

ALGORITMO PARA EL CALCULO DE PARAMETROS E INDICES QUIMICO-FISICOS Y GEOQUIMICOS EN AGUAS NATURALES ALTAMENTE MINERALIZADAS

J. R. Fagundo Castillo*, J. Valdés Ramos**, M. E. Cardoso*
y A. de la Cruz**

Centro Nacional de Investigaciones Científicas e **Instituto de Geofísica
y Astronomía, ACC

Recibido: 6 de julio de 1983

ABSTRACT. An algorithm for calculating a set of indices and chemico-physical and geochemical parameters was elaborated from a chemico-physical model of interaction between high mineralized fresh waters and the geological environment. This algorithm was implemented in three versions FORTRAN IV, FORTRAN IV-CID 200 and BASIC. From the values of temperature, pH, specific conductivity and the major water ion contents the program calculates: soluble total solids, the hardness, the ionic strength, ionic activity coefficients, equilibrium constants for the water temperature, the calcite, dolomite and gypsum saturation indices, the ionic concentration the complex grade of each ion and 25 ionic relations of geochemical interest.

RESUMEN. A partir de un modelo químico-físico de interacción entre aguas naturales altamente mineralizadas y el medio geológico, se elaboró un algoritmo para el cálculo de una serie de índices y parámetros químico-físicos y geoquímicos, el cual fue implementado en tres versiones FORTRAN IV, FORTRAN IV-CID 200 y BASIC. A partir de los valores de temperatura, pH, conductividad y el contenido de los principales iones de agua, el programa calcula: el total de sólidos solubles, la dureza, la fuerza iónica, los coeficientes de actividad iónica, las constantes de equilibrio a la temperatura del agua, los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso, las concentraciones iónicas, el grado de acomplejamiento de cada ion y 25 relaciones iónicas de interés geoquímico.

INTRODUCCION

La aplicación de las leyes de la termodinámica al estudio de la disolución de los materiales del Karst por las aguas naturales ha sido objeto de interés por parte de geólogos, hidrogeólogos, geoquímicos y químico-físicos. Basándose en el establecimiento en este medio natural de una serie de equilibrios químicos simultáneos, algunos autores^{1,2} han descrito los fundamentos teóricos para la creación de una serie de modelos químico-físicos³⁻⁷ destinados a medir, en el caso de aguas poco mineralizadas, la capacidad para disolver las rocas solubles: calcita, aragonito, dolomita y yeso.

Cuando las aguas poseen un alto grado de mineralización es necesario tener en cuenta la formación adicional de especies iónicas acomplejadas y pares iónicos¹ y para estos casos se han elaborado algoritmos matemáticos más complejos⁸⁻¹⁰.

En el presente trabajo se muestra un algoritmo de cálculo basado en un modelo químico-físico de disolución del Karst en condiciones de aguas altamente mineralizadas. Mediante aquél se calculan los índices de saturación de la calcita (RSC), dolomita (RSD) y yeso (RSY) y el contenido de anhídrido carbónico (como $\log p\text{CO}_2$ y $p\text{CO}_2$) en condiciones de equilibrio. Además, se calculan otros parámetros como la fuerza iónica del agua, el coeficiente de actividad de cada ion, el valor de las constantes de equilibrio a la temperatura del agua, las concentraciones iónicas molales y el porcentaje de miliequivalentes/L, el grado de acomplejamiento de cada ion; así como una extensa serie de relaciones iónicas de interés geoquímico^{11,12}.

Principios del método

En un agua natural poco mineralizada las especies iónicas más comunes que se encuentran presentes en

su seno son: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . En aguas carbonatadas puede considerarse además, el aporte de CO_2 , H_2CO_3 y CO_3^{2-} . En aguas altamente mineralizadas es necesario tener en cuenta la formación de las especies: CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , NaCO_3^- , CaCO_3^0 , MgCO_3^0 , NaHCO_3^0 , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , NaSO_4^- , KSO_4^- y HSO_4^- . Si el pH es muy alcalino como sucede en las aguas termales básicas, se pueden formar además NaOH , CaOH^+ y MgOH^+ (por la poca existencia de este tipo de agua en las zonas cársicas, no fueron considerados en este algoritmo los equilibrios correspondientes a dichas especies químicas).

Para determinar el contenido de cada uno de los iones libres y pares iónicos es necesario tener en cuenta, el sistema de equilibrios químicos, las ecuaciones de disociación y el balance de masas que se presentan a continuación:

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2} \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CaHCO}_3^+]} \quad (4)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{MgHCO}_3^+]} \quad (5)$$

$$K_5 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3^0]} \quad (6)$$

$$K_6 = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{MgCO}_3^0]} \quad (7)$$

$$K_7 = \frac{[\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{NaCO}_3^-]} \quad (8)$$

$$K_8 = \frac{[\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NaHCO}_3^0]} \quad (9)$$

$$K_9 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4^0]} \quad (10)$$

$$K_{10} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{MgSO}_4^0]} \quad (11)$$

$$K_{11} = \frac{[\text{Na}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NaSO}_4^-]} \quad (12)$$

$$K_{12} = \frac{[\text{K}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{KSO}_4^-]} \quad (13)$$

$$K_{13} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (14)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (15)$$

donde:

los corchetes representan las actividades iónicas correspondientes

$$m_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Total}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaSO}_4^0} \quad (16)$$

$$m_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Total}} = m_{\text{Mg}^{2+}} + m_{\text{MgHCO}_3^+} + m_{\text{MgCO}_3^0} + m_{\text{MgSO}_4^0} \quad (17)$$

$$m_{\text{Na}^+}^{\text{Total}} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{NaCO}_3^-} + m_{\text{NaHCO}_3^0} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4^0} \quad (18)$$

$$m_{\text{K}^+}^{\text{Total}} = m_{\text{K}^+} + m_{\text{KSO}_4^-} \quad (19)$$

$$m_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Total}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{CaSO}_4^0} + m_{\text{MgSO}_4^0} + m_{\text{NaSO}_4^-} + m_{\text{KSO}_4^-} + m_{\text{HSO}_4^-} \quad (20)$$

$$m_{\text{HCO}_3^-}^{\text{Total}} = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{MgHCO}_3^+} + 2m_{\text{CaCO}_3^0} + 2m_{\text{MgCO}_3^0} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{NaCO}_3^-} + m_{\text{NaHCO}_3^0} \quad (21)$$

Los índices de saturación deducidos en las expresiones definidas por Back¹³ se pueden calcular mediante las ecuaciones mostradas en el diagrama de bloques del programa que se presenta en la figura 1.

El algoritmo ha sido implementado en tres versiones FORTRAN IV y FORTRAN IV-CID 200 y BASIC. Constituyen datos de entrada la temperatura, el pH, la conductividad y los contenidos iónicos más comunes: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . Mediante este programa se calcula:

El total de sólidos solubles (TSS) y la dureza (DU), mediante las expresiones:

$$\text{TSS} = \sum_{i=1}^n C_i$$

$\text{DU} = 2,4706 C_{\text{Ca}^{2+}} + 4,1401 C_{\text{Mg}^{2+}}$ (expresada como ppm de CaCO_3).

donde:

C_i , $C_{\text{Ca}^{2+}}$ y $C_{\text{Mg}^{2+}}$ son las concentraciones de los iones i , calcio y magnesio respectivamente (g/L).

Las concentraciones iónicas molales (m) de los iones i según:

$$m_i = \left[\frac{C_i}{\text{PF}_i} \cdot 10^{-3} \right] \frac{10^6}{(10^6 - \text{TSS})}$$

donde:

PF es el peso fórmula

La fuerza iónica (μ).

Según la ecuación de Lewis y Randal¹⁴

$$\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n Z_i^2 m_i$$

donde:

Z es la valencia del ion i

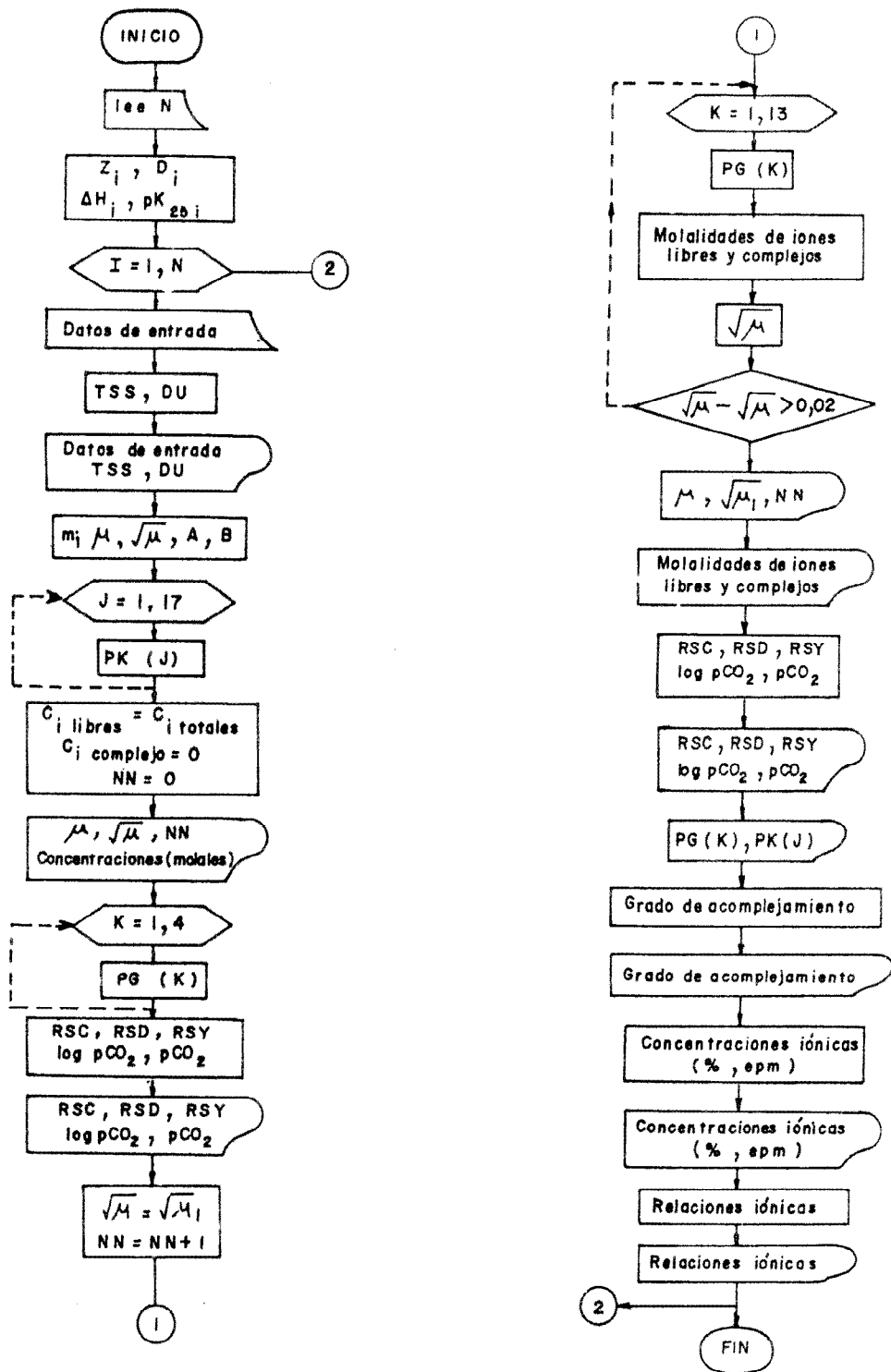


Figura 1. Algoritmo para el cálculo de parámetros e índices químico-físicos y geoquímicos en aguas altamente mineralizadas

Los coeficientes de actividad f_i . Se calculan mediante la ecuación de Debye-Hückel¹⁴.

$$f_i = - \log \frac{A Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + a^\circ B \sqrt{\mu}}$$

donde:

a° es el diámetro eficaz del ion i . Los valores de estas magnitudes fueron tomados de la literatura¹.

Los parámetros A y B se determinan a partir de ecuaciones de regresión mínimo-cuadráticas en función de la temperatura (T).

$$A = 0,486\,611 + 0,000\,876\,T$$

$$B = 0,323\,779 + 0,000\,173\,T$$

Las constantes (K) de los 15 equilibrios químicos considerados en el modelo (a la temperatura del agua) se obtienen mediante la ecuación modificada de Vant Hoff¹⁴.

$$pK_i = 0,733\,006\,6 \left(\frac{25-T}{273,15+T} \right) \Delta H_i^\circ + pK_{i,25}$$

donde:

$$pK_i = - \log K_i$$

ΔH_i° y $pK_{i,25}$ son los valores de entalpía^{14,15} y de pK a 25 °C, respectivamente¹⁶⁻¹⁹

Los índices de saturación y el contenido de CO_2 . Se calculan dos veces, una sin tener en cuenta los iones complejos y pares iónicos y finalmente considerando esas especies. (Las concentraciones de CO_3^{2-} se calculan en función de la del HCO_3^- más abundante en las aguas naturales). Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$RSC = \log (m_{Ca^{2+}} \cdot m_{HCO_3^-}) - (pf_{Ca^{2+}} + pf_{HCO_3^-} + pK_2) + pK_c + pH$$

$$RSD = \log (m_{Ca^{2+}} \cdot m_{HCO_3^-} + 2m_{HCO_3^-}) - (pf_{Ca^{2+}} + pf_{Mg^{2+}} + 2pf_{HCO_3^-}) + 2pK_D - 2pK_2 + 2pH$$

$$RSY = \log (m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}) - (pf_{Ca^{2+}} + pf_{SO_4^{2-}}) + pK_y$$

$$\log pCO_2 = \log m_{HCO_3^-} - pf_{HCO_3^-} + pH + pK_1 + pK_a$$

Cálculo de las concentraciones de los iones complejos y los iones libres finales. Se emplean fórmulas deducidas de las ecuaciones (1) a la (21). En un proceso iterativo las concentraciones iónicas son calculadas tomándose como criterio de convergencia la diferencia entre el valor de $\sqrt{\mu}$ antes y después de salir del ciclo (Fig. 1).

Cálculo del grado de acomplejamiento (y en forma de especies neutras). Se determina el grado en que se encuentran acomplejados los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- y SO_4^{2-} (en las aguas naturales el ion Cl^- no forma especies acomplejadas o neutras).

Relaciones iónicas. En total se calculan 25 relaciones iónicas

$$R_1 = \Sigma \text{aniones} - \Sigma \text{cationes}$$

$$R_2 = Na^+/K^+$$

$$R_3 = Na^+/Ca^{2+}$$

$$R_4 = Na^+/Mg^{2+}$$

$$R_5 = Ca^{2+}/Mg^{2+}$$

$$R_6 = Cl^-/Na^+$$

$$R_7 = HCO_3^-/Cl^-$$

$$R_8 = Cl^-/SO_4^{2-}$$

$$R_9 = SO_4^{2-}/HCO_3^-$$

$$R_{10} = SO_4^{2-}/Ca^{2+}$$

$$R_{11} = HCO_3^-/Ca^{2+}$$

$$R_{12} = HCO_3^-/(Ca^{2+} + HCO_3^-)$$

$$R_{13} = HCO_3^-/(SO_4^{2-} + Cl^-)$$

$$R_{14} = SO_4^{2-}/(Cl^- + HCO_3^-)$$

$$R_{15} = Cl^-/(HCO_3^- + SO_4^{2-})$$

$$R_{16} = Na^+/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$$

$$R_{17} = (Ca^{2+} + Mg^{2+})/(Na^+ + K^+)$$

$$R_{18} = Cl^-/(Na^+ + K^+)$$

$$R_{19} = (Cl^- - Na^+)/Na^+$$

$$R_{20} = (Cl^- - Na^+)/Mg^{2+}$$

$$R_{21} = (Cl^- - Na^+)/SO_4^{2-}$$

$$R_{22} = (Cl^- - Na^+)/Cl^-$$

$$R_{23} = (Cl^- - Na^+)/(SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-})$$

$$R_{24} = (Cl^- - (Na^+ + K^+))/Cl^-$$

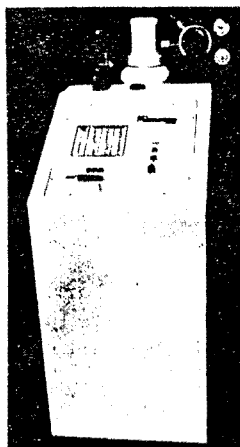
$$R_{25} = (Cl^- - Na^+)/(SO_4^{2-} - HCO_3^-)$$

BIBLIOGRAFIA

- Garrels R. M. and Christ Ch. Solution, Minerals and Equilibria. 450 Hapers and Row, New York, 1965.
- Roques H. *Ann. Speleol.* 19, 255, 1964.
- Jacobson R. L. and Langmuir D. *Trans. Cave. Research Group Great Britain.* 14, 104, 1972.
- Fagundo J. R. y Valdés J. *Ann. Speleol.* 30, 643, 1975.
- Kempe S. *Ann. Speleol.*, 30, 699, 1975.
- Back W., Cherry R. N. and Hanshaw B. B. *Nat. Speleol. Soc. Bull.* 28, 119, 1966.
- Fagundo J. R. Determinación de índices para la caracterización de aguas cársicas mediante fórmulas semiempíricas. Coloquio Internacional sobre Hidrología Cársica de la región del Caribe. La Habana, 498, 1982.

8. Garrels R. M. and Trompson *Am. J. Sci.* 260, 57, 1962.
9. Wigley T. M. *Canadian J. Earth Science* 8, 468, 1971.
10. Wigley T. M. *Geochim Cosmochim. Acta.* 40, 898, 1976.
11. Castillo R. and Eraso A. *Ann. Speleol.* 30, 591, 1975.
12. Gutiérrez J. Seminario Procesamiento y Evaluación de datos Hidroquímicos. Inst. Hidroecología, La Habana, Cuba 19, 1982.
13. Back W. *Internat. Assoc. Sci. Hydrology Pub.* 8, 43, 1963.
14. Glasstone S. *Tratado de Química Física*, 1180, Ed. Aguilar. Madrid 1961.
15. Latimer M. W. *Oxidation Potentials* 392, second Ed. New York, 1951.
16. *Handbook of Chemistry and Physics* 1974-1975. C.R.C. Press 55th Ed.
17. Picnett. *Trans. Cave Research Great. Britain* 15, 67 1973.
18. Back W. and Hanshan B. B. *J. Hydrol.* 330, 1970.
19. Bakalowicz M. These Dr. Paris, 269, 1979.

OZONED



SISTEMA DE PRODUCCION DE OZONO CON FINES TERAPEUTICOS --- OZONE PRODUCTION SYSTEM FOR THERAPEUTIC AIMS

El sistema de producción de ozono con sus correspondientes accesorios para el tratamiento de pacientes aquejados de diversas enfermedades tales como: úlceras, trastornos vasculares, etcétera, consiste en un equipo generador de ozono (ozonizador), así como de accesorios que permiten la realización de la ozonoterapia en sus diversas formas, lo que convierte al mismo en un equipo muy versátil.

ACCESORIOS

- Botas plásticas especiales, con entrada y salida de ozono.
- Cápsulas con entrada y salida de ozono.
- Reactor para la preparación de disolución acuosa de ozono.

CARACTERISTICAS TECNICAS

OZONIZADOR

Producción de ozono: regulable a concentraciones entre 2 y 100 mg/L
 Consumo de electricidad: 0,3 kWh max
 Enfriamiento: por aire
 Consumo de oxígeno: en dependencia del tratamiento
 Dimensiones: (400 x 400 x 800)mm

PRODUCIDO POR:



EXPORTADO POR:

mediCuba

EMPRESA CUBANA IMPORTADORA Y EXPORTADORA DE PRODUCTOS MEDICOS
 CUBAN MEDICAL PRODUCTS IMPORTING ENTERPRISE
 Máximo Gómez No. 1 Esq. a Egido, Ciudad de la Habana, Cuba
 Phone (telex): 6-7936 al 38 Cable: MEDICUBA Telex: 51-1658