

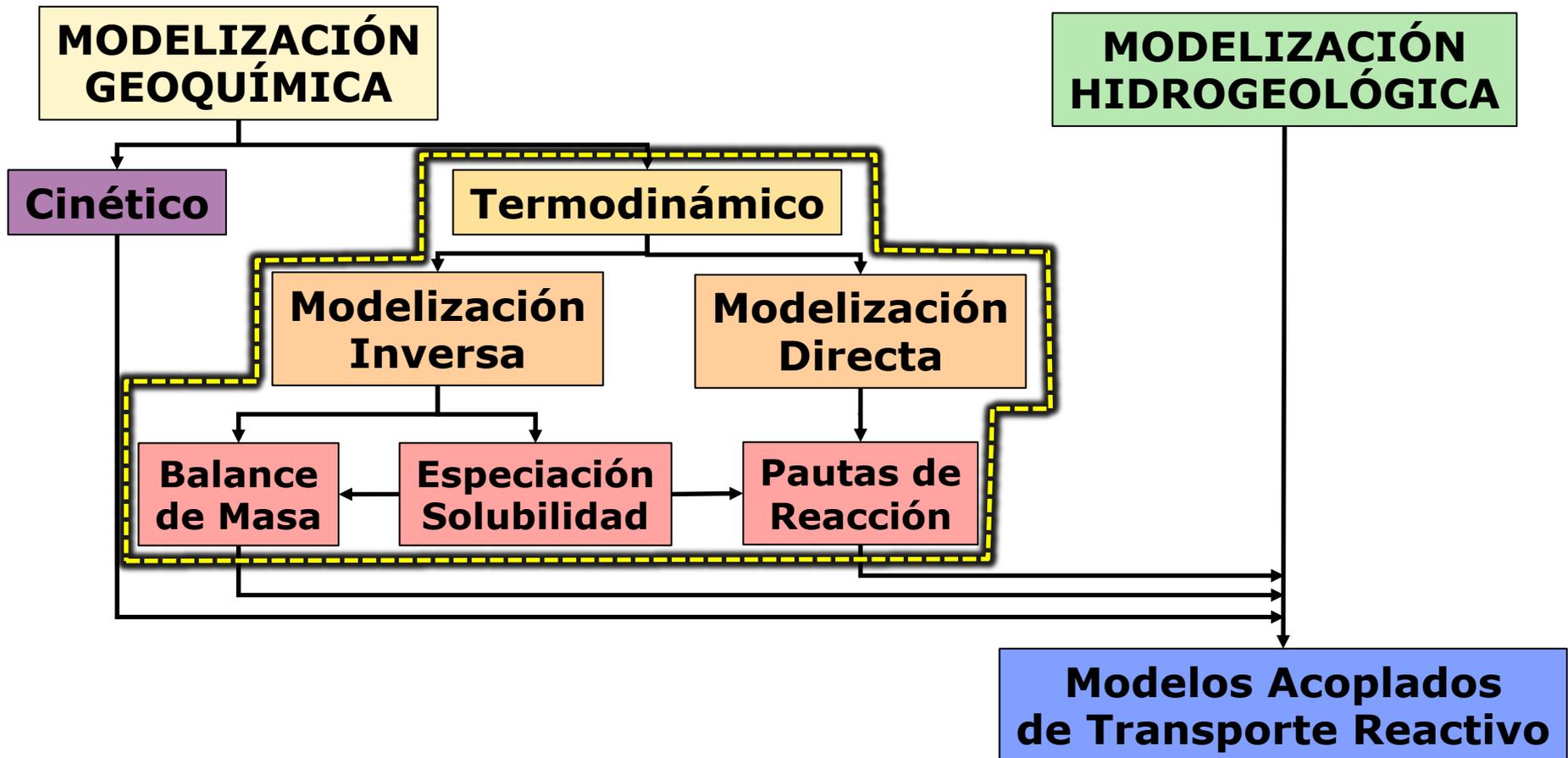
# MEZCLA DE AGUAS

“Se entiende por Modelización Geoquímica la aplicación de principios fisicoquímicos a la interpretación de sistemas hidrogeoquímicos (interacción agua-sólido)”

➤ **OBJETIVO:** utilización de los datos disponibles sobre el sistema (químicos, mineralógicos, isotópicos, hidrogeológicos, etc.) para determinar:

- Las reacciones químicas que tienen lugar en el sistema.
- La importancia y grado de influencia de las mismas.
- Las condiciones en que se han producido (sistema abierto o cerrado, equilibrio o desequilibrio, a temperatura constante o variable, etc.).
- Predecir los cambios en el quimismo del agua y en la mineralogía del sistema como respuesta a determinados procesos o perturbaciones.

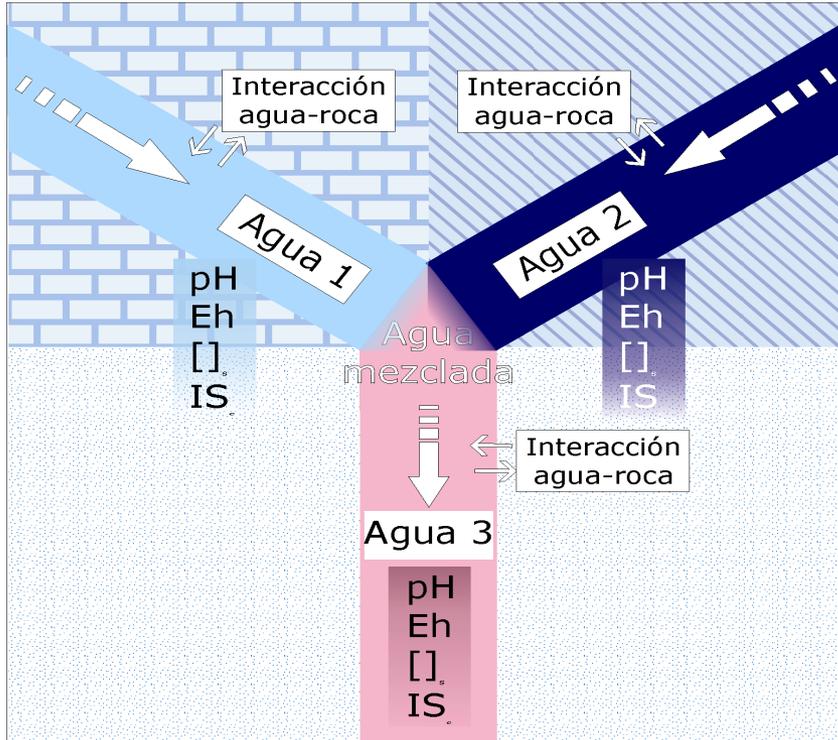




- **PROBLEMA DIRECTO** (Forward Modelling): empleo de reacciones factibles (hipotéticas) para predecir la evolución del sistema (eg. evolución del quimismo de las aguas).
- **PROBLEMA INVERSO** (Inverse Modelling): determinar las reacciones que se producen durante la evolución de un sistema a partir de las variaciones en el quimismo de las aguas y de la mineralogía observada.

(A partir de apuntes personales de la Dra. Patricia Acero)

## Mezcla Aguas



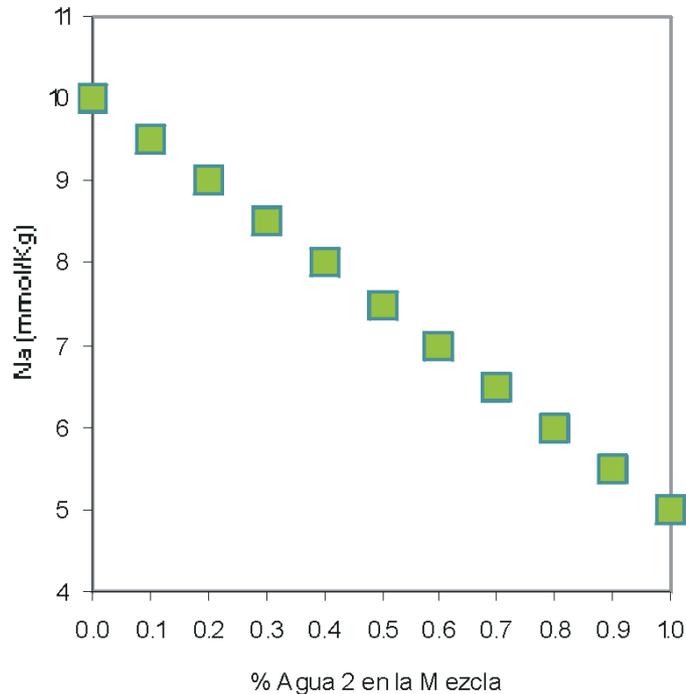
➤ El agua de una mezcla tendrá unas propiedades condicionadas por las de los polos.

➤ **PARÁMETROS CONSERVATIVOS:** son aquellos cuyo valor depende sólo del valor que tenga en los polos y de la proporción de mezcla (**comportamiento lineal**). Un ejemplo sería la concentración total de elementos en un sistema cerrado.

➤ **PARÁMETROS NO CONSERVATIVOS:** son aquellos cuyo valor depende de otros factores asociados a la mezcla (**comportamiento NO lineal**). Ejemplos serían: pH, Eh o la concentración de especies.

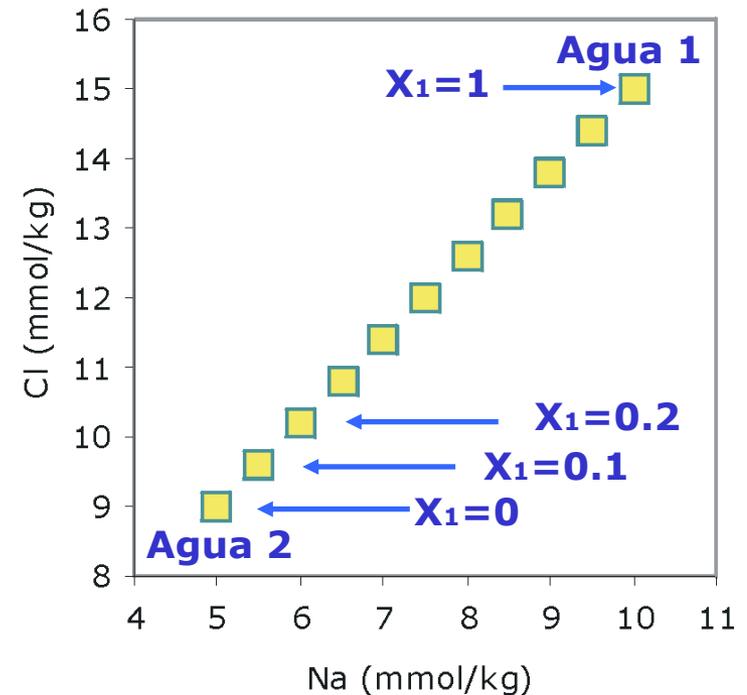
“La concentración de cualquier elemento conservativo (A) en una mezcla de polos 1 y 2 depende de la concentración de ese elemento en los polos y de la abundancia de dichos polos en la mezcla (fracción de mezcla  $x$ )”

$$(A)_M = (A)_1 x_1 + (A)_2 (1 - x_1)$$

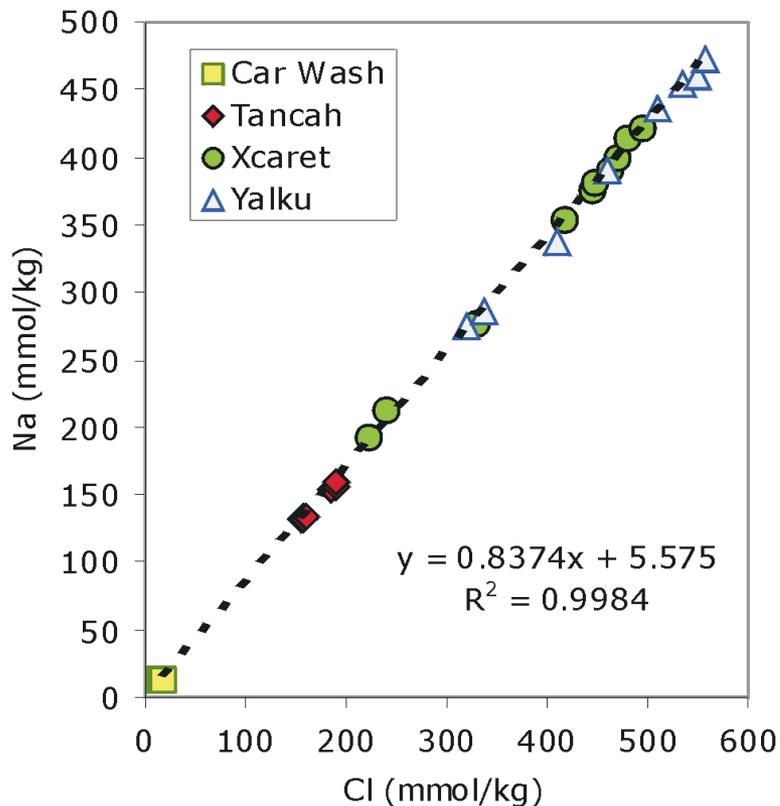


“Todos los elementos conservativos en la mezcla tienen el mismo valor de  $x_1$ ”

$$(B)_M = (B)_1 x_1 + (B)_2 (1 - x_1)$$



“Una relación lineal entre las concentraciones de dos elementos conservativos en un conjunto de muestras es evidencia de que dichas aguas pueden ser el resultado de una mezcla”



➤ Es frecuente que los **datos** muestren **dispersión** por encima o por debajo de la recta teórica de ajuste. Esto se debe a que, en la naturaleza, no siempre se satisface estrictamente algunos **supuestos del modelo**:

- **Dilución adicional** (ej. agua de lluvia).
- Existencia de **más polos de mezcla** de los considerados.
- Actuación de **procesos adicionales de transferencia de masa**.

➤ Las **mezclas de más de dos polos** son difíciles de identificar y su tratamiento es bastante más complejo. Existen otros códigos más sofisticados que PHREEQC para realizar estos estudios complejos.

“SÓLO SON CONSERVATIVOS LOS CONTENIDOS TOTALES DE LOS ELEMENTOS Y LA ALCALINIDAD (La temperatura la consideraremos también como parámetro conservativo)”

“LA CONCENTRACIÓN DE ESPECIES NO SE CONSERVA  
(Redistribución de especies a través de reacciones homogéneas)”

$$m_{Tot,1} = m_1 H_2CO_3^0 + m_1 HCO_3^- + m_1 CO_3^{2-} \quad m_{Tot,2} = m_2 H_2CO_3^0 + m_2 HCO_3^- + m_2 CO_3^{2-}$$

**Balace  
de masa**

$$m_{Tot,Mezcla} = m_M H_2CO_3^0 + m_M HCO_3^- + m_M CO_3^{2-}$$

**Fuerza Iónica**

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

**Reacciones homogéneas**



$$K = \frac{aH_2CO_3^0}{pCO_2 \cdot aH_2O}$$



$$K = \frac{aHCO_3^- \cdot aH^+}{aH_2CO_3}$$



$$K = \frac{aCO_3^{2-} \cdot aH^+}{aHCO_3^-}$$

$$\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{ai} \sqrt{I}} + b_i I$$

$$a = \gamma_i m_i$$

“La especiación tiene un efecto directo y no lineal sobre pH, Eh e índices de saturación”

$$SI = \log \left[ \frac{IAP}{K(T)} \right]$$

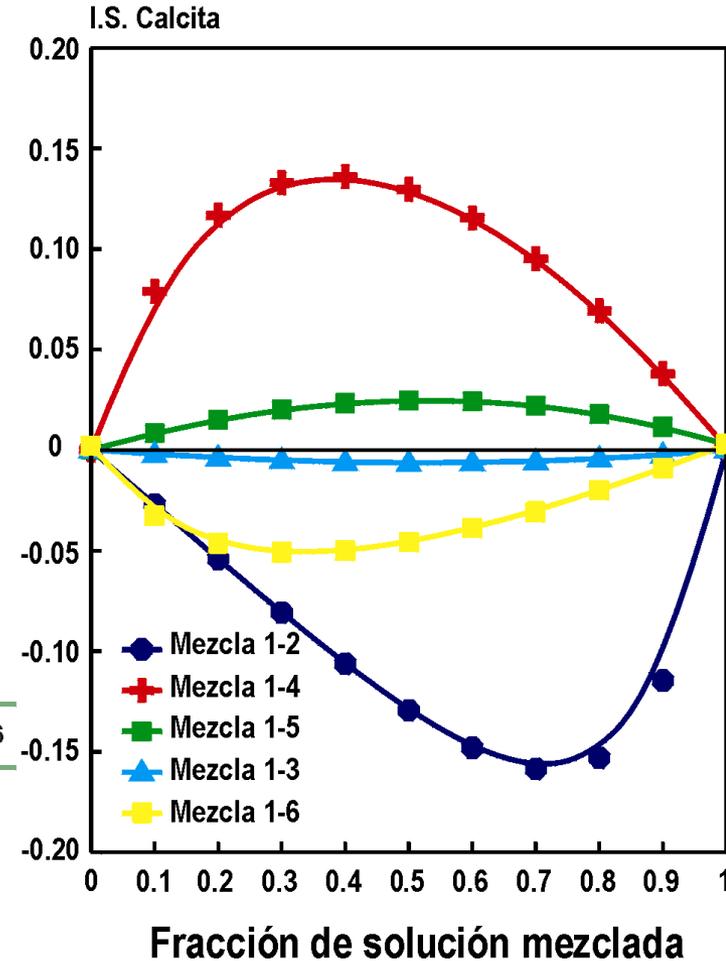
$$SI_{calculada} = \log \left[ \frac{aCa^{2+} \cdot aCO_3^{2-}}{K(T)} \right]$$

**Balace  
de cargas**

$$mH^+ = mHCO_3^- + 2mCO_3^{2-} + mOH^-$$

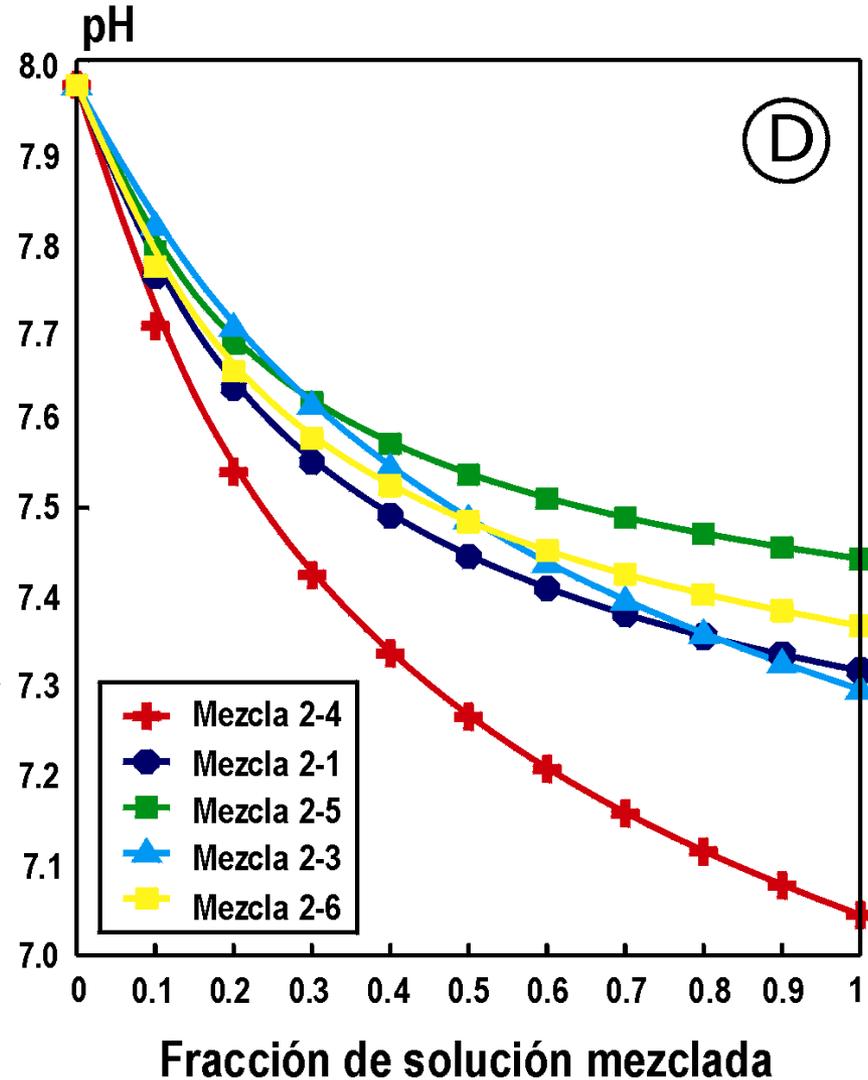
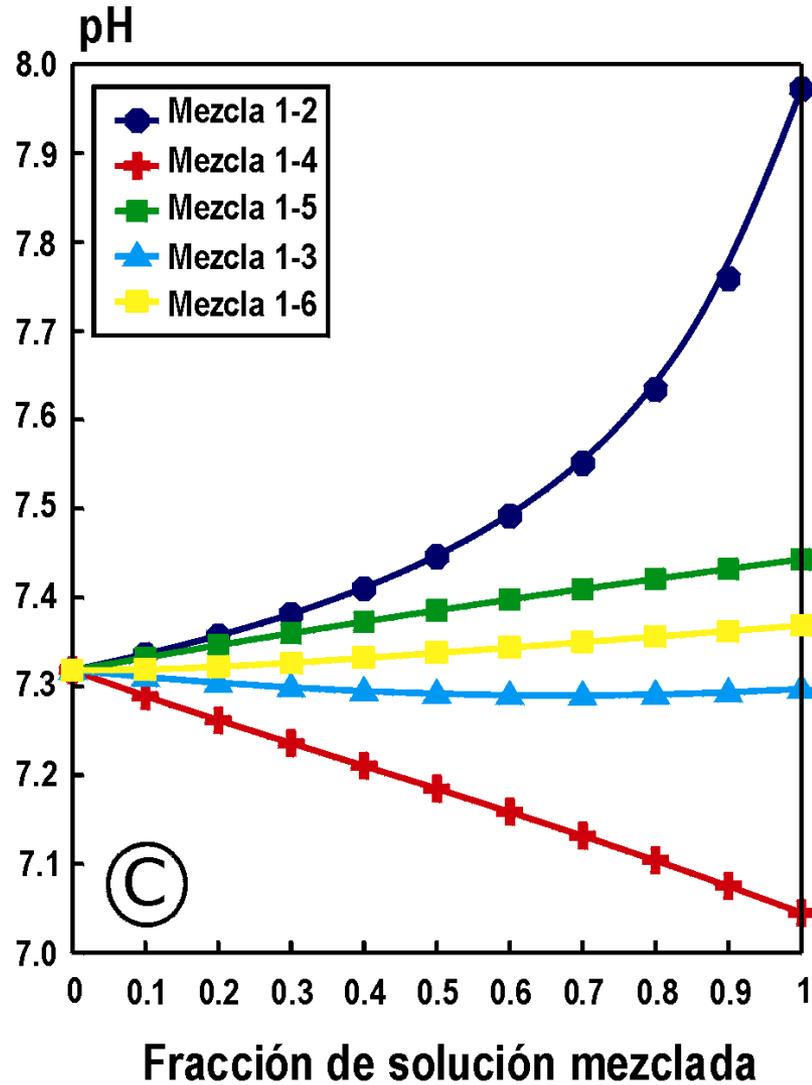
➤ Las **diferencias** significativas observadas en el comportamiento de **SI** de **calcita** en función de la **proporción de mezclas** de aguas se debe principalmente a:

- Efectos algebraicos.
- Redistribución de especies.
- Dependencia no lineal de los coeficientes de actividad con respecto a la fuerza iónica.
- Variación no lineal de las constantes de equilibrio con la temperatura.

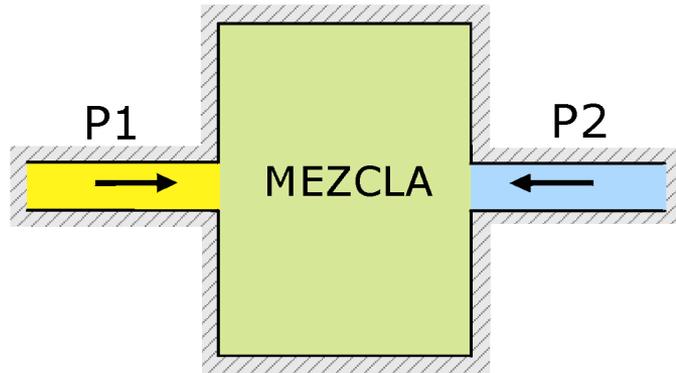


**Tabla aguas teóricas en un sistema carbonatado**

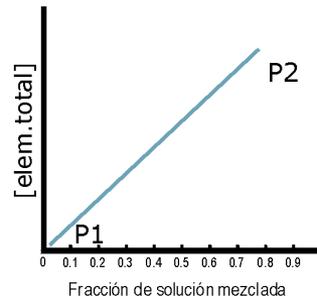
Parámetro	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6
T (°C)	10	10	25	10	10	10
Ca <sup>2+</sup>	2.1198	0.93502	1.6464	14.75445	1.2708	2.7439
Mg <sup>2+</sup>					1.5909	
Alcalinidad	4.2400	1.8701	3.2929	2.5650	5.7236	5.4879
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				13.472		
Cl <sup>-</sup>						59.7620
Na <sup>+</sup>						59.7620
I.S. Calcita	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
I.S. Dolomita					0.00	
I.S. Yeso				0.00		
log pCO <sub>2</sub>	-2.0	-3.0	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0
Fuerza Iónica	0.0062	0.0028	0.0048	0.0405	0.0083	0.0678
pH	7.3177	7.9720	7.2968	7.0449	7.4430	7.3681



## Mezcla en Sistema Cerrado

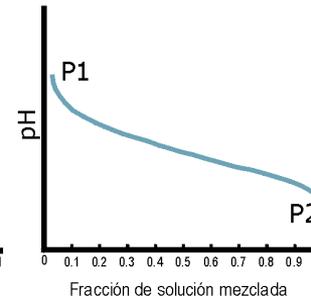


Comportamiento lineal

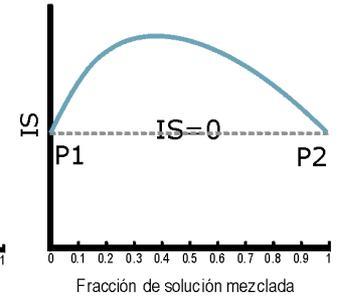


$[\text{elementos}]_T$   
alcalinidad

Comportamiento no lineal

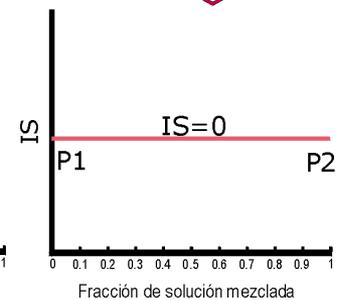
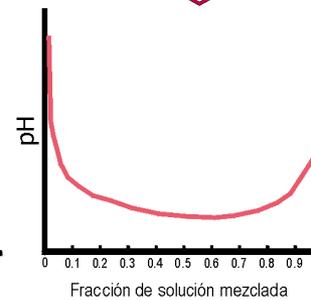
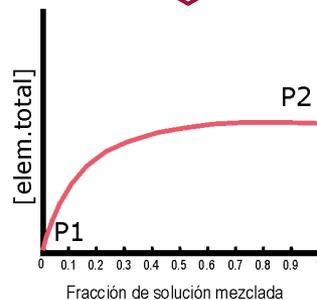
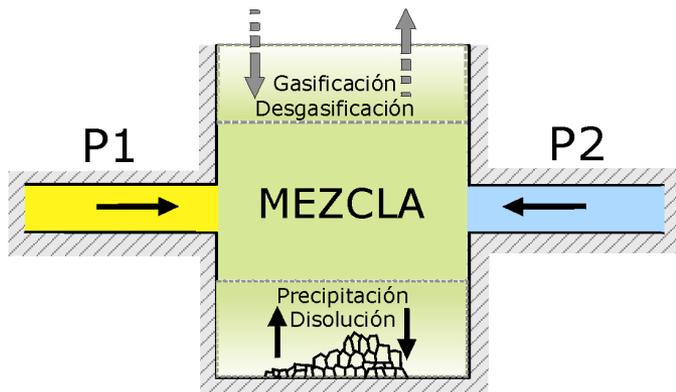


pH  
[especies]



Índices de saturación

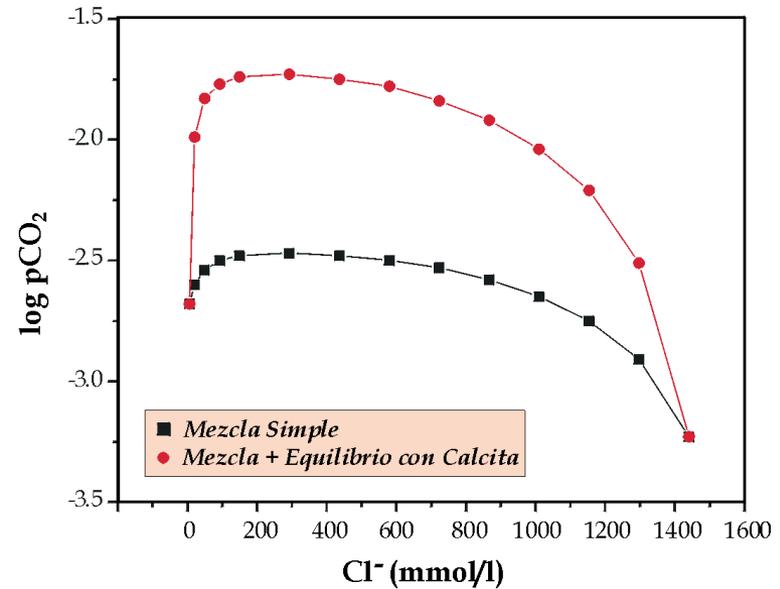
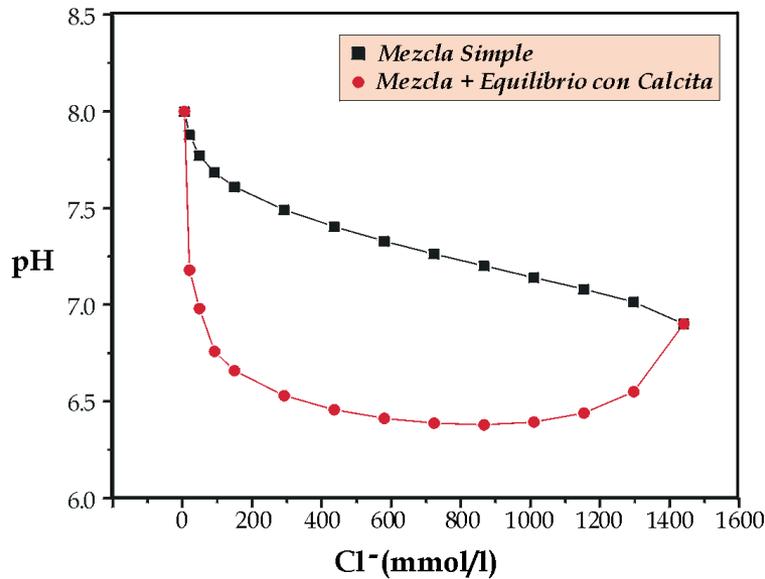
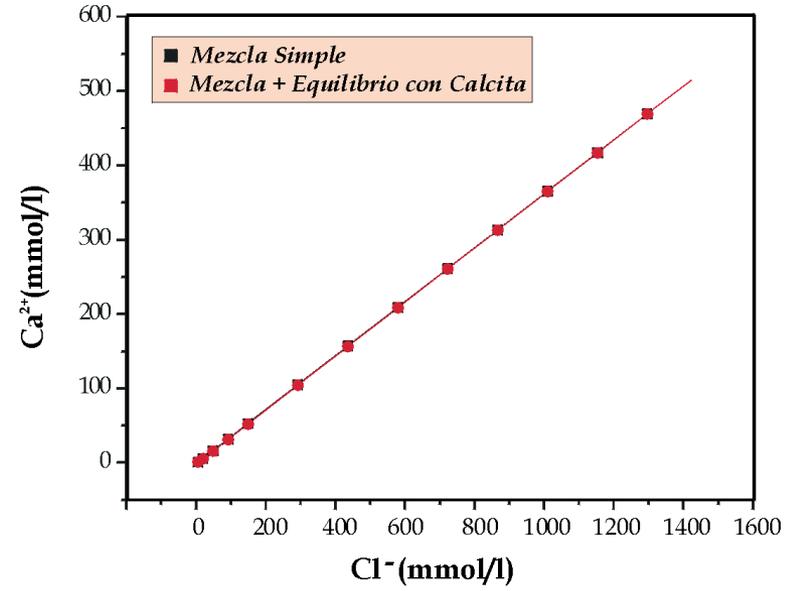
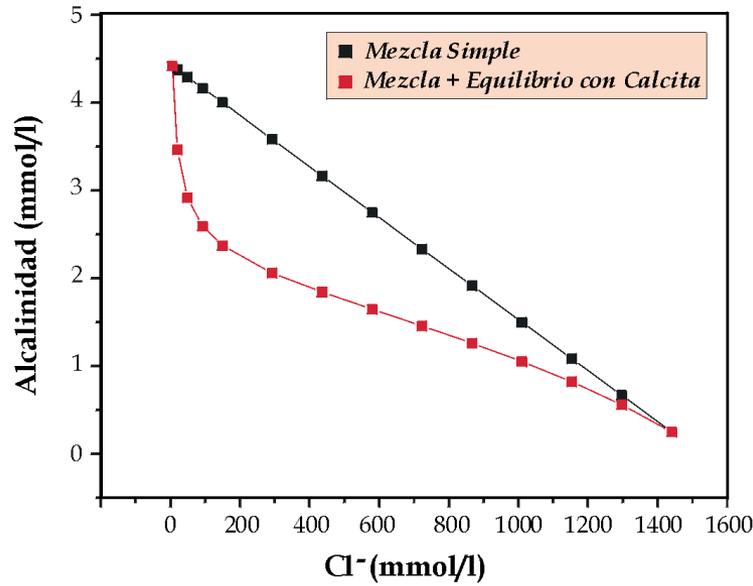
## Mezcla en Sistema Abierto



**“NO todos los elementos tienen por qué verse afectados por transferencias adicionales: El sistema se comporta como abierto respecto a unos elementos y como cerrado respecto a otros.”**

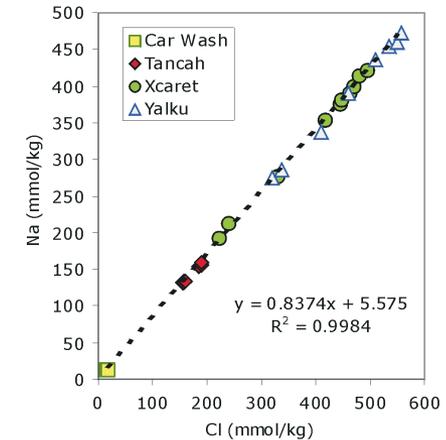
(A partir de apuntes personales de la Dra. Patricia Acero)

# Ejemplo Efectos No Lineales en Mezclas de Aguas en Sistemas Cerrados vs Abiertos



➤ La **identificación** de un **proceso de mezcla de aguas** en un sistema natural puede conseguirse mediante:

- Métodos matemáticos/estadísticos: cálculo de la **matriz de correlación** de los elementos considerados en el sistema y elección del que mejores coeficientes de correlación presente frente al mayor número posible del resto de componentes.
- Métodos empíricos: elección del elemento que posea las máximas garantías de presentar un carácter conservativo en el sistema.



➤ Los **elementos** que se consideran ampliamente como **buenos trazadores** de procesos de **mezclas de aguas** (e.g., **Cl, Br, Deuterio, <sup>18</sup>O**), suelen mostrar las siguientes características:

- **Baja incertidumbre analítica.**
- **Importante diferencia de concentración entre los polos**
- **Pocas probabilidades de verse afectados por procesos de interacción agua-roca.**

## Mezcla Aguas

### PROBLEMA 4: mezcla de aguas continental y marina en equilibrio con en calcita

**TITLE** P7, Mezcla de agua continental y marina

**TITLE** Agua continental

**SOLUTION** 20

pH            7.0  
temp         25.0

**EQUILIBRIUM\_PHASES**

CO2(g)            -2.0  
calcite            0.0

**SAVE solution** 20

**END**

**TITLE** Agua marina

**SOLUTION** 21

units	ppm	
pH	8.22	
Ca		412.3
Mg		1291.8
Na		10768.0
K		399.1
Cl		19353.0
Alkalinity		141.682 as HCO3
S(6)		2712.0 as SO4

**EQUILIBRIUM\_PHASES**

CO2(g)            -2.0  
calcite            0.0

**SAVE solution** 21

**END**

**Repetir para cada mezcla en incrementos del 10%**

**TITLE** Mezcla 90% agua cont.y 10% marina

**MIX** 1 Mezcla 90/10

20     0.9  
21     0.1

**SAVE SOLUTION** 1

**END**

**USE** solution 1

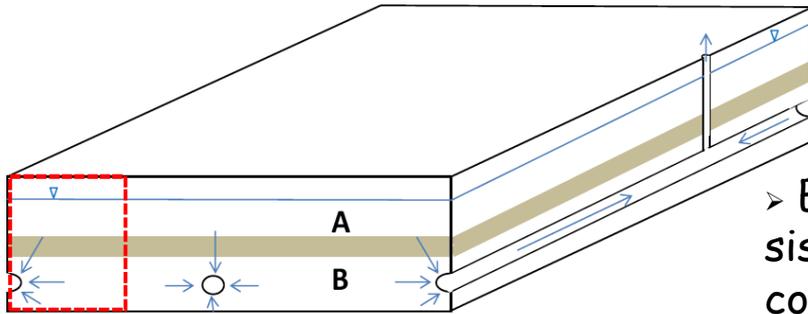
**EQUILIBRIUM\_PHASES**

calcite         0.0     10.0

**END**

- Generar diseño conceptual simplificado del experimento en base a como está escrito el código de resolución del modelo.
- Explicar la evolución del experimento en función de la calcita precipitada mediante un gráfico que enfrente fracción de mezcla (o a 1 de agua de mar) vs mol/kgw calcita precipitada.
- Dar una explicación geoquímica y mineralógica sintetizada de los procesos que gobiernan la evolución del sistema.

# Salmueras ricas en Li, (Atacama)

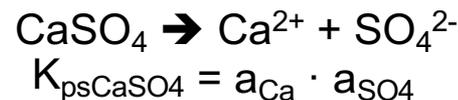
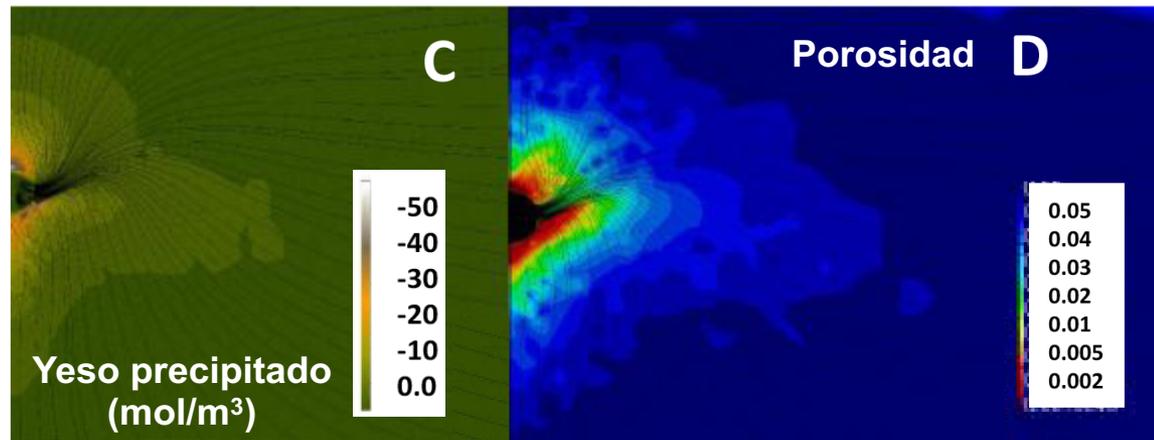
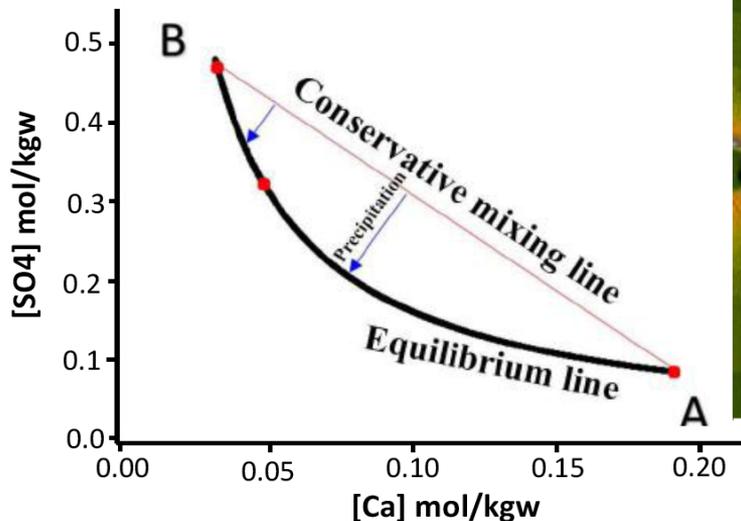


➤ Existen dos salmueras distintas (A y B) contenidas en dos acuíferos separados por una capa acuitarda.

➤ El litio se extrae de acuífero B mediante un sistema de pozos verticales y horizontales conectados.

➤ La capacidad de extracción de los pozos horizontales se está viendo muy mermada debido a la precipitación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

➤ La mezcla de las dos salmueras provoca la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  en las inmediaciones de los pozos (reduciendo la porosidad del acuífero) y en el interior de las tuberías.

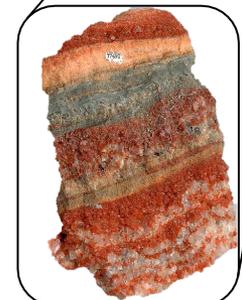
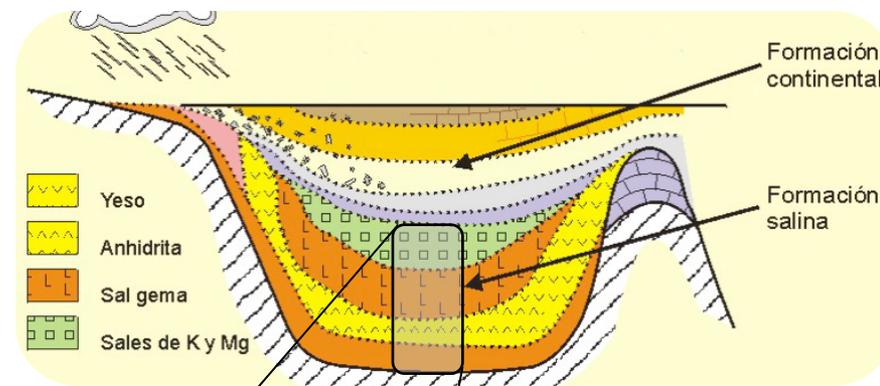
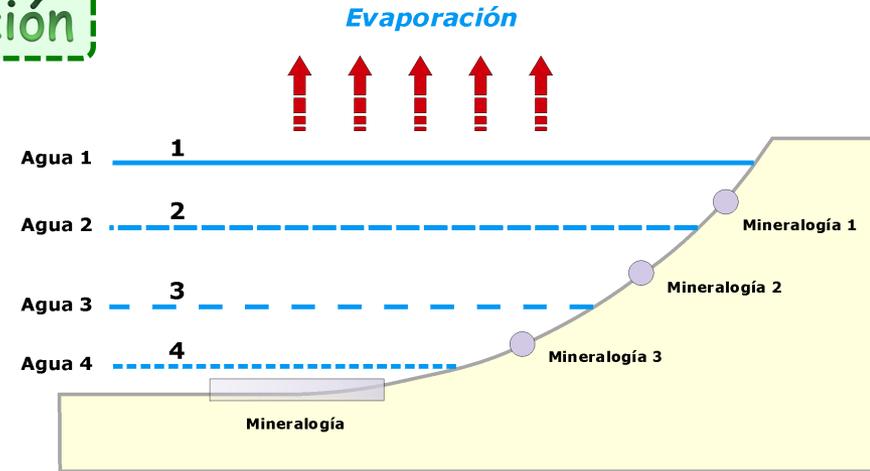


## Evaporación

➤ La evaporación de un agua provoca la concentración de los elementos disueltos y la precipitación "ordenada" de distintas fases minerales.

➤ La pauta de evaporación y la secuencia (minerales) de precipitación depende de la composición inicial del agua. Así:

- Existen minerales típicos de medios continentales y de medios marinos.



Minerales evaporíticos marinos		Minerales evaporíticos no marinos	
Halita	NaCl	Halita, yeso, anhidrita	
Silvina	KCl	Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Carnalita	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	Trona	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$
Kainita	$KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$	Mirabilita	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Anhidrita	$CaSO_4$	Tenardita	$NaSO_4$
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Bloedita	$NaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Polihalita	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	Gaylusita	$Na_2CO_3CaCO_3 \cdot 5H_2O$
Kieserita	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Glauberita	$CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$

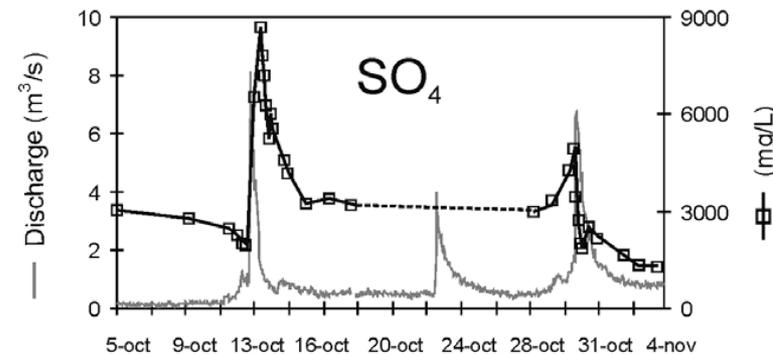
(A partir de apuntes personales de la Dra. Patricia Acero)

➤ Existe una enorme variedad de sales generadas a partir de la evaporación del AMD. El tipo de sal que se forme vendrá condicionado por la composición química del AMD concreto.

Table 1. Simple hydrated sulfate salts of the divalent metal cations.

Melanterite Group (monoclinic, $P2_1/c$ ) <sup>1</sup>		Rozenite Group (monoclinic, $P2_1/n$ ) <sup>6</sup>	
melanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	rozenite	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
boothite	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	starkeyite	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
bieberite	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ilesite	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
mallardite	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	aplowite	$\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
zinc-melanterite	$(\text{Zn,Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	boyleite	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Epsomite Group (orthorhombic, $P2_12_12_1$ ) <sup>2</sup>		Bonattite (monoclinic, $Cc$ ) <sup>7</sup>	
epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Bonattite	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
morenosite	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sanderite	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
goslarite	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Kieserite Group (monoclinic, $C2/c$ ) <sup>8</sup>	
Hexahydrate Group (monoclinic, $C2/c$ ) <sup>3</sup>		kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
hexahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	szmikite	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
chvaliteceite	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	szomolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ferrohexahydrate	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	dwormikite	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
nickelhexahydrate	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	gunningite	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
moorhouseite	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Poitevinite (triclinic) <sup>9</sup> $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
bianchite	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Retgersite (tetragonal, $P4_12_12_1$ ) <sup>4</sup>			
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Chalcanthite Group (triclinic, $P\Gamma$ ) <sup>5</sup>			
chalcanthite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
pentahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
jökokuite	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
siderotil	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		

➤ La precipitación/disolución estacional de eflorescencias en los ríos contaminados por AMD es un proceso muy importante de aporte puntual de altas cargas de contaminantes asociados a eventos de repentino incremento de caudal (primeras lluvias tras estación seca).

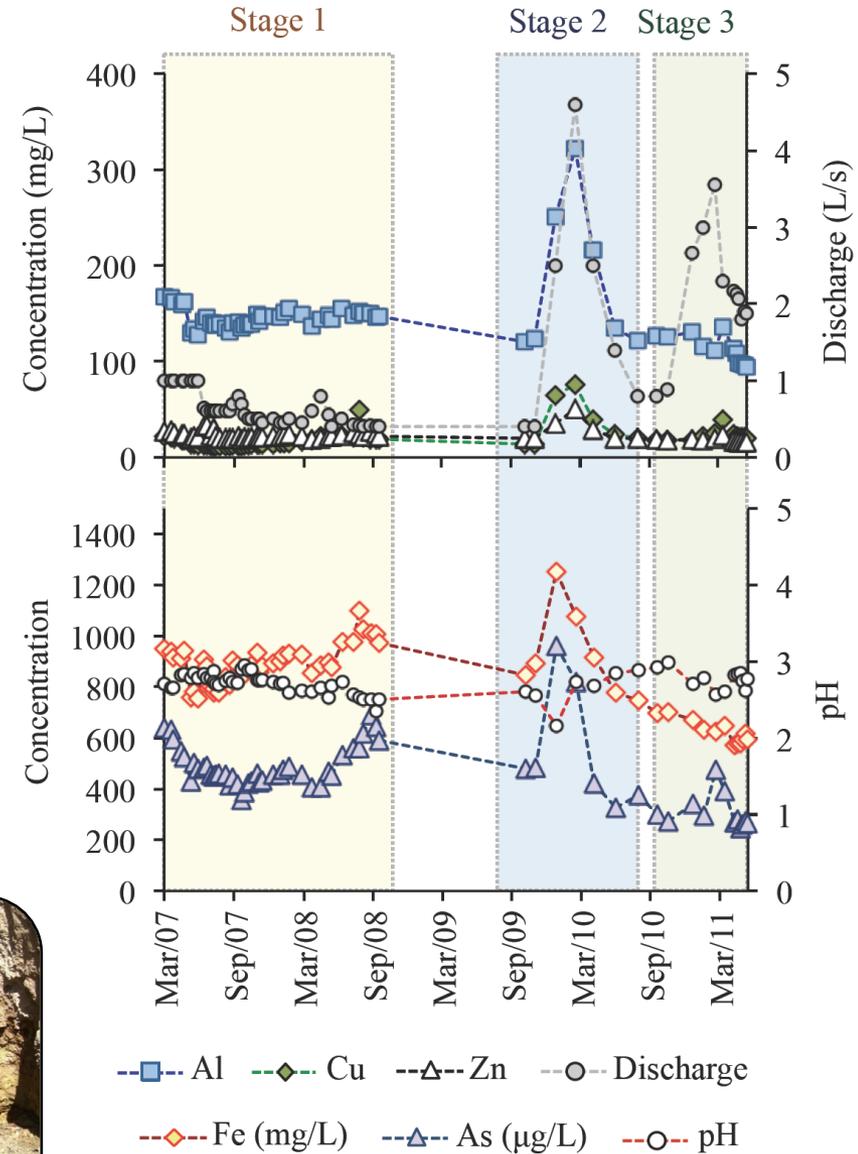
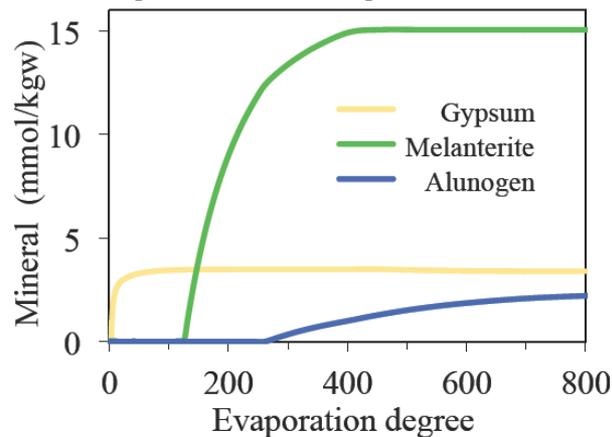


(Cánovas et al., 2010. Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river)

<sup>1</sup>Baur (1964a); Kellersohn et al. (1991); <sup>2</sup>Baur (1964b); Ferraris et al. (1973); Beevers and Schwartz (1935); <sup>3</sup>Zalkin et al. (1962, 1964); Elerman (1988); Gerkin and Reppart (1988); <sup>4</sup>Beevers and Lipson (1932); <sup>5</sup>Bacon and Titterton (1975); Baur and Rolin (1972); <sup>6</sup>Baur (1962, 1964c); Kellersohn (1992); <sup>7</sup>Zahrobsky and Baur (1968); <sup>8</sup>Le Fur et al. (1966); Hawthorne et al. (1987); Wildner and Giester (1991, 1988); Giester et al. (1994).

- La formación de **eflorescencias** en el interior de **galerías mineras subterráneas** puede tener un importante **efecto** en la **contaminación** mostrada por el **AMD** **surgente**.
- Debido a las **condiciones subterráneas** (ausencia de luz solar) la **formación de eflorescencias** en estos ambientes suele ser **más lenta** que en ambientes **superficiales**.

Mineral sequence predicted to form along the evaporation of Mina Esperanza AMD



**PROBLEMA 5:** Evaporación de un AMD para generar una secuencia de precipitación de eflorescencias.

**TITLE** P8 Evaporación AMD y secuencia precipitación sales (Usar base de datos PITZER\_metales.

**PHASES**

**Melanterite** #Pat: coherente con Reardon (1988)  
 (Fe0.65Mg0.32Cu0.02Zn0.01)SO4:7H2O = 0.65Fe+2 + SO4-2 + 7H2O + 0.32Mg+2 + 0.01Zn+2 + 0.02Cu+2  
 log\_k -2.68  
 delta\_h 4.91kcal  
**-analytical** 1.447 -0.004153 0.0 0.0 -214949.0

**SELECTED\_OUTPUT**

**-file** C:\Users\Desktop\evapo\_AMD.xls  
**-water**  
**-totals** Cl Al Cu Zn Fe Mg S  
**-ionic strength true**  
**-equilibrium\_phases** Gypsum; Epsomite; Melanterite; Alunogen; Chalcanthite; Goslarite  
**SOLUTION** 1

units	mmol/L
pH	2.73
Cl	0.001
Al	5.44
Ca	3.48
Fe (+2)	12.10
K	0.10
Mg	6.29
Na	0.83
S	32.84
#Si	1.54
Zn	0.24
Mn	0.08
Cu	0.30

**EQUILIBRIUM\_PHASES**

**# sulfatos...**  
 Gypsum 0 0; Melanterite 0 0; Goslarite 0 0; Alunogen 0 0; Mirabilite 0 0; Chalcanthite 0 0; Alunite 0 0;  
 #Pickeringite 0 0;

**REACTION** 1

H2O -1.0  
 10.0 5\*5.0 19\*1 10\*0.1 30\*0.01

**INCREMENTAL\_REACTIONS true**

**END**

- Explicar gráficamente la evolución del experimento en función de los minerales precipitados a lo largo de la evaporación.
- Dar una explicación geoquímica y mineralógica sintetizada de los procesos que gobiernan la evolución del sistema.