



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

EFFECTOS DEL CO₂ Y LA TEMPERATURA EN LA METEORIZACIÓN DE BASALTOS MEDIANTE MODELOS DE TRANSPORTE REACTIVO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGA

LORENA BEATRIZ OLIVARES JORQUERA

PROFESORA GUÍA:

ALIDA PÉREZ FODICH

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

LINDA DANIELE

MARTIN REICH MORALES

SANTIAGO DE CHILE

2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE: Geóloga
POR: Lorena Beatriz Olivares Jorquera
FECHA: Octubre, 2021
PROFESOR GUÍA: Alida Pérez Fodich

EFFECTOS DEL CO₂ Y LA TEMPERATURA EN LA METEORIZACIÓN DE BASALTOS MEDIANTE MODELOS DE TRANSPORTE REACTIVO

Las emisiones de CO₂ asociadas a procesos antropogénicos han acelerado el proceso de cambio climático actual, el cual afecta de manera directa la formación de suelo, mediante cambios en la temperatura, variaciones en la precipitación, y aceleración en procesos de disolución y/o precipitación mineral. La meteorización de silicatos y en particular de suelo basáltico constituyen una gran fuente de almacenamiento de CO₂ atmosférico. Por lo que se hace relevante comprender en mayor medida como este proceso se ve afectado en escenarios de concentraciones de CO₂ del doble que las actuales y temperaturas de hasta 5°C mayores, proyecciones que están establecidas para 100 años más acorde con el último reporte del Panel Intergubernamental de Cambio climático (IPCC).

Para este trabajo se considera la realización de un modelo de transporte reactivo, calibrado a partir de parámetros base de un trabajo experimental que considera la irrigación de una columna de basalto granular mediante cuatro eventos de lluvia de 2.5 hrs de duración intercalados con cuatro eventos secos que dan una duración final del experimento de 120 días. Se realiza una posterior comparación entre los resultados hidrogeoquímicos experimentales con los obtenidos tras la simulación, si el modelo se ajusta de forma adecuada, permite extrapolar los resultados al comportamiento de fases sólidas y cuantificar así como los cambios en factores ambientales de PCO₂ y temperatura afectan a las tasas de reacción mineral de fases primarias y secundarias involucradas en la meteorización de basalto. Se analizan las concentraciones simuladas de CO_{2(aq)}, pH, Ca, Mg, Al, Fe y Si, debido a que estos elementos caracterizan las transformaciones minerales que ocurren en el sistema. El modelo logra ajustar correctamente parámetros de CO_{2(aq)}, pH, Ca y Al, pero es inconsistente para valores de Mg, Fe y Si. En base a estos resultados, se logra establecer un modelo que reproduce el comportamiento real, de CO₂ acuoso y de pH, además de comprobar que a partir de la disolución de vidrio basáltico existe precipitación de fases aluminosilicatadas y precipitación de goetita, las cuales a mayores concentraciones de CO₂ y mayores temperaturas aceleran el proceso de precipitación de estos minerales, con la temperatura siendo el factor más relevante de cambios. Además, en este estudio se discutieron los factores que permitirían modelar correctamente las concentraciones de Si, Mg y Fe. En particular, se discuten los efectos de formación de coloides en solución, y el error de sólo considerar un medio poroso homogéneo (sólo vidrio basáltico).

“Debes darlo todo para lograr una vida tan hermosa
como aquella que danza en tu imaginación”

- Román Payne -

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la persona más importante en todo el proceso de este trabajo, Alida, gracias por la confianza que tuviste en mí en todo momento, gracias por enseñarme, por darte el tiempo, gracias por las recomendaciones, gracias por tener una cercanía conmigo fuera del trato profesora alumna, no pude haber tenido una mejor profesora guía, te deseo lo mejor como profesora del departamento y lo mejor en la vida.

Quiero agradecer a mis profesores de todos mis años académicos, todo lo que aprendí de ellos, cada asignatura y cada profesor puso su granito de arena para encantarme más con la carrera. Mención especial a Linda y Martin, que aparte de ser profesores en mi comisión, las asignaturas que enseñaron son las que más disfruté y todo lo que me enseñaron lo aplico ahora en mi vida laboral.

Agradecer a mi familia, por todo el apoyo, mami y papi valió la pena la cábala de pasar por fuera de la universidad, mención especial al apañe los sábados en la mañana para esas pruebas de plan común y por las llevadas a la u los días de terreno. Tatan, aún tengo un papel que me diste para una prueba de cálculo que dice “La suerte es del mediocre por ende no la necesitas, cuesta llegar a la cima, pero la vista es hermosa”. Los quiero mucho gracias a los tres.

Agradezco a mis amig@s, por ser pilares esenciales en mi vida universitaria y cotidiana. A mi mejor amiga Kim, las palabras no alcanzan para decirte lo mucho que te quiero, gracias por TODO. Alonso, gracias por las enseñanzas de vida, los buenos momentos, y la ayuda con lo que significa este proceso, Ale, mi colega en energías y apañe en martes de chela, gracias por tantas risas, conversaciones, y momentos de sinceridad, Hombre y Fabi, los quiero a ambos desde lo más profundo de mi ser y les deseo puras cosas bellas en la vida. A estas 5 personas les agradezco todas las salidas que tuvimos, la cercanía y el cariño. A mis amigos de plan común, en especial a Ricardo!, fuiste y eres uno de mis más grandes amigos. Agradecer a mis amigos de geo, a los que tuve en ambas generaciones, risas, terrenos, gatitos explosivos, carecaca, geobienvenidas y muchos momentos más que hicieron de mi tiempo en geología el mejor de la universidad. Especial mención al Nico y al Diland, repetiría mil veces el intercambio con ustedes, los quiero mucho. No menos importante Margot, imposible no ponerte en mis agradecimientos, pese a la distancia has sido de mis mejores amigas en este tiempo, no puedo estar más feliz de haberte conocido, te espero en la pega para repetir esas escapadas de cafecito.

Agradezco a mi pololo, Emilio <3 , ojala ser loritos en la vida, y que podamos seguir aprendiendo cosas uno del otro, gracias por el apoyo que me has dado hasta ahora, te amo como cangrejo y te agradezco la cantidad de pulgas de mar que existen todo lo que has hecho por mí.

Por último agradecer a dos seres que han sido lo más importante para mí. Siempre estan a mi lado, poniendo su pata, poniendo su cariño, languetiando, me han hecho reír, me acompañan, canalizan mis emociones. Chavo y Negrita, gracias a ambos por estar en mi vida.

Y citando a snoop dogg Last but not least, I wanna thank me, I wanna thank me for believing in me, I wanna thank me for doing all this hard work, I wanna thank me for having no days off, I ~~wanna thank me for never quitting~~ (perdón magister) , I wanna thank me for always being a giver and tryna give more than I recieve, I wanna thank me for tryna do more right than wrong, I wanna thank me for just being me at all times, Lorena, you bad mtf.

Tabla de Contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Motivación.....	1
1.2	Formulación del problema.....	3
1.3	Hipótesis del Trabajo.....	5
1.4	Objetivos.....	5
2	Metodología.....	6
2.1	Fundamentos numéricos.....	7
2.1.1	Ecuación de conservación de masa.....	7
2.1.2	Leyes de tasas de reacción.....	8
2.2	Construcción del modelo numérico.....	9
2.2.1	Simulaciones de flujo estacionario y transiente.....	10
2.2.2	Incorporación de Ácidos Orgánicos.....	11
2.3	Manejo de los datos experimentales.....	12
2.4	Disolución y Precipitación Cinética.....	13
3	Resultados.....	14
3.1	Simulación en una dimensión – CrunchFlow.....	14
3.1.1	Variaciones de CO ₂ en solución.....	14
3.1.2	Variación de pH en solución.....	16
3.1.3	Elementos mayoritarios.....	17
3.1.4	Elementos menores Al _{tot} , Fe _{tot} y comportamiento de Si.....	21
3.1.5	Fases minerales.....	25
3.2	Incorporación de compuestos orgánicos.....	29
3.2.1	Variaciones de CO ₂ (aq) en presencia de ácidos orgánicos.....	29
3.2.2	Variaciones de pH presencia de compuestos orgánicos.....	30
3.2.3	Formación de complejos entre compuestos orgánicos con Al ³⁺ , Fe ³⁺ y Si.....	31
3.2.4	Fases minerales.....	32
4	Discusión.....	36
4.1	Factores que afectan la meteorización de basalto.....	36
4.1.1	Caso base, 400 ppm y 25°C (C1): Análisis para eventos de lluvia.....	36
4.1.2	Caso 2, 400 ppm y 30°C (C2): Análisis del aumento de temperatura.....	37
4.1.1	Caso 3, 800 ppm y 25°C (C3): Análisis del aumento de PCO ₂	37

4.1.2	Caso base con presencia de ácidos orgánicos (CO): Análisis de Compuestos orgánicos de bajo peso molecular.....	38
4.2	Análisis del ajuste del modelo de transporte reactivo.....	39
4.2.1	Limitaciones del modelo numérico	40
5	Conclusiones.....	41
6	Bibliografía.....	43

Índice de Tablas

Tabla 1: Configuración experimental del trabajo realizado en mesocosmos controlado.	4
Tabla 2: Grilla que indica la cantidad de muestras de solución acuosa analizadas a partir de los resultados del trabajo experimental	6
Tabla 3: Constantes de disociación estándar para complejos de oxalato y citrato con Fe(III) y Al usados en la simulación con ácidos orgánicos.....	12
Tabla 4: Fases sólidas que se consideran en la simulación numérica como relevantes en el proceso de meteorización de basalto.....	13
Tabla 5: Concentraciones de calcio y magnesio obtenidas tras la simulación para cuatro profundidades diferentes en la columna, Sim.: simulación, estos datos son los valores de la izquierda; Exp.: experimento, estos datos son los valores de la derecha	18
Tabla 6: Concentraciones de aluminio, hierro y silicio obtenidas tras la simulación para cuatro profundidades diferentes en la columna, Sim.: simulación, estos datos son los valores de la izquierda; Exp.: experimento, estos datos son los valores de la derecha	22
Tabla 7: Comparación de IS a partir del promedio de los IS obtenidos tras el manejo de los resultados del experimento (mediante software GWB) versus IS obtenidos tras simulación numérica (mediante software CrunchFlow)	26
Tabla 8: Valores de los logaritmos de las tasas de reacción para las fases solidas consideradas en la simulación, para el día 15 (D15) y para el día 120 (D120)	29

Índice de Ilustraciones

Figura 1: Diagrama que ilustra el ciclo carbono-silicato. Emisiones de CO ₂ (g) desde fuentes volcánicas llegan a la atmosfera e interactuar con agua para formar ácido carbónico (H ₂ CO ₃), este ácido cuando llega al océano interacciona con componentes en solución que provienen de la meteorización de silicatos como Ca ²⁺ generando fases sólidas como carbonatos (ej. calcita). (Kasting, 2019).	2
Figura 2: Configuración del experimento con mesocosmos controlados en Ecotron Ile-de-France. En la figura de la izquierda se observan los contenedores donde se deposita el material granular, en la figura del centro se muestran el tratamiento que considera las cuatro plantas y el caso sin presencia de plantas, y la figura de la derecha muestra la configuración experimental de forma descriptiva.....	4
Figura 3: a) Comportamiento del CO ₂ (aq) en Simulación 1 caso estacionario. b) Comportamiento del CO ₂ (aq) en Simulación 2, caso semi estacionario. Resultados expresados como la razón porcentual entre las concentraciones en solución sobre las concentraciones de PCO ₂	14
Figura 4: a) Comportamiento del CO ₂ (aq) en Simulación 3. b) Comportamiento del CO ₂ (aq) tras resultados experimentales Resultados expresados como la razón porcentual entre las concentraciones en solución sobre las concentraciones de PCO ₂	15
Figura 5: a) Variación del CO ₂ (aq) en función del tiempo y profundidad, normalizado con respecto al CO ₂ atmosférico. b) Variación del CO ₂ (aq) en función del CO ₂ atm y la temperatura normalizado con respecto al CO ₂ atmosférico.	15
Figura 6: Variación de pH en profundidad y sus variaciones en el tiempo. pH vs Profundidad después de 30 días de ocurrido el evento de lluvia.....	16
Figura 7: a) Variación de pH según cada caso de estudio (Resultados simulación). b) Variación de pH según cada caso de estudio (Resultados del experimento), las líneas continuas en este gráfico corresponden a un promedio de los valores graficados para cada caso.....	17
Figura 8: Perfiles de profundidad caso 400 ppm 25°C. a) Datos de calcio obtenidos en la simulación (izquierda) y en el experimento (derecha). b) Datos de magnesio obtenidos en la simulación (izquierda) y en el experimento (derecha). Cada línea demarca un evento de lluvia, R1: lluvia 1; R2: lluvia 2; R3: lluvia 3; R4: lluvia 4.	19
Figura 9: Distribución de las concentraciones de calcio y magnesio para los cuatro casos de estudio en función de la profundidad. La temperatura disminuye concentraciones de Ca y aumenta las de Mg, mientras que el CO ₂ aumenta la concentración de ambos elementos. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO ₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada.....	21
Figura 10: Concentraciones de los elementos aluminio total, hierro total y silicio en profundidad. a) corresponde a las concentraciones obtenidas tras la simulación. b) corresponde al promedio de los resultados del experimento para mismos eventos de lluvia, profundidad y caso de estudio. Cada línea del gráfico demarca un evento de lluvia, R1 (celeste): lluvia 1; R2 (naranja): lluvia 2; R3 (amarillo): lluvia 3; R4 (morado): lluvia 4.	23
Figura 11: Perfiles de profundidad de aluminio, hierro y silicio comparando los cuatro casos de estudio. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor	

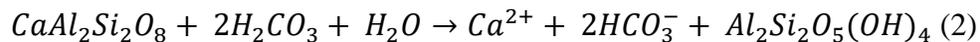
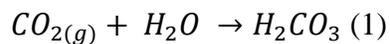
temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO ₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada.....	24
Figura 12: Variación de volumen mineral para: a) El mineraloide vidrio basáltico para cada caso de estudio. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO ₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada. b) Fases minerales secundarias alofanita, imogolita, calcita, ferrihidrita y goetita en función del tiempo.	27
Figura 13: Tasas de reacción mineral de las fases sólidas consideradas en la simulación. a) Vidrio basáltico; b) Calcita; c) Alofanita; d) Imogolita; e) Goetita; f) Ferrihidrita.	28
Figura 14: Variación temporal del CO ₂ en solución. a) Comportamiento del CO ₂ (aq), comparación caso base con presencia de compuestos orgánicos. b) Comportamiento del CO ₂ (aq) tras resultados experimentales. Valores se encuentran normalizados respecto a la concentración de CO ₂ atmosférico.	30
Figura 15: Efectos de diferentes agentes que favorecen la meteorización en las variaciones de pH en profundidad. El perfil en azul y línea continua el caso base correspondiente a 400ppm y 25°C; en rojo el caso de mayor T° correspondiente a 400ppm y 30°C; en línea celeste y discontinua el caso de mayor CO ₂ atm correspondiente a 800ppm y 25°C; y en verde el caso con presencia de Ácidos Orgánicos (ácido cítrico y ácido oxálico) para valores de 400ppm y 25°C.....	31
Figura 16: Actividades de especies de oxalato y citrato que forman complejos con a) aluminio y b) Fe(III). Ambos gráficos muestran la variación del logaritmo de la concentración en la profundidad de la columna posterior al tercer evento de lluvia. Cada línea indica un complejo analizado.	31
Figura 17: Perfiles de profundidad de analitos en presencia de compuestos orgánicos (400 ppm y 25°C, línea discontinua verde) y su comparación con casos el caso de estudio base (400 ppm y 25°C, graficado en línea azul continua), caso de mayor temperatura (400ppm y 30°C) y caso de mayor concentración de CO ₂ atmosférico (800 ppm y 25°C en línea discontinua celeste). a) Actividad de Al ⁺³ . b) Actividad de Fe ⁺³ . c) Actividad de Si.	32
Figura 18: Variación de volumen de las fases sólidas consideradas en la meteorización de basalto, líneas continuas demarcan el caso base y las líneas discontinuas marcan el caso en presencia de ácidos orgánicos. a) muestra la variación para vidrio basáltico. b) muestra la variación de las fases sólidas secundarias que se consideran que precipitan en la simulación a partir de la disolución de vidrio basáltico.	33
Figura 19: Tasas de reacción mineral para todos las fases sólidas involucradas en la simulación. a) Vidrio basáltico; b) Calcita; c) Alofanita; d) Imogolita; e) Goetita; f) Ferrihidrita. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO ₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada. Caso con presencia de ácidos orgánicos a concentraciones de 400ppm de CO ₂ atmosférico y temperaturas de 5°C se grafica en línea discontinua verde.	34

1 Introducción

1.1 Motivación

Las emisiones antropogénicas de CO₂ producidas por la quema de combustibles fósiles corresponden a 19 Gt de CO₂/año, cantidades un orden de magnitud mayor que las producidas por volcanismo o procesos metamórficos y un orden de magnitud mayor que el secuestro natural de CO₂ asociado a procesos geológicos (Kerrick et al., 1995; IPCC, 2021; Petit et al., 1999; Scheffer et al. 2006; Schleser, 1982). La meteorización de silicatos primarios es uno de los mecanismos principales envueltos en la sustracción de CO₂ desde la atmósfera, por lo que es un buen candidato para establecer una retroalimentación negativa en el sistema climático terrestre (Garrels & Mackenzie, 1971; Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; Berner 1992; Gaillardet et al., 1999; Hilton & West 2020). Entendiendo la meteorización como un proceso en que la roca cercana a la superficie se descompone ya sea por procesos físicos, químicos o biológicos que ocurren a diferentes escalas tanto espaciales como temporales, es la meteorización química en particular, que involucra el quiebre de enlaces químicos y genera cambios en la química y mineralogía de la roca, la que le da un rol relevante a la meteorización en el proceso de secuestro de CO₂ atmosférico.

El proceso de meteorización química de las corteza terrestre comienza cuando el CO₂ emitido a la atmósfera se disuelve en agua de lluvia produciendo ácido carbónico (H₂CO₃) (Ecuación 1), este ácido reacciona con rocas silicatadas produciendo cationes e iones bicarbonato (Ecuación 2: ejemplo anortita). Los cationes son transportados en flujos de agua, como ríos, hasta el océano donde se recombinan con iones bicarbonato para formar carbonatos marinos liberando CO₂ (Ecuación 3).



Dado que el fondo oceánico es ligeramente más ácido y se encuentra a mayores presiones hidrostáticas que la superficie del océano, la mayoría de los carbonatos se redisuelve en profundidad y una pequeña porción es preservada formando sedimentos carbonatados en el fondo oceánico (Kasting, 2019). Cuando los sedimentos marinos son subductados, parte de los carbonatos son llevados al manto. Bajo estas nuevas condiciones P-T los iones se recombinan con el SiO₂ reformando minerales silicatados y liberando CO₂ gaseoso, que vuelve a la atmósfera por acción volcánica (Figura 1).

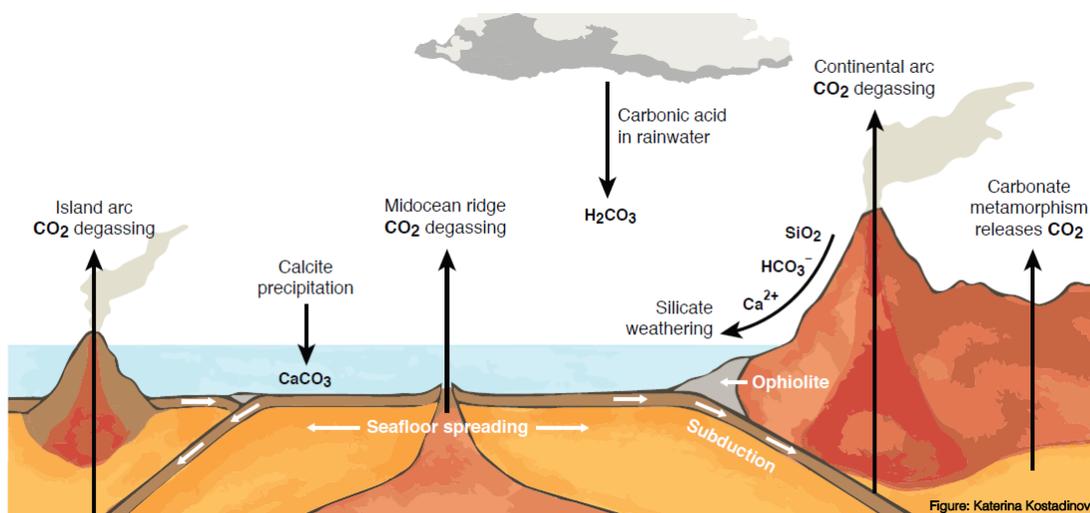
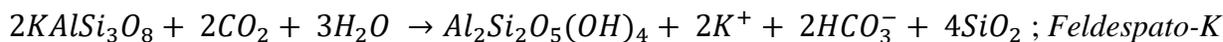
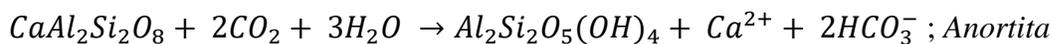
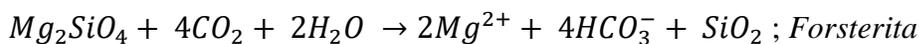


Figura 1: Diagrama que ilustra el ciclo carbono-silicato. Emisiones de $\text{CO}_2(\text{g})$ desde fuentes volcánicas llegan a la atmósfera e interactúan con agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), este ácido cuando llega al océano interactúa con componentes en solución que provienen de la meteorización de silicatos como Ca^{2+} generando fases sólidas como carbonatos (ej. calcita). (Kasting, 2019).

La importancia de la composición mineralógica y litológica en la efectividad de la meteorización y secuestro de CO_2 atmosférico es enfatizada por diversos autores (Hilton & West 2020; Meybeck, 1986; Bluth & Kump, 1994; Dessert et al., 2003; Wolff-Boenisch et al., 2004, 2006) que muestran que rocas volcánicas de composición basáltica tienden a ser más fácilmente meteorizadas que otras rocas silicatadas. La disolución de basaltos es más rápida en comparación a otras rocas ígneas debido al vidrio volcánico y a la presencia de silicatos formados a altas temperaturas como el olivino, el clinopiroxeno y la anortita (Bluth & Kump 1994; Gislason & Arnorsson, 1993; Oelkers & Gislason, 2001; Nesbitt & Wilson 1992). Wolff-Boenisch et al., (2006) determinaron que las tasas de meteorización tanto de minerales como de vidrio disminuyen con el incremento de la razón Si:O y que las tasas de disolución de vidrio siempre son más rápidas que su análogo cristalino. Además, la meteorización de silicatos de composición basáltica remueve más efectivamente el CO_2 atmosférico, esto se puede apreciar en las ecuaciones de disolución mineral de forsterita o anortita en comparación con feldespato potásico, donde la disolución de forsterita (olivino) y anortita consumen 4 y 2 moles de CO_2 respectivamente, mientras que la disolución de feldespato potásico consume solo un 1 mol de CO_2 .



El estudio de esta memoria se centra en las variaciones que presenta la meteorización de basalto a consecuencia del aumento en concentraciones de CO_2 atmosférico y temperatura. Conclusiones del último informe del panel intergubernamental de cambio climático (IPCC, 2021), muestran mediciones históricas y actuales de las concentraciones de este gas, las cuales han aumentado progresivamente a lo largo de las últimas décadas, con valores de 315 ppm hace 60 años y rondando los 418 ppm en mediciones actuales (Kelling et al., 2013), proyecciones futuras muestran concentraciones atmosféricas de 800 ppm de CO_2 y temperaturas de hasta 5°C mayores que las actuales dentro de los próximos 100 años, lo que hace relevante entender en mayor detalle los

procesos naturales involucrados en el secuestro y liberación de este gas junto con la relación que tiene con los cambios climáticos que ocurren en el planeta.

Para cumplir con los objetivos de esta memoria se utilizarán modelos de transporte reactivo que permiten simular numéricamente las condiciones de transporte y reacción de un fluido a través de un medio poroso. Estos modelos han sido usados para simular procesos ambientales tales como: disolución y precipitación de minerales, interacción con gases reactivos, descomposición de materia orgánica, formación y transporte de diversas especies químicas en un fluido.

1.2 Formulación del problema

Hasta ahora se desconoce en mayor detalle cuál es el efecto que tienen las concentraciones de CO₂ atmosférico del doble que las actuales y temperaturas hasta 5°C más altas sobre la disolución y precipitación de fases sólidas en la meteorización de los basaltos. Gislason et al., (2009) sugieren que las tasas de meteorización aumentarían con el tiempo debido al aumento de la concentración de gases de efecto invernadero como el CO₂ y al calentamiento global. En este estudio se busca desarrollar un modelo de transporte reactivo que permita estudiar el comportamiento de las fases minerales que participan durante la meteorización de basalto. El modelo será calibrado a partir de parámetros específicos utilizados durante un experimento de meteorización, mediante la configuración del trabajo experimental y la comparación de resultados obtenidos en las simulaciones numéricas con los datos experimentales.

A continuación se describe el trabajo experimental a partir del cual se calibró la simulación numérica. Dado que este trabajo no ha sido publicado de forma oficial, la base de datos experimental con la que se trabajó permanece confidencial. Por otra parte, se agradece a Katerina Dontsova de la Universidad de Arizona por la información disponible facilitada que permitió el desarrollo de esta memoria.

Trabajo Experimental

El trabajo experimental en base al cual se calibran las simulaciones consiste en un estudio en mesocosmo controlado en el laboratorio Ecotron Ile-de-France (Figura 2) donde se irrigaron muestras de basalto granular en contenedores de 1 metro de espesor, durante cuatro eventos con agua desionizada en equilibrio con diferentes concentraciones de CO₂ (400, 800 ppm) y a temperaturas de 25°C y 30°C. Además de esto, se agregaron tratamientos biológicos plantando tres especies orgánicas diferentes. Los tratamientos aplicados fueron: a) Sin presencia de plantas; b) Césped; c) Leguminosas herbáceas y d) Leguminosas leñosas. En total se tienen 16 mesocosmos con diferentes tratamientos, que fueron duplicados y replicados en el tiempo generando 64 mesocosmos en total para el estudio, los detalles de la configuración completa del trabajo experimental se encuentran en la Tabla 1.

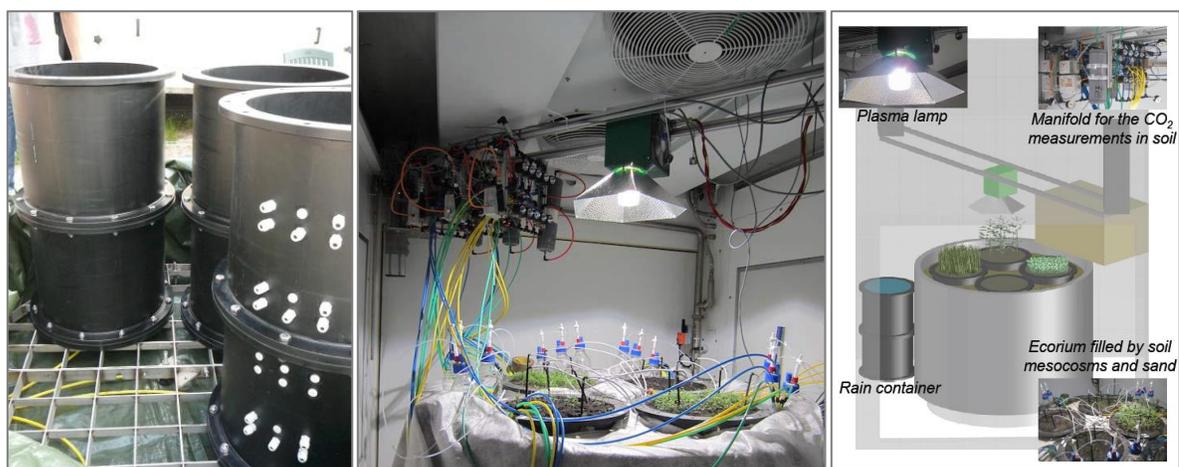


Figura 2: Configuración del experimento con mesocosmos controlados en Ecotron Ile-de-France. En la figura de la izquierda se observan los contenedores donde se deposita el material granular, en la figura del centro se muestran el tratamiento que considera las cuatro plantas y el caso sin presencia de plantas, y la figura de la derecha muestra la configuración experimental de forma descriptiva.

Tabla 1: Configuración experimental del trabajo realizado en mesocosmos controlado.

Tipo de suelo	Concentración CO ₂ atm	Temperatura	Características del Experimento
Sin presencia de plantas	400 ppm	25°C	Tipo de agua: desionizada en equilibrio con CO₂ y O₂ Tipo de suelo: basalto granular. Flagstaff, AZ. Composición mineral del suelo:
		30°C	
Césped	800 ppm	25°C	Vidrio Basáltico (58%) Labradorita (23%) Forsterita (12.6%) Titanomagnetita (1.1%) Dióxido (5.3%)
		30°C	
Leguminosas herbáceas	400 ppm	25°C	Tiempo del experimento: 4 meses Flujos de lluvia intercalados con periodo de menor irrigación
		30°C	
Leguminosas leñosas	800 ppm	25°C	Flujo de lluvia: 37.5 mm h-1 Cantidad 4 eventos Duración 2.5 horas cada evento Flujo total: 93.75 mm
		30°C	
Leguminosas leñosas	400 ppm	25°C	Flujo de menor irrigación: 5 mm h-1 Duración: 2 horas entre periodos de lluvias Flujo total: 10 mm
		30°C	

En el trabajo experimental se analizó el carbono y el nitrógeno de soluciones de poro recolectadas al final de cada evento de lluvia a 4 profundidades diferentes (16, 30, 60, 100 cm). Las muestras de la solución del suelo fueron recolectadas al vacío después de cada evento de lluvia y analizadas para determinar pH, conductividad eléctrica y composición de elementos mayoritarios y traza para cada caso. Finalmente, concluyen en base a resultados de soluciones acuosas, que elevadas concentraciones de CO₂ parecieran afectar al pH y conductividad eléctrica de la solución del suelo, pero no afectarían las concentraciones de carbono orgánico disuelto.

La meteorización de basaltos ya ha sido estudiada mediante modelos de transporte reactivo por autores como: Dontsova et al., (2009) que estudiaron efectos de la meteorización de basalto granular en las propiedades hidráulicas de una ladera; Aradottir et al., (2012) que concluyen mediante modelos de transporte reactivo que formaciones de basalto comprenden un almacenamiento geológico ideal de CO₂; Pérez-Fodich & Derry, (2019) investigan como la biota contribuye a la rápida meteorización química de basaltos en Hawái.

Los modelos de transporte reactivo desarrollados en este trabajo buscan simular los cambios mineralógicos producto de la disolución de vidrio basáltico y la precipitación de fases sólidas secundarias involucradas en la meteorización. Se utilizan datos de concentraciones de especies acuosas del trabajo experimental para determinar una calibración correcta del modelo numérico con el experimento mediante la comparación de resultados solo de las condiciones sin mediación de plantas.

1.3 Hipótesis del Trabajo

Las tasas de precipitación y disolución de fases sólidas que participan en la meteorización de basalto se ven afectadas de manera directa con el aumento de la temperatura y CO₂ atmosférico.

1.4 Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en determinar mediante modelos de transporte reactivo los efectos que tienen el aumento de la temperatura y la concentración de CO₂ atmosférico en la meteorización de basaltos.

Para cumplir con este objetivo se consideran los siguientes objetivos específicos.

- Determinar los controles mineralógicos que afectan a los sólidos involucrados en la meteorización de basalto estableciendo las tasas de disolución/precipitación mineral.
- Identificar el modo en que los flujos de meteorización de basalto se verán afectados si se mantienen los valores proyectados a 100 años de CO₂ atmosférico en un escenario donde no se aplican medidas de mitigación que frenen el cambio climático actual y manteniendo un desarrollo socioeconómico principalmente asociado a quema de combustibles fósiles.

2 Metodología

Como parte de la metodología de trabajo se recopilan datos de especies acuosas y pH para cada muestra acuosa de suelo sin presencia de tratamientos biológicos del trabajo experimental, estas corresponden a un total de 256 muestras analizadas: que se diferencian en profundidad de 16, 30, 60 y 100 cm y eventos de lluvia (R1, R2, R3, R4) con separación de 30 días entre ellos. Este esquema de muestreo se aplicó para cada escenario ambiental a concentraciones de CO₂ atmosférico de 400 y 800 ppm y para ambas temperaturas (25° y 30 °C). Se realiza dos veces el experimento y cada muestra presenta además un duplicado (Tabla 2).

Tabla 2: Grilla que indica la cantidad de muestras de solución acuosa analizadas a partir de los resultados del trabajo experimental

<u>Suelo sin presencia de plantas</u>		400 ppm 25°C				400 ppm 30°C				800 ppm 25°				800 ppm 30°C			
Simulación	Lluvia	16 cm	30 cm	600 cm	100 cm	16 cm	30 cm	600 cm	100 cm	16 cm	30 cm	600 cm	100 cm	16 cm	30 cm	600 cm	100 cm
1	R1	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R3	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R4	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
2	R1	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R3	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2
	R4	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x2

Se identifican los minerales primarios y secundarios que participan durante la meteorización en base a bibliografía, y a partir de las concentraciones de especies acuosas se calculan los índices de saturación de las fases sólidas involucradas. El índice de saturación (*IS*) indica la extensión en que una solución en particular está subsaturada o sobresaturada con respecto a una fase sólida en particular (Ecuación 4):

$$IS = \log(\Omega) = \log\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) \quad (4)$$

donde *Q* es el producto de actividad iónica y *K_{eq}* es la constante de equilibrio para la reacción de disolución mineral. Los valores positivos de *IS* indican que el fluido se encuentra sobresaturado con respecto a la fase sólida, los valores negativos indican un fluido subsaturado con respecto al mineral, y *IS* igual a cero señalan el equilibrio. Los *IS* de los minerales se calculan a partir del software CrunchFlow para el caso de la simulación y mediante el software Geochemist's Workbench (de ahora GWB) para el manejo de los datos experimentales. Ambos softwares corresponden a simuladores geoquímicos, donde CrunchFlow es el utilizado para el desarrollo de

los modelos de transporte reactivo de esta memoria y GWB solamente se utilizó para el cálculo de los índices de saturación a partir de los resultados experimentales de especies acuosas debido a la rapidez de este para el manejo de datos (Bethke et al., 2012).

El software CrunchFlow (Steeffel & Lasaga, 1994), utilizado para la elaboración de los modelos de transporte reactivo de este trabajo, permite la modelación de transporte reactivo multicomponente mediante la discretización de un volumen finito para la solución de las ecuaciones diferenciales acopladas que enlazan flujo, transporte de solutos, equilibrio multicomponente y reacciones cinéticas en un medio poroso y/o fluidos (Steeffel et al., 2015). Cabe mencionar que se simulará el experimento de forma teórico-numérica donde la base de datos termodinámicos de minerales y especies acuosas es la misma para ambos programas (GWB y CrunchFlow), además se consideran los mismos parámetros experimentales para la simulación con el fin de obtener resultados comparables. CrunchFlow ya ha sido utilizado en estudios anteriores para la modelación de meteorización química e interacción agua-roca (e.g. Dontsova et al., 2009; Maher et al., 2009; Pérez-Fodich et al., 2019; Heidari et al., 2017; Moore et al., 2012; Lawrence et al., 2014). Para este trabajo se ha seleccionado este software debido a la capacidad que tiene para resolver problemas de flujo en medios no saturados, implementando la ley de Darcy-Buckingham para medios no saturados junto con la ecuación de continuidad para condiciones de flujo transitorio a través de la solución numérica de la ecuación de Richards.

El código considera una discretización espacial del medio poroso no saturado mediante la subdivisión de la distancia en incrementos definidos y específicos estableciendo una grilla espacial. Se le deben indicar condiciones de borde al sistema, junto con las especies primarias, secundarias y minerales que van a reaccionar. Además, otros parámetros como la temperatura, porosidad, contenido de gases, difusión, velocidad de flujo, etc., pueden ser definidos en cada simulación (Steeffel et al., 2015). En términos generales el programa permite modelar el paso de un flujo a través de un medio poroso resolviendo las ecuaciones de transporte entre el fluido y el medio poroso (considerando procesos advectivos y difusivos) además de calcular las reacciones que ocurren en el fluido y entre el sólido y el fluido. El software entrega resultados sobre las condiciones geoquímicas del sistema, incluyendo el pH del fluido, concentraciones elementales en el fluido y el medio poroso, especiación en el fluido, índices de saturación, tasas y volumen de disolución o precipitación de minerales. Además también modela los parámetros de transporte como velocidad de flujo, porosidad, permeabilidad o tortuosidad. Todos estos parámetros se resuelven para cada punto de la grilla y en función del tiempo, lo que permite hacer un análisis de la evolución espacio temporal de las especies involucradas en la simulación.

2.1 Fundamentos numéricos

A continuación, se presentan las ecuaciones principales que se resuelven numéricamente por el software de CrunchFlow:

2.1.1 Ecuación de conservación de masa

La ecuación de transporte que expresa la conservación de masa de un soluto está dada por la Ecuación 5 (Steeffel & Lasaga 1994):

$$R_i = \frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_f M_{H_2O} C_i) + \nabla \cdot (-D \nabla(\rho_f M_{H_2O} C_i) + u \rho_f M_{H_2O} C_i); \quad (i = 1, 2, \dots, N_{tot}) \quad (5)$$

Esta ecuación indica que la tasa de cambio que sufre una especie en solución (término R_i) dependen de la variación de la especie i en el tiempo (primer término de la ecuación) más el transporte que sufre la especie ya sea por difusión y advección (segundo término de la ecuación). Los términos dentro de la ecuación corresponden a porosidad (ϕ), densidad del fluido (ρ_f), fracción de masa de H₂O (M_{H_2O}), concentración de la especie i (C_i), tensor de dispersión-difusión (D), velocidad del fluido (u). El término de reacción R_i es formado por reacciones de disolución-precipitación R_i^{min} (heterogénea o reacciones minerales), reacciones acuosas R_i^{aq} (homogéneas), de la siguiente forma:

$$R_i = R_i^{min} + R_i^{aq} \quad (5)$$

Ambos términos R_i^{min} y R_i^{aq} pueden ser escritos como la ecuación 6. La diferencia es que para las reacciones minerales se consideran todas las reacciones fluido-mineral que afectan a la especie i , en cambio, para las reacciones acuosas se considera la tasa de producción de un componente primario a partir de la suma de las tasas de producción de especies secundarias:

$$R_i^{min,aq} = - \sum_1^{N_x} V_{ix} r_x \quad (6)$$

donde para R_i^{min} , N_x es el número de minerales en la roca, V_{ix} es el número de moles de i en el mineral y r_x es la tasa de precipitación/disolución del mineral por unidad de volumen de roca. Mientras que para R_i^{aq} , N_x es el número de especies secundarias, V_{ix} es el número de moles de i en el componente primario y r_x es la tasa de reacción de especies secundarias. Asumiendo que varias especies acuosas están en equilibrio químico, se puede reducir el número de concentraciones independientes, es decir, si el sistema contiene N_{tot} de especies acuosas, se pueden resolver N_x reacciones químicas linealmente independientes para reducir las N_{tot} especies a N_c componentes químicos independientes. Se tienen así, N_c especies primarias designadas como C_j y N_x especies secundarias. El equilibrio químico entre la reacción de especies primarias y secundarias toma la forma de:

$$A_i \leftrightarrow \sum_1^{N_c} V_{ij} A_j \quad ; (i = 1, \dots, N_x) \quad (7)$$

Donde A_j y A_i corresponden a las fórmulas químicas de las especies primarias y secundarias respectivamente, y V_{ij} es el número de moles de la especie primaria en un mol de la especie secundaria.

2.1.2 Leyes de tasas de reacción

Se usa una ley de tasa de reacción cinética basado en el supuesto de que el acople y desprendimiento de iones de la superficie mineral no es un proceso instantáneo, es decir, que las reacciones de disolución y precipitación de minerales están controladas por una ley cinética. Las leyes para tasas de disolución y precipitación mineral que se utilizarán en este estudio siguen una formulación que depende del estado de saturación de la solución con respecto a cada mineral. Definimos entonces el término de afinidad (o “distancia” al equilibrio químico) en función del producto de actividad Q_s y la constante de equilibrio para la reacción:

$$Q_s = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{V_{js}} \quad (8)$$

donde los términos a_j corresponden a las actividades de las especies primarias que describen la reacción de disolución-precipitación para el mineral. En este estudio sólo se utilizan leyes cinéticas de orden cero (sin dependencia en las actividades de distintos iones) y con una dependencia lineal con respecto al término de la afinidad. Por lo tanto, la ley de tasa de reacción queda expresada como la ecuación a continuación.

$$R = -A * k * \left(1 - \frac{Q_s}{K}\right) \quad (9)$$

El término A se refiere al área de superficie del mineral en la roca, k es la constante cinética de la tasa de disolución o precipitación, K es la constante de equilibrio de la reacción de disolución y Q_s es el producto de actividades.

CrunchFlow es capaz de resolver las ecuaciones de transporte y reacción. El programa presenta dos modos o fundamentos numéricos para resolver estas ecuaciones acopladas. La primera modalidad es el modo Time Operator Splitting (OS3D), el cual resuelve la ecuación diferencial de forma directa desacoplando los términos de transporte y reacción de la ecuación y resolviéndolos de forma separada para cada intervalo de tiempo. El software también puede resolver el sistema de ecuaciones de manera implícita (GIMRT). Este esquema resuelve las ecuaciones de transporte y reacciones de manera simultánea. Este método está diseñado para simular la interacción agua-roca sobre períodos de tiempo largos, donde el campo de concentración acuosa está en estado estacionario o cuasi estacionario (Steeffel, 2009). En este estudio se utilizará el enfoque implícito (GIMRT) debido a que a diferencia del modo OS3D, este no presenta problemas de resolución espacial y además utiliza menor tiempo computacional.

2.2 Construcción del modelo numérico

Las simulaciones numéricas consisten en un flujo en una dimensión que pasa a través de un medio poroso. Este medio poroso consiste en una columna de 1 metro de espesor de basalto granular, cuya composición es similar a la tefra basáltica de Flagstaff, Arizona, que corresponde a la utilizada en el trabajo experimental. El fluido que infiltra el medio poroso corresponde a agua desionizada en equilibrio con oxígeno (20%) y CO₂ atmosférico (400 y 800 ppm) y a diferentes temperaturas del aire (25° y 30°C). El agua antes de entrar en contacto con la columna de basalto presenta un pH de 5.4, equivalente al equilibrio con dichas concentraciones de CO₂. Se ignora el efecto de evapotranspiración en el balance de agua que infiltra el medio poroso. Además, se asume que solo ocurre interacción abiótica de agua roca y no se incluyen ecuaciones para el crecimiento ni descomposición de biomasa. Los datos de la química, mineralogía y datos físicos del material poroso basáltico han sido investigados previamente (Dontsova et al., 2009; Pangle et al., 2015; Pohlmann et al., 2016). Dentro de las fases primarias que participan en la simulación se decide utilizar solo vidrio basáltico, debido a que corresponde a un 58% del volumen en la roca. Para el caso de minerales secundarios, se utilizaron fases reconocidas por precipitar como resultado de la meteorización incongruente de vidrio basáltico (Stefansson & Gislason, 2001; Aradottir et al., 2012; Pohlmann et al., 2016; Pérez-Fodich & Derry, 2019, Chorover et al., 2004). Estas fases secundarias corresponden a calcita, aluminosilicatos de baja cristalinidad como la alofanita y la

imogolita, además de oxihidróxidos de hierro como la ferrihidrita y la goetita. En la construcción del modelo se deben definir las especies acuosas primarias y secundarias. Debido a la composición del vidrio basáltico y la presencia de los gases atmosféricos CO_2 y O_2 , se definieron como especies primarias: H^+ , CO_2 (aq), SiO_2 (aq), O_2 (aq), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , y $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (aq), para considerar todas las especies primarias que definen los componentes del sistema, y al tratarse de agua desionizada la concentración de estas especies es igual a cero en el agua que infiltra el sistema. Para el caso de las especies secundarias se utiliza la función de “*database_sweep*” de CrunchFlow para determinar todas las posibles especies secundarias que participan en la simulación. CrunchFlow calcula las actividades de cada especie durante la simulación. Más detalles de esto se encuentran en el ANEXO A – Códigos de CrunchFlow.

Siguiendo el trabajo experimental, se definen los parámetros temporales y espaciales del modelo, las velocidades de flujo y los escenarios de concentraciones de CO_2 y temperatura. Se establece que: (1) El tiempo máximo de duración para cada simulación es de 120 días, equivalente a la duración de los experimentos; (2) los puntos de control espacial correspondientes a las series de tiempo de CrunchFlow se encuentran a 16, 30, 60 y 100 cm, de acuerdo con los puntos de muestreo de los experimentos; (3) las temperaturas de interés para el estudio son 25°C y 30°C ; (4) las concentraciones de CO_2 atmosférico para los escenarios de concentración actual y proyectada corresponden a 400 ppm y 800 ppm respectivamente. Además de estos parámetros fijos, se realiza un análisis de sensibilidad para determinar un rango para los parámetros de saturación líquida, constante de flujo de gas, y constantes cinéticas de reacción para los distintos minerales.

El término de la saturación de poro indica el volumen de poro que está ocupado por agua. Por lo tanto, la saturación de poro controla la cantidad de CO_2 (g) que ingresa a la columna de basalto. La constante de flujo de gas se varía considerando que esta afecta en la tasa de inyección del CO_2 gaseoso en el medio poroso. Las tasas de reacción mineral afectan de manera directa la composición de la solución acuosa, ya que la precipitación o disolución mineral genera liberación o secuestro de especies acuosas e iones disueltos. Cabe mencionar que de acuerdo con la ecuación 9, ajustar la constante cinética tiene el mismo efecto que ajustar el área de superficie, pues la ecuación depende linealmente de ambos términos. Las condiciones de borde para los modelos corresponden a tipo Dirichlet en la superficie de la columna solo para los eventos de lluvia y en la parte final de la columna se establece condición de flujo. La condición de tipo Dirichlet es usada para flujos advectivos igual a cero (como este caso) y permite calcular el flujo difusivo en el borde del dominio. La condición de flujo establece que el código use el valor y la dirección del flujo advectivo, si el problema como en este caso, corresponde solo a un problema de difusión, la especificación de flujo resulta en un problema sin condición de borde.

2.2.1 Simulaciones de flujo estacionario y transiente

El experimento de meteorización consiste, de manera general, en cuatro eventos de lluvia, que ocurren en un transcurso de 120 días, cada evento de lluvia está separado por un intervalo de 30 días. El sistema se encuentra sometido a diferentes concentraciones de CO_2 atmosférico (400 y 800 ppm) y a diferentes temperaturas (25° y 30°C). Inicialmente se ha modelado el experimento para tres casos de flujo estacionario y transiente: un caso estacionario, uno semi estacionario y finalmente, un caso no estacionario (siendo éste el más cercano al desarrollo experimental) como se señala a continuación:

- Simulación 1: Estado estacionario, es decir no presenta variación de la velocidad de flujo durante el transcurso del tiempo. Se considera un flujo de lluvia en equilibrio con CO₂ atmosférico que se inyecta a la columna de basalto durante 120 días a una tasa constante de flujo de 4.625 mm/día. Esta tasa de flujo es simplemente un promedio distribuido en 120 días de los eventos puntuales del experimento. El código de la simulación se encuentra en el ANEXO A – Códigos de CrunchFlow.
- Simulación 2: Consiste en una simulación semi-estacionaria, no existe una variación de la velocidad de flujo en el tiempo, pero sí hay una separación de los eventos de lluvia especificado en el código. Corresponde a cuatro eventos de lluvia consecutivos, donde cada evento dura un tiempo de 2.5 horas con una tasa de flujo de 3.75 mm/hr. En esta simulación no se consideran períodos secos. Para este efecto, se implementan cuatro códigos con las mismas instrucciones geoquímicas, un ejemplo del código se encuentra en el ANEXO A – Códigos de CrunchFlow.
- Simulación 3: Este es el caso no estacionario, por lo tanto, cambia el flujo de lluvia a lo largo del tiempo. Corresponde a una intercalación de los cuatro eventos de lluvia a una tasa de flujo de 37.5 mm/hr, con cuatro períodos secos de duración 722.5 horas, con una tasa de flujo de 0.626 mm/hr. Cada evento de lluvia demarca un tiempo transcurrido de 30 días, Se comienza la secuencia con el evento de lluvia. Un ejemplo del código del ciclo de lluvia y uno del ciclo seco se encuentran en el ANEXO A – Códigos de CrunchFlow.

Cada secuencia será modelada en primera instancia cuatro veces, considerando la combinación de concentraciones de CO₂ y temperatura antes mencionados: (1) 400 ppm y 25°C; (2) 400 ppm y 30°C; (3) 800 ppm y 25°C; (4) 800 ppm y 30°C. Finalmente se seleccionará la simulación que reproduzca el comportamiento del CO₂(g) en el experimento, para la interpretación final de resultados.

2.2.2 Incorporación de Ácidos Orgánicos

Se agrega una última simulación para ver el comportamiento mineral en presencia de ácidos orgánicos. La importancia de estos compuestos radica en que son importantes agentes en la meteorización de silicatos, producidos por actividad microbiana tras la descomposición de materia orgánica. Los ácidos orgánicos juegan un rol importante en la disolución mineral, afectando la meteorización mediante cambios en las tasas de disolución disminuyendo el pH de la solución y/o por la formación de complejos con cationes de la superficie mineral (Drever & Stillings, 1997).

El modelo incorpora 10 μM de los compuestos ácido oxálico y cítrico debido a su efectividad en la formación de complejos con Al y Fe (III), y dado que su interacción con aluminosilicatos ha sido bien estudiada (Drever & Stillings, 1997; Stillings et al., 1998; Oelkers & Gislason 2001; Neaman et al., 2005b; Cama & Ganor, 2006; Ganor et al., 2009). El citrato es efectivo en la liberación de cationes incluyendo Si, y favorece la liberación de Fe. Oxalato es el segundo mejor agente de lixiviación. Li et al., (2006) muestra que la movilidad de Al es mejorada por ácido cítrico y oxálico. Estos compuestos se agregan en el fluido que infiltra con la composición inicial de la lluvia. Con la finalidad de buscar un mejor acercamiento que reproduzca la formación de orgánicos exudados en la rizósfera (zona del suelo donde interactúan raíces de plantas y microorganismos) y que son rápidamente transportados debido a su alta conductividad y rápida velocidad del flujo en el sistema. Un ejemplo de este código se encuentra en el ANEXO A – Códigos de CrunchFlow.

En la simulación solo Fe(III) y Al pueden formar complejos con oxalato y citrato y sus respectivas constantes de estabilidad se encuentran en la Tabla 3. Estos valores fueron obtenidos de la base de datos termodinámica Minteq (Morrey et al., 1985). Complejación con otros metales en el sistema no fue incluido.

Tabla 3: Constantes de disociación estándar para complejos de oxalato y citrato con Fe(III) y Al usados en la simulación con ácidos orgánicos.

Reacción de complejación	Log K_{eq} 25°C
$Fe - Oxalato^+ \rightarrow Fe^{3+} + Oxalato^{2-}$	-9.15
$Fe(Oxalato)_2^- \rightarrow Fe^{3+} + 2Oxalato^{2-}$	-15.45
$Fe(Oxalato)_3^- \rightarrow Fe^{3+} + 3Oxalato^{2-}$	-19.83
$Fe - Citrato_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+} + Citrate^{3-}$	-13.13
$Fe - H - Citrato^+ \rightarrow Fe^{3+} + H^+ + Citrato^{3-}$	-10.17
$Fe - (OH) - Citrato^- \rightarrow Fe^{3+} + Citrato^{3-} + H_2O$	-1.79
$Al - Oxalato^+ \rightarrow Al^{3+} + Oxalato^{2-}$	-7.73
$Al - (Oxalato)_2^{2-} \rightarrow Al^{3+} + 2Oxalato^{2-}$	-13.41
$Al - (Oxalato)_3^{3-} \rightarrow Al^{3+} + 3Oxalato^{2-}$	-17.09
$Al - H - Oxalato^{2+} \rightarrow Al^{3+} + H^+ + Oxalato^{2-}$	-7.46
$Al - (OH) - Oxalato_{(aq)} + H^+ \rightarrow Al^{3+} + Oxalato^{2-} + H_2O$	-2.57
$Al - (OH) - (Oxalato)_2^- + H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2Oxalato^{2-} + H_2O$	-6.84
$Al - (OH)_2 - Oxalato^- + 2H^+ \rightarrow Al^{3+} + Oxalato^{2-} + 2H_2O$	3.12
$Al - Citrato_{(aq)} \rightarrow Al^{3+} + Citrate^{3-}$	-9.98
$Al(Citrato)_2^- \rightarrow Al^{3+} + H^+ + Citrato^{3-}$	-14.83
$Al - H - Citrato^+ \rightarrow Al^{3+} + H^+ + Citrato^{3-}$	-12.85

Datos termodinámicos de la base de datos Minteq (Morrey et al., 1985)

2.3 Manejo de los datos experimentales

Del trabajo experimental se tiene información respecto a la concentración elemental de los fluidos de poro a diferentes profundidades. Se utiliza “Geochemist’s Workbench” (GWB), un software que permite trabajar con hojas de cálculo de datos geoquímicos, para trabajar con los datos experimentales sin tratamiento biológico (256 muestras considerando replicados). El primer paso consiste en modificar la base de datos para que sea consistente con la utilizada en CrunchFlow. Posteriormente, se deben ingresar los datos de las concentraciones de los elementos respectivos en una “Geochemist’s Spreadsheet” (GSS) y mediante el módulo de química acuosa de GWB (*SpecE8*), se calculan los índices de saturación para las fases minerales utilizadas durante la simulación en CrunchFlow, que corresponden a todas las fases minerales que participan en la modelación de meteorización de basalto. Es importante destacar que el programa necesita que esté la concentración de todos los elementos que participan en la reacción de un determinado mineral para poder entregar el valor del índice de saturación respectivo, por tanto, debido a que algunas muestras no presentaban información para determinados elementos, el total de 256 muestras fue reducido.

2.4 Disolución y Precipitación Cinética

Los minerales que participan en la meteorización de basalto se encuentran en la Tabla 4. De los fases primarias que participan solo se seleccionó el vidrio basáltico debido a la duración de la simulación y la cinética mineral. En la Tabla 4 se indican las reacciones de hidrólisis respectivas junto a sus constantes de equilibrio a los 25°C. También se incluyen las energías de activación y constantes de reacción cinética utilizadas, que corresponde a los parámetros cinéticos para las leyes de disolución y precipitación de minerales.

Tabla 4: Fases sólidas que se consideran en la simulación numérica como relevantes en el proceso de meteorización de basalto.

Mineral	Reacción de hidrólisis	$\log K$ 25°C	E_a (kcal/mol)	k ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Vidrio Basáltico ^a	$\text{Vidrio basáltico} + 4.38\text{H}^+$ $\rightarrow 0.44\text{Ca}^{2+} + 0.3\text{Mg}^{2+} + 0.26\text{Na}^+ + 0.06\text{K}^+$ $+ 0.62\text{Al}^{3+} + 0.38\text{Fe}^{2+} + 0.01\text{Mn}^{2+}$ $+ 0.03\text{HPO}_4^{2-} + 0.07\text{Ti}(\text{OH})_{4(\text{aq})} + 1.955\text{H}_2\text{O}$ $+ 1.8\text{SiO}_{2(\text{aq})}$	17.61	6.09	-12
Alofanita ^b	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{1.22}(\text{H}_2\text{O})_{2.5} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 1.22\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 5.5\text{H}_2\text{O}$	10.957	15	-13
Imogolita ^b	$\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SiO}_{2(\text{aq})}$	11.63	15	-13
Ferrihidrita ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.5556	0	-10
Goetita ^c	$\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.5345	0	-10
Calcita ^c	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.8487	15	-5

[a] Pohlmann et al., 2016. Corresponde a un mineraloide.

[b] Stefansson & Gislason, 2001

[c] EQ3/EQ6 database (Wolery et al., 1990)

3 Resultados

3.1 Simulación en una dimensión – CrunchFlow

El modelo de transporte reactivo considera la simulación S3 como simulación base, es decir aquella no estacionaria que considera una columna de basalto, de 1 m de espesor, que reacciona con un fluido en forma de lluvia que está en equilibrio con CO_2 atmosférico y oxígeno. Se consideran cuatro eventos de lluvia de 2.5 horas de duración con flujo de 0.0375 m/hr intercalados con cuatro eventos “secos” con un flujo de lluvia de $6.24 \times 10^{-4} \text{ m/hr}$ durante un mes aproximadamente. La simulación tiene una duración total de 120 días. De las tres simulaciones base planteadas el parámetro que permitió determinar la simulación más adecuada corresponde al comportamiento del CO_2 (aq), cuyos resultados obtenidos son similares con los resultados experimentales (ítem 3.1.1).

3.1.1 Variaciones de CO_2 en solución

El comportamiento del CO_2 en solución varía según la simulación establecida. En el caso estacionario (S1), donde se tiene un flujo constante de agua por 120 días, las concentraciones se estabilizan desde los 20 días transcurridos desde el inicio del experimento tomando valores casi constantes (Figura 3.a). Para el caso semi-estacionario (S2) las concentraciones fluctúan al inicio de la simulación por el tiempo que ocurren los eventos de lluvia y durante el resto de los días las concentraciones se mantienen constantes (Figura 3.b). Ambas simulaciones fueron graficadas para el caso de 400 ppm de CO_2 y 25°C . Ninguno de estos comportamientos coincide con lo esperado, por lo que se descartaron estas simulaciones.

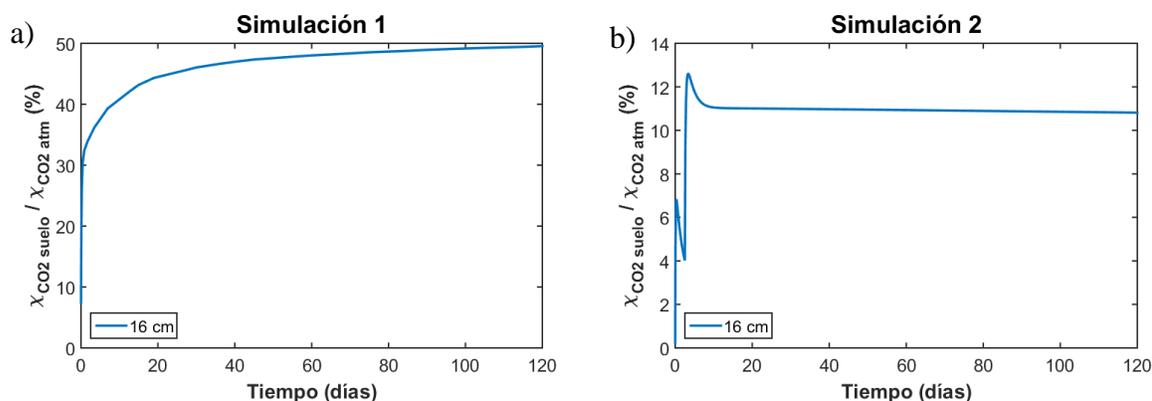


Figura 3: a) Comportamiento del CO_2 (aq) en Simulación 1 caso estacionario. b) Comportamiento del CO_2 (aq) en Simulación 2, caso semi estacionario. Resultados expresados como la razón porcentual entre las concentraciones en solución sobre las concentraciones de PCO_2 .

La simulación no estacionaria, que considera los períodos mojados y secos (S3) a una concentración de 400 ppm de CO_2 y 25°C , muestra razones de $\chi_{\text{CO}_2 \text{ suelo}} / \chi_{\text{CO}_2 \text{ atm}}$ entre un 10 y 35% en la simulación (Figura 4.a), estos porcentajes difieren con los obtenidos en los resultados experimentales. Se desconoce la metodología con la que se interpretaron los resultados experimentales a partir del cual se obtienen valores negativos de las concentraciones, no obstante, el comportamiento de la simulación es similar con el observado en los resultados experimentales correspondientes a la línea roja para suelo sin presencia de plantas (“Soil”) (Figura 4.b), lo que permite establecer que la simulación más adecuada para el estudio es S3, donde las concentraciones de CO_2 (aq) disminuyen al momento del evento de lluvia debido a un aumento en la cantidad de

flujo, mientras que en los periodos secos, donde disminuye la cantidad de solución en el sistema, se concentra el CO_2 (aq).

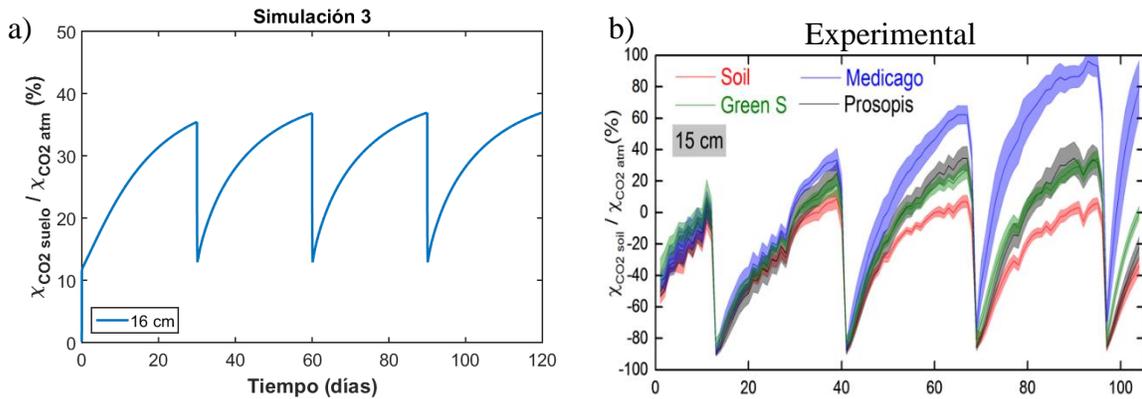


Figura 4: a) Comportamiento del CO_2 (aq) en Simulación 3. b) Comportamiento del CO_2 (aq) tras resultados experimentales. Resultados expresados como la razón porcentual entre las concentraciones en solución sobre las concentraciones de PCO_2 .

Ya seleccionado el modelo base correspondiente a la simulación 3, se continúa con el resto de los resultados y discusiones a partir de variaciones a esta simulación, donde se realizan cuatro simulaciones (de ahora en adelante casos) diferentes que consideran dos concentraciones de CO_2 atmosférico y dos temperaturas.

- Caso 1 o Caso Base: 400 ppm de CO_2 y 25°C .
- Caso 2: 400 ppm de CO_2 y 30°C .
- Caso 3: 800 ppm de CO_2 y 25°C .
- Caso 4: 800 ppm de CO_2 y 30°C .

De los resultados para el comportamiento de CO_2 en solución se observa en la Figura 5 la variación temporal, espacial y los efectos asociados a mayores temperaturas y concentraciones de CO_2 atmosférico.

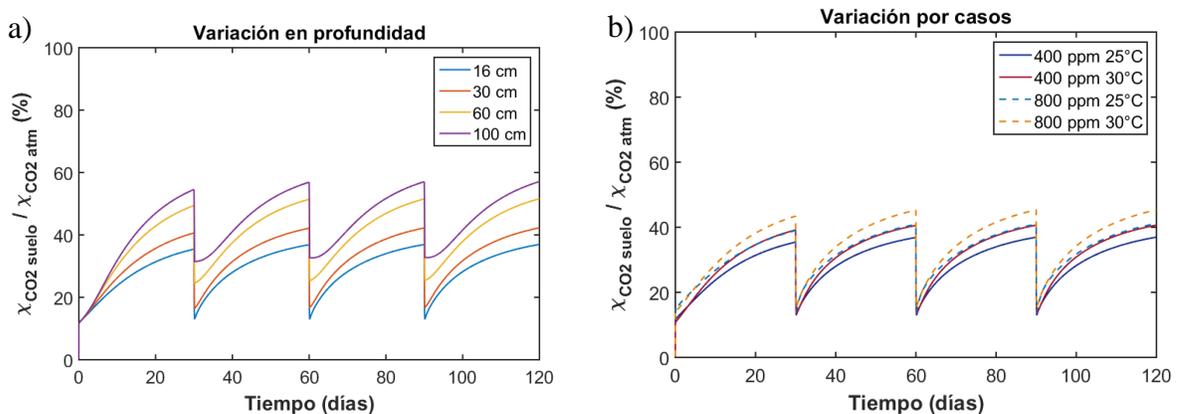


Figura 5: a) Variación del CO_2 (aq) en función del tiempo y profundidad, normalizado con respecto al CO_2 atmosférico. b) Variación del CO_2 (aq) en función del CO_2 atm y la temperatura normalizado con respecto al CO_2 atmosférico.

Se observa así que la variación espacial (Figura 5.a), donde cada línea demarca la variación del compuesto a una profundidad determinada de la columna, las concentraciones aumentan en profundidad, con un aumento de $\sim 20\%$ en la razón graficada entre los 16 y 100 cm, mientras que tras los eventos de lluvia, donde cada montículo demarca un ciclo mojado – seco, no se observa una variación notoria de CO_2 en solución. Respecto a la variación en cada caso de estudio, se tiene

que el aumento en las concentraciones asociado con la temperatura y con las concentraciones de CO_2 atmosférico es casi el mismo, siendo levemente mayor en el caso de mayores concentraciones de CO_2 atmosférico (Figura 5.b).

3.1.2 Variación de pH en solución

Respecto a los resultados tras la simulación, el pH del agua de poro incrementa rápidamente debido a la alta capacidad buffer que presenta el vidrio basáltico. El flujo de lluvia entrante presenta pH 5.4, y al final del ciclo mojado – seco, desde los primeros centímetros de la columna se alcanzan valores alcalinos (pH 8.6) y en la parte más profunda de la columna se alcanza un pH de 8.85. También se vuelve más alcalino después del primer evento de lluvia, pero con una variación mínima, y mantiene un mismo pH para los tres eventos de lluvia siguientes (Figura 6).

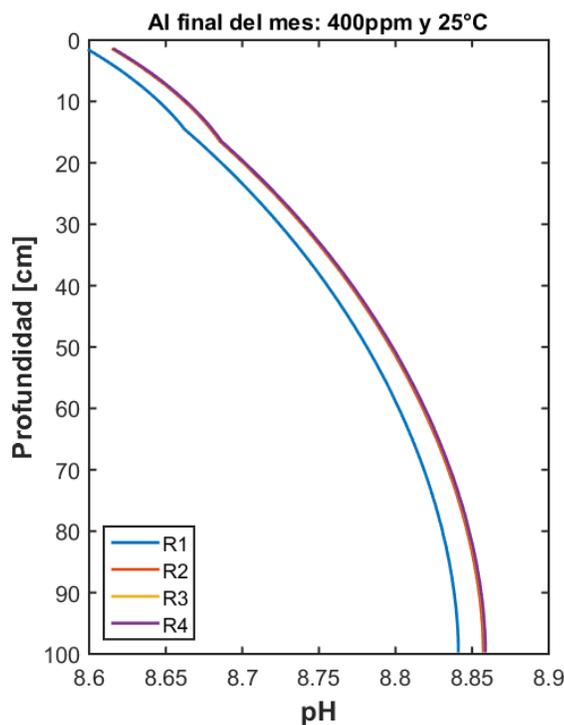


Figura 6: Variación de pH en profundidad y sus variaciones en el tiempo. pH vs Profundidad después de 30 días de ocurrido el evento de lluvia.

La Figura 7 muestra las variaciones asociadas con los cuatro casos de estudio para el aumento del CO_2 y de la temperatura obtenidas tras la simulación y tras el trabajo experimental.

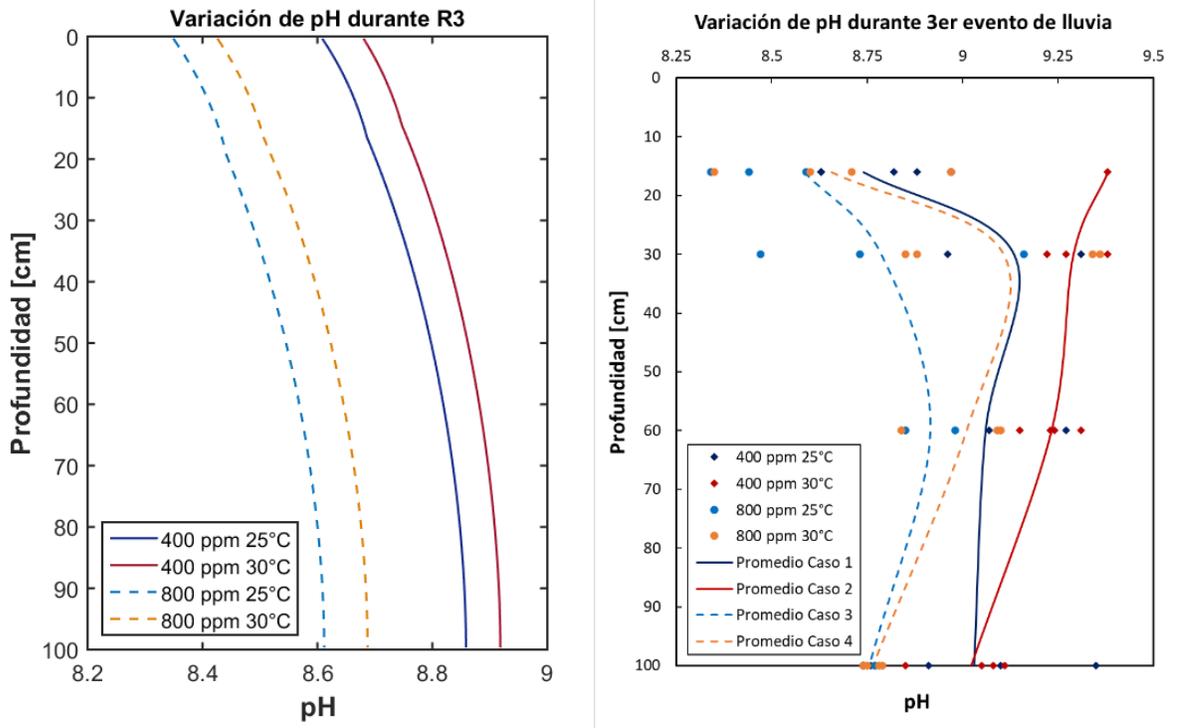


Figura 7: a) Variación de pH según cada caso de estudio (Resultados simulación). b) Variación de pH según cada caso de estudio (Resultados del experimento), las líneas continuas en este gráfico corresponden a un promedio de los valores graficados para cada caso.

Se tiene que a mayores temperaturas aumenta el pH respecto al caso de menor temperatura desde pH 8.85 a 8.91 en la parte más profunda de la columna, mientras que a mayores concentraciones de CO₂ disminuye respecto al caso de 400ppm de CO₂ atmosférico (caso base) desde pH 8.85 a 8.61 (Figura 7.a). Este comportamiento es consistente con los resultados experimentales, aunque la simulación falla en capturar los valores de pH experimentales debido a la dispersión de los datos (Figura 7.b), con valores de datos experimentales ~0.3 unidades de pH más altos que los obtenidos tras la simulación. Los datos experimentales entregan resultados de variación de pH según: valores menores con el aumento de CO₂; valores levemente mayores con el aumento de temperatura y a mayor profundidad; valores estables alcalinos con el transcurso de los eventos de lluvia.

3.1.3 Elementos mayoritarios

Para este estudio se considera el análisis de elementos mayores Ca y Mg que indican cambios en la capacidad buffer del suelo y en la disponibilidad de nutrientes. La Tabla 5 muestra las concentraciones en mg/L de calcio y magnesio a profundidades de 16, 30, 60 y 100 cm obtenidos tras la simulación y obtenidos en el experimento. La Figura 8 muestra los resultados de la simulación y experimentales para las concentraciones de estos elementos, donde cada línea demarca un evento de lluvia (R1, R2, R3, R4). Debido a la dispersión de los datos del trabajo experimental, para estos casos se calcula el promedio de los datos de Ca y Mg para cada profundidad y evento de lluvia.

Tabla 5: Concentraciones de calcio y magnesio obtenidas tras la simulación para cuatro profundidades diferentes en la columna, Sim.: simulación, estos datos son los valores de la izquierda; Exp.: experimento, estos datos son los valores de la derecha

Calcio	R1		R2		R3		R4		
	Sim./Exp.	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	Ca [mg/L]	
16 cm		3.25	1.68	3.42	1.47	3.41	1.53	3.41	2.56
30 cm		2.60	2.47	2.46	2.17	2.45	2.07	2.45	1.82
60 cm		1.97	5.20	1.87	3.54	1.86	2.59	1.86	1.72
100 cm		1.73	12.38	1.64	7.02	1.63	5.09	1.63	4.52
Variación en Prof.		desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	desciende/asciende

Magnesio	R1		R2		R3		R4		
	Sim./Exp.	Mg [mg/L]							
16 cm		28.72	1.13	29.99	0.72	30.07	1.03	30.08	1.28
30 cm		34.43	0.83	36.02	0.52	36.12	0.75	36.13	0.81
60 cm		43.65	1.64	45.83	0.59	45.97	0.77	46.00	0.65
100 cm		49.12	2.84	51.71	1.34	51.88	1.10	51.92	1.03
Variación en Prof.		asciende	desciende						

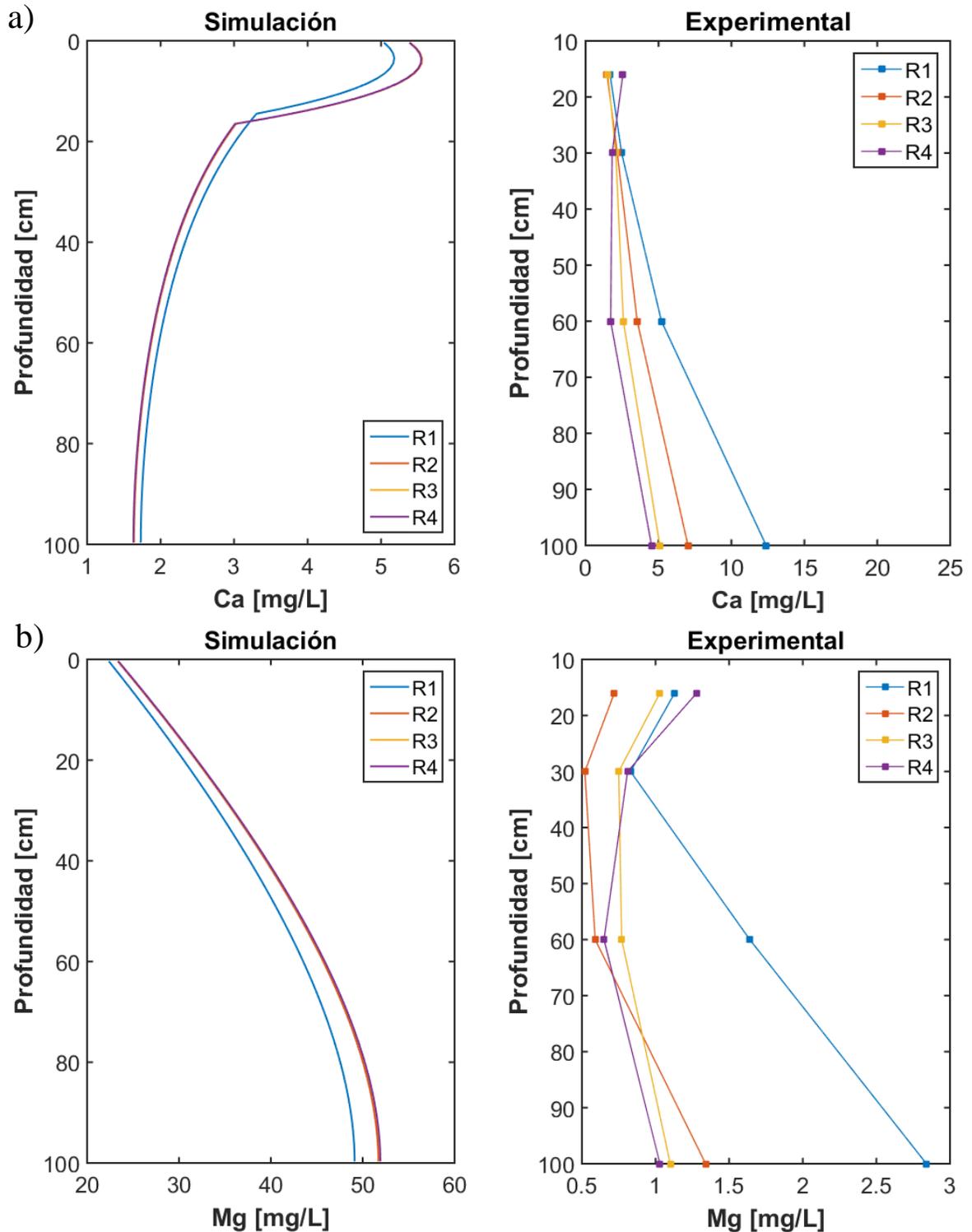


Figura 8: Perfiles de profundidad caso 400 ppm 25°C. a) Datos de calcio obtenidos en la simulación (izquierda) y en el experimento (derecha). b) Datos de magnesio obtenidos en la simulación (izquierda) y en el experimento (derecha). Cada línea demarca un evento de lluvia, R1: lluvia 1; R2: lluvia 2; R3: lluvia 3; R4: lluvia 4.

La simulación predice un comportamiento esperado de calcio que se adecua con los resultados experimentales a pesar de que las concentraciones de este elemento en la simulación son levemente menores a las esperadas. A partir de la Tabla 5 y de la Figura 8.a se observa que hay un descenso en las concentraciones de calcio desde el primer al segundo evento de lluvia, y posterior a este

evento las concentraciones se mantienen. Respecto a las concentraciones de magnesio a partir de la Tabla 5 y de la Figura 8.b se observa el comportamiento opuesto, con un aumento de ~ 5% (desde 41.8 a 43.8 mg/L) en las concentraciones desde el primer al segundo evento de lluvia y posterior a este evento las concentraciones se mantienen. Al comparar los datos experimentales con las simulaciones, las concentraciones de calcio en la simulación alcanzan los 1 y 6 mg/L, encontrándose dentro del mismo orden de magnitud que los datos experimentales (entre 3 y 12 mg/L). Las mayores diferencias se dan en el fondo de la columna (100 cm) con concentraciones entre 2.79 y 10.7 mg/L mayores en los resultados del experimento con respecto a la simulación. Respecto al comportamiento temporal se tiene que tanto en la simulación como en el experimento disminuyen las concentraciones de calcio con los eventos de lluvia (mediciones en la mitad de la columna desde R1 a R3 disminuyen desde 2.07 a 1.96 mg/L en la simulación y desde 2.47 a 2.07 mg/L en el experimento). Mientras que respecto a la variación en profundidad se tiene una discrepancia, donde la simulación muestra disminución en las concentraciones desde 5.17 a 1.72 mg/L y los datos del experimento muestran un aumento de las concentraciones de un 1.53 a 5.09 mg/L durante R3 en profundidad.

Para el caso del magnesio, la comparación con los datos del experimento muestra mayores diferencias con los resultados de la simulación, con concentraciones de magnesio de hasta un orden de magnitud mayor en la simulación (entre 20 y 52 mg/L) con respecto a los resultados del experimento (entre 0.5 y 3 mg/L). Respecto al comportamiento, hay discrepancias en la evolución tras los eventos de lluvia, donde en la simulación aumentan las concentraciones mientras que los datos experimentales muestran menores concentraciones con el paso de los eventos de lluvia. Respecto a la profundidad tanto en la simulación como en el experimento se observa un aumento de las concentraciones a mayor profundidad en la columna. La Figura 9 muestra la variación de las concentraciones de calcio y magnesio en profundidad y para cada caso de estudio, donde los eventos de menor temperatura presentan colores fríos (azul y celeste), los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), los eventos de menor concentración de CO₂ atmosférico se representan en línea continua y los de mayor concentración en línea punteada.

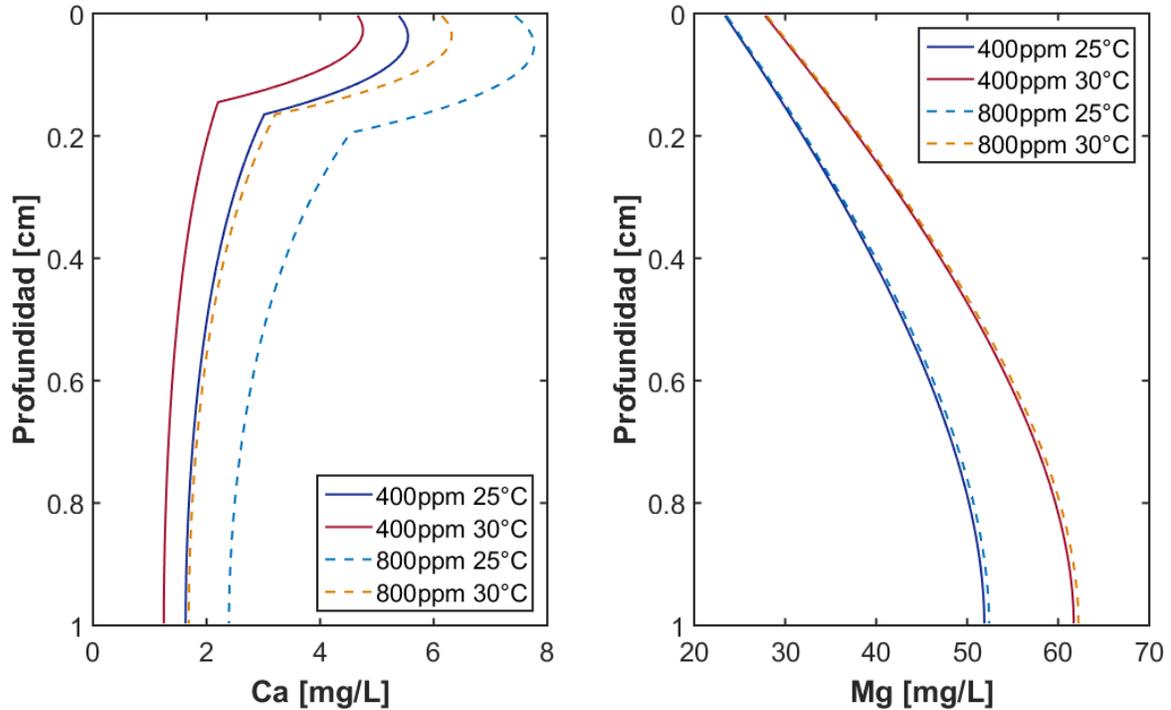


Figura 9: Distribución de las concentraciones de calcio y magnesio para los cuatro casos de estudio en función de la profundidad. La temperatura disminuye concentraciones de Ca y aumenta las de Mg, mientras que el CO₂ aumenta la concentración de ambos elementos. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada.

Respecto a las variaciones en la concentración de cada especie acuosa, se tiene que calcio aumenta a mayores concentraciones de CO₂, mientras que disminuye a mayores temperaturas, lo que puede estar asociado con una precipitación mineral favorecida por la temperatura. Respecto al magnesio se tiene que este aumenta sus concentraciones a mayor temperatura en un 18%, respecto a las mayores concentraciones de CO₂, estas no muestran un aumento significativo en las concentraciones de magnesio.

3.1.4 Elementos menores Al_{tot}, Fe_{tot} y comportamiento de Si

El análisis de los elementos Al total, Fe total y Si se hace en base a que estos elementos caracterizan las transformaciones minerales que ocurren en el sistema considerando disolución de fases sólidas primarias y precipitación de fases amorfas de aluminosilicatos secundarios y oxihidróxidos de hierro. La Tabla 6 muestra las concentraciones en µg/L de aluminio, hierro y en mg/L de silicio a profundidades de 16, 30, 60 y 100 cm obtenidos tras la simulación y obtenidos en el experimento.

Tabla 6: Concentraciones de aluminio, hierro y silicio obtenidas tras la simulación para cuatro profundidades diferentes en la columna, Sim.: simulación, estos datos son los valores de la izquierda; Exp.: experimento, estos datos son los valores de la derecha

Aluminio		R1		R2		R3		R4	
Sim./Exp.	Al [$\mu\text{g/L}$]								
16 cm	36.18	29.03	31.63	24.29	28.22	3.45	25.69	37.41	
30 cm	37.64	48.85	32.79	32.30	29.23	5.07	26.60	27.46	
60 cm	39.61	43.85	34.50	54.27	30.75	27.91	27.98	20.25	
100 cm	40.57	100.15	35.32	157.49	31.49	128.35	28.65	118.56	
Variación en Prof.	asciende								

Hierro		R1		R2		R3		R4	
Sim./Exp.	Fe [$\mu\text{g/L}$]								
16 cm	6.04	18.20	5.62	6.52	5.60	7.26	5.59	42.81	
30 cm	4.61	49.41	4.32	21.68	4.30	16.50	4.30	87.94	
60 cm	3.23	23.86	3.01	57.28	3.00	34.01	3.00	20.47	
100 cm	2.70	17.45	2.51	80.87	2.51	20.33	2.51	50.21	
Variación en Prof.	desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	asciende/	desciende

Silicio		R1		R2		R3		R4	
Sim./Exp.	Si [mg/L]								
16 cm	160.59	43.53	167.35	40.92	167.57	52.06	167.47	51.00	
30 cm	192.51	45.37	200.94	49.26	201.24	49.45	201.13	44.95	
60 cm	244.01	23.94	255.67	32.44	256.12	16.15	256.01	14.15	
100 cm	274.57	8.45	288.42	9.32	289.00	9.35	289.00	9.15	
Variación en Prof.	asciende	desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	asciende	desciende	desciende

La Figura 10 muestra las concentraciones de aluminio total, hierro total y silicio obtenidos tras la simulación y graficados a partir de los resultados del experimento. Para los datos experimentales se calcula un promedio de los datos obtenidos para la primera simulación del experimento (los datos de la simulación realizada una segunda vez se dejan fuera por alejarse mucho los valores y

por falta de información para algunas profundidades). El promedio consideraba los datos para un mismo caso de estudio, considerando mismo evento de lluvia y profundidad. Cada línea en las gráficas demarca un evento de lluvia (R1, R2, R3, R4):

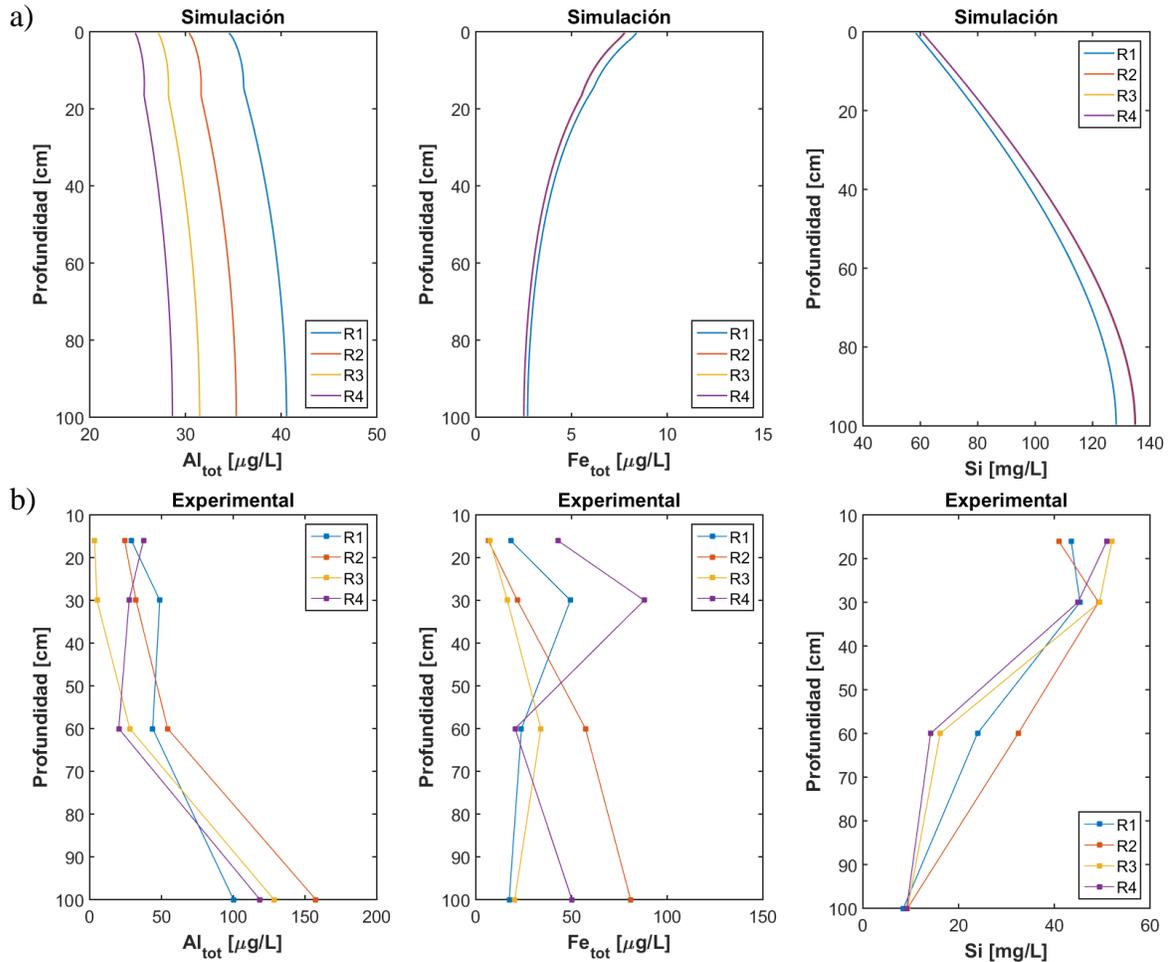


Figura 10: Concentraciones de los elementos aluminio total, hierro total y silicio en profundidad. a) corresponde a las concentraciones obtenidas tras la simulación. b) corresponde al promedio de los resultados del experimento para mismos eventos de lluvia, profundidad y caso de estudio. Cada línea del gráfico demarca un evento de lluvia, R1 (celeste): lluvia 1; R2 (naranja): lluvia 2; R3 (amarillo): lluvia 3; R4 (morado): lluvia 4.

A partir de las concentraciones obtenidas tras la simulación se tiene que el aluminio alcanza concentraciones entre 25 y 40 μg/L, aumentando levemente sus concentraciones en profundidad y disminuyéndolas con el paso de cada evento de lluvia. Para el caso del hierro total, este muestra concentraciones entre 2 y 6 μg/L y disminuye sus concentraciones tanto en profundidad como con los eventos de lluvia. Por último, el silicio alcanza concentraciones con valores entre 60 y 140 mg/L, las cuales aumentan en profundidad y disminuyen en el tiempo con los eventos de lluvia. Para el caso del hierro y el silicio se muestra un comportamiento y concentraciones bastante similares en los últimos tres eventos de lluvia.

Con respecto a los resultados obtenidos tras el experimento se tiene que el aluminio se encuentra en concentraciones entre 3 y 160 μg/L, sus concentraciones aumentan en profundidad y disminuyen con cada evento de lluvia. Respecto al hierro total, este se encuentra en concentraciones entre 6 y 90 μg/L, y no presentan una tendencia clara con respecto a su variación en profundidad y con los eventos de lluvia debido a las dispersividades de sus datos. Por último en el caso del silicio este

muestra concentraciones entre 8 y 52 mg/L, y con una disminución de sus concentraciones tanto en profundidad como con el paso de los eventos de lluvia.

Haciendo una comparación entre los resultados obtenidos tras la simulación con los resultados del experimento, se tiene que:

- La simulación coincide en las concentraciones de aluminio hasta los 60 cm de la columna con respecto a los resultados del experimento, de todas formas dado que estamos en concentraciones bajas, y la diferencia en los datos a los 100 cm de profundidad en la columna es menos que un orden de magnitud, se considera que la simulación replicó las concentraciones de aluminio medidas en el experimento en la totalidad de la columna, además de mostrar las mismas tendencias respecto al aumento en profundidad y una disminución de las concentraciones en el tiempo tanto para la simulación como en el experimento.
- En el caso del hierro, dado que no se observa una tendencia clara en el comportamiento a partir de los resultados del experimento no se puede hacer la comparación con los resultados de la simulación, y respecto a las concentraciones, estas son casi un orden de magnitud mayor en el caso de los datos experimentales.
- Por último para las concentraciones de silicio en mg/L, son casi el doble en la simulación que en los resultados del experimento y su comportamiento discrepa tanto en profundidad como con los eventos de lluvia, por lo que se considera que el silicio no ajusto bien en el modelo de transporte reactivo.

La Figura 11 muestra la variación de las concentraciones de aluminio total, hierro total y silicio en profundidad y para cada caso de estudio. Los eventos de menor temperatura se grafican con colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), además, los eventos de menor concentración de CO₂ atmosférico se representan en línea continua y los de mayor concentración en línea punteada.

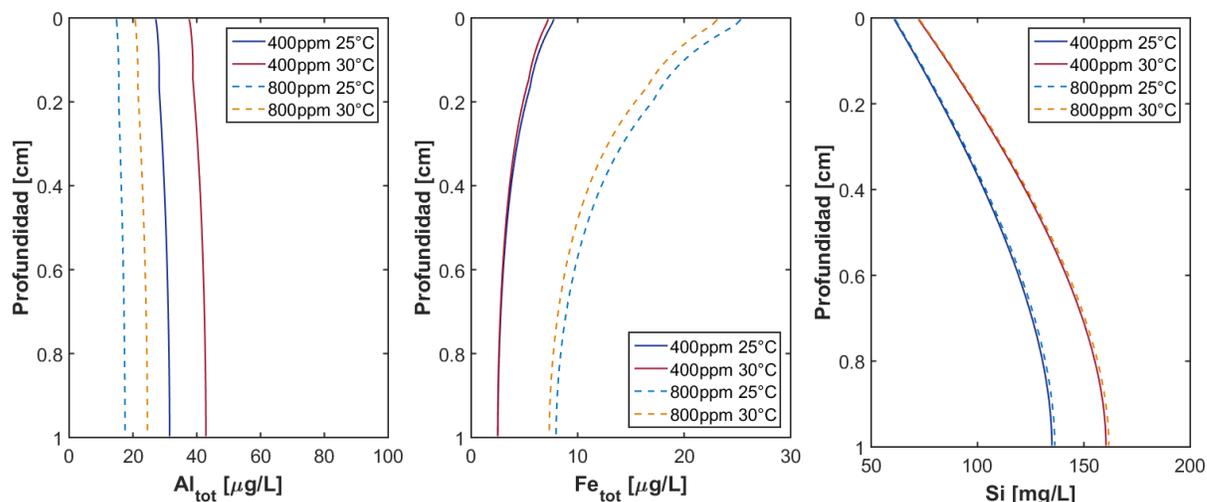


Figura 11: Perfiles de profundidad de aluminio, hierro y silicio comparando los cuatro casos de estudio. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada.

De las figuras se observa que los casos de mayor temperatura (30°C) generan mayores concentraciones de aluminio total y silicio, mientras que la variación para hierro total es casi nula con respecto a los casos de 400 ppm de CO₂ atmosférico, y disminuye levemente las

concentraciones en el caso de 800 ppm de CO₂ atmosférico. Respecto a las mayores concentraciones de CO₂, este genera menores concentraciones de aluminio total y mayores concentraciones de hierro total. En el caso del silicio, las mayores concentraciones de CO₂ atmosférico no parecen afectar a las concentraciones de silicio en el agua de poro.

3.1.5 Fases minerales

Dentro de las fases minerales que se simularon, pese a que el material utilizado en el experimento consiste en una tefra de composición de la roca basáltica con presencia de vidrio basáltico, labradorita, forsterita, titanomagnetita y dióxido, la simulación solo considera la disolución de vidrio basáltico como material primario debido a su abundancia en la roca y a una mayor cinética de reacción en comparación con los otros minerales.

Índices de Saturación Mineral

Para hacer una comparación de resultados, se calculan los índices de saturación mineral a partir de los datos experimentales mediante el software GWB en todos los puntos de tiempo y espacio con la composición geoquímica completa disponible y necesaria, los índices de saturación obtenidos no muestran grandes variaciones para las distintas muestras analizadas coincidentes en tiempo (evento de lluvia) y espacio (profundidad en la columna) por lo que estos se calculan en base a la concentración promedio obtenida para cada especie acuosa. Se comparan estos valores con los resultados de la simulación. Los índices de saturación para las fases sólidas simuladas en CrunchFlow considerados para la comparación corresponden a aquellos obtenidos en el punto central de la columna de basalto. En la Tabla 7 se expone la comparación de los IS calculados a partir de las concentraciones experimentales con los obtenidos tras la simulación.

Tabla 7: Comparación de IS a partir del promedio de los IS obtenidos tras el manejo de los resultados del experimento (mediante software GWB) versus IS obtenidos tras simulación numérica (mediante software CrunchFlow)

		Vidrio Basáltico	Calcita	Alofanita	Imogolita	Ferrihidrita	Goetita	
400ppm 25 °C	R1	Experimental	-3.75	0.16	1.47	1.57	3.66	8.78
		Simulación	-1.51	0.0	2.87	2.66	-4.76	0.35
	R2	Experimental	-3.97	-0.31	2.23	2.30	3.66	8.79
		Simulación	-1.50	0.0	2.74	2.52	-4.84	0.28
	R3	Experimental	-3.71	-0.14	0.42	0.52	3.59	8.71
		Simulación	-1.53	0.0	2.64	2.42	-4.89	0.23
	R4	Experimental	-4.18	-0.38	1.38	1.46	3.58	8.70
		Simulación	-1.55	0.0	2.55	2.34	-4.92	0.20
400ppm 30 °C	R1	Experimental	-3.76	-0.04	0.31	0.76	13.23	18.29
		Simulación	-1.56	0.0	2.73	2.52	-4.68	0.37
	R2	Experimental	-3.31	-0.29	-0.44	0.02	14.26	19.31
		Simulación	-1.56	0.0	2.59	2.37	-4.76	0.30
	R3	Experimental	-3.94	-0.46	-0.71	-0.26	13.58	18.63
		Simulación	-1.60	0.0	2.48	2.26	-4.81	0.24
	R4	Experimental	-4.08	-0.22	-1.06	-0.62	13.41	18.47
		Simulación	-1.62	0.0	2.39	2.18	-4.85	0.21
800ppm 25 °C	R1	Experimental	-4.39	-0.38	1.97	2.06	3.70	8.82
		Simulación	-1.79	0.0	2.87	2.66	-4.77	0.35
	R2	Experimental	-3.64	-0.10	1.00	1.14	3.53	8.65
		Simulación	-1.78	0.0	2.74	2.53	-4.84	0.28
	R3	Experimental	-4.12	-0.47	1.05	1.16	3.61	8.73
		Simulación	-1.81	0.0	2.64	2.42	-4.89	0.23
	R4	Experimental	-4.33	-0.33	0.84	0.94	3.66	8.78
		Simulación	-1.84	0.0	2.55	2.34	-4.92	0.20
800ppm 30 °C	R1	Experimental	-4.47	0.01	0.60	1.02	12.28	17.34
		Simulación	-1.83	0.0	2.74	2.52	-4.68	0.38
	R2	Experimental	-3.96	-0.43	-0.06	0.40	13.48	18.54
		Simulación	-1.83	0.0	2.60	2.37	-4.76	0.30
	R3	Experimental	-4.66	-0.31	-0.79	-0.32	12.80	17.86
		Simulación	-1.86	0.0	2.49	2.26	-4.81	0.25
	R4	Experimental	-4.52	-0.32	-0.98	-0.52	12.99	18.05
		Simulación	-1.89	0.0	2.40	2.17	-4.84	0.21

Los índices de saturación calculados a partir de los resultados modelados muestran un fluido subsaturado en vidrio basáltico y ferrihidrita (IS negativos), mientras que se encuentra sobresaturado en las fases amorfas aluminosilicatadas (alofanita e imogolita) y en la fase mineral goetita (IS positivos), además el fluido se encuentra en equilibrio con calcita (IS igual a cero). Respecto a los IS para cada caso de estudio, estos no muestran grandes variaciones en casos de mayor temperatura y/o mayor concentración de CO₂ atmosférico.

Los índices de saturación obtenidos a partir del manejo de los resultados de especies acuosas del experimento muestran un fluido subsaturado en vidrio basáltico y además, con el paso de los eventos de lluvia el fluido deja de estar saturado con respecto a la calcita. Para las fases minerales aluminosilicatadas poco cristalines (alofanita e imogolita) y oxihidróxidos (ferrihidrita y goetita), el fluido se encuentra sobresaturado con respecto a estas, lo que indica posible precipitación de estas fases. Los casos de mayor temperatura muestran un fluido subsaturado con respecto a las fases aluminosilicatadas y mayores índices de saturación para las fases oxihidróxidas de hierro.

A partir de la comparación de los resultados de los índices de saturación modelados con los resultados del experimento, se observan coincidencias en los IS negativos para vidrio basáltico en todos los casos de estudio. En cambio, esta correspondencia solo se observa en los casos a 25°C para los IS positivos que indican sobresaturación para las fases amorfas aluminosilicatadas. La calcita se encuentra en equilibrio en el caso de la simulación y con IS negativos pero cercanos a cero en los datos del experimento. El fluido se encuentra sobresaturado con respecto a la goetita tanto en la simulación como en el experimento, con la diferencia que los valores de IS son mayores a partir de los datos experimentales que los obtenidos en la simulación. Por último la ferrihidrita muestra discrepancias en ambos modelos, estando subsaturada en el caso de la simulación y sobresaturada en el modelo a partir del manejo de datos del experimento.

Volumen mineral

Los gráficos de variación de volumen y tasas de reacción permiten visualizar el comportamiento de las fases minerales. En los perfiles de profundidad no se observan cambios notorios respecto a la variación de volumen de cada mineral, por lo que para las gráficas de variación de volumen y tasa de reacción en el tiempo se selecciona el valor en el punto medio de la columna para tiempos representativos. En el ANEXO B – Gráficos de la simulación, se encuentran los gráficos para tasas de reacción y volumen en profundidad para cada mineral y la comparación con cada caso de estudio.

La Figura 12 muestra la variación de volumen mineral (para el caso de vidrio basáltico este corresponde a un mineraloide) en función del tiempo. La Figura 12.a muestra la variación del volumen de vidrio basáltico para cada caso de estudio y la Figura 12.b la variación de volumen de las fases secundarias involucradas en la simulación solamente para el caso base.

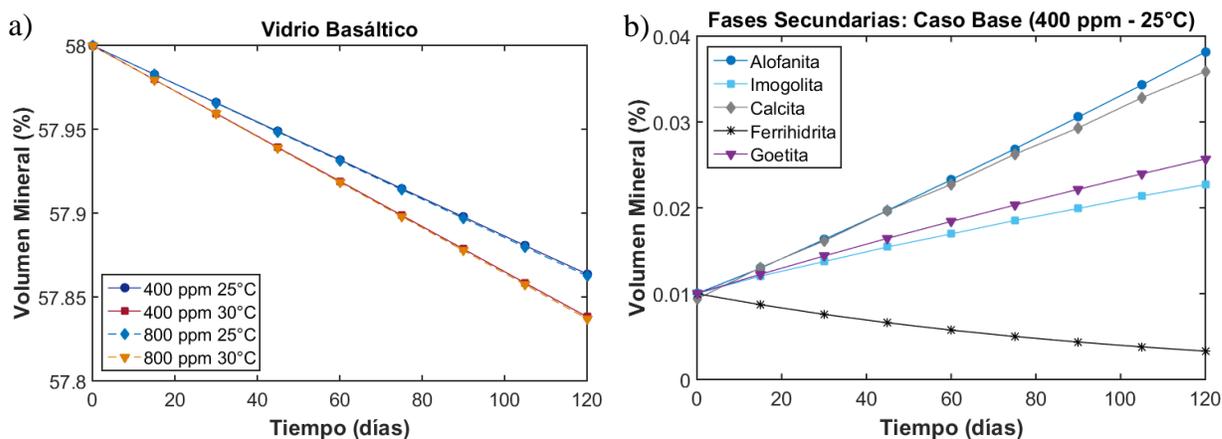


Figura 12: Variación de volumen mineral para: a) El mineraloide vidrio basáltico para cada caso de estudio. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO₂ atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada. b) Fases minerales secundarias alofanita, imogolita, calcita, ferrihidrita y goetita en función del tiempo.

Los resultados de las simulaciones indican disolución de vidrio basáltico como material primario, cuyo volumen disminuye en el tiempo total de la simulación en un 0.1%. Respecto a la precipitación de las fases secundarias alofanita, imogolita, calcita y goetita, se tiene que estas aumentan desde un 0.01% inicial a 0.038% de alofanita, 0.036% de calcita, 0.026% de goetita y 0.023 % de imogolita. En el caso de la ferrihidrita cuyo índice de saturación es negativo (esta subsaturada), muestra una disminución en su volumen (volumen final de 0.003%) dado que la simulación considera un porcentaje inicial de 0.01% para todas las fases secundarias consideradas en el modelo. La Figura 13 muestra el logaritmo de las tasas de reacción (disolución o precipitación) para todas las fases sólidas consideradas en el modelo de transporte reactivo para cada caso de estudio. Al igual que antes, las simulaciones a temperaturas de 25°C se grafican en colores fríos y las de 30°C en colores cálidos, mientras que concentración de 400 ppm de CO₂ atmosférico se grafican en línea continua y las de 800 ppm en línea punteada.

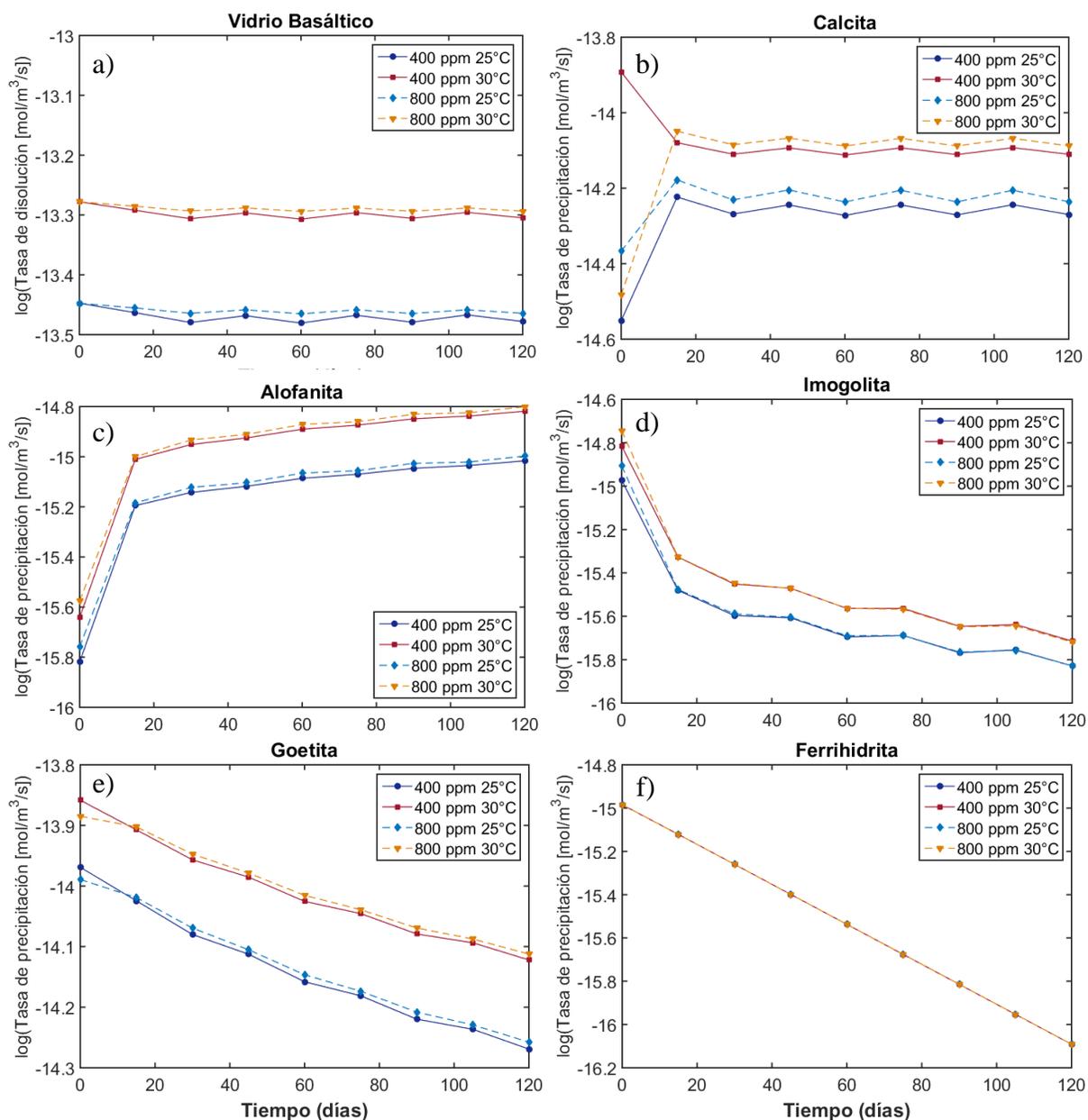


Figura 13: Tasas de reacción mineral de las fases sólidas consideradas en la simulación. a) Vidrio basáltico; b) Calcita; c) Alofanita; d) Imogolita; e) Goetita; f) Ferrihidrita.

De la Figura 13.a se observa que la tasas de reacción o disolución para vidrio basáltico se ve afectada de manera directa con las mayores temperaturas y concentraciones de CO₂ atmosférico donde el mayor aumento en la tasa de reacción se ve asociado a mayores temperaturas. Esto se repite para las fases secundarias calcita (Figura 13.b), alofanita (Figura 13.c), imogolita (Figura 13.d), y goetita (Figura 13.e). Esto confirma la hipótesis planteada en esta memoria, donde efectivamente las tasas de reacción (disolución o precipitación) se ven afectadas de manera directa con mayores concentraciones de CO₂ atmosférico y mayores temperaturas.

La Tabla 8 muestra los valores de los logaritmos de las tasas de reacción cinética (r) de las fases secundarias para el día 15 (D15) y día 120 (D120) de la simulación para el caso base (400 ppm y 25°C), para ver de manera cuantitativa la variación de las tasas para cada mineral. Si la razón entre estas tasas es mayor a 1 indica que hay una disminución de las tasas en el tiempo, si es menor a 1 es que hay un aumento de las tasas en el tiempo, y si es igual a 1 se mantienen las tasas de reacción.

Tabla 8: Valores de los logaritmos de las tasas de reacción para las fases solidas consideradas en la simulación, para el día 15 (D15) y para el día 120 (D120)

	log(r) en el día 15	log(r) en el día 120	log(r) _{D15} -log(r) _{D120}	r _{D15} /r _{D120}
Vidrio basáltico	-13.46	-13.48	0.01	1.01
Calcita	-14.22	-14.27	0.05	1.05
Alofanita	-15.20	-15.02	-0.18	0.84
Imogolita	-15.48	-15.83	0.35	1.42
Ferrihidrita	-15.12	-16.09	0.97	2.64
Goetita	-14.02	-14.27	0.24	1.28

Respecto a la variación temporal de las tasas de reacción se observa que el vidrio basáltico y la calcita presentan tasas relativamente estables durante toda la simulación, donde las razón de sus tasas para los días 15 y 120 es cercana a 1. En el caso de la alofanita, esta aumenta levemente su tasa de reacción en el tiempo con una razón entre sus tasas de 0.84. Para las fases minerales de imogolita y goetita sus tasas de reacción disminuyen en el tiempo con valores de 1.42 y 1.28 respectivamente. Para la ferrihidrita se observa que esta desciende su tasa de reacción en el tiempo de manera linear con un valor de la razón de sus tasas de 2.64.

3.2 Incorporación de compuestos orgánicos

Un agente importante que afecta las tasas de meteorización mineral durante la formación de suelos son los ácidos orgánicos, los cuales son capaces de cambiar las tasas de disolución mineral mediante la disminución del pH de las soluciones circundantes, o a partir de la formación de complejos con cationes en la superficie mineral y en solución. En este estudio se incorpora el análisis de dos ácidos orgánicos de bajo peso molecular que son rápidamente producidos y consumidos por microorganismos en el suelo, correspondientes a 10 µM de ácido oxálico y cítrico, elegidos por promover la disolución de ciertos minerales en mayor extensión que otros compuestos (Neaman et al., 2005b; Li et al., 2006).

3.2.1 Variaciones de CO₂ (aq) en presencia de ácidos orgánicos

Al agregar compuestos orgánicos a la simulación se obtienen resultados esperados para CO₂ acuoso, con concentraciones mayores para el caso con presencia de ácidos orgánicos con respecto al caso base (Figura 14.a), mientras que en el caso base (sin ácidos orgánicos) la razón porcentual

se encuentra oscilando entre 10 y 40%, en el caso con presencia de ácidos orgánicos las concentraciones oscilan entre 60 y 90%. Al hacer la comparación con los resultados experimentales se observa un comportamiento similar (Figura 14.b) a los suelos con presencia de materia orgánica. Esto es consistente con la liberación de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ debido a descomposición de materia orgánica.

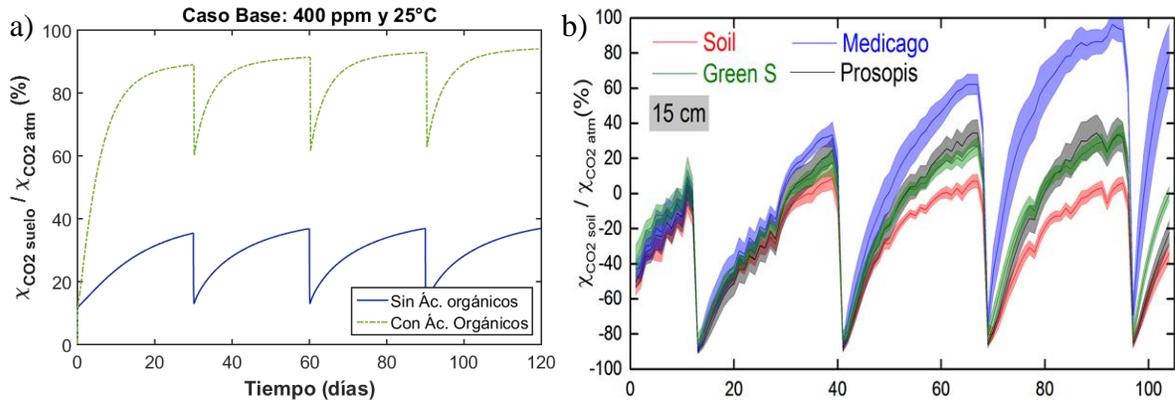


Figura 14: Variación temporal del CO_2 en solución. a) Comportamiento del CO_2 (aq), comparación caso base con presencia de compuestos orgánicos. b) Comportamiento del CO_2 (aq) tras resultados experimentales. Valores se encuentran normalizados respecto a la concentración de CO_2 atmosférico.

3.2.2 Variaciones de pH presencia de compuestos orgánicos

Añadiendo ácidos orgánicos al modelo, con respecto al caso base el pH de la solución aumenta. De la Figura 15 es posible notar que respecto al caso base actual de 400 ppm de CO_2 atmosférico y 25°C (pH al centro de la columna de 8.80), el mayor efecto en la variación de pH es atribuido a mayores concentraciones de CO_2 , que generan menores pH en solución (pH de 8.55), seguido por presencia de orgánicos que genera mayores valores (pH de 8.98) y por último el menor efecto lo genera el aumento de temperatura aumentando valores (pH de 8.86). Respecto al comportamiento en profundidad todos muestran un leve aumento de pH en profundidad.

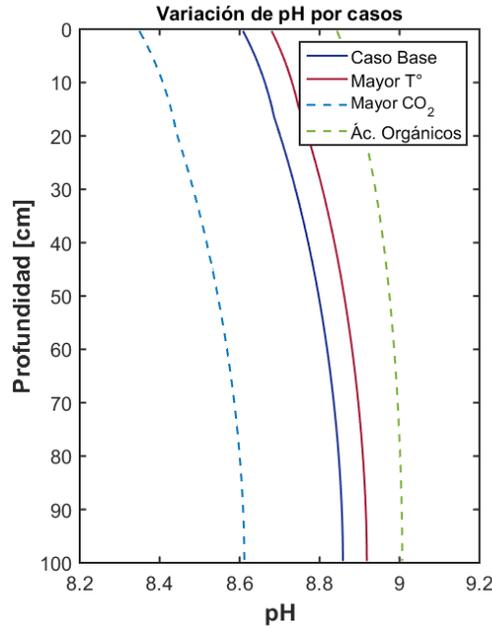


Figura 15: Efectos de diferentes agentes que favorecen la meteorización en las variaciones de pH en profundidad. El perfil en azul y línea continua el caso base correspondiente a 400ppm y 25°C; en rojo el caso de mayor T° correspondiente a 400ppm y 30°C; en línea celeste y discontinua el caso de mayor CO₂ atm correspondiente a 800ppm y 25°C; y en verde el caso con presencia de Ácidos Orgánicos (ácido cítrico y ácido oxálico) para valores de 400ppm y 25°C.

3.2.3 Formación de complejos entre compuestos orgánicos con Al³⁺, Fe³⁺ y Si

Uno de los mecanismos mediante el cual los ácidos orgánicos afectan el proceso de meteorización de minerales silicatados es la formación de complejos con cationes en la superficie mineral (Drever & Stillings, 1997). Estos compuestos influyen la afinidad química de elementos como Al y Fe además de afectar la disolución y transporte de fases secundarias de aluminosilicatos y oxihidróxidos de hierro (Drever & Stillings, 1997; Stillings et al., 1998; Oelkers & Gislason 2001; Neaman et al., 2005b; Cama & Ganor, 2006; Ganor et al., 2009). En base a esto el análisis del comportamiento de estos compuestos se hace relevante para este estudio. La Figura 16 muestra la concentraciones de los complejos formados en función de la profundidad en la columna de basalto.

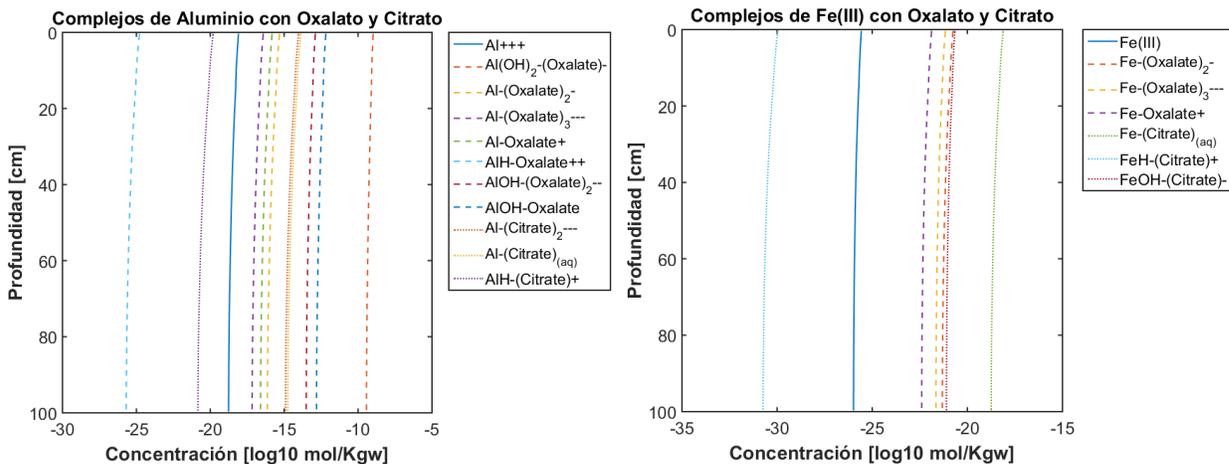


Figura 16: Actividades de especies de oxalato y citrato que forman complejos con a) aluminio y b) Fe(III). Ambos gráficos muestran la variación del logaritmo de la concentración en la profundidad de la columna posterior al tercer evento de lluvia. Cada línea indica un complejo analizado.

De la gráfica anterior es posible notar que en el caso del aluminio este tiende a formar complejos preferentemente con oxalato en la forma de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{-(Oxalato)}^-$, con actividades de $10^{-9.5}$ mol/Kgw, mientras que en el caso del Fe (III) este forma complejos preferentemente con citrato en la forma de $\text{Fe}-(\text{Citrato})_{(\text{aq})}$ con actividades de $10^{-18.7}$ mol/Kgw.

La Figura 17 muestra las actividades de $\text{SiO}_2(\text{aq})$, y Al^{3+} y Fe^{3+} libres en presencia de ácidos orgánicos, a causa de formación de complejos ya sea con citrato u oxalato. Para el caso de Al^{3+} , la actividad de esta especie es bastante similar con el caso de estudio de 400 ppm y 30°C . Además, para todos los casos de estudio se observa un decrecimiento en la actividad del ión Al^{3+} en profundidad. Este comportamiento se repite con el Fe^{3+} , con la diferencia que en el caso en presencia de ácidos orgánicos disminuyen en un 0.3% más las concentraciones de Fe^{3+} en solución con respecto al caso de mayor temperatura. Para el caso del Si se observa un aumento de la actividad en profundidad desde $10^{-2.1}$ mol/Kgw al inicio de la columna hasta $10^{-1.8}$ mol/Kgw en presencia de ácidos orgánicos.

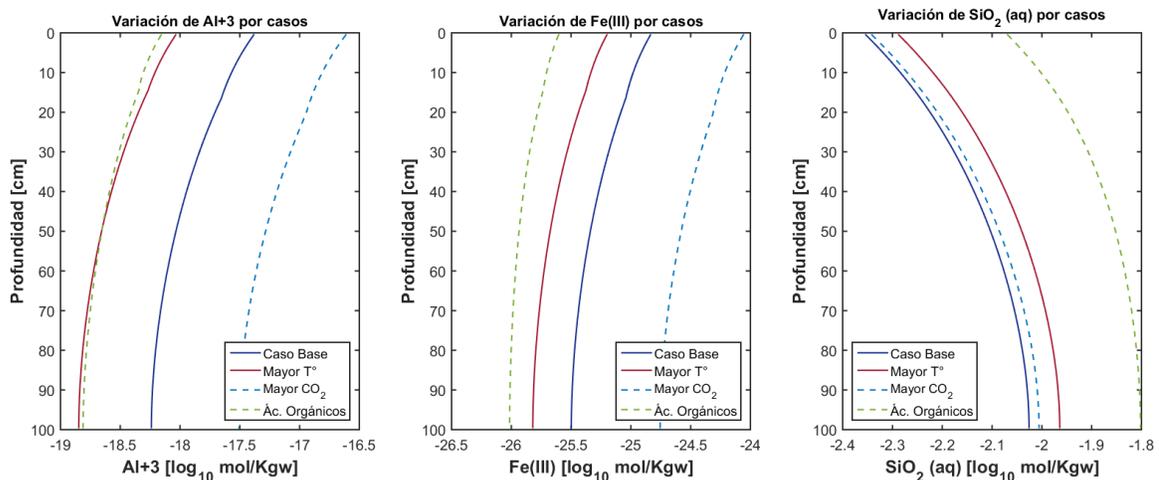


Figura 17: Perfiles de profundidad de analitos en presencia de compuestos orgánicos (400 ppm y 25°C , línea discontinua verde) y su comparación con casos el caso de estudio base (400 ppm y 25°C , graficado en línea azul continua), caso de mayor temperatura (400ppm y 30°C) y caso de mayor concentración de CO_2 atmosférico (800 ppm y 25°C en línea discontinua celeste). a) Actividad de Al^{3+} . b) Actividad de Fe^{3+} . c) Actividad de Si.

3.2.4 Fases minerales

Respecto a la variación de fases sólidas que se disuelven o precipitan durante la meteorización de basalto en presencia de ácidos orgánicos se grafica una comparación del comportamiento de estas para el caso base (sin ácidos orgánicos: 400 ppm y 25°C) y su comparación con un suelo con presencia de ácidos orgánicos (ácido cítrico y oxálico: 400 ppm y 25°C). La Figura 18 muestra la variación de volumen de las fases involucradas, las líneas discontinuas marcan el escenario en presencia de ácidos orgánicos y las líneas continuas el caso base.

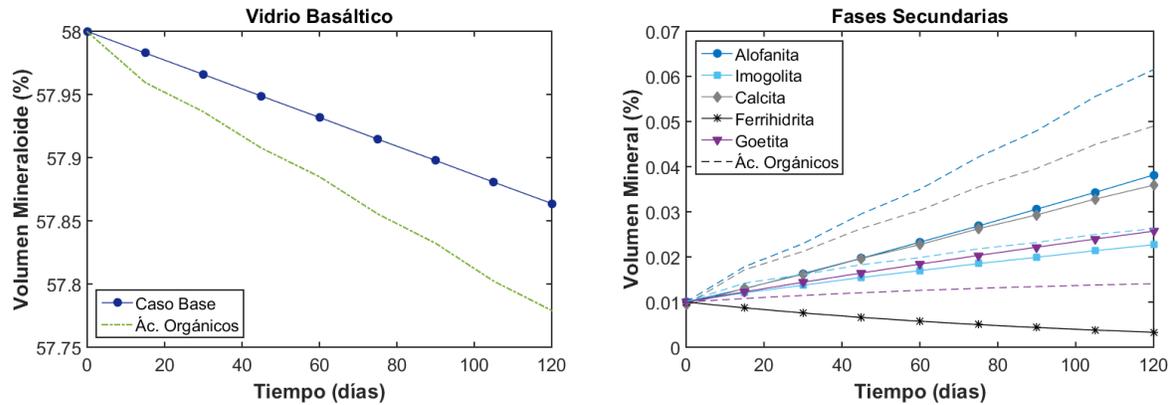


Figura 18: Variación de volumen de las fases sólidas consideradas en la meteorización de basalto, líneas continuas demarcan el caso base y las líneas discontinuas marcan el caso en presencia de ácidos orgánicos. a) muestra la variación para vidrio basáltico. b) muestra la variación de las fases sólidas secundarias que se consideran que precipitan en la simulación a partir de la disolución de vidrio basáltico.

De los gráficos anteriores se observa que la presencia de ácidos orgánicos disminuye el volumen en un 0.2% de vidrio basáltico en la columna, es decir genera mayor disolución de este mineral consistente con el aumento de $\text{SiO}_2(\text{aq})$ en solución en presencia de ácidos orgánicos con respecto al caso base. Respecto a las fases secundarias se tiene que aumentan los volúmenes de fases aluminosilicatadas, donde es mucho más notorio el aumento de volumen de alofanita (~0.02% más con respecto al caso base), que para el caso de la imogolita (~0.004% más con respecto al caso base). La calcita también aumenta su volumen (~0.01%) En el caso de la goetita su volumen es menor en la columna en presencia de ácidos orgánicos en ~0.01%, Mientras que la ferrihidrita no presenta variaciones en presencia de ácidos orgánicos y tal como en el caso sin ácidos orgánicos disminuye su volumen en el tiempo. La Figura 19 muestra como la presencia de ácidos orgánicos afecta a las tasas de reacción (disolución o precipitación) de las fases sólidas involucradas en la meteorización de basalto.

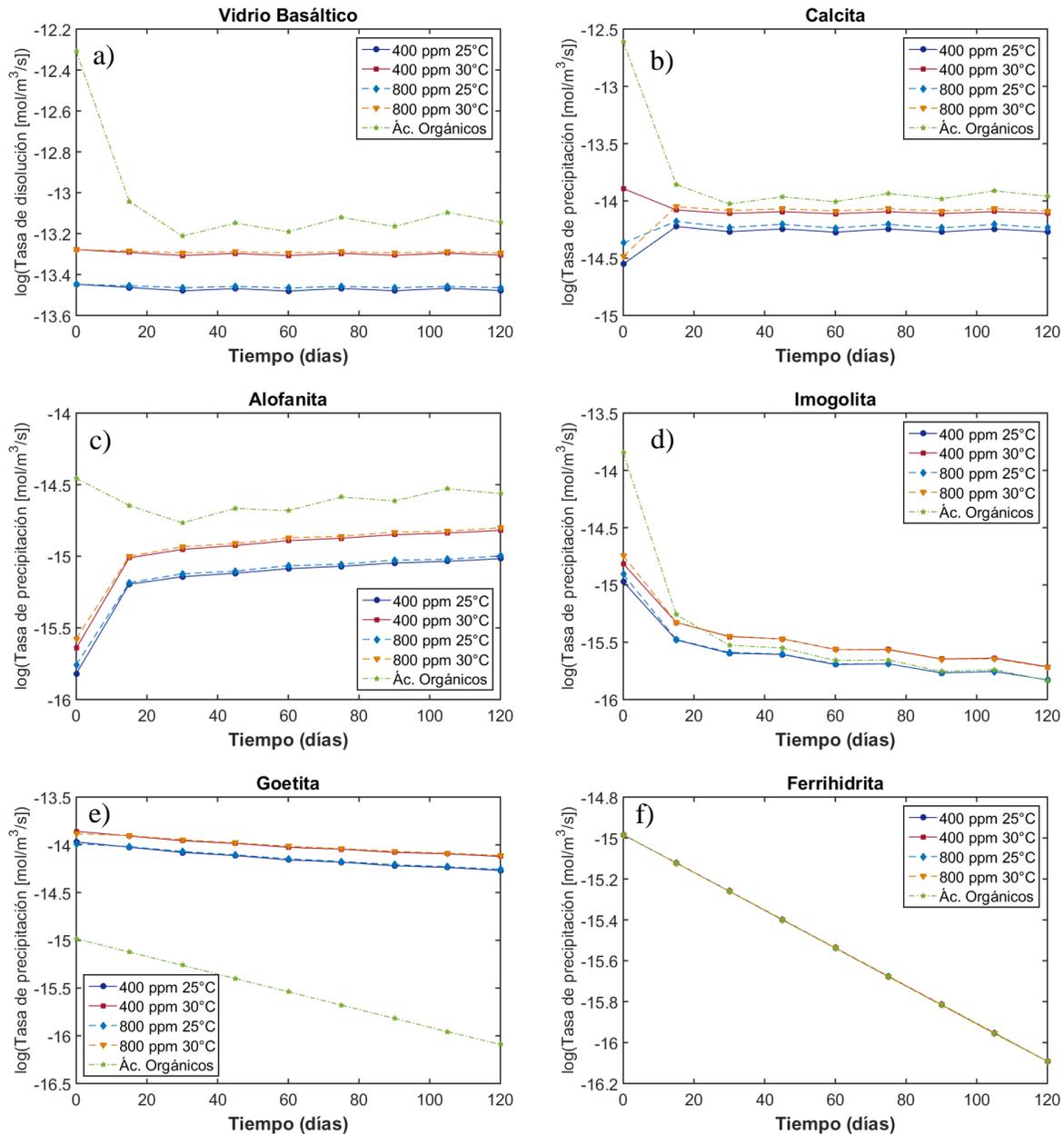


Figura 19: Tasas de reacción mineral para todas las fases sólidas involucradas en la simulación. a) Vidrio basáltico; b) Calcita; c) Alofanita; d) Imogolita; e) Goetita; f) Ferrihidrita. Eventos de menor temperatura se grafican en colores fríos (azul y celeste) y los de mayor temperatura en colores cálidos (rojo y naranja), eventos de menor concentración de CO_2 atmosférico se grafican en línea continua mientras que los de mayor concentración en línea punteada. Caso con presencia de ácidos orgánicos a concentraciones de 400ppm de CO_2 atmosférico y temperaturas de 5°C se grafica en línea discontinua verde.

Respecto a las tasas de reacción se tiene que: el vidrio basáltico (Figura 19.a) aumenta sus tasas de disolución, dentro de las fases secundarias, la calcita (Figura 19.b) y la alofanita (Figura 19.c) aumentan sus tasas de precipitación en presencia de ácidos orgánicos. Las tasas disolución/precipitación de estas fases sólidas son mayores en presencia de ácidos orgánicos que en casos sin presencia de orgánicos y a mayores temperaturas o concentraciones de CO_2 atmosférico. En el caso de la imogolita (Figura 19.d), esta aumenta sus tasas de precipitación en presencia de ácidos orgánicos, pero a diferencia de las tres fases sólidas antes mencionadas, las tasas para imogolita son mayores para los casos de mayor temperatura y luego para los casos en presencia de ácidos orgánicos. En el caso de los oxihidróxidos, se tiene que la goetita (Figura 19.e)

disminuye sus tasas de precipitación en presencia de ácidos orgánicos en comparación con los otros casos de estudio. Además, disminuye sus tasas en el tiempo en mayor proporción que para los otros casos, donde su tasa disminuye desde el 10^{-15} a 10^{-16} mol/m³/s, mientras que en el caso base de suelo sin presencia de orgánicos los valores están disminuyen de aprox. 10^{-14} a $10^{-14.25}$ mol/m³/s. En el caso de la ferrihidrita (Figura 19.f) al igual que con el volumen esta no presenta variaciones asociadas a presencia de ácidos orgánicos en el sistema.

4 Discusión

4.1 Factores que afectan la meteorización de basalto

Los resultados de las simulaciones realizadas permiten determinar que los efectos de lluvia, concentraciones elevadas de CO₂ atmosférico, temperatura y presencia de compuestos orgánicos afectan directamente a la meteorización de basalto, generando cambios de pH, variaciones en la concentración de especies acuosas y tasas de disolución-precipitación mineral. A continuación, se discutirán los efectos de cada uno de estos factores en la simulación realizada para la meteorización de basalto haciendo siempre la comparación respecto al caso base actual de 400 ppm de CO₂ atmosférico y 25°C, sin la presencia de compuestos orgánicos.

4.1.1 Caso base, 400 ppm y 25°C (C1): Análisis para eventos de lluvia

Es conocido que una mayor interacción agua roca genera cambios en las especies acuosas y fases sólidas, principalmente asociado a una mayor meteorización de la roca. La presencia de cuatro eventos de lluvia separados por períodos de 30 días de eventos secos genera cambios en los resultados de la simulación de la siguiente forma:

Las concentraciones de CO_{2(aq)} aumentan en el transcurso de los periodos secos, donde se concentran las especies acuosa, y en los periodos de lluvia, dado que hay mayor volumen de solución, las concentraciones de CO_{2(aq)} son menores. Respecto a variaciones de pH, se tiene que este aumenta desde el inicio del evento de lluvia en la parte inicial de la columna y se mantiene estable en sus valores en profundidad. Se observa además, que el aumento de pH es mayor desde el primer al segundo evento de lluvia y el aumento es nulo entre los últimos tres eventos de lluvia. Los resultados son consistentes con la gran capacidad buffer que tiene la roca basáltica con respecto al pH, considerando que el agua infiltrada en la columna de basalto presenta un pH inicial de 5.4 y que en los primeros 10 cm de la columna el pH tras la primera lluvia ya está en valores de 8.

Las concentraciones de magnesio y silicio aumentan en el tiempo. En el caso del magnesio, dado que no hay fases secundarias que precipiten y que presenten magnesio en su estequiometría, es directo el aumento de sus concentraciones en solución asociado con una mayor disolución de vidrio basáltico. Para el caso del silicio, las tasas de reacción mineral en el tiempo son mayores para disolución de vidrio basáltico que para la precipitación de fases secundarias, además, haciendo un balance estequiométrico simple, se tiene que un mol de vidrio basáltico aporta 0.62 moles de Al³⁺, tanto alofanita como imogolita necesitan dos moles de Al³⁺ para formar un mol del mineral, por lo que para formar un mol de alofanita y uno de imogolita se necesitan 6.45 moles de vidrio basáltico. Estos 6.25 moles al disolverse producen 11.61 moles de SiO_{2(aq)} de los que solo 2.22 se utilizan para formar un mol de alofanita y uno de imogolita, acumulando en solución 9.39 moles de SiO_{2(aq)}. Estos al acumularse en el tiempo son consistentes con el aumento de las concentraciones en el transcurso de los eventos de lluvia. Por otra parte, las concentraciones de calcio, aluminio y hierro disminuyen en el tiempo, lo que se explica directamente por la precipitación de fases secundarias y por un balance estequiométrico de los minerales involucrados, donde un mol de vidrio basáltico que produce 0.44 moles de Ca²⁺ y 0.62 moles de Al³⁺, son consumidos para la formación de calcita y alofanita que requieren 1 y 2 moles de cada elemento respectivamente. En el caso del hierro, se tiene que el vidrio basáltico aporta con 0.38 moles de Fe(II), el cual se oxida de manera casi instantánea a Fe(III) que es utilizado para la precipitación de goetita.

Es importante mencionar que la variación de las concentraciones asociadas a los eventos de lluvia para todos los elementos analizados excepto aluminio se da solo entre el primer y el segundo evento de lluvia, donde las concentraciones en los últimos tres eventos de lluvia no muestran variación notoria, esto puede relacionarse directamente con el pH el cual tampoco presenta variación durante estos tres eventos de lluvia, el cual es un factor gatillante en la lixiviación de metales desde la roca.

4.1.2 Caso 2, 400 ppm y 30°C (C2): Análisis del aumento de temperatura.

Al analizar el efecto del aumento de la temperatura en 5°C a la meteorización de basalto se observa que este genera mayores concentraciones en CO₂ en solución. Además, los valores de pH de la solución aumentaron en 0.06 unidades. Respecto a las variaciones en fases minerales y acuosas, la velocidad de reacción es dependiente de la temperatura, aumentando la velocidad debido a un aumento en la energía cinética de las moléculas, lo que se expresa en la ecuación de Arrhenius.

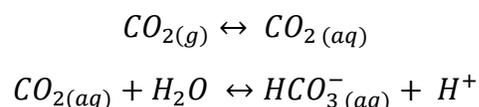
$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Por lo que es consistente notar un aumento en la disolución de vidrio basáltico en las condiciones de mayor temperatura, y por ende un aumento en la liberación de elementos como calcio, magnesio, aluminio, hierro y silicio. Sin embargo, ocurre que la actividad del calcio en solución disminuye con el aumento de la temperatura. Puesto que la tasa de precipitación para calcita aumenta con la temperatura, de manera que la fase mineral secuestra una mayor cantidad de Ca²⁺, y por lo tanto, la actividad del calcio disminuye. Las tasas de disolución para vidrio basáltico son mayores que para el resto de los minerales y aumentan a mayores temperaturas, lo que explica directamente las mayores concentraciones de especies acuosas, exceptuando el calcio. Dentro de los efectos de la temperatura para cada especie acuosa se tiene un aumento en las concentraciones de los elementos analizados en orden decreciente de sus diferencias de concentración en solución, Si > Al > Mg > Fe, consistente con la composición de vidrio basáltico y el secuestro de elementos a partir de fases secundarias.

Es importante mencionar que en el código fue necesario considerar las mismas constantes cinéticas para 25 y 30°C en minerales de vidrio basáltico, alofanita e imogolita, pues no existe la información cinética para el cálculo de la constante cinética en función de la temperatura. En particular, se desconocen los valores para la energía de activación para la precipitación de estos minerales. Esta discrepancia puede resultar en una subestimación de las tasas de precipitación de estos minerales.

4.1.1 Caso 3, 800 ppm y 25°C (C3): Análisis del aumento de PCO₂.

El aumento en las concentraciones de CO₂ atmosférico genera un aumento en la concentración de CO₂ en solución, este efecto es el mismo cuantitativamente que para el aumento de temperatura. En relación con el pH, pese a que en las simulaciones a 400 y 800 ppm de CO₂ se considera un mismo pH inicial para el agua de lluvia (pH 5.4), el aumento en la concentración de CO₂ atmosférico genera una disminución en el pH de la solución que se encuentra en equilibrio con este gas. Por ende, pese a que el pH inicial es el mismo, efectivamente para concentraciones mayores de CO₂ atmosférico se observan valores de pH menores al finalizar la simulación. Esto se debe a las siguientes reacciones:

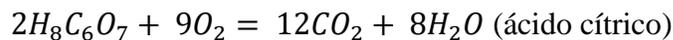
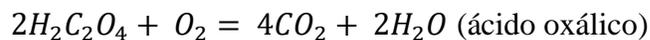


De todas formas, en ambos casos, la capacidad buffer del suelo basáltico tiende rápidamente a neutralizar los valores del pH de lluvia a valores de pH mayores a 8.5. La disminución del pH afecta las tasas de disolución mineral dado que generan una mayor lixiviación de metales en la roca, generando una mayor disolución de vidrio basáltico (Gislason & Oelkers, 2003). Por lo que es consistente esperar mayor concentración de especies acuosas para este caso de estudio en comparación con el caso base.

El aumento en la concentración de CO₂ atmosférico genera un aumento en las concentraciones de las especies acuosas analizadas en el siguiente orden Si>Ca>Mg>Fe total. En el caso del aluminio total, este disminuye sus concentraciones de 30.5 a 16.8 mg/L al aumentar el CO₂ atmosférico de 400 a 800 ppm. Esto se puede explicar debido a que las tasas de precipitación de las fases aluminosilicatadas se ven más afectadas en los escenarios con de mayores concentraciones de CO₂ que para otros casos de estudio, lo que indica que mayores concentraciones de aluminio son utilizadas para la precipitación de estas fases sólidas.

4.1.2 Caso base con presencia de ácidos orgánicos (CO): Análisis de Compuestos orgánicos de bajo peso molecular

La simulación considera la presencia y descomposición de ácido oxálico y ácido cítrico. Ante la presencia de estos ácidos orgánicos, la simulación es consistente con presentar mayores concentraciones de CO₂ en solución con respecto a las concentraciones en condiciones sin presencia de ácidos orgánicos, esto debido al proceso de descomposición orgánica que se incluye en la simulación, donde la descomposición de dos moles de ácido oxálico libera 4 moles de CO₂ mientras que la descomposición de 2 moles de ácido cítrico genera la liberación de 12 moles de CO₂. Este aumento en las concentraciones es consistente además con los resultados obtenidos en el trabajo experimental. Las ecuaciones de descomposición corresponden a:



El modelo muestra valores de pH más alcalinos para el caso de ácidos orgánicos con respecto al caso base, este aumento en el pH puede deberse a que mayores actividades de H⁺, producen mayor disolución del medio poroso, lo que libera más cationes a la solución tamponando el pH de la solución (buffer de pH) a valores más altos.

La incorporación de estos ácidos orgánicos de bajo peso molecular se hace considerando su capacidad para formar complejos con aluminio y hierro y, por ende, también el efecto que estos tienen en la precipitación de fases secundarias aluminosilicatadas y oxihidróxidos de hierro, donde al decrecer las actividades de Al³⁺ y Fe³⁺ libre, se espera tener menores volúmenes de estas fases minerales ya que hay menor disponibilidad de estos elementos en solución. Los resultados tras esta simulación mostraron menores actividades de Al³⁺ y Fe³⁺ respecto al caso base analizado y mayores concentraciones de SiO₂ (aq) asociado a una mayor disolución de vidrio basáltico en presencia de estos compuestos. Esto se confirma con un aumento en la tasa de disolución de vidrio basáltico y una disminución de su volumen en la columna. Respecto a las fases aluminosilicatadas, se observó un aumento en sus tasas de precipitación y un aumento en su volumen, lo que indica que pese a que si se forman los complejos entre ácidos orgánicos con Al³⁺, el aporte de aluminio asociado con una mayor disolución de vidrio basáltico es mayor que el secuestro de este elemento de la solución por parte de los ácidos orgánicos. Para la goetita se observa una disminución en sus tasas de reacción y una disminución de su volumen mineral en la columna con respecto al caso base sin presencia de ácidos orgánicos, este comportamiento era el esperado considerando la formación de

complejos entre estos ácidos con Fe(III). Esto no ocurre para el caso de la ferrihidrita, dado que esta no muestra precipitación en ninguno de los casos analizados.

4.2 Análisis del ajuste del modelo de transporte reactivo.

La serie de simulaciones realizadas busca responder preguntas respecto al comportamiento de las fases sólidas involucradas en la meteorización de basalto, esto mediante la calibración de modelos de transporte reactivo a partir de resultados experimentales.

El modelo seleccionado finalmente considera cuatro eventos de lluvia con cuatro eventos o períodos “secos” (S3), este modelo base se ajusta en: el comportamiento de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ en el tiempo, con concentraciones levemente mayores a las esperadas; valores de pH con 0.3 unidades menores a los resultados experimentales; concentraciones de calcio coincidentes en comportamiento y cantidad; y aluminio que se ajusta en los primeros 60 cm de la columna, a los 100 cm de profundidad los valores experimentales obtenidos de aluminio son más del doble de los obtenidos tras la simulación, no obstante al hablar de concentraciones bajas de aluminio ($\mu\text{g/L}$) con diferencias menores a un orden de magnitud, se considera que el modelo ajusta bien para el comportamiento de aluminio en solución.

La simulación no replica las concentraciones observadas en los datos del experimento para las especies acuosas de Mg, Fe_{tot} y Si. En el caso del magnesio, estas son un orden de magnitud mayor a las esperadas de acuerdo con el experimento. Esta discrepancia puede estar asociada a la posible precipitación de fases secundarias no consideradas en la simulación, o a concentraciones de Mg en la roca total. Esto pues para la simulación, sólo se consideró una fase mineral correspondiente a la composición de vidrio basáltico de la tefra de Arizona, pero no se incluyeron otros minerales presentes en la roca total, como el olivino y diópsido. Estos minerales pueden aumentar la concentración de Mg en la roca total. Las variaciones en la abundancia relativa de minerales primarios pueden además producir diferentes concentraciones de solutos en el fluido. La alta actividad de $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ y de Mg^{2+} en la simulación en comparación con los resultados experimentales se puede explicar por: (1) la ausencia de fases como diópsido y forsterita en la simulación, las cuales son más pobre en $\text{SiO}_2(\text{aq})$ y más ricas en Mg y Fe que el vidrio basáltico; y (2) la única presencia de vidrio basáltico como fase primaria la cual tiene una razón Si/Mg mayor que la roca total. Otro error asociado puede deberse a problemas con la base de datos experimental utilizada para la comparación de especies acuosas. En particular, se detectó que las concentraciones del trabajo experimental presentaban un balance iónico con errores mayores al 20% en el 66.4% de las muestras, y además se detectó que un 10.5% de muestras no presentan concentraciones de todos elementos.

Las discrepancias entre las concentraciones de aluminio y hierro entre la simulación con los datos experimentales pueden explicarse debido a la formación de coloides que afectan a Al, Fe y Si (Bern et al., 2011; Trostle et al., 2016; Aguirre et al., 2017), los cuales no son posibles de estimar en la simulación. Además, en las muestras de fluidos de poro obtenidas desde el experimento, no se realizó un proceso de ultrafiltración capaz de eliminar coloides de tamaño menor a $0.2 \mu\text{m}$. Por lo tanto, las mayores concentraciones obtenidas en el trabajo experimental pueden deberse a la presencia de fases nanocoloidales de tamaño menor a la membrana del filtro ($0.2 \mu\text{m}$). Por último, se desconoce con exactitud la fases secundarias que están disolviéndose y precipitando en el sistema, y por lo tanto, las fases secundarias elegidas aquí pueden no representar al sistema experimental. Esto puede afectar de manera directa la composición de especies acuosas en el sistema.

Respecto a la saturación de fases minerales, el modelo muestra precipitación de fases aluminosilicatadas y precipitación de calcita a partir de la disolución de vidrio basáltico. En el caso de las fases sólidas oxihidróxidos de hierro consideradas en el modelo, solo se observó precipitación de goetita, mientras que la fase mineral ferrihidrita muestra subsaturación en la simulación, por ende, el volumen inicial considerado de 0.01% disminuye en el tiempo, indicando disolución de la fase lo que afecta directamente a las concentraciones de hierro consideradas en la simulación. Este comportamiento de la ferrihidrita dista de la realidad, la que acorde con “la regla de maduración de Ostwald”, si dos fases precipitan a partir de una ya existente, precipitará primero la que es termodinámicamente menos estable y que requiere menor energía de activación, la que posteriormente por acción cinética se transforma en la fase más estable. En este caso a partir de la disolución de vidrio basáltico precipita ferrihidrita como la fase menos estable y posteriormente se transforma en goetita (fase más estable). El código de transporte reactivo no tiene la capacidad de simular la maduración de Ostwald, y por lo tanto, sólo precipita directamente la fase termodinámicamente más estable correspondiente a goetita.

4.2.1 Limitaciones del modelo numérico

Las limitaciones que presenta el modelo pueden estar asociadas a la base de datos utilizada, a la estructura del software y a simplificaciones implementadas en el modelo. Dentro de las más generales se reconoce:

La cantidad de información termodinámica y cinética que se tiene respecto a las especies que participan en la simulación es limitada. Se desconocen los valores de la constante de equilibrio para las reacciones de hidrólisis de vidrio basáltico, imogolita y alofanita a temperaturas de 30°C, por lo que se repite el valor de la constante de equilibrio disponible para los 25°C en la base de datos. Los factores como el volumen mineral, el área superficial mineral, y tasas de reacción de estos también son capaces de afectar la composición de solutos en solución (Zhang, 1993). Además, los valores de las constantes cinéticas para las reacciones de precipitación involucradas son desconocidos, donde para fases minerales similares se utilizaron solo las constantes medidas para la disolución mineral, en lugar de formulaciones de leyes de precipitación mineral. Por otra parte, se desconocen las energías de activación para las constantes cinéticas para las fases minerales consideradas en la simulación.

Además, se desconoce la estequiometría exacta de las fases secundarias sólidas involucradas en el modelo cuya disolución y precipitación en el sistema alteran directamente las concentraciones de solutos en el fluido. Por último, la consideración de vidrio basáltico como única fase mineral primaria presente en el sistema, deja fuera otras fases minerales primarias capaces de aumentar o disminuir determinadas concentraciones de especies acuosas. El establecer una fase mineral homogénea en el sistema es asumir que el basalto se disuelve de forma congruente, lo que dista de la realidad, dado que una roca basáltica presenta diversos minerales con estequiometrias distintas y que poseen distintas tasas de disolución.

5 Conclusiones

Las condiciones ambientales actuales indican temperaturas superficiales promedio de 25°C y concentraciones de CO₂ atmosférico de 400 ppm. Mientras que proyecciones dentro de 100 años publicadas en el último reporte del IPCC muestran concentraciones del doble de los actuales (800 ppm de CO₂ atmosférico) y temperaturas de hasta 5°C mayores en el peor escenario propuesto. Un mecanismo natural eficiente en el secuestro de CO₂ atmosférico corresponde a la meteorización de rocas basálticas y que además constituyen un reservorio ideal para el almacenamiento geológico de CO₂ (Aradottir et al., 2012).

A partir de la elaboración de un modelo de transporte reactivo y su calibración a partir de resultados de un trabajo experimental se busca entender el comportamiento de fase sólidas involucradas en el proceso de meteorización y reconocer en qué medida las tasas de reacción de estas fases se ven afectadas en condiciones de mayor PCO₂ y mayor temperatura.

El modelo de transporte reactivo simula la irrigación de una columna de basalto con agua desionizada en equilibrio con CO₂(g) y O₂(g). Se simularon cuatro condiciones ambientales diferentes que consideran dos PCO₂ (400 y 800 ppm) y dos temperaturas (25 y 30°C), y se modelan fases sólidas conocidas por precipitar a partir de roca basáltica. Se considera la disolución del vidrio basáltico como única fase primaria y la precipitación de fases secundarias aluminosilicatadas alofanita e imogolita, oxihidróxidos de hierro, ferrihidrita y goetita, y precipitación de calcita. Se analizaron variaciones de CO₂(aq), pH, Ca, Mg, Al, Fe y Si, en los diferentes escenarios modelados y se realiza la comparación de estos con los resultados del trabajo experimental para determinar si la simulación logra replicar correctamente un escenario “real”.

El modelo replica el comportamiento experimental para concentraciones de CO₂(aq) en solución, valores de pH, y las concentraciones de calcio y aluminio en la columna. Las concentraciones de magnesio, hierro y silicio no se encontraron dentro del mismo rango de valores obtenidos en el trabajo experimental, con concentraciones de Mg y Si mayores a los esperados, y concentraciones de Fe menores a las esperadas. Estas inconsistencias pueden proceder de una variedad de factores, los cuales consideran la calidad de la base de datos experimental facilitada y las limitaciones que presenta el modelo numérico donde el principal factor que afecta los resultados obtenidos fue considerar una fase mineral homogénea en el sistema (solo la disolución de vidrio basáltico). Esto significa asumir que el basalto se disuelve de forma congruente lo que dista del comportamiento real, por lo que se indica necesario considerar más de una fase mineral primaria en la simulación.

Se agrega un caso de estudio extra a los inicialmente propuestos el cual considera una situación base actual de 400 ppm de CO₂ atmosférico y temperaturas de 25°C pero con presencia de ácidos orgánicos (10 μM de ácido cítrico y ácido oxálico). Esto con la finalidad de ver como afectaban estos ácidos en los disolución y precipitación de fases sólidas modeladas. Estos ácidos pueden formar complejos con especies de Al y Fe(III), los cuales son elementos esenciales en la estequiometría de las fases secundarias como las arcillas y los oxi-hidróxidos de hierro considerados en el modelo. Se reconoce que la presencia de estos ácidos acelera las tasas de disolución de vidrio basáltico, y de precipitación de las fases aluminosilicatos y calcita, mientras que disminuye las tasas de precipitación de goetita.

En conclusión, en este estudio se logra realizar un modelo de transporte reactivo calibrado a partir de un desarrollo experimental, en otras palabras un modelo de transporte reactivo que replica un comportamiento real, esto comprobado en base a resultados de CO₂ acuoso, valores de pH y concentraciones de calcio y aluminio. Para obtener mejores resultados en la calibración de la

simulación con el trabajo experimental, es necesario considerar todas las fases primarias reconocidas en la roca dentro de la simulación evitando simplificación al modelo, además de tener en consideración la formación de coloides que puede alterar las concentraciones y/o actividades de determinadas especies. Además es relevante ser consistente con las fases secundarias consideradas en la simulación que sean coherentes con la información bibliográfica y con lo que es esperable y/o conocido que precipita bajo determinadas condiciones fisicoquímicas y a partir de las fases primarias consideradas en la simulación.

Por último pese a que no se obtuvieron los mismos rangos de concentración de determinadas especies acuosas (magnesio, hierro y silicio) con respecto al trabajo experimental, la comparación de resultados logra reconocer que a partir de la disolución de vidrio basáltico precipitan fases aluminosilicatadas poco cristalinas y goetita. Además permite determinar que el aumento en las concentraciones de CO₂ y de la temperatura acelera las tasas de disolución en el caso de vidrio basáltico y las tasas de precipitación de las fases secundarias aluminosilicatadas, calcita y goetita, donde la temperatura es el factor más relevante en el cambio corroborando la hipótesis planteada en la memoria.

6 Bibliografía

- Aradóttir, E. S. P., Sonnenthal, E. L., Björnsson, G., & Jónsson, H. (2012). Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.006>
- Arnulfo A. Aguirre, Louis A. Derry, T. J. M. and S. P. A. (1998). Colloidal Transport in the Gordon Gulch Catchment of the Boulder Creek CZO and its Effect on C-Q Relationships for Silicon. *Journal of Religious Studies*, 72(1), 189–193.
- Bern, C. R., Chadwick, O. A., Hartshorn, A. S., Khomo, L. M., & Chorover, J. (2011). A mass-balance model to separate and quantify colloidal and solute redistributions in soil. *Chemical Geology*, 282(3–4), 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.014>
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., & Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. In *American Journal of Science* (Vol. 283, Issue 7, pp. 641–683). <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
- Berner, Robert A. (1992). *Weathering, plants, and the long-term carbon cycle*. 56, 3225–3231.
- Bluth, G. J. S., & Kump, L. R. (1994). Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2341–2359. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90015-9)
- Cama, J., & Ganor, J. (2006). The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2191–2209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.028>
- Chorover, J., Amistadi, M. K., & Chadwick, O. A. (2004). Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt [Article]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4859–4876. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.005>
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L. M., & Allègre, C. J. (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202(3–4), 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>
- Dontsova, K., Steefel, C. I., Desilets, S., Thompson, A., & Chorover, J. (2009). Solid phase evolution in the Biosphere 2 hillslope experiment as predicted by modeling of hydrologic and geochemical fluxes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 13(12), 2273–2286. <https://doi.org/10.5194/hess-13-2273-2009>
- Drever, J. I., & Stillings, L. L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1–3), 167–181. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03720-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03720-X)
- Garrels, R.M., and Mackenzie, F.T. (1971). *Evolution of sedimentary rocks*. W.W. Norton & Co., New York. xvi. P: 397.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P., & Allegre, C. J. (1999). <van Rie et al. (1999).pdf>. *Chemical Geology*, 159, 3–30.
- Ganor, J., Reznik, I. J., & Rosenberg, Y. O. (2009). Organics in water-rock interactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70, 259–369. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.7>
- Gislason, S. R., & Arnórsson, S. (1993). Dissolution of primary basaltic minerals in natural waters: saturation state and kinetics. *Chemical Geology*, 105(1–3), 117–135. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90122-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90122-Y)
- Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2003). Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20), 3817–3832. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00176-5)
- Gislason, S. R., Oelkers, E. H., Eiríksdóttir, E. S., Kardjilov, M. I., Gísladóttir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardóttir, J., Torssander, P., & Oskarsson, N. (2009). Direct evidence of the feedback

- between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1–2), 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>
- IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press. In Press.
- Hailin, Z., Bloom, P. R., & Nater, E. A. (1993). Change in surface area and dissolution rates during hornblende dissolution at pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8), 1681–1689. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90106-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90106-7)
- Hilton, R. G., & West, A. J. (2020). Mountains, erosion and the carbon cycle. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(6), 284–299. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0058-6>
- Jardy, A., & Caude, M. (2009). Distribution Coefficient. *Encyclopedia of Chromatography, Third Edition (Print Version)*, 20, 327–336. <https://doi.org/10.1201/noe1420084597.ch126>
- Kasting, J.F (2019). The Goldilocks Planet. How Silicate Weathering Maintains Earth “Just Right”. *Elements*. Vol. 15 N°4. P. 235-240.
- Kelling, C. D., Piper, S. C., Bacastow, R. B., Wahlen, M., Whorf, T. P., Heimann, M., & Meijer, H. A. (2001). *Exchanges of atmospheric CO₂ and 13CO₂ with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000*. I. Global Aspects, SIO Reference Series, No. 01-06, Scripps Institution of Oceanography, San Diego. <https://doi.org/http://doi.org/10.6075/J08W3BHW>
- Kerrick, D. M., McKibben, M. A., Seward, T. M., & Caldeira, K. (1995). Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions. *Chemical Geology*, 121(1–4), 285–293. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00148-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00148-2)
- Lawrence, C., Harden, J., & Maher, K. (2014). Modeling the influence of organic acids on soil weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 487–507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.003>
- Li, J., Xu, R., Tiwari, D., & Ji, G. (2006). Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. *Applied Geochemistry*, 21(10), 1750–1759. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.013>
- Maher, K., Steefel, C. I., White, A. F., & Stonestrom, D. A. (2009). The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), 2804–2831. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.030>
- Menz, F. C., & Seip, H. M. (2004). Acid rain in Europe and the United States: An update. *Environmental Science and Policy*, 7(4), 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2004.05.005>
- Meybeck, Michel (1987). Global Chemical Weathering of surficial rocks estimated from rives dissolved loads. *American Journal of Science*, Vol.287, May, 1987, P.401-428.
- Moore, J., Lichtner, P. C., White, A. F., & Brantley, S. L. (2012). Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 235–261. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.03.021>
- Neaman, A., Chorover, J., & Brantley, S. L. (2005). Implications of the evolution of organic acid moieties for basalt weathering over geological time. *American Journal of Science*, 305(2), 147–185. <https://doi.org/10.2475/ajs.305.2.147>
- Nesbitt, H. W., & Wilson, R. E. (1992). Recent Chemical Weathering of basalts. *American Journal of Science*, Vol. 292, december, 1992, P. 740-777.
- Pangle, L. A., DeLong, S. B., Abramson, N., Adams, J., Barron-Gafford, G. A., Breshears, D. D., Brooks, P. D., Chorover, J., Dietrich, W. E., Dontsova, K., Durcik, M., Espeleta, J., Ferre, T. P. A., Ferriere, R., Henderson, W., Hunt, E. A., Huxman, T. E., Millar, D., Murphy, B., ... Zeng, X. (2015). The Landscape Evolution Observatory: A large-scale controllable infrastructure to study coupled Earth-surface processes. *Geomorphology*, 244, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.01.020>
- Perez-Fodich, A., & Derry, L. A. (2019). Organic acids and high soil CO₂ drive intense chemical weathering of Hawaiian basalts: Insights from reactive transport models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 173–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.027>

- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotiyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., & Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399(6735), 429–436. <https://doi.org/10.1038/20859>
- Pohlmann, M., Dontsova, K., Root, R., Ruiz, J., Troch, P., & Chorover, J. (2016). Pore water chemistry reveals gradients in mineral transformation across a model basaltic hillslope. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 17, 1312–1338. <https://doi.org/10.1002/2015GC006205>. Received
- Scheffer, M., Brovkin, V., & Cox, P. M. (2006). Positive feedback between global warming and atmospheric CO₂ concentration inferred from past climate change. *Geophysical Research Letters*, 33(10), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2005GL025044>
- Schleser, G. H. (1982). *The Response of CO₂ Evolution from Soils to Global Temperature Changes*. 291(1982), 287–291.
- Senanayake, N., Perera, M. T. M. D. ., & Weragoda, A. (2005). *Acid Rains and Causing Acidity of Soils in Sri Lanka*. August, 26–30.
- Steeffel and Lasaga, (1994). *A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems*. American Journal of Science, Vol. 294, may, 1994, P. 529-592.
- Steeffel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P. C., Mayer, K. U., Meeussen, J. C. L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B., & Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. In *Computational Geosciences* (Vol. 19, Issue 3). <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>
- Steeffel, Carl I., & Mäher, K. (2009). Fluid-rock interaction: A reactive transport approach. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1988), 485–532. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.11>
- Stefánsson, A., & Gíslason, S. R. (2001). Chemical weathering of basalts, southwest Iceland: Effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *American Journal of Science*, 301(6), 513–556. <https://doi.org/10.2475/ajs.301.6.513>
- Stillings, L. L., Drever, J. I., & Poulson, S. R. (1998). Oxalate adsorption at a plagioclase (An₄₇) surface and models for ligand-promoted dissolution. *Environmental Science and Technology*, 32(19), 2856–2864. <https://doi.org/10.1021/es980258d>
- Trostle, K. D., Ray Runyon, J., Pohlmann, M. A., Redfield, S. E., Pelletier, J., McIntosh, J., & Chorover, J. (2016). Colloids and organic matter complexation control trace metal concentration-discharge relationships in Marshall Gulch stream waters. *Water Resources Research*, 52(10), 7931–7944. <https://doi.org/10.1002/2016WR019072>
- Walker, J. C. G., Hays, P. B., & Kasting, J. F. (1981). Weathering rates in 106 gm km⁻² yr⁻¹ of dissolved SiO₂. Parentheses signify. *Journal of Geophysical Research*, 86(1), 9776–9782.
- Wang, J. J., Zhang, J. P., He, L., & Zhao, Z. M. (2006). Influence of long-term exposure to simulated acid rain on development, reproduction and acaricide susceptibility of the carmine spider mite, *Tetranychus cinnabarinus*. *Journal of Insect Science*, 6(19), 1–8. https://doi.org/10.1673/2006_06_19.1
- Wolery, T. J., Jackson, K. J., Bourcier, W. L., Bruton, C. J., Viani, B. E., Knauss, K. G., & Delany, J. M. (1990). *Current Status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling*. 104–116. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0416.ch008>
- Wolff-Boenisch, D., Gíslason, S. R., & Oelkers, E. H. (2006). The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), 858–870. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.016>
- Wolff-Boenisch, D., Gíslason, S. R., Oelkers, E. H., & Putnis, C. V. (2004). The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4843–4858. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.027>

ANEXO A – Código de CrunchFlow

1. Simulación 1: Caso Estacionario
2. Simulación 2: Caso semi-estacionario
3. Simulación 3: Caso no estacionario
4. Simulación 4: Presencia de compuestos orgánicos

Simulación 1: Caso Estacionario

```
TITLE
Simulación 1: 400 ppm 25 C
END

RUNTIME
time_units      days
timestep_max    10
timestep_init   1E-4
time_tolerance  0.1
correction_max  2.0
debye-huckel    true
hindmarsh       true
speciate_only   false
database_sweep  false
database        datacom.dbs
Fix_saturation  0.8
screen_output   100
gimrt           true
graphics        kaleidagraph
END

OUTPUT
time_units      days
spatial_profile 1E-4 15 30 45 60 75 90 105 120
time_series     node1.txt  1 1 1
time_series     node16.txt 16 1 1
time_series     node30.txt 30 1 1
time_series     node60.txt 60 1 1
time_series     node100.txt 100 1 1
time_series_print all
time_series_interval 1
END

DISCRETIZATION
distance_units  meters
xzones         100 0.01
END

TEMPERATURE
set_temperature 25
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin porewater Dirichlet
X_end   basalt      flux
END

INITIAL_CONDITIONS
basalt 1-100
END

TRANSPORT
distance_units  centimeters
time_units     seconds
fix_diffusion   0.919E-05
formation_factor 1.0
cementation_exponent 1.3
dispersivity    50
gas_diffusion   1.E-02
END

FLOW
time_units      days
distance_units  meters
constant_flow   0.004625
constant_gasflow 100.0
END

POROSITY
porosity_update true
END

PRIMARY_SPECIES
H+
CO2(aq)
SiO2(aq)
Ca++
Mg++
Al+++
Fe++
Fe+++
Na+
K+
Cl-
SO4--
NO3-
O2(aq)
Ti(OH)4(aq)
HPO4--
Mn++
Cr+++
END

SECONDARY_SPECIES
CrO4--
H2SiO4--
OH-
HCO3-
CO3--
H2SO4(aq)
HCl(aq)
HNO3(aq)
HSO4-
```


Simulación 2: Caso Semi-Estacionario

Corresponde a 4 archivos .in con el mismo código, solo difieren en el spatial_profile

```
TITLE
Secuencia 2: 400 ppm 25 C
END
RUNTIME
time_units      hours
timestep_max    0.1
timestep_init   1E-4
time_tolerance  0.01
correction_max  2.0
debye-huckel    true
hindmarsh       true
speciate_only   false
database_sweep  false
database        datacom.dbs
Fix_saturation  0.8
screen_output   100
gimrt           true
graphics        kaleidagraph
save_restart    Rain1.rst
later_inputfiles rain2.in rain3.in rain4.in
END

OUTPUT
time_units      days
!spatial_profile 7.51 10
!spatial_profile 5.1 7.5
!spatial_profile 2.51 5
spatial_profile 1E-3 2.5
time_series     node1.txt 1 1 1
time_series     node16.txt 16 1 1
time_series     node30.txt 30 1 1
time_series     node60.txt 60 1 1
time_series     node100.txt 100 1 1
time_series_print all
time_series_interval 1
END

FLOW
time_units      hours
distance_units  meters
constant_flow   0.0375
constant_gasflow 100.0
END

GASES
O2(g)
CO2(g)
END

TEMPERATURE
set_temperature 25
END

DISCRETIZATION
distance_units  meters
xzones         100 0.01
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin porewater Dirichlet
X_end   basalt     flux
END

INITIAL_CONDITIONS
basalt 1-100
END

TRANSPORT
distance_units      centimeters
time_units          seconds
fix_diffusion       0.919E-05
formation_factor    1.0
cementation_exponent 1.3
dispersivity        50
gas_diffusion       1.E-02
END

PRIMARY_SPECIES
H+
CO2(aq)
SiO2(aq)
Ca++
Mg++
Al+++
Fe++
Fe+++
Na+
K+
Cl-
SO4--
```

NO3-
 O2(aq)
 Ti(OH)4(aq)
 HPO4--
 Mn++
 END

 Condition porewater
 units mol/kg
 temperature 25
 pH 5.4
 CO2(aq) CO2(g) 4E-04
 O2(aq) O2(g) 0.2
 Al+++ 0.0
 SiO2(aq) 0.0
 Fe++ 0.0
 Fe+++ 0.0
 Na+ 0.0
 K+ 0.0
 Mg++ 0.0
 Ca++ 0.0
 NO3- 0.0
 SO4-- 0.0
 Cl- charge
 Ti(OH)4(aq) 0.0
 HPO4-- 0.0
 Mn++ 0.0
 END

 Condition basalt
 units mol/kg
 temperature 25
 pH charge
 CO2(aq) CO2(g) 4E-04
 O2(aq) O2(g) 1.E-70
 Al+++ 1E-25
 SiO2(aq) 1E-8
 Fe++ 1E-25
 Fe+++ 1E-25
 Na+ 1E-8
 K+ 1E-8
 Mg++ 1E-8
 Ca++ 1E-8
 NO3- 1E-8
 SO4-- 1E-8
 Cl- 1E-8
 Ti(OH)4(aq) 1E-25
 HPO4-- 1E-25
 Mn++ 1E-25
 Glass_FB 0.58 ssa 1.038
 Mg_calcite_FB 0.0001 ssa 10
 Allophane_Aradottir 0.0001 ssa 10
 Imogolite_Aradottir 0.0001 ssa 10

Fe(OH)3(ppt) 0.0001 ssa 10
 Goethite 0.0001 ssa 10
 END
 MINERALS
 Glass_FB -label DissolutionOnly_vr -rate -11.00
 Mg_calcite_FB -label default -rate -8
 Allophane_Aradottir -label default -rate -13
 Fe(OH)3(ppt) -label acid -rate -10
 Imogolite_Aradottir -label default -rate -13
 Goethite -label default -rate -10
 END
 AQUEOUS_KINETICS
 FeII_oxidation_acid 1 -rate 1E-8
 END
 SECONDARY_SPECIES
 H2SiO4--
 OH-
 HCO3-
 CO3--
 H2SO4(aq)
 HCl(aq)
 HNO3(aq)
 HSO4-
 HSiO3-
 Al(OH)2+
 AlO2-
 AlOH++
 HAlO2(aq)
 Al(OH)4-
 CaCl+
 CaCl2(aq)
 CaOH+
 CaCO3(aq)
 CaHCO3+
 MnO4--
 MnOH+
 Mn(OH)2(aq)
 Fe(OH)2(aq)
 FeOH+
 Fe(OH)3-
 Fe(OH)4--
 FeCO3(aq)
 FeHCO3+
 Fe(OH)3(aq)
 Fe(OH)4-
 FeOH++
 Fe(OH)2+
 Fe2(OH)2++++
 FeCO3+
 END
 POROSITY
 porosity_update true
 END

Simulación 3: Caso No Estacionario

Corresponde a 4 archivos .in con el mismo código, solo difieren en el spatial_profile correspondiente a los eventos de lluvia, intercalados con 4 archivos.in con el mismo código, solo difieren en el spatial_profile, y corresponden a los eventos secos. Se adjunta el código del primer archivo de lluvia y el último archivo.in correspondiente al periodo seco.

```
TITLE
Simulación 3: evento de lluvia, 400ppm 25°C
END

RUNTIME
time_units      hours
timestep_max    0.1
timestep_init   1E-4
time_tolerance  0.01
correction_max  2.0
debye-huckel    true
hindmarsh       true
speciate_only   false
database_sweep  false
database        datacom.dbs
Fix_saturation  0.80
screen_output   100
gimrt           true
graphics        kaleidagraph
save_restart    Rain1.rst
later_inputfiles dry1.in rain2.in
dry2.in rain3.in dry3.in rain4.in dry4.in
END

OUTPUT
time_units      hours
spatial_profile 1E-3 2.5
time_series     node1.txt  1 1 1
time_series     node16.txt 16 1 1
time_series     node30.txt 30 1 1
time_series     node60.txt 60 1 1
time_series     node100.txt 100 1 1
time_series_print all
time_series_interval 1
END

FLOW
time_units      hours
distance_units  meters
constant_flow   0.0375
constant_gasflow 100.0
END

GASES
O2(g)

CO2(g)
END

TEMPERATURE
set_temperature 25
END

DISCRETIZATION
distance_units  meters
xzones         100 0.01
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin porewater  Dirichlet
X_end   basalt     flux
END

INITIAL_CONDITIONS
basalt 1-100
END

TRANSPORT
distance_units  centimeters
time_units      seconds
fix_diffusion   0.919E-05
formation_factor 1.0
cementation_exponent 1.3
dispersivity    50
gas_diffusion   1.E-02
END

PRIMARY_SPECIES
H+
CO2(aq)
SiO2(aq)
Ca++
Mg++
Al+++
Fe++
Fe+++
Na+
K+
Cl-
SO4-
NO3-
```

O2(aq)
Ti(OH)4(aq)
HPO4--
Mn++
Cr+++
END

Condition porewater
units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.999
pH 5.4
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 0.2
Al+++ 0.0
SiO2(aq) 0.0
Fe++ 0.0
Fe+++ 0.0
Na+ 0.0
K+ 0.0
Mg++ 0.0
Ca++ 0.0
NO3- 0.0
SO4-- 0.0
Cl- charge
Ti(OH)4(aq) 0.0
HPO4-- 0.0
Mn++ 0.0
END

Condition basalt
units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.9999
pH charge
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 1.E-70
Al+++ 1E-25
SiO2(aq) 1E-8
Fe++ 1E-25
Fe+++ 1E-25
Na+ 1E-8
K+ 1E-8
Mg++ 1E-8
Ca++ 1E-8
NO3- 1E-8
SO4-- 1E-8
Cl- 1E-8
Ti(OH)4(aq) 1E-25
HPO4-- 1E-25
Mn++ 1E-25

!Primary Minerals

Glass_FB 0.5800 ssa 1.038 !sand

!Secondary Minerals

Calcite 0.0001 ssa 10
Allophane_Aradottir 0.0001 ssa 10
Imogolite_Aradottir 0.0001 ssa 10
Fe(OH)3(ppt) 0.0001 ssa 10
Goethite 0.0001 ssa 10
END

MINERALS

!Primary minerals

Glass_FB —label DissolutionOnly_vr -rate -12

!Secondary minerals

Calcite —label default -rate -5
Allophane_Aradottir —label default -rate -13
Fe(OH)3(ppt) —label acid -rate -10
Imogolite_Aradottir —label default -rate -13
Goethite —label default -rate -10

END

AQUEOUS_KINETICS

FeII_oxidation_acid 1 -rate 1E-8

END

SECONDARY_SPECIES

CrO4--
H2SiO4--
OH-
HCO3-
CO3--
H2SO4(aq)
HCl(aq)
HNO3(aq)
HSO4-
HSiO3-
Al(OH)2+
AlO2-
AlOH++
HAlO2(aq)
Al(OH)4-
CaCl+
CaCl2(aq)
CaOH+
CaCO3(aq)
CaHCO3+
MnO4--
MnOH+
Mn(OH)2(aq)
Fe(OH)2(aq)
FeOH+
Fe(OH)3-

Fe(OH)4-
FeCO3(aq)
FeHCO3+
Fe(OH)3(aq)
Fe(OH)4-
FeOH++
Fe(OH)2+

Fe2(OH)2++++
FeCO3+
END

POROSITY
porosity_update true
END

TITLE
Simulación 3: evento seco, 400ppm 25°C
END

CO2(g)
END

RUNTIME
time_units hours
timestep_max 1
timestep_init 1E-4
time_tolerance 0.01
correction_max 2.0
debye-huckel true
hindmarsh true
speciate_only false
database_sweep false
database datacom.dbs
Fix_saturation 0.80
screen_output 100
gimrt true
graphics kaleidagraph
master H+
restart Rain4.rst append
END

TEMPERATURE
set_temperature 25
END

DISCRETIZATION
distance_units meters
xzones 100 0.01
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin porewater flux
X_end basalt flux
END

INITIAL_CONDITIONS
basalt 1-100
END

TRANSPORT
distance_units centimeters
time_units seconds
fix_diffusion 0.919E-05
formation_factor 1.0
cementation_exponent 1.3
dispersivity 50
gas_diffusion 1.E-02
END

OUTPUT
time_units hours
spatial_profile 2520 2880
time_series node1.txt 1 1 1
time_series node16.txt 16 1 1
time_series node30.txt 30 1 1
time_series node60.txt 60 1 1
time_series node100.txt 100 1 1
time_series_print all
time_series_interval 1
END

PRIMARY_SPECIES
H+
CO2(aq)
SiO2(aq)
Ca++
Mg++
Al+++
Fe++
Fe+++
Na+
K+
Cl-
SO4--

FLOW
time_units hours
distance_units meters
constant_flow 6.25E-4
constant_gasflow 100.0
END

GASES
O2(g)

NO3-
O2(aq)
Ti(OH)4(aq)
HPO4--
Mn++
END

Condition porewater

units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.99999
pH 5.4
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 0.2
Al+++ 0.0
SiO2(aq) 0.0
Fe++ 0.0
Fe+++ 0.0
Na+ 0.0
K+ 0.0
Mg++ 0.0
Ca++ 0.0
NO3- 0.0
SO4-- 0.0
Cl- charge
Ti(OH)4(aq) 0.0
HPO4-- 0.0
Mn++ 0.0
END

Condition basalt

units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.99999
pH charge
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 1.E-70
Al+++ 1E-25
SiO2(aq) 1E-8
Fe++ 1E-25
Fe+++ 1E-25
Na+ 1E-8
K+ 1E-8
Mg++ 1E-8
Ca++ 1E-8
NO3- 1E-8
SO4-- 1E-8
Cl- 1E-8
Ti(OH)4(aq) 1E-25
HPO4-- 1E-25
Mn++ 1E-25
!Primary Minerals
Glass_FB 0.5800 ssa 1.038 !sand

!Secondary Minerals

Calcite 0.0001 ssa 10
Allophane_Aradottir 0.0001 ssa 10
Imogolite_Aradottir 0.0001 ssa 10
Fe(OH)3(ppt) 0.0001 ssa 10
Goethite 0.0001 ssa 10
END

MINERALS

!Primary minerals

Glass_FB —label DissolutionOnly_vr -rate -12

!Secondary minerals

Calcite —label default -rate -5
Allophane_Aradottir —label default -rate -13
Fe(OH)3(ppt) —label acid -rate -10
Imogolite_Aradottir —label default -rate -13
Goethite —label default -rate -10
END

AQUEOUS_KINETICS

FeII_oxidation_acid 1 -rate 1E-8
END

SECONDARY_SPECIES

H2SiO4--
OH-
HCO3-
CO3--
H2SO4(aq)
HCl(aq)
HNO3(aq)
HSO4-
HSiO3-
Al(OH)2+
AlO2-
AlOH++
HAlO2(aq)
Al(OH)4-
CaCl+
CaCl2(aq)
CaOH+
CaCO3(aq)
CaHCO3+
MnO4--
MnOH+
Mn(OH)2(aq)
Fe(OH)2(aq)
FeOH+
Fe(OH)3-
Fe(OH)4--
FeCO3(aq)
FeHCO3+
Fe(OH)3(aq)

Fe(OH)₄⁻
FeOH⁺⁺
Fe(OH)₂⁺
Fe₂(OH)₂⁺⁺⁺⁺
FeCO₃⁺

END

POROSITY
porosity_update true
END

Simulación 4: Presencia de orgánicos

Esta simulación se realizó con el fin de comparar el caso de estudio base, por lo que a partir de la simulación 3 se modifica el código para la incorporación de orgánicos, solo se muestra el código para el primer evento de lluvia.

TITLE
ECOTRON weathering rate laws
!linear dissolution rate law for basalt
END

RUNTIME
time_units hours
timestep_max 0.1
timestep_init 1E-4
time_tolerance 0.01
correction_max 2.0
debye-huckel true
hindmarsh true
speciate_only false
database_sweep false
database datacom.dbs
OelkersRateLaw false
Fix_saturation 0.8
screen_output 100
gimrt true
master H+
graphics kaleidagraph
save_restart Rain1.rst
later_inputfiles irrigation1.in rain2.in irrigation2.in
rain3.in irrigation3.in rain4.in irrigation4.in
END

OUTPUT
time_units hours
spatial_profile 1E-3 2.5
time_series node1.txt 1 1 1
time_series node16.txt 16 1 1
time_series node30.txt 30 1 1
time_series node60.txt 60 1 1
time_series node100.txt 100 1 1

time_series_print all
time_series_interval 1
END

FLOW
time_units hours
distance_units meters
constant_flow 0.0375
constant_gasflow 100.0
END

GASES
O₂(g)
CO₂(g)
END

TEMPERATURE
set_temperature 25
!set_temperature 30
END

DISCRETIZATION
distance_units meters
xzones 100 0.01
END

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin porewater Dirichlet
X_end basalt flux
END

INITIAL_CONDITIONS
basalt 1-100
END

TRANSPORT
distance_units centimeters
time_units seconds
fix_diffusion 0.919E-05
formation_factor 1.0
cementation_exponent 1.3
dispersivity 50
gas_diffusion 1.E-02
END

PRIMARY_SPECIES

H+
CO2(aq)
SiO2(aq)
Ca++
Mg++
Al+++
Fe++
Fe+++
Na+
K+
Cl-
SO4--
NO3-
O2(aq)
Ti(OH)4(aq)
HPO4--
Mn++
Cr+++
Oxalic_acid(aq)
Citrate
END

Condition porewater
units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.9999999999999999
pH 5.44
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 0.2
Al+++ 1E-10
SiO2(aq) 1E-10
Fe++ 1E-10
Fe+++ 1E-10
Na+ charge
K+ 1E-10
Mg++ 1E-10
Ca++ 1E-10
NO3- 1E-10
SO4-- 1E-10
Cl- 1E-10
Ti(OH)4(aq) 1E-10
HPO4-- 1E-10

Mn++ 1E-10
Cr+++ 1E-10
Oxalic_acid(aq) 1E-5
Citrate 1E-5
END

Condition basalt
units mol/kg
temperature 25
set_porosity 0.9999999999999999
pH charge
CO2(aq) CO2(g) 4E-04
O2(aq) O2(g) 1.E-70
Al+++ 1E-25
SiO2(aq) 1E-8
Fe++ 1E-25
Fe+++ 1E-25
Na+ 1E-8
K+ 1E-8
Mg++ 1E-8
Ca++ 1E-8
NO3- 1E-8
SO4-- 1E-8
Cl- 1e-8
Ti(OH)4(aq) 1E-25
HPO4-- 1E-25
Mn++ 1E-25
Cr+++ 1E-25
Oxalic_acid(aq) 1E-10
Citrate 1E-10

!Primary Minerals

Glass_FB 0.58 ssa 3.238 !sand
!Glass_FB 0.1260 ssa 3.238 !silt
!Glass_FB 0.0074 ssa 3.238 !clay

!Secondary Minerals

Calcite 0.0001 ssa 10
Allophane_Aradottir 0.0001 ssa 10
Imogolite_Aradottir 0.0001 ssa 10
Fe(OH)3(ppt) 0.0001 ssa 10
Goethite 0.0001 ssa 10
END

MINERALS

!Primary minerals

Glass_FB —label DissolutionOnly_vr -rate
-12

!Secondary minerals

Calcite —label default -rate -5
Allophane_Aradottir —label default -rate -13

Fe(OH)3(ppt) —label default -rate -10
Imogolite_Aradottir —label default -rate -13
Goethite —label default -rate -10
END

!AQUEOUS_KINETICS

!Oxa_decomposition 1 -rate 0.5
!Cit_decomposition 1 -rate 0.5
!FeII_oxidation_acid 1 -rate 1E-8
!END

SECONDARY_SPECIES

CrO4--
H2SiO4--
OH-
HCO3-
CO3--
H2SO4(aq)
HCl(aq)
HNO3(aq)
HSO4-
HSiO3-
Al(OH)2+
AlO2-
AlOH++
HAlO2(aq)
Al(OH)4-
CaCl+
CaCl2(aq)
CaOH+
CaCO3(aq)
CaHCO3+
MnO4--
MnOH+
Mn(OH)2(aq)
Fe(OH)2(aq)
FeOH+
Fe(OH)3-
Fe(OH)4-
FeCO3(aq)
FeHCO3+
Fe(OH)3(aq)

Fe(OH)4-
FeOH++
Fe(OH)2+
Fe2(OH)2++++
FeCO3+

H-Oxalate
Oxalate

Al(OH)2_(Oxalate)-
Al-(Oxalate)2-
Al-(Oxalate)3---
Al-Oxalate+
AlH-Oxalate++
AlOH-(Oxalate)2--
AlOH-Oxalate

Al_(Citrate)2---
Al_(Citrate)(aq)
AlH_(Citrate)+

Fe_(Citrate)(aq)
FeH_(Citrate)+
FeOH_(Citrate)-

H(Citrate)--
H2(Citrate)-
Citric_acid(aq)

Fe-(Oxalate)2-
Fe-(Oxalate)3---
Fe-Oxalate+

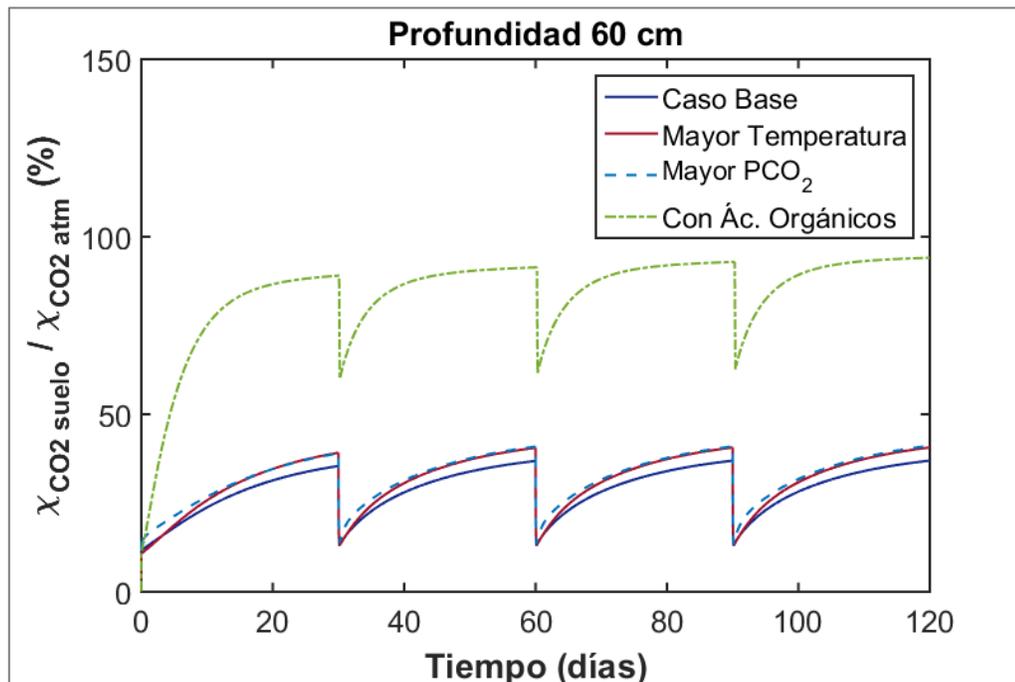
!Ca-Oxalate(aq)
!Ca-Oxalate--
END

POROSITY
!fix_porosity 0.41
porosity_update true
END

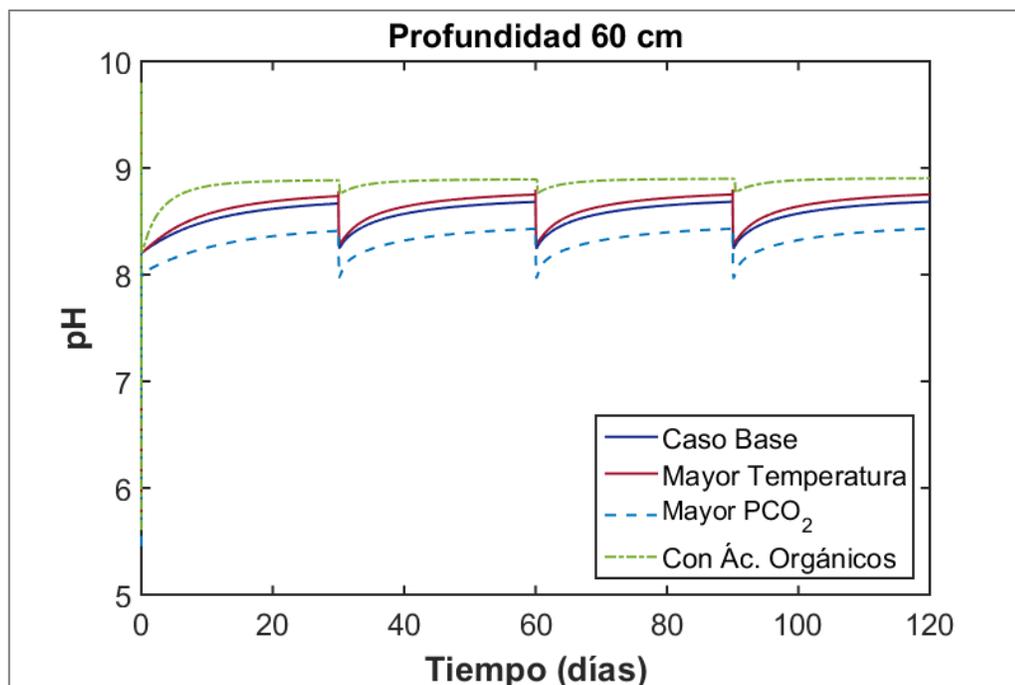
ANEXO B – Gráficos de la simulación

1. Variación temporal $\text{CO}_2(\text{aq})$
2. Variaciones temporal de pH
3. Variaciones temporal de Calcio
4. Variaciones temporal de Magnesio
5. Variaciones temporal de Aluminio total
6. Variaciones temporal de Hierro total
7. Variación temporal de Silicio
8. Variación espacial de Índices de saturación
9. Variación espacial de Volumen mineral
10. Variación espacial de Tasas de reacción

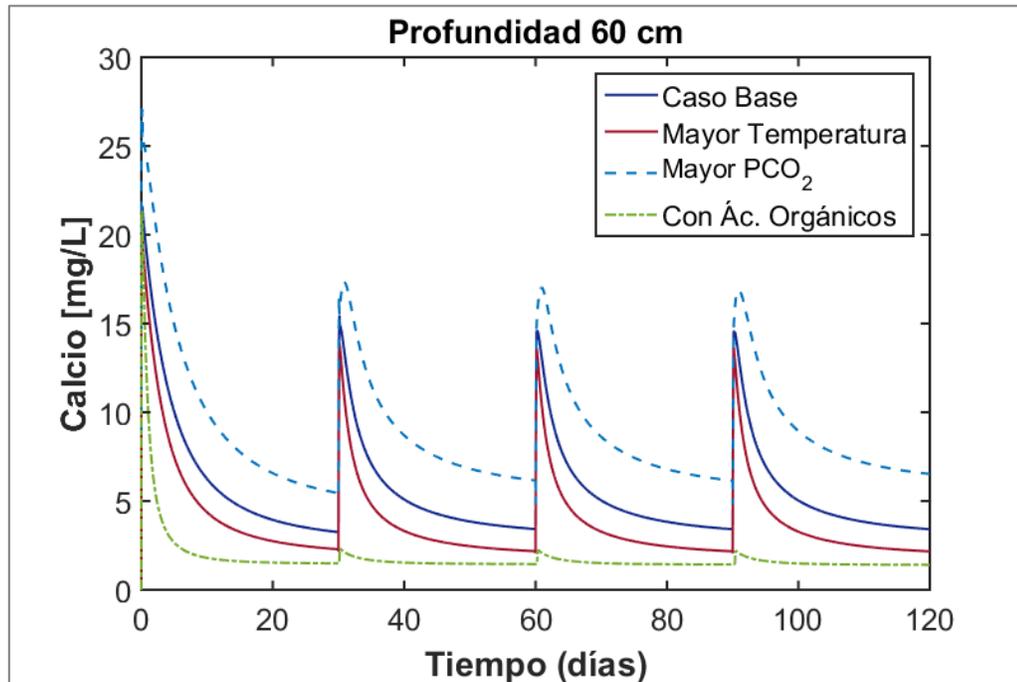
1. Variaciones temporal de CO₂ acuoso



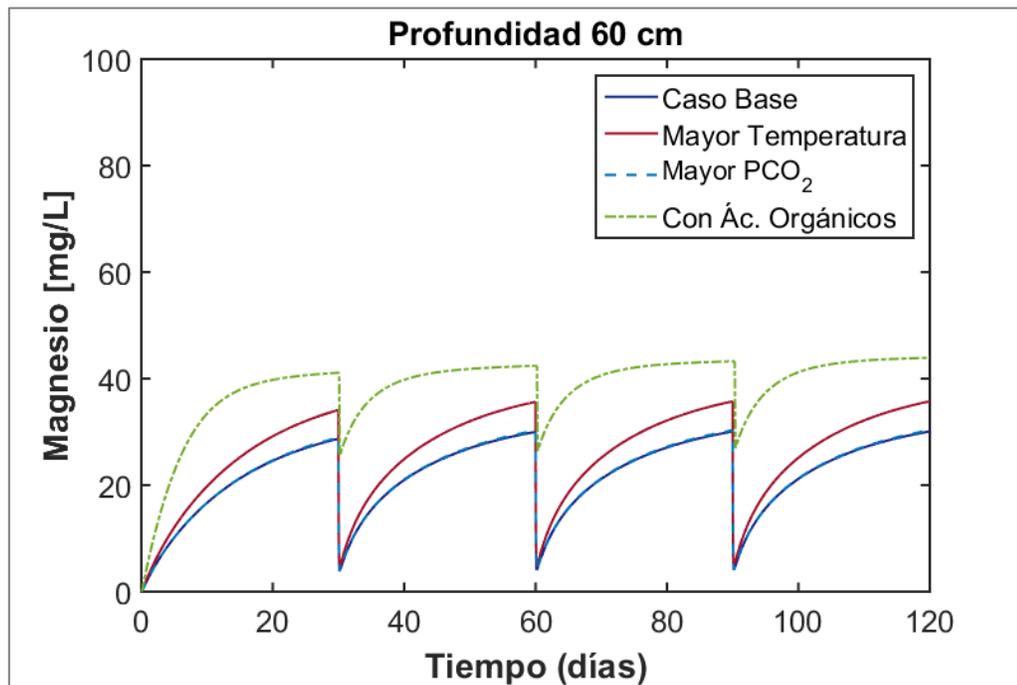
2. Variaciones temporal de pH



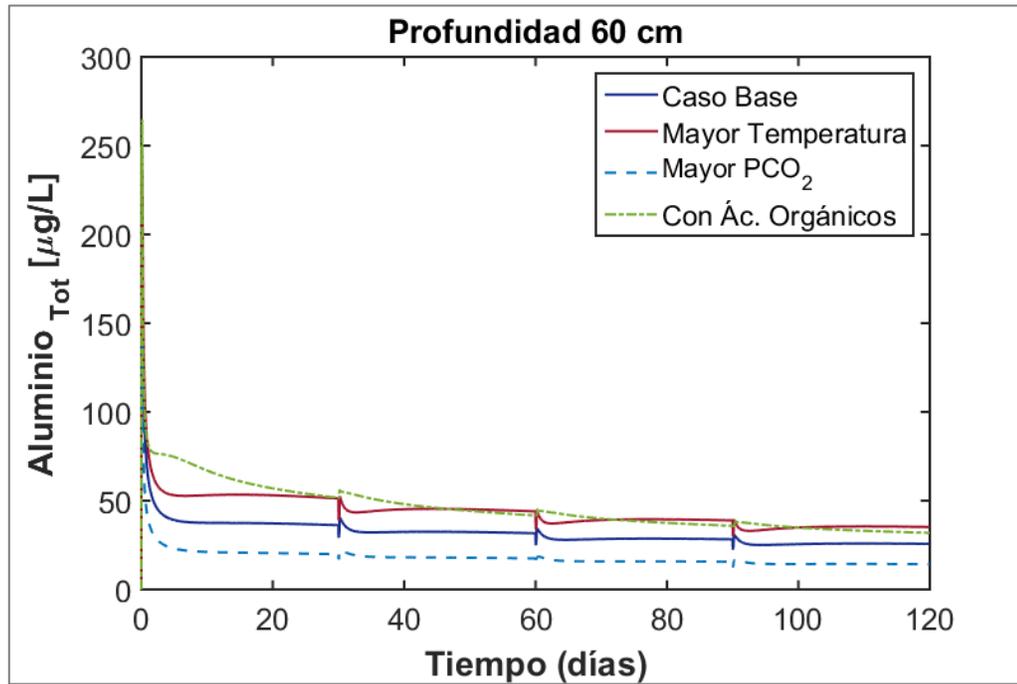
3. Variaciones temporal de Calcio



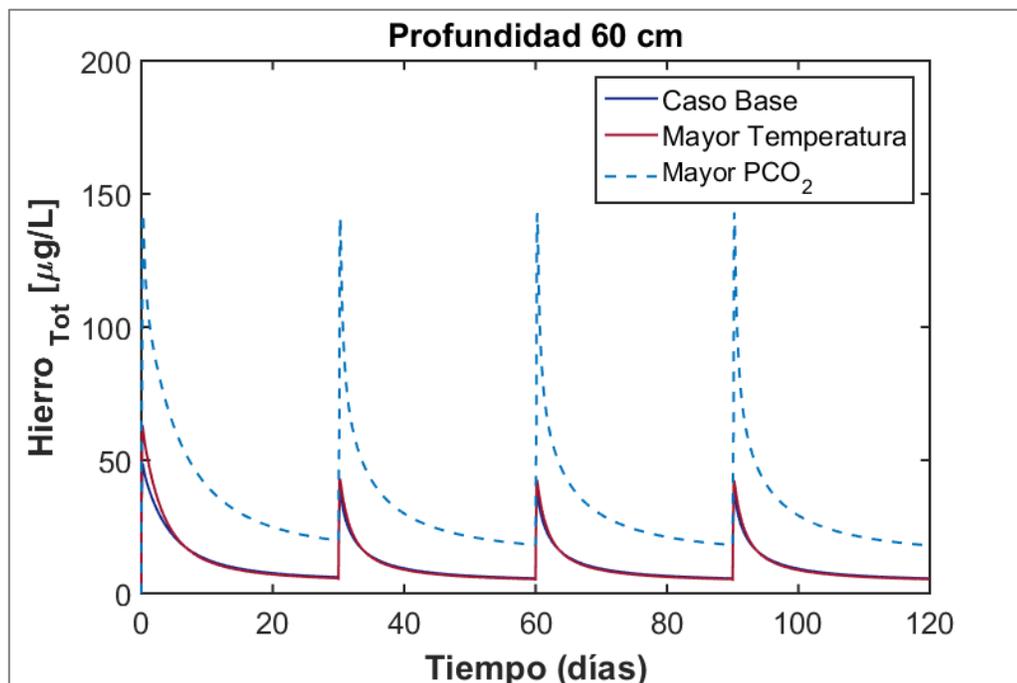
4. Variaciones temporal de Magnesio



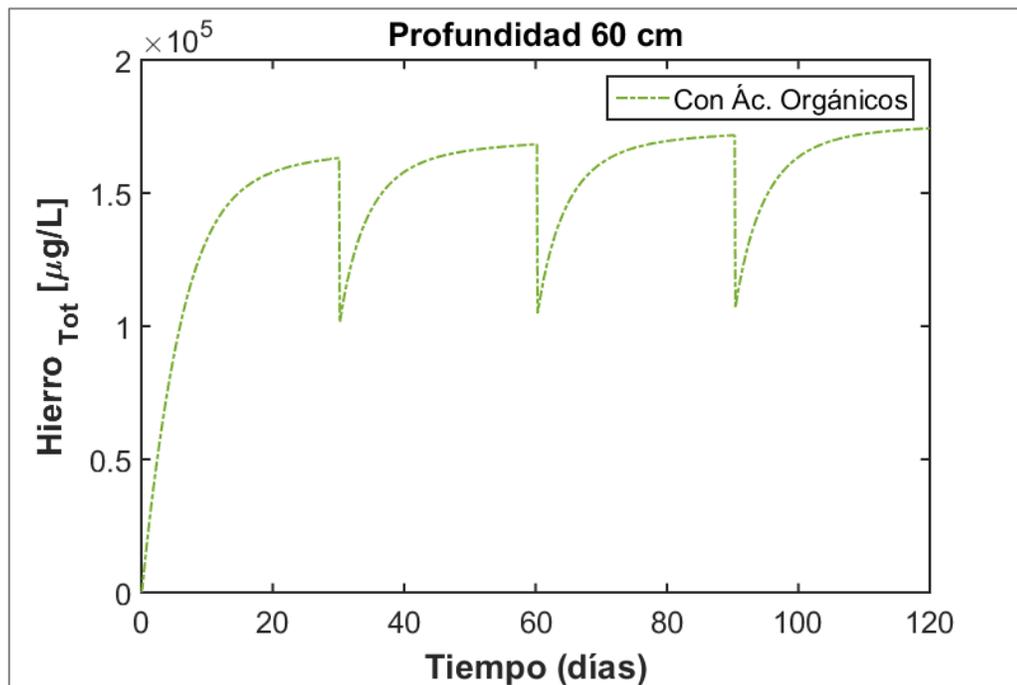
5. Variaciones temporal de Aluminio total



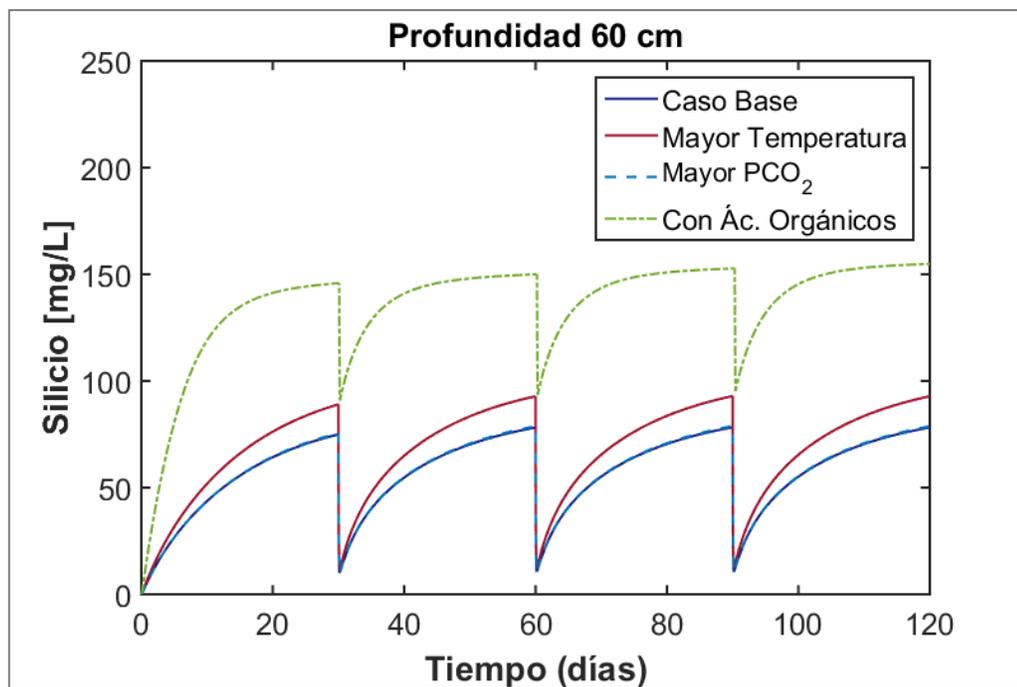
6. Variaciones temporal de Hierro total



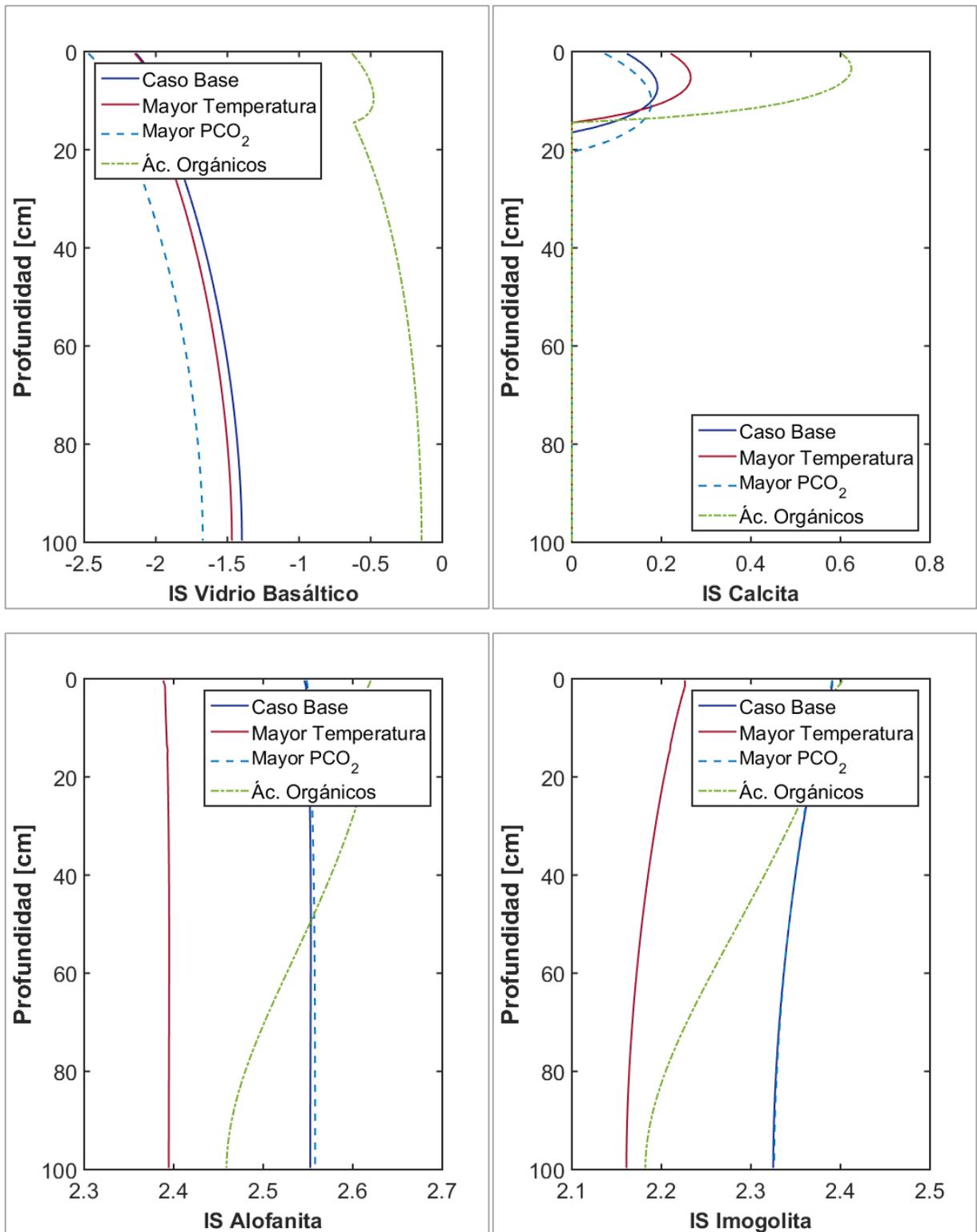
Variaciones temporal de Hierro total

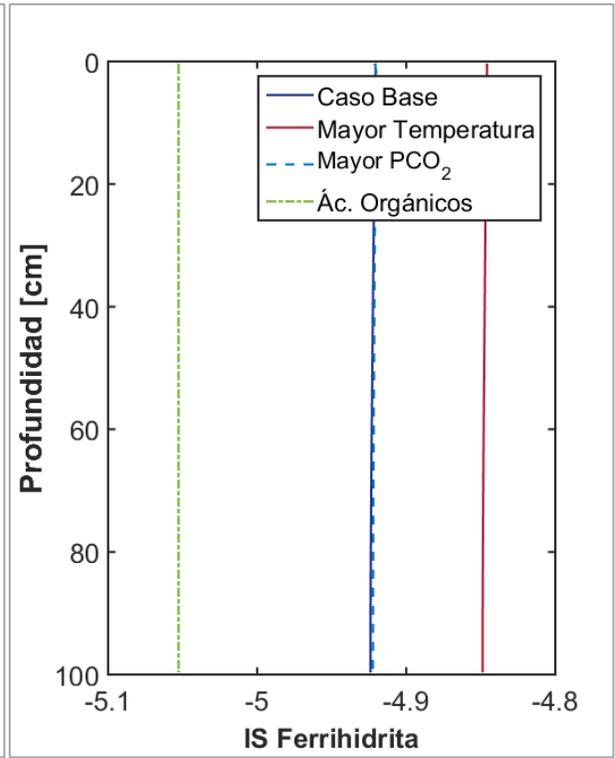
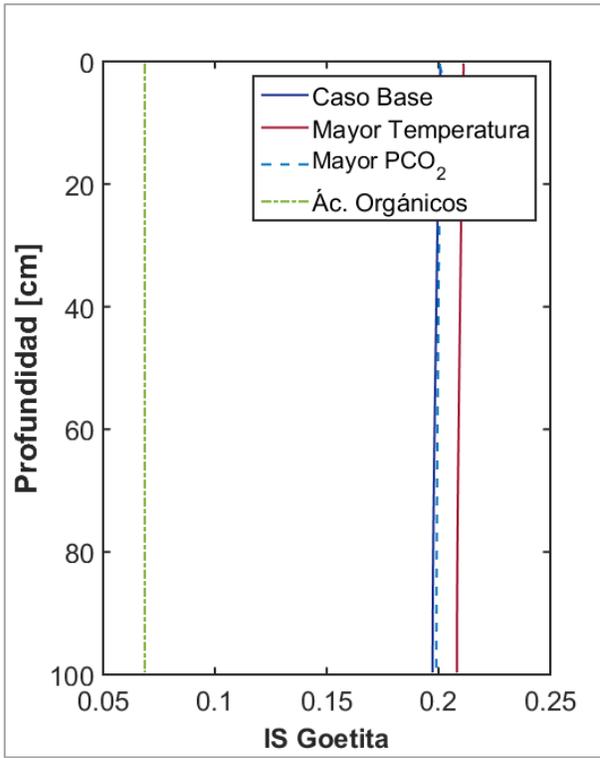


7. Variaciones temporal de Silicio

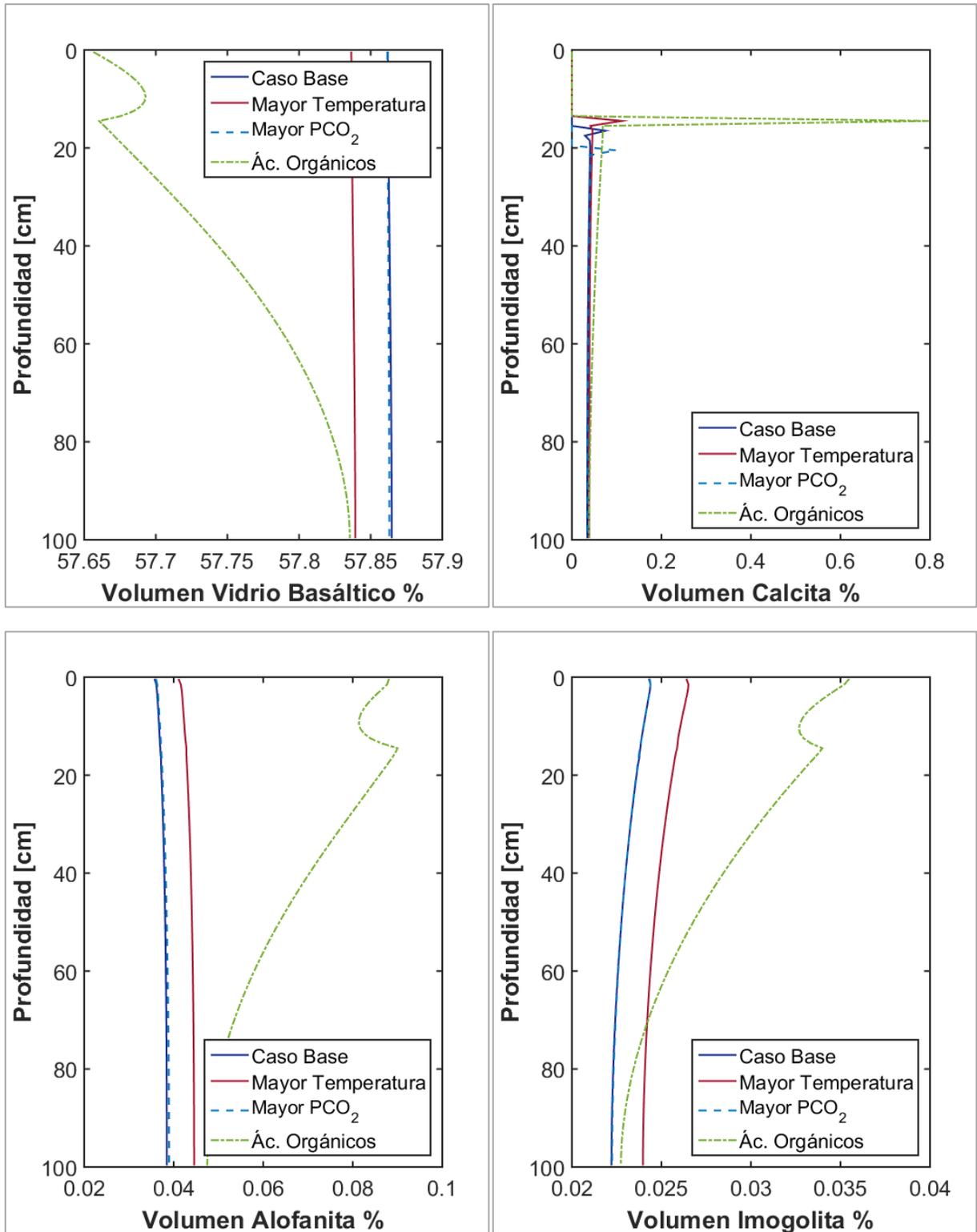


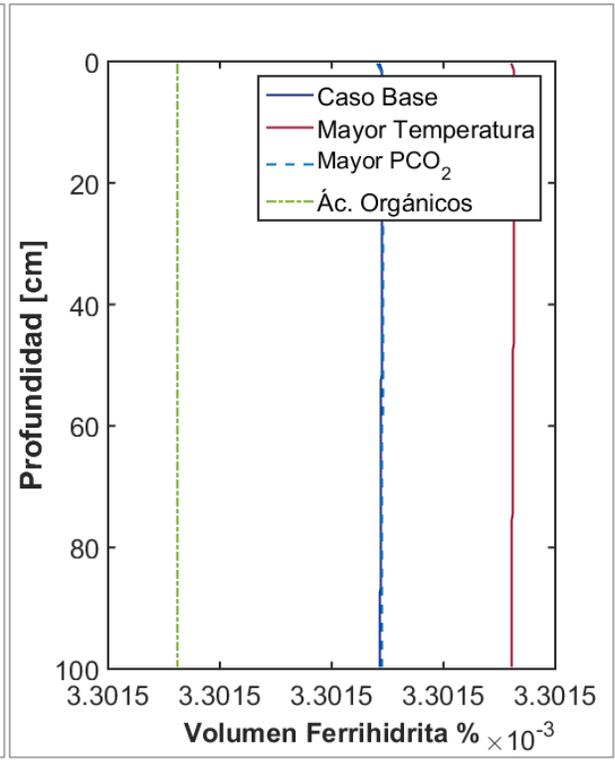
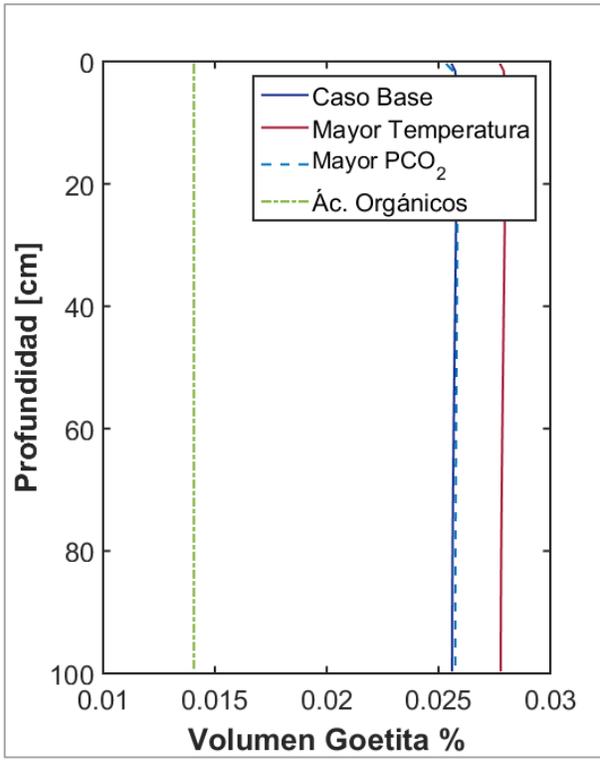
8. Variaciones Espacial de Índices de Saturación





9. Variaciones Espacial de Volumen Mineral





10. Variaciones Espacial de Tasas de Reacción Mineral

