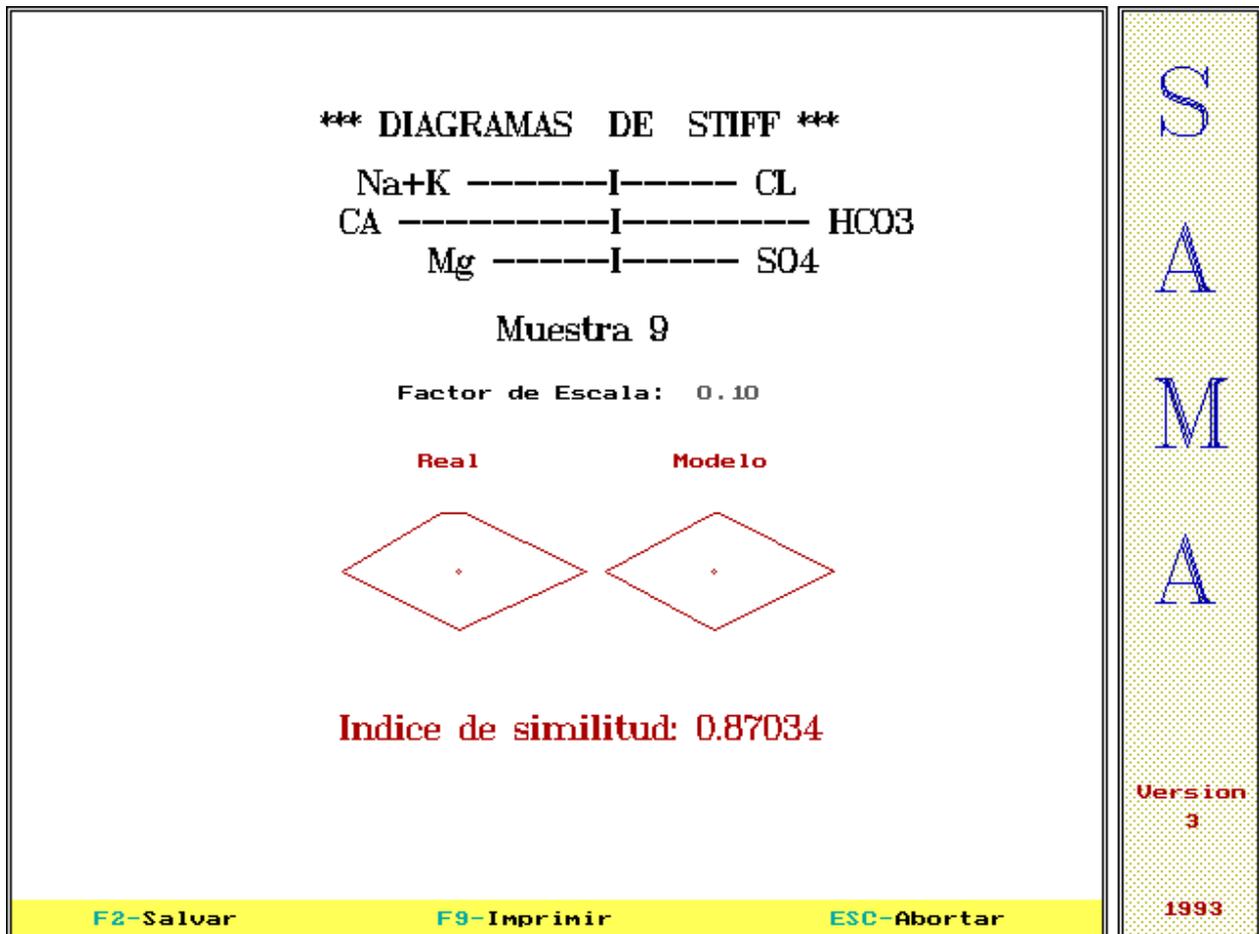


Figura 4. Comparación de los datos obtenidos por análisis químico y mediante los modelos de correlación matemática .

CONCLUSIONES

Mediante métodos de simulación matemática se demuestra que en el proceso cinético de interacción agua-roca carbonatada, la variación del CO₂ durante el tiempo en condiciones de sistema cerrado se puede expresar por ecuaciones exponenciales del tipo:

$$C_t = C_0 * e^{-kt}$$

mientras que en condiciones de sistema abierto la concentración del mismo no varía en el tiempo.

La variación en el tiempo de CE y la composición de los iones HCO₃⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺ puede ser expresada mediante una ecuación exponencial del tipo

$$C_t = C_{eq} * (1 - e^{-kt^n})$$

y los valores de k y n tienden a ser del mismo orden para cada una de estas variables. Esto implica que las relaciones entre la concentración de cada ion y la conductividad sean de tipo lineal, ajustando los datos de manera significativa a un modelo de línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Esto permite seguir la variación de la concentración de los iones involucrados en el sistema de equilibrio de los carbonatos a partir de mediciones de CE.

Las pendientes de dichas rectas dependen de la composición mineralógica de las rocas y son independientes de las condiciones de experimentación (temperatura, velocidad de agitación, cantidad, condición del suministro de CO₂, etc).

La velocidad de la calcita es más de 5 veces mayor que la de la dolomita a la temperatura media del agua subterránea en Cuba (25 °C), por lo que se debe esperar que en los procesos de escurrimiento e infiltración las aguas adquieran un contenido mucho mayor de Ca²⁺ que de Mg²⁺.

Los estudios realizados crean las bases para el establecimiento de un método de control de la calidad de las aguas, basado en la medición de la conductividad eléctrica y el empleo de ecuaciones de regresión matemática lineales, en los casos en que la litología controle el proceso de adquisición de la composición química de las aguas.

BIBLIOGRAFIA

Alvarez E., Fagundo J.R. (1995). SIMUCIN: Sistema para el estudio cinético y la modelación de reacciones de disolución de minerales. En: El Karst y los Acuíferos Kársticos. Ed. Universidad de Granada, 209-213.

Fagundo J.R. (1990). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales. Hidrogeología (Granada), 5:33-46.

Fagundo J.R., Alvarez E., Benítez G., Ferrera V., Vega J. (1992). Simulación química y matemática de la disolución de rocas carbonatadas por las aguas naturales. Congreso Internacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (CUBAIDIS), La Habana, Tomo 1, 152-157.

Garrel R.M., Christ Ch. L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Ed.: Harper and Row, 437 pp.

Miller R.L., Brodfard W.L., Peters N.E. (1988). Specific Conductance: Theoretical Consideration and Application to Analytical Quality Control. U.S. Geological Survey Water-supply paper, 2311, 16 pp.