



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

**MOVILIZACIÓN Y ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN ACUÍFEROS SOMEROS:  
ANÁLISIS MEDIANTE MODELOS DE TRANSPORTE REACTIVO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO**

MARTÍN ALBERTO GONZÁLEZ RIVERA

**PROFESORA GUÍA:**

LINDA DANIELE

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

MAGALÍ CARRO PÉREZ

LAURA SCHEIBER PAGÈS

Este trabajo es parte del proyecto CYTED (Red719RT0585)

Este trabajo es parte del proyecto ANID (#ATE220029)

SANTIAGO DE CHILE  
2022

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE: Geólogo  
POR: Martín Alberto González Rivera  
FECHA: 2022  
PROFESOR GUÍA: Linda Daniele**

## **MOVILIZACIÓN Y ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN ACUÍFEROS SOMEROS: ANÁLISIS MEDIANTE MODELOS DE TRANSPORTE REACTIVO**

El arsénico es un metaloide natural, conocido como uno de los contaminantes más tóxicos presentes en las aguas subterráneas. Es posible encontrarlo en minerales como el rejalgar y la arsenopirita, y se encuentra en la naturaleza por procesos naturales, como el volcanismo andino; o bien, por actividades antrópicas, como los procesos industriales. En el norte de Chile y Argentina, existen problemas asociados a altas concentraciones de arsénico, tanto en los suelos como en las aguas subterráneas. Por otro lado, estas zonas son susceptibles a generar proyectos de uso directo como, por ejemplo, la geotermia somera, la cual corresponde a toda la energía térmica susceptible de ser transferida, ya sea por disipación o absorción en los primeros 400 metros de profundidad en la superficie. Hoy en día, ha tomado mucha importancia pues es un recurso limpio y renovable, independiente de las condiciones climáticas que podría contribuir significativamente a mejorar la calidad del aire y a la descarbonización de las megaciudades del mundo. Dentro de los mínimos impactos que podría provocar la geotermia somera se encuentran los impactos térmicos.

En este contexto el objetivo del trabajo es estudiar si las variaciones de temperatura pueden generar aumentos en las concentraciones de especies potencialmente tóxicas como las especies de arsénico. Para estudiar esto, se han desarrollado modelos de transporte reactivo que permiten simular la circulación de agua subterránea con una composición geoquímica definida, en particular, con altos contenidos de arsénico, por un acuífero que presenta una composición mineral definida. Se generan dos casos de estudio, el primero consiste en la circulación de un agua con una química definida por un sistema que presenta una mineralogía definida, en el cual se hace variar la temperatura. El segundo caso consiste en agregar la variable inyección y bombeo al sistema descrito en el caso I.

Los resultados muestran que, en la especiación en las muestras de aguas subterráneas, las especies de As (V) predominan frente a las especies de As (III). Esto está controlado principalmente por las condiciones redox y el pH. Las especies de arsénico presentan variaciones en las concentraciones frente a cambios en la temperatura, donde el As (III) presenta, en la mayoría de las veces, un comportamiento directo con respecto a la temperatura, es decir, aumentos en la temperatura conlleva a aumentos en las concentraciones de arsénico. El As (V) varía de manera independiente a la temperatura, pero estas variaciones son pequeñas dentro de los mismos ordenes de magnitud.

Por otro lado, dentro de los minerales de interés, se encuentra la goethita, la cual presenta un comportamiento estable frente a todas las simulaciones. Esto es super importante, pues la goethita es un mineral capaz de retener e inmovilizar el arsénico. Los resultados del caso II, indican que la componente inyección predomina frente a la extracción y, por lo tanto, todas las especies de arsénico aumentan sus concentraciones en el tiempo. La inyección genera plumas de contaminación los cuales se ven afectados por el flujo de agua subterránea, adoptando una forma alargada.

De las simulaciones realizadas, se concluye que la temperatura puede afectar a las concentraciones de As (III) aumentando o disminuyendo, pero que van a ser las condiciones redox y de pH las que van a determinar cuánto As (III) habrá en el sistema. El As (V) evoluciona en base a cómo evoluciona el pH. No se observa una relación directa entre el pH y la temperatura, pero si la temperatura puede afectar a la solubilidad de minerales que se encuentran en el sistema y que pueden influir en el pH.

*If you never try,  
you'll never know*

*Para mi Familia*

## Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a la Red Iberoamericana de Geotermia Somera (RIGS) (CYTED Red719RT0585) y al proyecto The Water-Energy-Food nexus in urban areas of Central Chile (WEF Chile) ANID #ATE220029 por apoyar este trabajo.

Quiero agradecer a mi profesora guía, Linda Daniele por dejarme ser parte de este gran proyecto, por apoyarme constantemente en la realización de este trabajo, por ayudarme y guiarme en cada momento. A mi comisión, Laura y Magalí, gracias por todo, por estar constantemente preocupadas por mi trabajo, por siempre tener una gran disposición a reunirnos y resolver mis dudas.

Agradecer a mi familia, un pilar fundamental en mi vida. Gracias por la vida que me han dado, por el amor que siempre me entregan, por darme la oportunidad de poder estudiar la Geología y conocer esta maravillosa ciencia. Gracias Mamá por siempre querer lo mejor para mí. Gracias Papá por enseñarme el valor de la perseverancia. Gracias a ambos por todo el esfuerzo que hacen para que a la familia nunca le falte nada. Gracias a la Vale, mi hermanita, por siempre escucharme. Estar lejos de casa siempre es un desafío, gracias familia por apoyarme siempre.

A Titi, mi compañera de la vida, mi geopanita. Agradecerte por siempre estar y por todo lo que me entregas. Gracias a ti he tenido un crecimiento personal importante. Gracias por ayudarme a ser mejor y amar aún más la Geología. Agradecer a tu familia, por recibirme en su casita, dejarme ser parte de la familia y ser un tremendo apoyo, sobre todo en este proceso.

Agradecer al Atletismo, un deporte que me ha enseñado y dado mucho. Gracias por todo. Gracias por las experiencias y los valores que me enseñaste. Gracias a mis entrenadores, Peter y Judith, por todo el sacrificio que hacían por sus atletas. Gracias Profe Julio, sin lugar a duda, si no fuera por usted, probablemente, jamás hubiera practicado Atletismo.

Agradecer al maravilloso Team Pocilga, Capacho y Topito, por todas las experiencias vividas en el 906. Gracias por el tremendo apañe que tuvimos. Gracias a los amigos de la Universidad, en especial a JP, Pipe Fari y Seba Silva por todos los momentos vividos, sobre todo, por los abundantes momentos de risas. Gracias a mis compas de Geo, por los momentos vividos dentro y fuera de las salas de clases, por los días en terreno y por el apañe en tiempos de pandemia.

Finalmente, a mis compas de Serena, mis grandes amigos de infancia que hasta hoy siguen, al Dani, Javier, Millar, Simón, Benjita, Yanko, Nacho y Camilo. Gracias cabros, por la gran cantidad de momentos de alegría a lo largo del camino de la vida.

# Tabla de contenido

1. Introducción .....	1
1.1. Exposición del problema .....	1
1.2. Objetivos .....	4
1.2.1. Objetivo General .....	4
1.2.2. Objetivos Específicos .....	4
1.3. Hipótesis de trabajo .....	4
2. Metodología y fundamentos numéricos .....	5
2.1. Fundamentos numéricos del software CrunchFlow .....	6
3. Antecedentes .....	9
4. Construcción del modelo numérico .....	12
4.1. Código numérico .....	12
4.2. Construcción de casos de estudio y elección de parámetros .....	13
4.2.2. Caso II: Con bombeo/inyección .....	18
4.3. Limitaciones .....	20
5. Resultados .....	21
5.1. Especiación Arsénico .....	21
5.2. Caso I .....	22
5.2.1. pH .....	22
5.2.2. Evolución en la concentración de las especies .....	25
5.2.3. Minerales: Goethita .....	39
5.3. Caso II .....	42
5.3.1. pH .....	42
5.3.2. Evolución en la concentración de las especies .....	43
5.4. Análisis de sensibilidad .....	49
6. Discusiones .....	54
6.1. Caso I .....	54
6.1.1. Evolución del pH .....	54
6.1.2. Evolución en las concentraciones de arsénico .....	55
6.1.3. Evolución de la Goethita .....	58
6.2. Caso II .....	59
7. Conclusiones .....	60
Bibliografía .....	62
Anexos .....	65

## Índice de Tablas

Tabla 1: Composición química de las aguas subterráneas utilizadas para el caso I en Chile .....	14
Tabla 2: Porcentaje de minerales a utilizar en el modelo numérico caso I para Chile. ....	15
Tabla 3: Composición química de las aguas subterráneas utilizadas para el caso I en Argentina. ....	15
Tabla 4: Porcentaje de minerales a utilizar en el modelo numérico caso I para Argentina. ....	16
Tabla 5: Parámetros utilizados en el modelamiento para el caso I. ....	16
Tabla 6: Parámetros utilizados en el modelamiento para el caso II. ....	19
Tabla 7: Especies de arsénico presentes en las aguas utilizadas en los modelos numéricos. ....	21
Tabla 8: Concentraciones iniciales (mol/kgw) de las especies de arsénico obtenidas en el software CrunchFlow. ....	21
Tabla 9: % de minerales, análisis de sensibilidad caso I. ....	49

## Índice de figuras

Figura 1: Ocurrencias globales de agua subterránea con concentraciones elevadas de arsénico (Bundschuh, Bhattacharya, et al., 2009). ....	2
Figura 2: Diagrama conceptual de geotermia somera frente a geotermia media y profunda. (Moreno et al., 2020). ....	9
Figura 3: Clasificación de la energía geotérmica en función de la profundidad y su uso final. (Moreno et al., 2020). ....	10
Figura 4: Zonas con altas concentraciones de arsénico. (Bundschuh et al., 2020). ....	11
Figura 5: Esquema simplificado del funcionamiento del software CrunchFlow. Modificado de Palavecino (2019). ....	13
Figura 6: Esquema representativo sistema 200 metros x 200 metros, para el caso I, datos de Chile. ....	17
Figura 8: Esquema representativo sistema 200 metros x 200 metros, para el caso II, datos de Argentina. ....	19
Figura 9: Concentración inicial (en log mol/kgw) de algunas especies de arsénico para la muestra 1, caso I. ....	22

Figura 10: Evolución del pH para la muestra 1, caso I.....	23
Figura 11: Evolución del pH para la muestra 2, caso I.....	23
Figura 15: Evolución del pH para la muestra 6, caso I.....	25
Figura 16: Evolución especies de arsénico para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50).....	26
Figura 17: Evolución especies de arsénico para muestra 2 en la celda central del sistema (50, 50).....	27
Figura 18: Evolución especies de arsénico para muestra 3 en la celda central del sistema (50, 50).....	28
Figura 19: Evolución de $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50). .....	29
Figura 20: Evolución de $\text{HAsO}_4^-$ para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50). .....	29
Figura 21: Evolución de la especie $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ante un aumento de la temperatura, muestra 1, caso I.....	30
Figura 12: Evolución de la especie $\text{HAsO}_2$ (aq) ante un aumento de la temperatura, muestra 1, caso I.....	31
Figura 23: Evolución de la especie $\text{HAsO}_4^{2-}$ ante una disminución de la temperatura, muestra 2, caso I.....	32
Figura 24: Evolución de la especie $\text{As}(\text{OH})_3$ (aq) ante una disminución de la temperatura, muestra 2, caso I.....	33
Figura 25: Evolución especies de arsénico para muestra 4 en la celda central del sistema (50, 50).....	34
Figura 26: Evolución especies de arsénico para muestra 5 en la celda central del sistema (50, 50).....	35
Figura 27: Evolución especies de arsénico para muestra 6 en la celda central del sistema (50, 50).....	36
Figura 28: Evolución de la especie $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ante una disminución de la temperatura, muestra 4, caso 1.....	37
Figura 29: Evolución de la especie $\text{HAsO}_2$ (aq) ante una disminución de la temperatura, muestra 4, caso 1.....	38
Figura 30: Evolución de la especie $\text{HAsO}_4^{2-}$ ante un aumento de la temperatura, muestra 5, caso 1.....	39
Figura 31: Volumen y saturación de la Goethita para los tiempos 50 y 200 años. Caso I, Muestra 2. ....	40
Figura 32: Volumen y saturación de la Goethita para los tiempos 50 y 200 años. Caso I, Muestra 5. ....	41

Figura 33: Evolución del pH para muestra 1. Situación: inyección de agua a mayor T° que la del sistema. Muestra 1.....	42
Figura 34: Evolución del pH para muestra 4. Situación: inyección de agua a menor T° que la del sistema. Muestra 4.....	42
Figura 35: Evolución del pH para la muestra 1.....	43
Figura 36: Evolución especies de arsénico para caso II. Situación: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema. ....	44
Figura 37: Evolución especies de arsénico para caso II. Situación: Inyección de agua a menor temperatura que la del sistema. ....	45
Figura 38: Evolución de las concentraciones de $\text{HAsO}_4^{2-}$ , Caso II: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).....	46
Figura 39: Evolución de las concentraciones de $\text{As}(\text{OH})_3$ (aq), Caso II: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).....	47
Figura 40: Evolución de las concentraciones de $\text{H}_3\text{AsO}_4$ (aq), Caso II: Inyección de agua a menor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).....	48
Figura 41: Valores estimados de porosidad (%) según Sanders (1998). ....	49
Figura 42: Variación en la evolución del pH frente a cambios en la porosidad del sistema. ....	50
Figura 43: Evolución de algunas especies de arsenico (V) en el tiempo frente a cambios en la porosidad. ....	51
Figura 44: Evolución de algunas especies de arsenico (III) en el tiempo frente a cambios en la porosidad. ....	52
Figura 45: Comparación en la concentración de la especie $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ frente a cambios en la permeabilidad y velocidad del flujo entrante al sistema.....	53
Figura 46: Comparación en el comportamiento de la especie $\text{HAsO}_4^{2-}$ frente a cambios en la permeabilidad y velocidad del flujo de entrada al sistema. Caso II. A) Permeabilidad: $1 \times 10^{-7}$ y velocidad: $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$ . B) Permeabilidad: $1 \times 10^{-10}$ y velocidad: $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$ .....	53
Figura 47: Diagrama Eh-pH para especies acuosas del Arsénico. (Bundschuh et al., 2008).....	55
Figura 48: Especies de As (V) dependiendo del pH. (Bundschuh et al., 2008).....	57



# 1. Introducción

## 1.1. Exposición del problema

El arsénico (As) es el elemento número 33 de la tabla periódica de los elementos químicos. Es un metaloide natural, presente de manera abundante en la corteza terrestre. Es uno de los contaminantes más tóxicos, presente principalmente en aguas subterráneas y ha sido liberado hacia los suelos y acuíferos debido a procesos naturales, como fenómenos volcánicos y desintegración de rocas y puede detectarse en un amplio rango de concentraciones en todo el mundo (Litter et al., 2019). Por otro lado, las actividades humanas como los procesos industriales, la fundición de metales, la producción de plaguicidas y la conservación de la madera aumentan la contaminación de los suelos y los acuíferos. (Litter et al., 2019).

Es posible encontrarlo en la naturaleza en minerales comunes, como lo son la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), el rejalgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) y el oropimente ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), o bien en aguas naturales, siendo las especies  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  las más importantes (Bocanegra et al., 2002). El arsénico existe en formas inorgánicas y orgánicas y en diferentes estados de oxidación (-3, 0, +3, +5). Los compuestos de arsénico más comúnmente conocidos son el arseniato y arsenito, los cuales corresponden a las formas aniónicas del ácido arsénico y el ácido arsenioso, respectivamente (Hughes, 2002). El arsenito corresponde al más tóxico y se presenta en ambientes reductores mientras que el arseniato se presenta en ambientes oxidantes (Bocanegra et al., 2002).

Los efectos tóxicos del arsénico se conocen desde la antigüedad, y sus efectos en la salud han sido estudiados desde el siglo XIX (Bocanegra, 2002). La ingestión crónica de bajas concentraciones de arsénico inicialmente induce lesiones en la piel, pero puede ser tóxica para muchos otros órganos (Naujokas et al., 2013). Los efectos a largo plazo incluyen principalmente trastornos del neurodesarrollo, cutáneos, respiratorios, hepáticos, endocrinos y cardiovasculares (Naujokas et al., 2013). Además, estudios epidemiológicos han demostrado claramente que el arsénico aumenta significativamente la incidencia de cánceres de piel, vejiga y pulmón (Hunt et al., 2014). Debido a esto, resulta sumamente importante su estudio, pues millones de personas en el mundo están expuestas a este elemento ya sea por consumo de agua potable o por alimentos contaminados (Bellamri et al., 2018).

En cuanto a la situación mundial, 120 países se ven afectados por la presencia de arsénico en las aguas subterráneas, siendo los más afectados, Bangladesh, India, Myanmar, Vietnam, Taiwán y Argentina. Las mayores concentraciones y, por ende, los mayores problemas de salud se localizan en Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, México, Nepal, Rumania, Taiwán, Vietnam y Estados Unidos (Litter et al.,

2019). Esto se ve reflejado en la figura 1, donde se puede apreciar los países donde existen altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas.

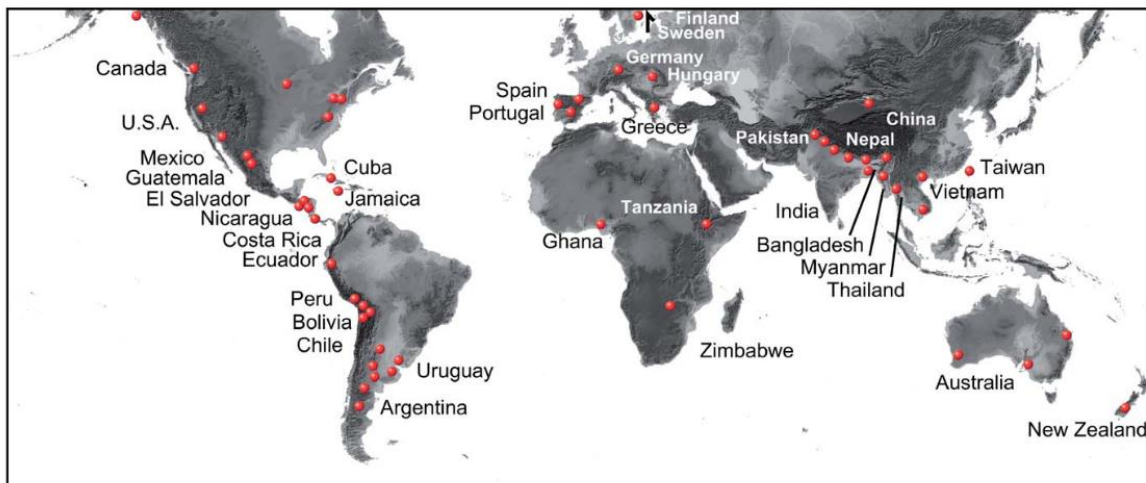


Figura 1: Ocurrencias globales de agua subterránea con concentraciones elevadas de arsénico (Bundschuh, Bhattacharya, et al., 2009).

En América Latina, ya se han identificado concentraciones elevadas de arsénico (As) en las aguas subterráneas en al menos 14 países, entre ellos: Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú, y Uruguay (Bundschuh et al., 2012). En la mayoría de estos países, el arsénico está presente en el agua, principalmente en el agua subterránea, vinculado con el volcanismo en los Andes (Argentina, Bolivia, Chile, Perú, Ecuador, Colombia). El arsénico proveniente de estas fuentes pasa al entorno (aguas superficiales y subterráneas, suelos, etc.) por disolución natural, meteorización de rocas (Argentina, Chile, Bolivia, Perú, Ecuador, Colombia) o actividades mineras (Chile, Bolivia, Perú, Ecuador) (Bundschuh et al., 2008).

En cuanto a la situación en el norte de Chile, el agua que abastece a la mayoría de los pueblos y aldeas del Desierto de Atacama se obtiene de ríos que nacen en la cordillera de los Andes, la cual contiene numerosas fuentes de As geogénico. Las concentraciones típicas de As de estas aguas de río son de 200 a 900  $\mu\text{g/l}$ . (Bundschuh, García, et al., 2009)

En el norte de Argentina, la contaminación por arsénico en las aguas subterráneas es una preocupación ambiental primaria en partes extensas de la región de la planicie chaco-pampeana en Argentina. Esta área se compone de depósitos eólicos del tipo loess de edad Terciaria en la llanura pampeana y de sedimentos predominantemente fluviales de edad Terciaria y Cuaternaria en las llanuras del Chaco (Bundschuh, García, et al., 2009). Estudios geoquímicos de suelos y sedimentos indican que el As en aguas subterráneas argentinas proviene de sedimentos cenozoicos y de fragmentos de vidrio volcánico presentes en estos sedimentos, con movilización en condiciones aeróbicas y de pH alto (Litter et al., 2019).

Debido a esto, el uso de estas aguas subterráneas y de los suelos que las contienen debe evitar que las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, como el arsénico aumenten. Un ejemplo de uso corresponde a la Geotermia Somera, o también conocida como geotermia de muy baja temperatura. Esta, a diferencia de la geotermia de alta temperatura, que produce electricidad, es capaz de generar calefacción y refrigeración. Se encuentra disponible en cualquier lugar y es independiente de la geología del terreno, es decir, no requiere de anomalías térmicas como en los demás casos.

Junto con esto, hoy en día existen 33 megaciudades en todo el mundo, pero se espera que aumente a 43 para el 2030. Las megaciudades son importantes para la economía mundial, sin embargo, la gestión de sus recursos es desafiante. Tanto la demanda como el consumo de energía aumentarán en paralelo con el crecimiento de la población. La producción de electricidad, la descarbonización de las necesidades de calefacción y refrigeración y la calidad del aire son algunos de los problemas más difíciles de abordar para el futuro de las megaciudades (Vargas et al., 2022). En base a esto, es que la geotermia somera, un recurso limpio y renovable, independiente de las condiciones climáticas, podría contribuir significativamente a mejorar la calidad del aire y a la descarbonización de las megaciudades del mundo.

Esta memoria de título se desarrolla dentro del marco del proyecto Red Iberoamericana de Geotermia Somera (RIGS), una red temática que tiene como objetivo fomentar el uso de la geotermia somera. En este trabajo se pretende estudiar los efectos que tienen los proyectos de uso directo en los suelos, y de esta forma evaluar si pueden afectar a la calidad de las aguas, específicamente en la movilidad de especies tóxicas como el arsénico. Esto se estudiará mediante modelos de transporte reactivo, la cual es una herramienta esencial en el estudio de ciencias de la tierra, que permite el análisis acoplado de procesos físicos, químicos y biológicos y son utilizados en hidrología, geoquímica, biogeoquímica y dinámicas de fluido (Steeffel et al., 2015).

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

Estudiar, mediante modelos de transporte reactivo, cómo afecta el uso directo de acuíferos someros a la movilidad de elementos potencialmente tóxicos, especialmente del arsénico.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

1. Estudiar el efecto de la variación de la temperatura a la movilidad del arsénico.
2. Identificar la composición mineral de los suelos del norte grande de Chile y Argentina, susceptibles de generar proyectos de uso directo de geotermia somera.
3. Generar escenarios de simulación de transporte reactivo mediante el uso del software CrunchFlow.
4. Estudiar los efectos de la extracción e inyección simulando lo que ocurre en la geotermia somera.

## **1.3. Hipótesis de trabajo**

Los proyectos de uso directo de geotermia en acuíferos someros de uso compartido (suministro, riego, industria), al generar cambios en la temperatura, podrían generar cambios en la composición fisicoquímica de las aguas subterráneas, en particular, inducir la movilización de elementos potencialmente tóxicos, especialmente el arsénico.

## **2. Metodología y fundamentos numéricos**

Para el desarrollo de esta Memoria de título, se realizan distintas actividades para llevar a cabo el cumplimiento de los objetivos previamente planteados. En primer lugar, se realiza una recopilación de información geológica, hidrogeológica e hidrogeoquímica, como, por ejemplo, química de aguas subterráneas y minerales que componen los suelos, los cuales serán utilizados en la segunda parte de este trabajo.

A continuación, se realiza la especiación de las aguas con los datos obtenidos en la parte anterior. Esto se realiza mediante el uso del software PHREEQC, el cual es un código informático geoquímico desarrollado por el Servicio Geológico de los Estados Unidos y utilizado para modelar solubilidades minerales, soluciones acuosas e interacciones agua-roca en una amplia gama de condiciones. La función principal del programa es evaluar aspectos relacionados con el equilibrio químico homogéneo dentro de una fase acuosa de múltiples componentes y/o equilibrios heterogéneos de múltiples componentes entre la fase acuosa y múltiples fases sólidas a una temperatura y presión determinadas (Lu et al., 2022).

Con las especies y datos recopilados en la búsqueda bibliográfica se construyen modelos de transporte reactivo mediante el uso del software CrunchFlow, el cual 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). Aquí se incorporan los datos recopilados en la parte anterior.

## 2.1. Fundamentos numéricos del software CrunchFlow

Para modelar los procesos de transporte asociados al arsénico se utilizó el simulador geoquímico CrunchFlow. Los detalles de cómo funciona el programa se pueden encontrar en el manual de usuario del Software (Steeffel, 2009).

La ecuación gobernante para la conservación de masa del soluto está dada por (Steeffel & Lasaga, 1994):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho f M_{H_2O} C_i) + \nabla * (-\mathbf{D} \nabla(\rho f M_{H_2O} C_i) + u \rho f M_{H_2O} C_i) = R_i (i = 1, 2, \dots, N_{tot}) \quad (1)$$

donde  $C_i$  corresponde a la concentración molal de una especie en solución (en unidades de moles por kg  $H_2O$ ,  $M_{H_2O}$  es la fracción de masa de  $H_2O$ ,  $\rho f$  es la densidad del fluido,  $u$  es el flujo de Darcy,  $\mathbf{D}$  es el tensor de dispersión-difusión combinado,  $R_i$  (en unidades de moles por unidad de volumen de roca por unidad de tiempo) es la tasa de reacción total de la especie  $i$  en solución, y  $N_{tot}$  es el número total de especies acuosas.

El término de reacción  $R_i$  es dividido en reacciones de disolución-precipitación,  $R_i^{min}$ , (heterogénea), reacciones acuosas (homogéneas),  $R_i^{aq}$ , y reacciones de adsorción,  $R_i^{ads}$ , de la siguiente forma:

$$R_i = R_i^{min} + R_i^{aq} + R_i^{ads} \quad (2)$$

La tasa de reacción es escrita en términos de un volumen unitario de roca, pero podría ser escrita equivalentemente como un volumen unitario de fluido si fuese multiplicada por la porosidad  $\phi$ . La velocidad de Darcy está relacionada a la verdadera velocidad del fluido  $v$ , mediante la relación:

$$\mathbf{u} = \phi v \quad (3)$$

$D$  es el tensor de segundo orden que es definido como la suma del coeficiente de dispersión mecánica o cinemática  $\mathbf{D}^*$  y el coeficiente de difusión molecular ( $D$ ) en agua, dividido por el factor de resistividad de formación,  $F$ :

$$D = \mathbf{D}^* + \frac{D^0}{F} \quad (4)$$

$F$  es definido como la razón de la resistividad del medio poroso saturado sobre la resistividad de la solución porosa por sí sola. El factor de resistividad,  $F$ , puede ser definido de numerosas formas, pero en CrunchFlow se utiliza la definición basada en la ley de Archie, que entrega la información del factor como:

$$F = \phi^{-m} \quad (5)$$

Donde  $m$  corresponde al exponente de cementación, el cual oscila entre 1,3 y 2,5. El coeficiente de dispersión cinemática se escribe como:

$$D_{ii}^* = \alpha_T |u| + (\alpha_L - \alpha_T) \left( \frac{u_i^2}{|u|} \right) \quad (6)$$

Donde  $\alpha_L$  y  $\alpha_T$  corresponden a la dispersividad longitudinal y transversal respectivamente, y  $|u|$  a la magnitud de la velocidad.

El término de la reacción heterogénea  $R_i^{min}$ , puede ser escrito como la suma de todas las reacciones mineral-fluidos individuales que afectan la concentración de la especie  $i$ :

$$R_i^{min} = - \sum_{m=1}^{Nm} V_{im} r_m \quad (7)$$

Donde  $r_m$  es la tasa de precipitación o disolución del mineral  $m$  por volumen unitario de roca,  $V_{im}$  es el número de moles de  $i$  en el mineral  $m$  (o el coeficiente estequiométrico si la reacción es escrita en términos de la disolución de un mol de mineral) y  $N_m$  es el número de minerales presentes en la roca. Por convención,  $r_m$  se toma como positivo para precipitación y negativo para disolución.

La ecuación (1) entrega una formulación general para la conservación de la masa del soluto, que no hace suposiciones de equilibrio químico. Sin embargo, si asumimos que las diversas especies acuosas están en equilibrio químico, es posible reducir el número de concentraciones independientes, es decir, el número que realmente necesita resolverse. Matemáticamente, esto significa que un sistema que contiene  $N_{tot}$  especies acuosas, el número de componentes químicos independientes en el sistema,  $N_c$ , es reducido del número total de especies en las  $N_x$  especies secundarias, referidas como  $X_i$ . Las reacciones químicas de equilibrio entre las especies primarias y secundarias toman la forma:

$$A_i \rightleftharpoons \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} A_j \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (8)$$

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  $j$  en un mol de la especie secundaria  $i$ .

Cabe señalar que la partición entre las especies primarias y secundarias no es única, es decir, podemos escribir las reacciones químicas en más de una forma. Las reacciones reversibles proporcionan una relación algebraica entre las especies primaria y secundaria a través de la ley de acción de masas para cada reacción:

$$X_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j C_j)^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (9)$$

donde  $\gamma_j$  y  $\gamma_i$  corresponden al coeficiente de actividad para las especies primaria y secundaria, respectivamente, y  $K_i$  es la constante de equilibrio de la reacción dada en la ecuación (8), escrita acá como la destrucción de un mol de la especie secundaria. La ecuación (8) implica que la tasa de producción de un componente primario  $j$  por efecto de reacciones homogéneas puede ser escrita en términos de la suma de las tasas totales de producción de la especie secundaria (Kirkner & Reeves, 1988):

$$R_j^{aq} = - \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} r_i \quad (10)$$

donde  $r_i$  es la tasa de reacción de las especies secundarias. La ecuación (10) sugiere que uno puede pensar en un mineral que se disuelve, por ejemplo, produciendo solo especies primarias que luego se equilibran instantáneamente con las especies secundarias en el sistema. Usando la ecuación (10), las tasas de reacciones de equilibrio pueden ser eliminadas (Lichtner, 1985; Kirkner & Reeves, 1988):

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_f M_{H_2O} (C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i)] + \nabla * [u \rho_f M_{H_2O} (C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i)] \quad (11)$$

$$-D \nabla \{ \rho_f M_{H_2O} (C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i) \} = R_j^{min} \quad (j = 1, 2, \dots, N_{tot})$$

Notar que sólo el término queda al lado derecho de la igualdad de la ecuación (11) porque se asume que las únicas reacciones cinéticas corresponden a las de disolución precipitación.



### 3. Antecedentes

La principal motivación de este trabajo es poder analizar si el uso directo de los acuíferos someros podría inducir a la movilidad de especies potencialmente tóxicas como el arsénico. Cuando se habla de usos directos, se hace mención, al uso de acuíferos para proporcionar climatización y calefacción principalmente. Un ejemplo de uso directo corresponde a la geotermia somera.

Los primeros 400 m de profundidad bajo la superficie del suelo constituye un reservorio térmico único para la transferencia y almacenamiento de energía térmica. Toda la energía térmica susceptible de ser transferida como calor en este reservorio térmico, bien sea por disipación o absorción de calor, se denomina geotermia somera (Moreno et al., 2020).

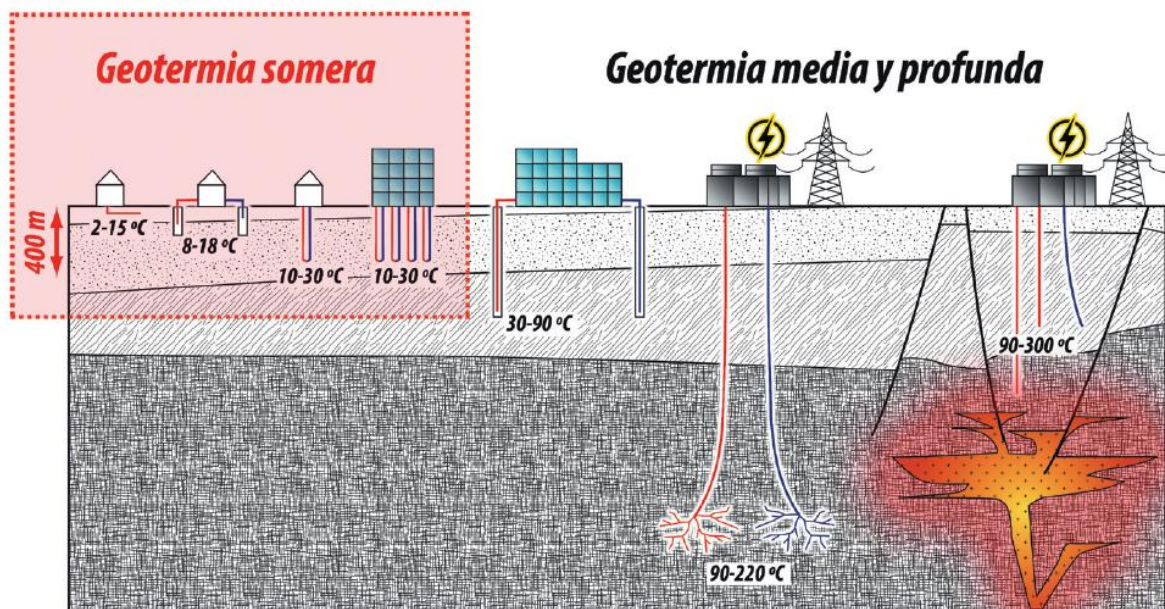


Figura 2: Diagrama conceptual de geotermia somera frente a geotermia media y profunda. (Moreno et al., 2020).

La geotermia somera, o también conocida como geotermia de muy baja temperatura (entalpía), a diferencia de la geotermia alta temperatura, es capaz de generar calefacción y refrigeración (ver figura 3) dado que la temperatura del subsuelo en el dominio poco profundo coincide aproximadamente con la temperatura media anual atmosférica (Moreno et al., 2020). Es un recurso renovable que, en el caso de muy baja entalpía mantiene un consumo apreciablemente menor frente a las tecnologías alternativas para la calefacción y refrigeración. Por lo que su uso supone una respuesta local, ecológica y eficiente para reducir costos energéticos. Además de un consumo mínimo de energía eléctrica (para hacer funcionar las bombas de calor) y unas bajas emisiones de gases de efecto invernadero son las razones más importantes por las que hoy en día la geotermia somera está experimentando un crecimiento importante en todo el mundo.

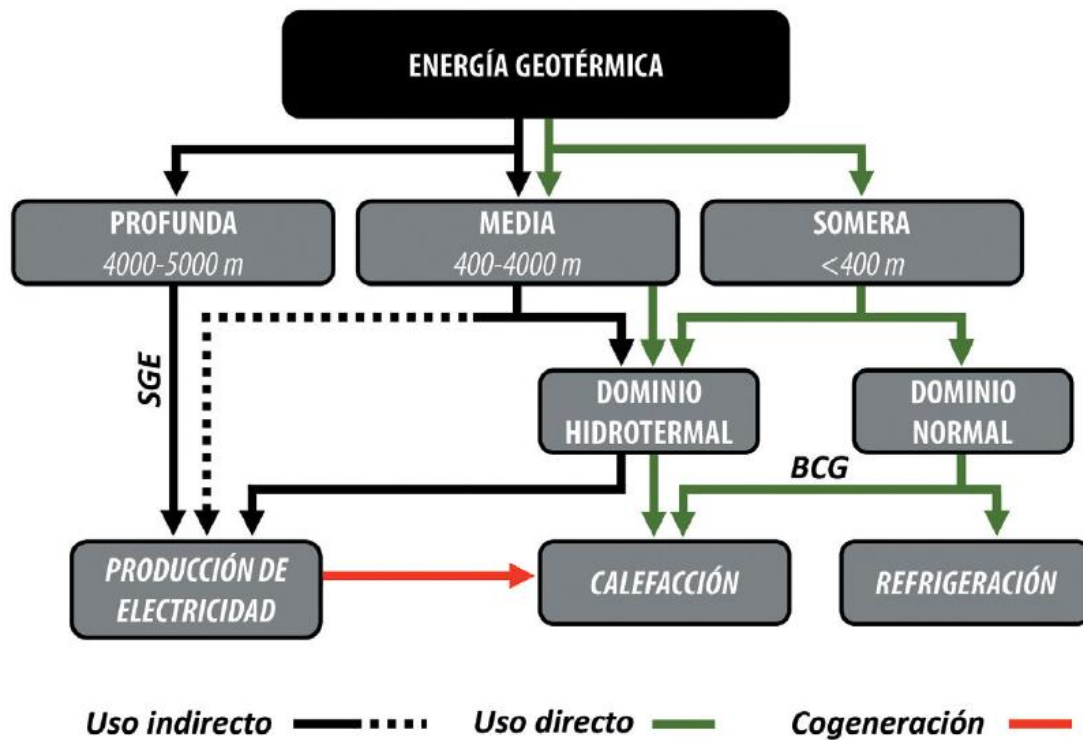


Figura 3: Clasificación de la energía geotérmica en función de la profundidad y su uso final. (Moreno et al., 2020).

Ahora bien, la explotación de los recursos geotérmicos someros puede llevar asociados diferentes impactos en el medio ambiente. Los impactos directos hacen alusión a los cambios ambientales producidos por los sistemas en el terreno, cambios físicos, químicos o biológicos producidos en el propio medio donde se produce la explotación de recursos geotérmicos, en el reservorio geotérmico. Dentro de estos impactos, están los impactos térmicos, geoquímicos y ecológicos.

Entre las zonas donde se podrían generar proyectos para implementar la geotermia somera se encuentran los suelos del Norte de Chile y del Norte de Argentina. Sin embargo, estas zonas se caracterizan por tener altas concentraciones de arsénico en los suelos y aguas (ver figura 4). En Chile, el arsénico se encuentra mayormente enriquecido en las regiones norte del país (Oyarzun et al., 2004; Romero et al., 2003). La información disponible relacionada con arsénico en suelos, sedimentos y rocas indica su presencia natural en algunas rocas volcánicas y sedimentos de las regiones de Arica y Parinacota, Tarapacá, Atacama y Coquimbo.

El contenido de arsénico en rocas volcánicas oscila entre 1 y 3105 mg/kg, y las concentraciones en sedimentos de la región de Arica y Parinacota oscilan entre 1.6 y 2886 mg/kg (Tapia et al., 2019). La ocurrencia de niveles elevados de arsénico y otros elementos potencialmente dañinos en el norte de Chile se debe principalmente al volcanismo andino reciente, lixiviación de rocas volcánicas (Morales-Simfors et al., 2020; Tapia et al., 2019) y a la actividad geotermal (López et al., 2012; Tapia et al., 2019;

Webster & Nordstrom, 2003), además de las altas tasas de evaporación y lento transporte de sedimentos del hiper árido Desierto de Atacama (Clarke et al., 2006; Rissmann et al., 2015).

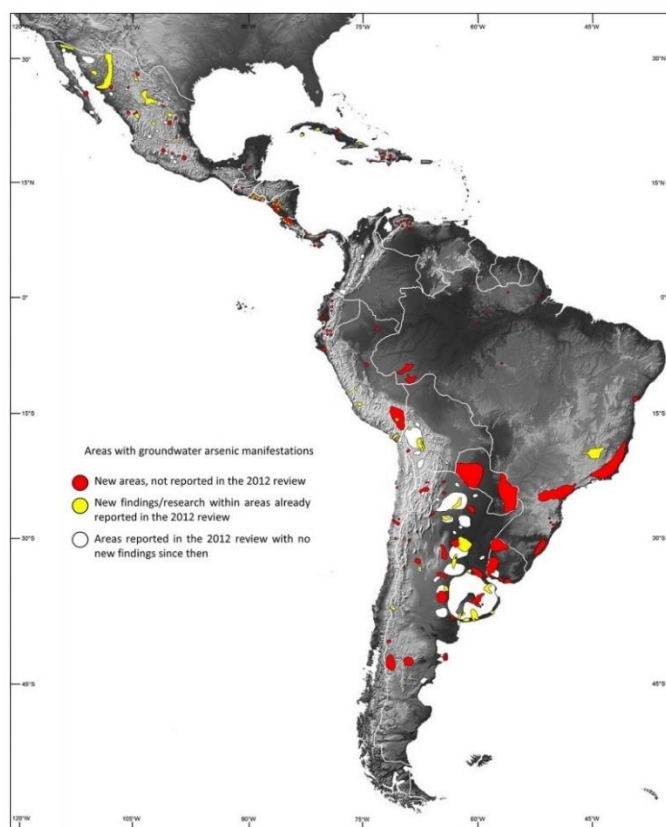


Figura 4: Zonas con altas concentraciones de arsénico. (Bundschuh et al., 2020).

En el caso de Argentina, la fuente primaria de arsénico se ha atribuido comúnmente a fragmentos de vidrio volcánico presentes en suelos y sedimentos, así como en capas de ceniza volcánica. Estos materiales se encuentran dispersos en los sedimentos de tipo loess que han sido transportados por el viento y los ríos a partir del Neógeno, desde la cordillera de los Andes por toda la Llanura Chaco-Pampeana, dándole su particular forma uniforme y plana (Bundschuh et al., 2020). Por lo tanto, En la llanura Chaco-Pampeana, el mecanismo de movilización de arsénico es la meteorización de ceniza volcánica que contiene cerca de un 90% en peso de vidrio (Bhattacharya et al., 2006; Bundschuh et al., 2012).

A partir de todo esto, es decir, del alto potencial que existe para el desarrollo de la geotermia somera en zonas con altos contenidos de elementos tóxicos como el arsénico, es que nace la principal motivación de este trabajo, la cual consiste en realizar un estudio para ver si los impactos térmicos que podría causar la geotermia somera a los suelos pueden afectar a la movilidad de especies tóxicas como el arsénico.

## 4. Construcción del modelo numérico

### 4.1. Código numérico

El software CrunchFlow, resuelve dos ecuaciones: conservación de masa (Steefel & Lasaga, 1994) y las leyes de tasa de reacción (Lasaga et al., 1981; Aagaard & Helgeson, 1982) aplicadas sobre una malla homogénea.

Para hacer funcionar el programa y poder resolver estas ecuaciones, CrunchFlow lee un archivo de entrada (*input file*) el cual presenta palabras claves predefinidas (*keywords*) que definen parámetros numéricos, físicos y químicos necesarios para describir el sistema a estudiar. (Para más detalles sobre los archivos de entrada, revisar el código de ejemplo del Anexo A). Estas palabras claves se agrupan en bloques (*keyblocks*) que definen parámetros similares. Entre estos bloques, destacan:

- *DATABASE*: Corresponde a la base de datos a utilizar, en este caso “datacom.dbs”
- *RUNTIME*: Agrupa parametros referentes al metodo de solucion de las ecuaciones principales
- *POROSIDAD*: Se establece la porosidad del sistema, aunque en este caso queda determinada por el porcentaje restante que no esta siendo utilizado con minerales.
- *TEMPERATURA*: Se establece la temperatura del sistema en °C
- *ESPECIES PRIMARIAS*: Se definen las especies primarias que componen el sistema
- *ESPECIES SECUNDARIAS*: Se definen las especies secundarias del sistema, las cuales se forman a partir de las especies primarias
- *MINERALES*: Se indican los minerales que componen el sistema
- *OUTPUT*: Se establecen los tiempos en lo que se generan archivos de salida, y las celdas para realizar un monitoreo de la evolución de las concentraciones en un punto especifico.
- *DISCRETIZACION*: Se establecen las dimensiones del sistema, la cantidad de celdas, y el tamaño de estas.

- **CONDICIONES GEQUIMICAS:** Se establecen las condiciones del sistema, es decir, las concentraciones de las especies primarias definidas que componen el agua y lo porcentajes de los minerales que conforman el sistema.
- **TRANSPORTE:** Se definen parametros que controlan el transporte de especies, como por ejemplo, la difusion y dispersion.
- **FLUJO:** Se definen parametros asociados al flujo, como la permeabilidad, el flujo de Darcy, entre otros.

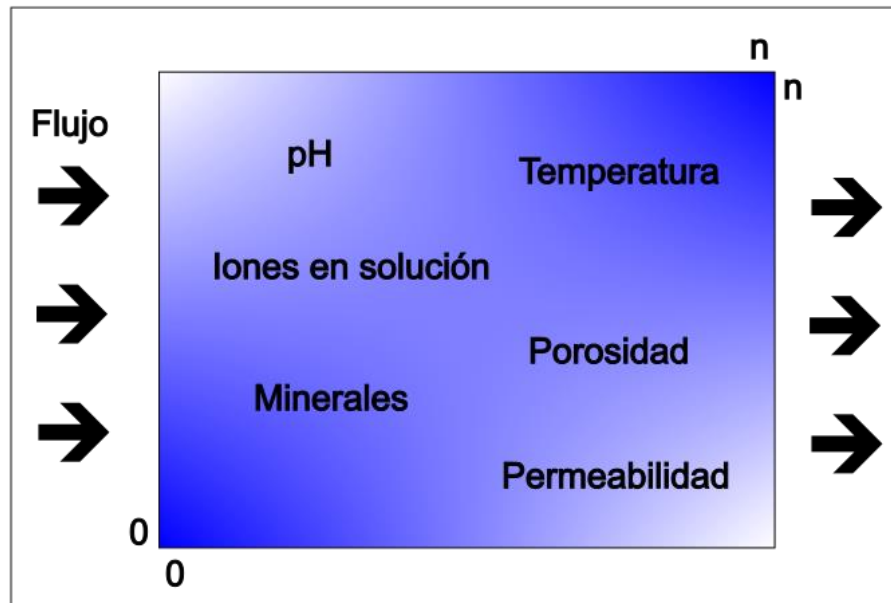


Figura 5: Esquema simplificado del funcionamiento del software CrunchFlow. Modificado de Palavecino (2019).

Además del archivo de entrada, el programa necesita otros 2 archivos que estén en la misma carpeta de ejecución. Uno corresponde a la base de datos (.dbs), el cual presenta datos termodinámicos y cinéticos, además de información como carga, peso molecular y el parámetro de Debye-Huckel para especies primarias, secundarias, gases y minerales. El segundo archivo que necesita es una biblioteca (.dll) el cual corresponde a una biblioteca dinámica que permite al programa resolver las ecuaciones durante la simulación.

#### 4.2. Construcción de casos de estudio y elección de parámetros

Para determinar la evolución de las concentraciones de las especies de arsénico en zonas susceptibles de generar proyectos de uso directo como la geotermia somera, se definen 2 casos de estudio. El primer caso de estudio busca analizar los efectos que tiene la disminución de la temperatura en las concentraciones de las especies de arsénico a medida que circula un agua por un acuífero que presenta cierta mineralogía. El segundo

caso busca analizar los efectos que tiene el bombeo de agua en un acuífero y la reinyección de esta al acuífero, pero con una temperatura menor.

#### 4.2.1. Caso I: Sin inyección ni bombeo

Para la construcción de los modelos numéricos se toman datos de zonas que presentan concentraciones elevadas de arsénico que pueden ser susceptibles a generar proyectos de uso directo, como, por ejemplo, la geotermia. Estas zonas corresponden al norte grande de Chile y Argentina.

Para caracterizar el norte de Chile, se toman datos de química de aguas subterráneas de la región de Arica y Parinacota y los cuales se presentan en el trabajo de Pincetti-Zúniga et al. (2022). Se escogen 3 muestras de aguas subterráneas, las cuales presentan las siguientes características:

Parámetros	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
<i>pH</i>	7.4	7.4	6.8
<i>Eh (mV)</i>	226	230	44
<i>EC (mS/cm)</i>	0.58	3.9	13.6
<i>HCO3 (mg/L)</i>	151	89.9	100
<i>Cl (mg/L)</i>	22	343	4090
<i>SO4 (mg/L)</i>	116	1520	1025
<i>Ca (mg/L)</i>	49.3	465	650
<i>Na (mg/L)</i>	29.9	356	1826
<i>K (mg/L)</i>	10.1	18.1	240
<i>Mg (mg/L)</i>	23.1	63.5	33.8
<i>Si (mg/L)</i>	29.2	33.1	18.2
<i>Al (mg/L)</i>	0.0005	3.9	0.0005
<i>Fe (mg/L)</i>	0.0005	3.5	0.06
<i>As (mg/L)</i>	0.051	0.583	16.9

Tabla 1: Composición química de las aguas subterráneas utilizadas para el caso I en Chile

A partir de la recopilación de información sobre los suelos del norte de Chile, del trabajo de Baeza (2010), que muestra la composición mineral de los sedimentos del sistema fluvial Río Lluta, ubicado en la región de Arica y Parinacota, se obtiene que los minerales que componen a los sedimentos y que son utilizados en el modelo de transporte reactivo son los siguientes:

Minerales	%
<i>Cuarzo</i>	23%
<i>Albita</i>	22%
<i>Anortita</i>	22%
<i>K-Feldespató</i>	15%
<i>Moscovita</i>	5%
<i>Goethita</i>	3%

Tabla 2: Porcentaje de minerales a utilizar en el modelo numérico caso I para Chile.

Se tiene que los principales minerales que se presentan en todo el sistema fluvial corresponden a la asociación Cuarzo-Albita-Anortita, seguido del Feldespato Potásico que se presenta en menor cantidad. Finalmente, en algunas zonas se puede encontrar Moscovita y en menor medida Óxidos-Hidróxidos de Fe, que en este caso están representados por el mineral Goethita.

Por otro lado, para caracterizar el norte grande de Argentina se toman datos hidrogeoquímicos de aguas poco profundas del trabajo de Smedley et al. (2002). Aquí se entregan datos de aguas subterráneas de la zona noreste de la provincia de La Pampa en Argentina. Se seleccionan 3 muestras de aguas para ser utilizadas en el modelo numérico. A continuación, en la tabla 3, se detallan las composiciones químicas de cada una de las muestras:

Parámetros	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
<i>pH</i>	8.6	8.27	7.97
<i>Profundidad (m)</i>	30	28	19
<i>Eh (mV)</i>	318	320	315
<i>EC (mS/cm)</i>	2.13	3.91	4.07
<i>HCO3 (mg/L)</i>	1270	1360	1440
<i>Cl (mg/L)</i>	12.5	281	248
<i>SO4 (mg/L)</i>	33	440	230
<i>Ca (mg/L)</i>	1.55	4.23	32.8
<i>Na (mg/L)</i>	526	882	916
<i>K (mg/L)</i>	10.6	14.4	20.9
<i>Mg (mg/L)</i>	2.35	11.4	28.5
<i>Si (mg/L)</i>	27	27	27
<i>Al (ug/L)</i>	250	15	38
<i>Fe (ug/L)</i>	618	11	136
<i>As (ug/L)</i>	4800	4900	2250

Tabla 3: Composición química de las aguas subterráneas utilizadas para el caso I en Argentina.

En cuanto a la mineralogía que forman los suelos loessicos Pampeanos que cubren gran parte del norte de Argentina, se obtienen de Rinaldi et al. (2007). En este trabajo se indican que los principales minerales que componen los sedimentos son:

Minerales	%
<i>Cuarzo</i>	20%
<i>Albita</i>	20%
<i>Anortita</i>	20%
<i>K-Feldespatos</i>	5%
<i>Yeso</i>	10%
<i>Caolinita</i>	10%
<i>Calcita</i>	3%
<i>Goethita</i>	2%

Tabla 4: Porcentaje de minerales a utilizar en el modelo numérico caso I para Argentina.

En cuanto a la granulometría, es posible encontrar arena fina, limo y arcillas, siendo el limo el predominante (Rinaldi et al., 2007). Dentro del grupo de los Feldespatos, se tiene que existe principalmente Plagioclasa, y que están representados por Albita y Anortita en el modelo numérico, y los cuales conforman mayormente los sedimentos. En menor medida se presenta Cuarzo y Feldespatos Potásico. En cuanto a las arcillas, estas ocupan un porcentaje importante de los sedimentos, y están representadas por la Caolinita en el modelo. El Yeso y Óxidos-Hidróxidos de Fe se presentan cementando los sedimentos, dándole estabilidad a los suelos. Finalmente es posible encontrar Calcita en forma de nódulos o precipitado en contacto con partículas (Rinaldi et al., 2007).

Con todos estos datos se llevan a cabo 6 simulaciones para poder tener mayor representatividad de lo que está pasando con el arsénico. Los parámetros utilizados se presentan en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
<i>Flujo (Constant Flow)</i> ( $m^3/m^2/years$ )	2.0 0.0 0.0 (<x> <y> <z>)
<i>Dispersión (m)</i>	1.0
<i>Difusión (<math>m^2/yr</math>)</i>	20.0 20.0 (<x> <y>)
<i>Permeabilidad (<math>m^2</math>)</i>	$1 \times 10^{-7}$
<i>Porosidad (%)</i>	10

Tabla 5: Parámetros utilizados en el modelamiento para el caso I.

Esto indica que se tiene un sistema en 2 dimensiones en coordenadas rectangulares compuesto por 100 celdas de 2 metros cada una en la horizontal y 100 celdas de 2 metros cada una en la vertical, es decir, un sistema de 200 metros por 200 metros. En este sistema el agua ingresa por el costado izquierdo y se desplaza hacia la derecha con flujo constante y con una componente solo en el eje X. La composición química de esta agua



son las que se entregan en la tabla 1 y tabla 3. El agua al ingresar interactúa con los minerales definidos, los cuales componen el 90% del sistema, por lo que, el espacio disponible, es decir, la porosidad, es del 10%. Todo esto se puede observar en el esquema de la figura 6.

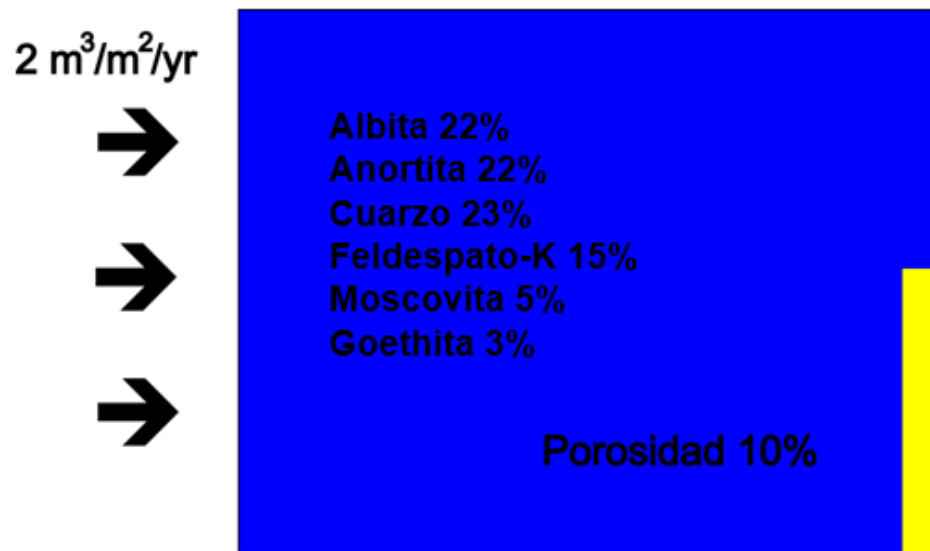


Figura 6: Esquema representativo sistema 200 metros x 200 metros, para el caso I, datos de Chile.

En este sistema se observa que, en el borde inferior derecho, existe una zona con una permeabilidad levemente mayor ( $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ), con el objetivo de asegurarse que el flujo sea en la dirección del eje X, con sentido hacia la derecha. Con todos los datos mencionados anteriormente forman el caso I de la simulación.

Esta simulación lo que busca es poder ver los efectos que tienen las variaciones de temperatura en las concentraciones de las especies del arsénico, a medida que el agua va interactuando con los minerales que forman el sistema. Para estudiar los efectos de la variación de la temperatura, en unas simulaciones aumenta la temperatura con el paso del tiempo, y en otras disminuye. Dado que el programa no puede hacerlo de manera automática, esta se realiza de manera manual.

En el caso de las muestras “2”, “3”, “4” y “6” la simulación se inicia en una temperatura de 50°C durante 50 años. A partir de los archivos de salida, se obtienen los datos de químicas de aguas que serán incorporados en el archivo de entrada de la segunda parte de la simulación, pero esta vez 40°C durante otros 50 años. De esta forma, se continua hasta llegar a los 10°C, completando un tiempo total 250 años para la simulación. Para las muestras “1” y “5” la simulación se inicia a los 10°C y finaliza a los 50°C, aumentando la temperatura con el paso del tiempo (ver figura 7).

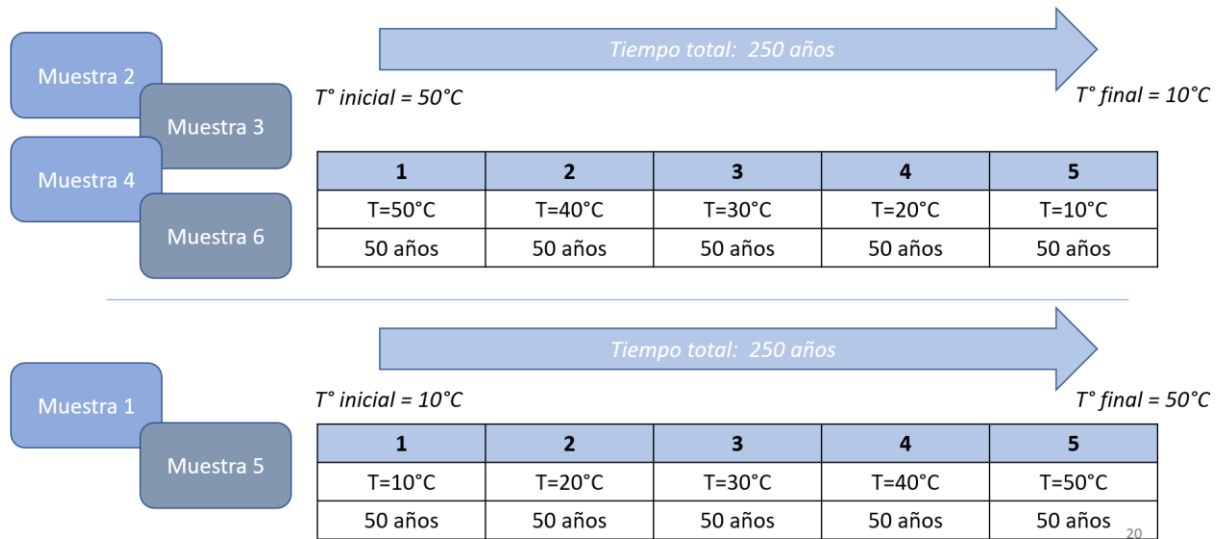


Figura 7: Resumen simulaciones caso I.

#### 4.2.2. Caso II: Con bombeo/inyección

Para el caso II, se agrega la variable inyección y extracción al sistema descrito en la simulación del caso I. Esto quiere decir que se mantienen las mismas composiciones químicas del agua y los mismos minerales que componen el sistema, pero ahora se estará bombeando e inyectando a caudal constante y con la misma composición química del agua del sistema durante toda la simulación. El detalle, es que el agua que se inyecta presenta una temperatura menor o mayor con respecto al agua del sistema, esto con el objetivo de representar de mejor manera el uso de la geotermia somera, en el cual, se extrae un fluido con cierta temperatura y después se reinyecta al sistema, pero con una temperatura menor o mayor según corresponda.

Por lo tanto, en un sistema de 100x100 celdas, se realiza un bombeo con un caudal constante de 0.5 litros por segundo en las celdas (55, 100), (55, 99) y (55, 98), mientras que la inyección se lleva a cabo en las celdas (45, 100), (45, 99) y (45, 98) con un caudal constante de 0.5 litros por segundo en cada celda. Por lo tanto, se extrae un total de 1.5 litros/segundo y se inyectan 1.5 litros/segundo. El esquema que representa el caso 2, se presenta a continuación:

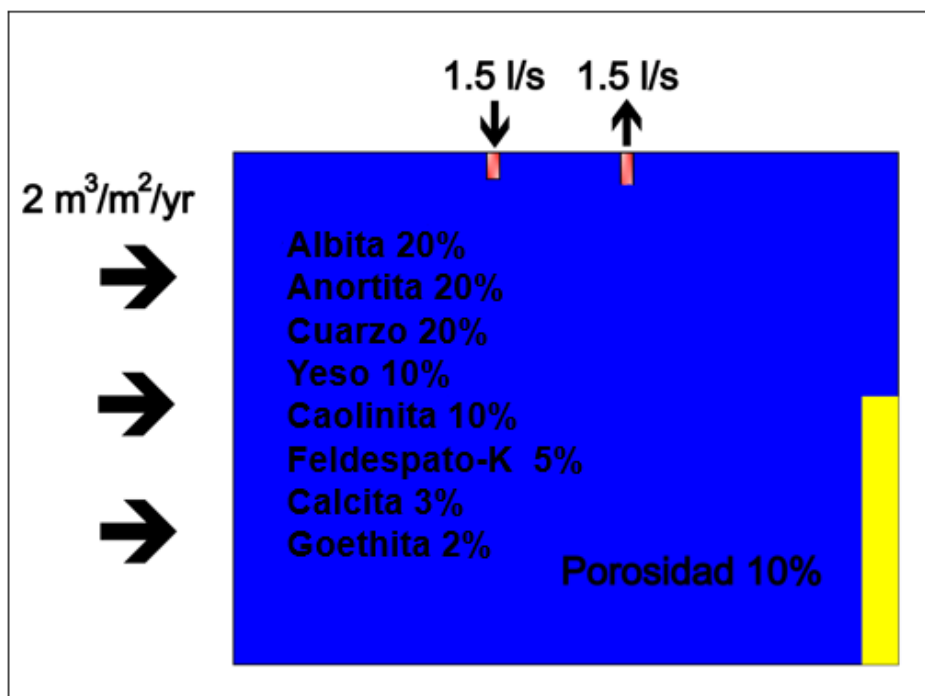


Figura 8: Esquema representativo sistema 200 metros x 200 metros, para el caso II, datos de Argentina.

Para estudiar cómo afectan las variaciones de temperatura, se toman las muestras 1 y 5 de la tabla descritas en la tabla 1 y 3 respectivamente. En el caso de la simulación con la muestra 1, se establece un sistema a 30°C en el cual se está extrayendo e inyectando agua con la misma composición del sistema, pero el agua inyectada se encuentra a 20°C. Para la simulación con la muestra 5, se establece el sistema en 10°C, en el cual se extrae e inyecta agua de la misma composición, pero la inyección se realiza a 20°C. Por lo tanto, la primera simulación (situación 1) busca ver los efectos de la inyección de un agua que se encuentra a menor temperatura que la del sistema mientras que la segunda simulación (situación 2) busca ver los efectos de la inyección de un agua que se encuentra a mayor temperatura que la del sistema. Los parámetros utilizados en esta simulación se presentan en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
Flujo (Constant Flow) (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /years)	2.0 0.0 0.0 (<x> <y> <z>)
Dispersión (m)	0.05
Difusión (m <sup>2</sup> /yr)	10.0 10.0 (<x> <y>)
Permeabilidad (m <sup>2</sup> )	1 x 10 <sup>-7</sup>
Porosidad (%)	10

Tabla 6: Parámetros utilizados en el modelamiento para el caso II.

### 4.3. Limitaciones

Las limitaciones que se presentan a en la construcción de los modelos numéricos se relacionan principalmente con el nivel de completitud que presenta la base de datos. Para las simulaciones de este trabajo, se utiliza la base de datos "datacom.dbs" la cual contiene parámetros tanto termodinámicos como cinéticos, para especies primarias, especies secundarias, gases y minerales.

En primer lugar, al momento de realizar la especiación, se identifican las especies que presentan las mayores concentraciones para ser utilizadas en los bloques de especies primarias y secundarias. En este punto, las simulaciones presentan limitaciones, pues existen especies que han sido identificadas como importantes en el bloque de especies secundarias, pero se encuentran incompletas, es decir, no presentan todos los parámetros termodinámicos necesarios para ser utilizadas en la simulación. Entre estas especies, se encuentran las asociadas al  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , como por ejemplo,  $\text{FeHCO}_3^+$  o  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ .

Del mismo modo ocurre con los minerales. En la base de datos existen varios minerales de interés que no presentan todos los parámetros para ser utilizados, incluso, existen algunos que ni siquiera están definidos. Ejemplos de estos, y muy importantes para este trabajo, son los minerales que contienen arsénico, como el rejalgar, la arsenolita y la arsenopirita, los cuales no presentan todos los datos fisicoquímicos para ser utilizados. Otros ejemplos son algunos minerales ferromagnesianos y arcillas, como por ejemplo, piroxeno, biotita y la illita.

## 5. Resultados

### 5.1. Especiación Arsénico

Las principales especies químicas de arsénico que se encuentran a partir de la composición de las aguas subterráneas utilizadas en este trabajo corresponden al arsénico inorgánico, tanto en sus estados de oxidación As (III) y As (V), las cuales se observan en la siguiente tabla:

Especies As (III)	Especies As (V)
$H_2AsO_3^-$	$H_2AsO_4^-$
$As(OH)_3 (aq)$	$HAsO_4^{2-}$
$AsO_2^-$	$AsO_4^{3-}$
$HAsO_2 (aq)$	$H_3AsO_4 (aq)$

Tabla 7: Especies de arsénico presentes en las aguas utilizadas en los modelos numéricos.

La especiación de las muestras de aguas utilizadas en este trabajo indica que inicialmente (en  $t=0$ ) las concentraciones (en mol/kgw) de cada una de las especies de la tabla 7 son las siguientes:

	Muestra	1	2	3	4	5	6
	$T^\circ$ inicial	10°C	50°C	50°C	50°C	10°C	50°C
Especies	$H_2AsO_4^-$	$1.1 \times 10^{-7}$	$2.7 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-5}$	$9.7 \times 10^{-7}$	$9. \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$
	$HAsO_4^{2-}$	$5.8 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$	$2.9 \times 10^{-5}$
	$AsO_4^{3-}$	$3.9 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-8}$
	$H_3AsO_4 (aq)$	$5.5 \times 10^{-13}$	$9 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$8.3 \times 10^{-13}$	$4.4 \times 10^{-13}$	$4.5 \times 10^{-12}$
	$H_2AsO_3^-$	$8.5 \times 10^{-38}$	$6.1 \times 10^{-32}$	$1.4 \times 10^{-30}$	$2.2 \times 10^{-32}$	$7.3 \times 10^{-37}$	$3.3 \times 10^{-32}$
	$As(OH)_3 (aq)$	$8.7 \times 10^{-36}$	$6.5 \times 10^{-30}$	$1.3 \times 10^{-28}$	$6 \times 10^{-32}$	$6.9 \times 10^{-36}$	$3.3 \times 10^{-31}$
	$AsO_2^-$	$8.4 \times 10^{-38}$	$5.7 \times 10^{-32}$	$1.3 \times 10^{-30}$	$2 \times 10^{-32}$	$7.2 \times 10^{-37}$	$3.1 \times 10^{-32}$
	$HAsO_2 (aq)$	$1 \times 10^{-35}$	$7.8 \times 10^{-30}$	$1.5 \times 10^{-28}$	$7.2 \times 10^{-32}$	$8.1 \times 10^{-36}$	$3.9 \times 10^{-31}$

Tabla 8: Concentraciones iniciales (mol/kgw) de las especies de arsénico obtenidas en el software CrunchFlow.

Para el caso I, estas concentraciones es posible encontrarlas en cada una de las celdas que componen el sistema descrito. En la figura 9, se aprecian estas concentraciones de algunas especies de arsénico en el tiempo inicial ( $t=0$ ) para la

muestra 1. Están representadas como el  $\log(\text{mol}/\text{kgw})$ , con el objetivo de observar de mejor manera estos valores que en algunos casos, pueden ser muy pequeños.

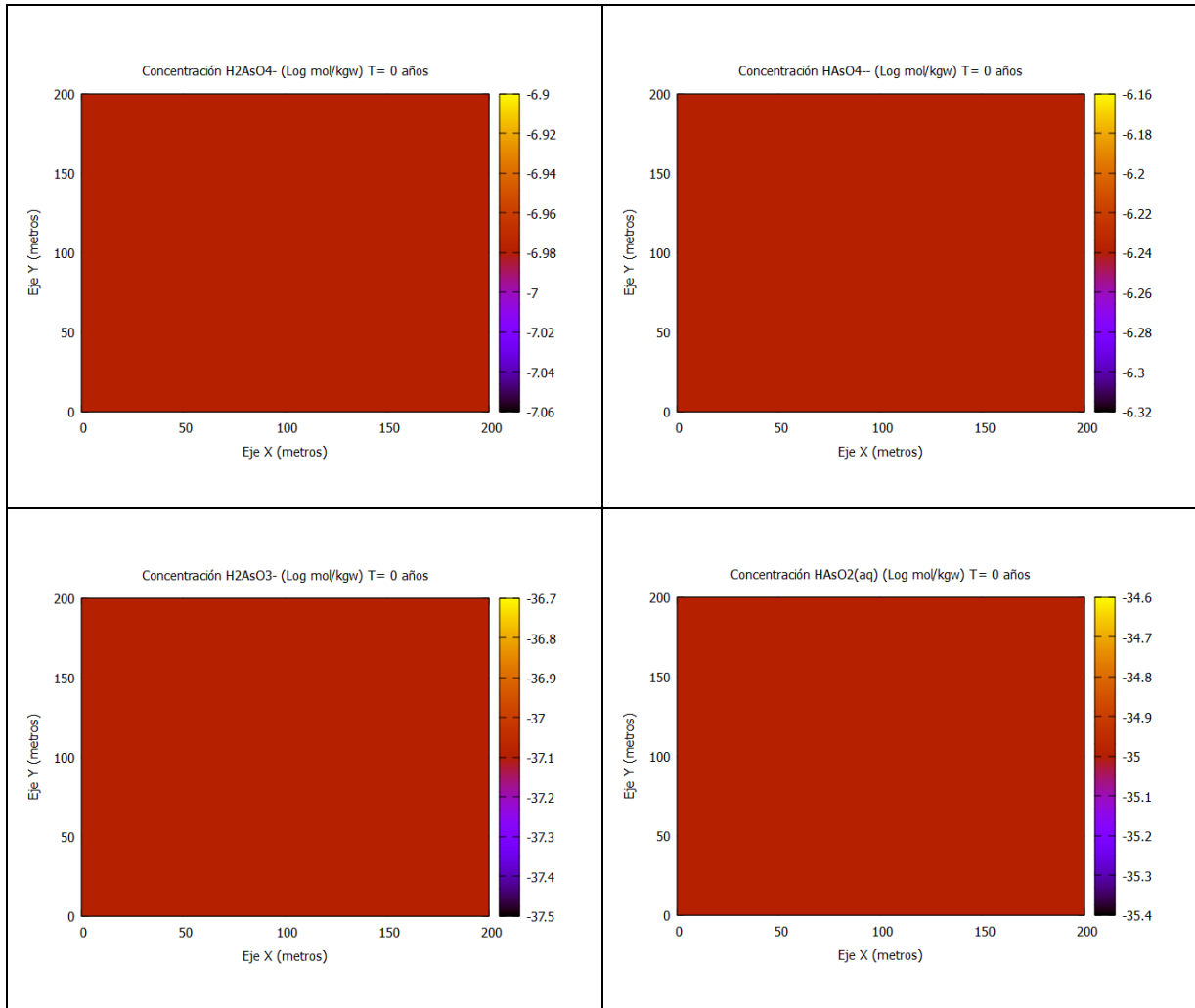


Figura 9: Concentración inicial (en log mol/kgw) de algunas especies de arsénico para la muestra 1, caso I.

## 5.2. Caso I

### 5.2.1. pH

El pH a lo largo de las simulaciones llevadas a cabo en el caso 1, va evolucionando a medida que avanza el tiempo, y el agua va interactuando con los minerales definidos en el sistema. En los siguientes gráficos se muestra la evolución del pH en las 6 muestras utilizadas en el caso 1. Dado que el programa no puede ir aumentando la temperatura de manera automática mientras una simulación se lleva a cabo, esta se realiza de manera manual. Por lo tanto, cada simulación se compone de 5 simulaciones a diferentes temperaturas, lo cual se ve reflejado en cada uno de los gráficos que se muestran a continuación, pues muestra la evolución del pH en 5 tramos.



Figura 10: Evolución del pH para la muestra 1, caso I.



Figura 11: Evolución del pH para la muestra 2, caso I.

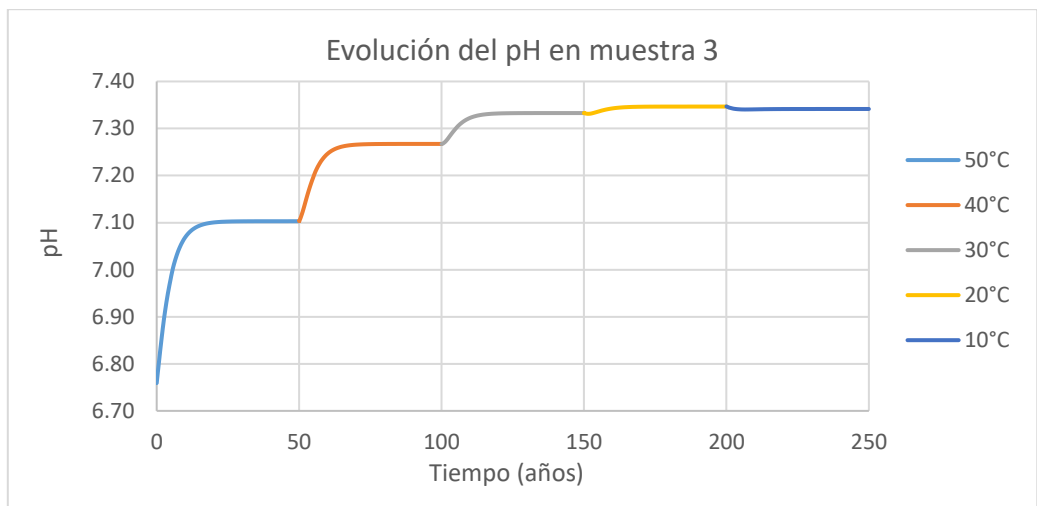


Figura 12: Evolución del pH para la muestra 3, caso I.

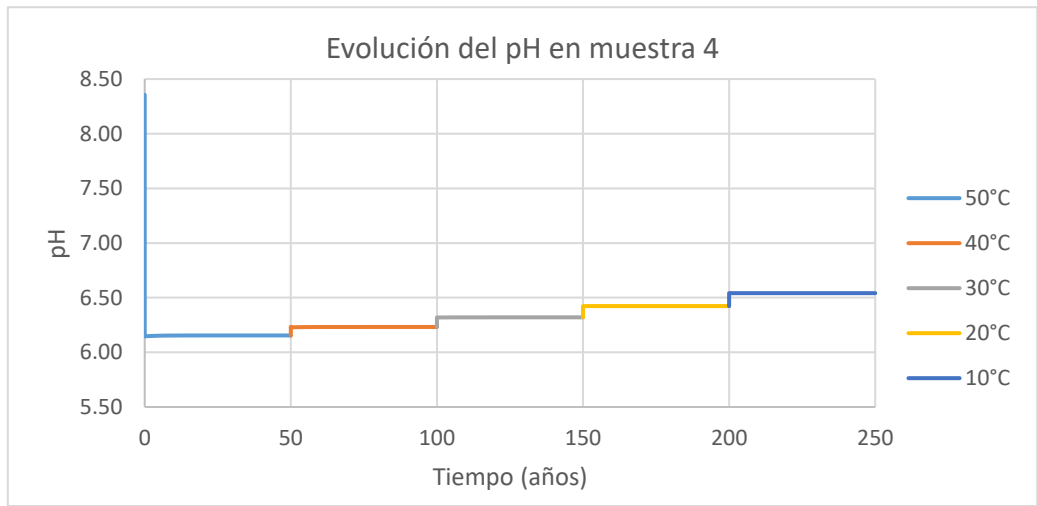


Figura 13: Evolución del pH para la muestra 4, caso I.

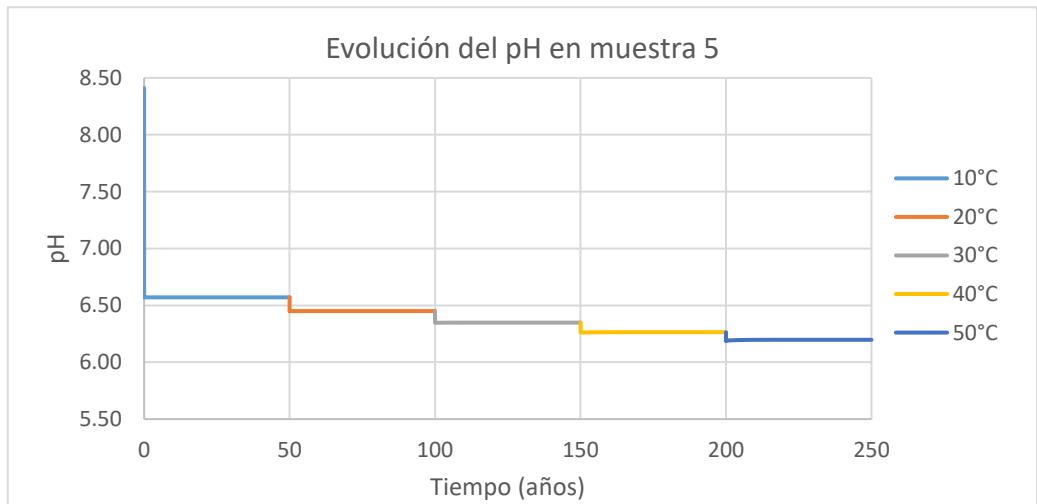


Figura 14: Evolución del pH para la muestra 5, caso I.



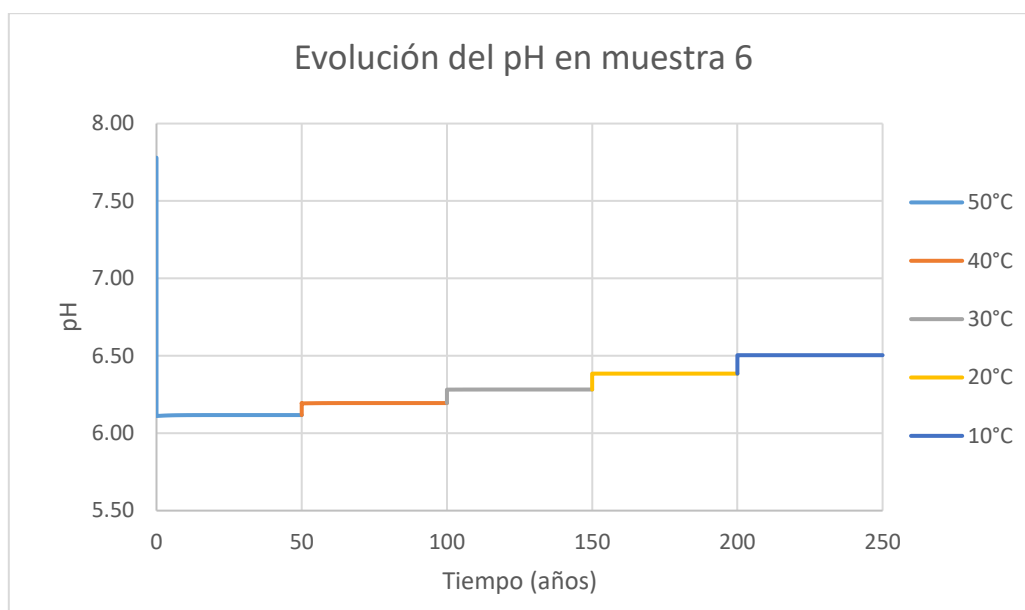


Figura 15: Evolución del pH para la muestra 6, caso I.

## 5.2.2. Evolución en la concentración de las especies

Durante las simulaciones llevadas a cabo y a medida que van variando las temperaturas del sistema, las concentraciones de las especies de arsénico van variando. A continuación, se presentan estas variaciones para cada una de las muestras utilizadas en este trabajo.

### 5.2.2.1. Muestras Chile

Las 3 muestras pertenecientes a la zona Norte de Chile, como se ve en la tabla 8, presentan 8 especies principales de arsénico a partir de la composición química descrita en la tabla 1. La concentración de estas especies varía en el tiempo y de manera diferente en cada una de las celdas que conforman el sistema. A continuación, en los siguientes gráficos se observan estas variaciones en la celda central del sistema (celda (50,50)) de cada una de las muestras correspondientes a Chile (muestras 1, 2 y 3).

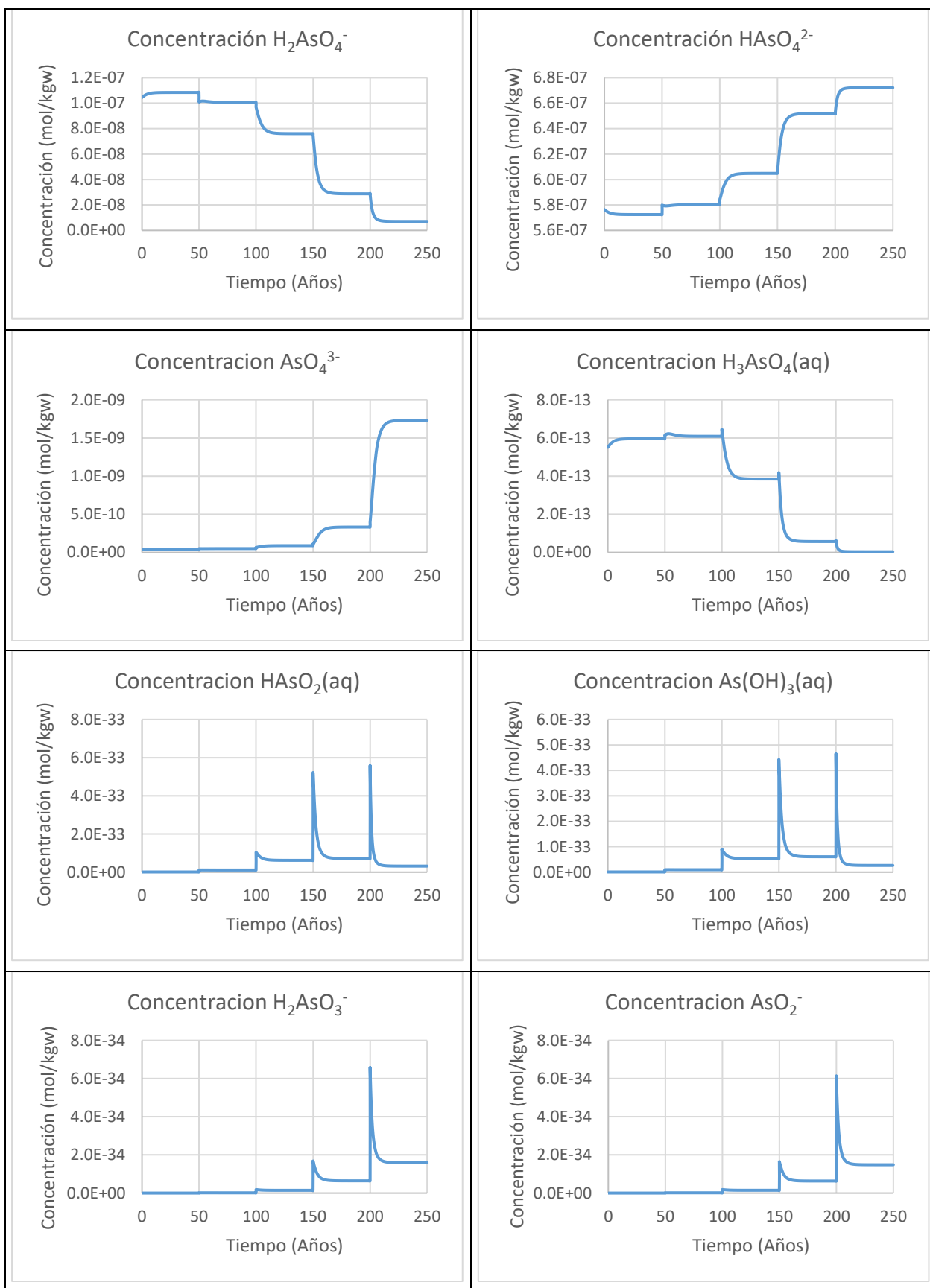


Figura 16: Evolución especies de arsénico para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50).

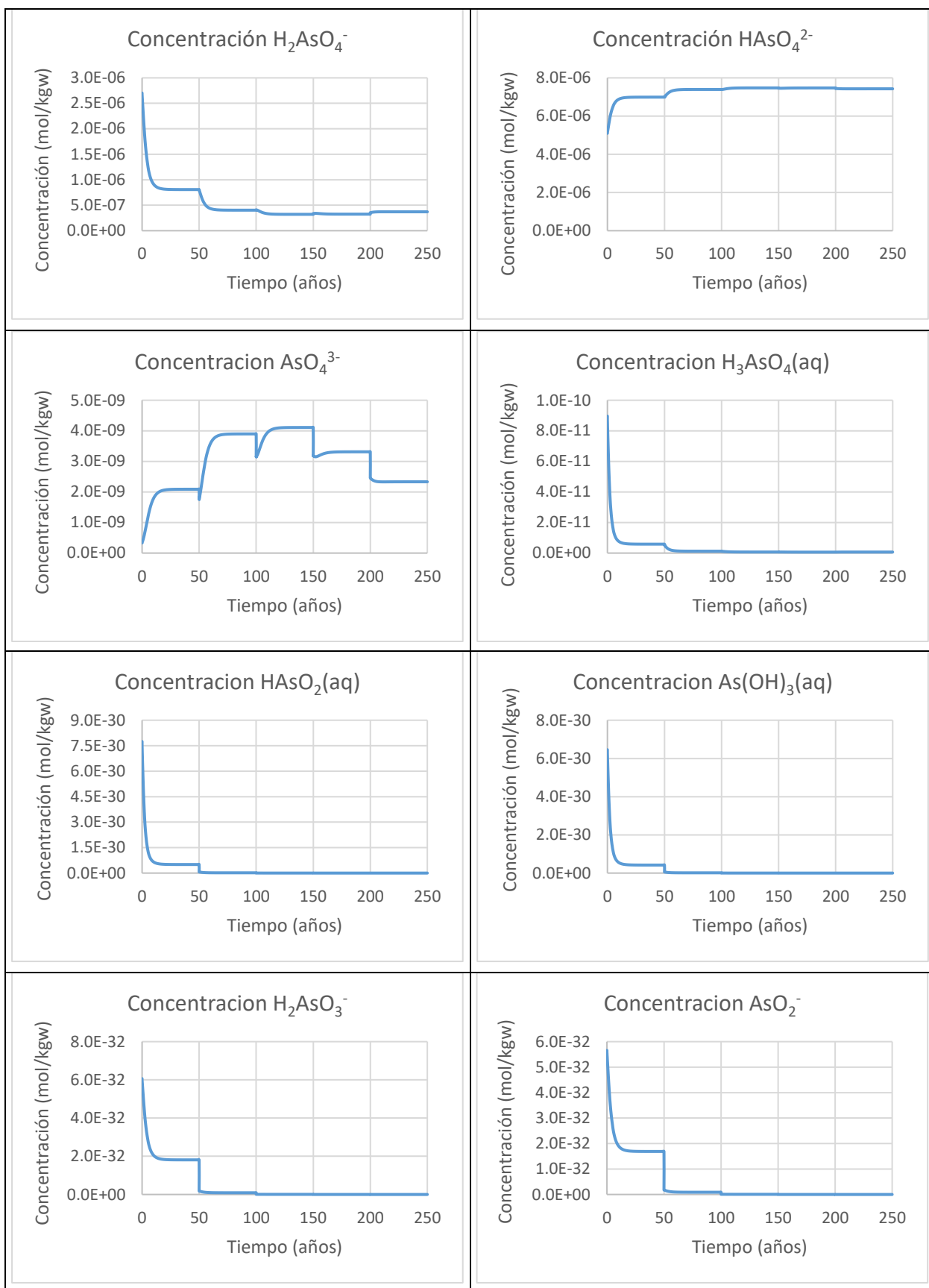


Figura 17: Evolución especies de arsénico para muestra 2 en la celda central del sistema (50, 50).

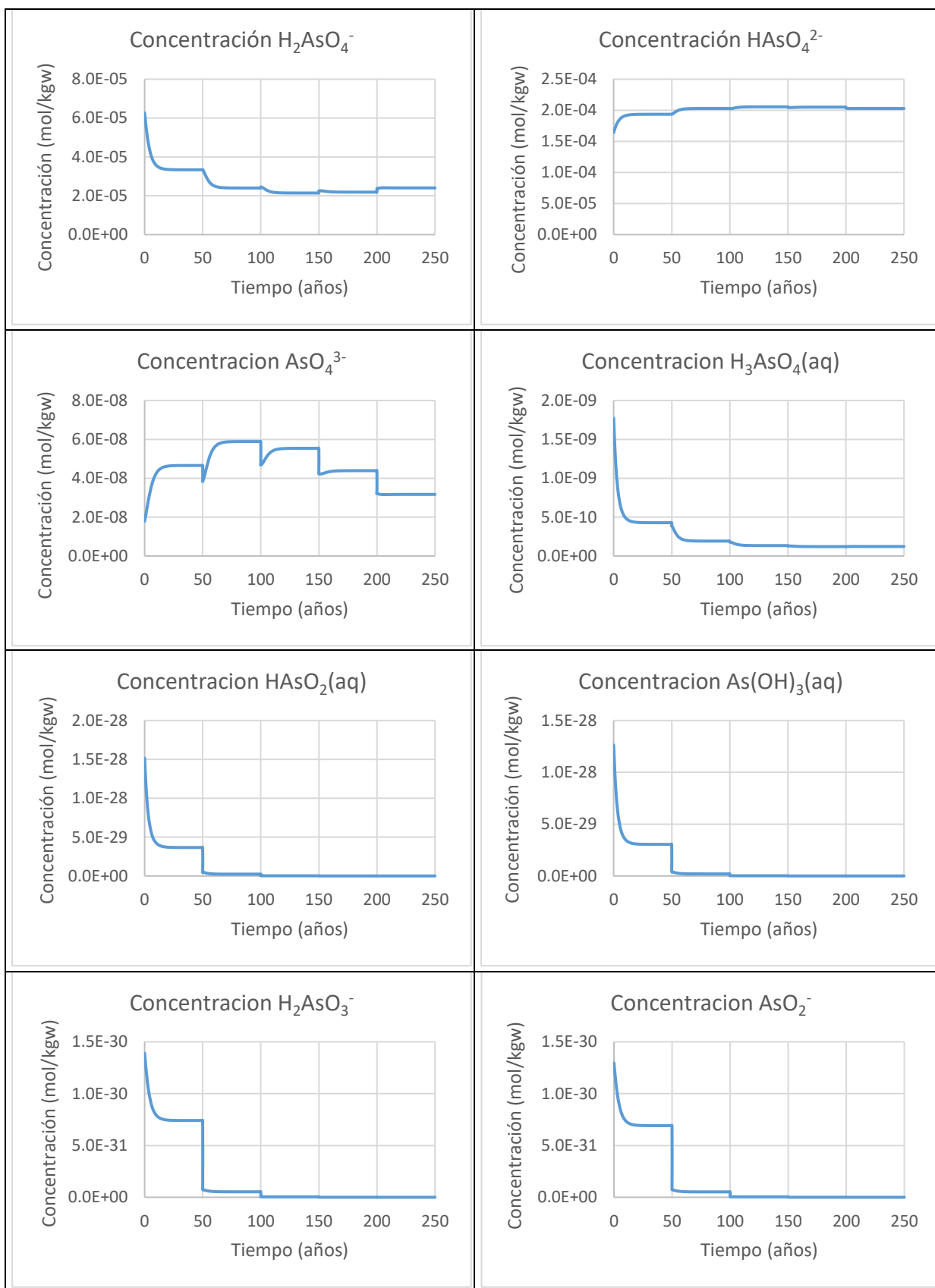


Figura 18: Evolución especies de arsénico para muestra 3 en la celda central del sistema (50, 50).

A partir de estos graficos es que se puede observar el comportamiento de las especies de arsenico frente a los cambios de temperatura. En la figura 19 y 20, se presentan más en detalle las variaciones en las concentraciones de las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  de la muestra 1 en el tiempo, es decir, ante una disminución de la temperatura. Se puede apreciar, el cambio de temperatura cada 50 años, en el cual, la especie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  presenta una disminución en su concentración frente a la disminución en la temperatura, mientras que la concentración de la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$  aumenta en el tiempo.

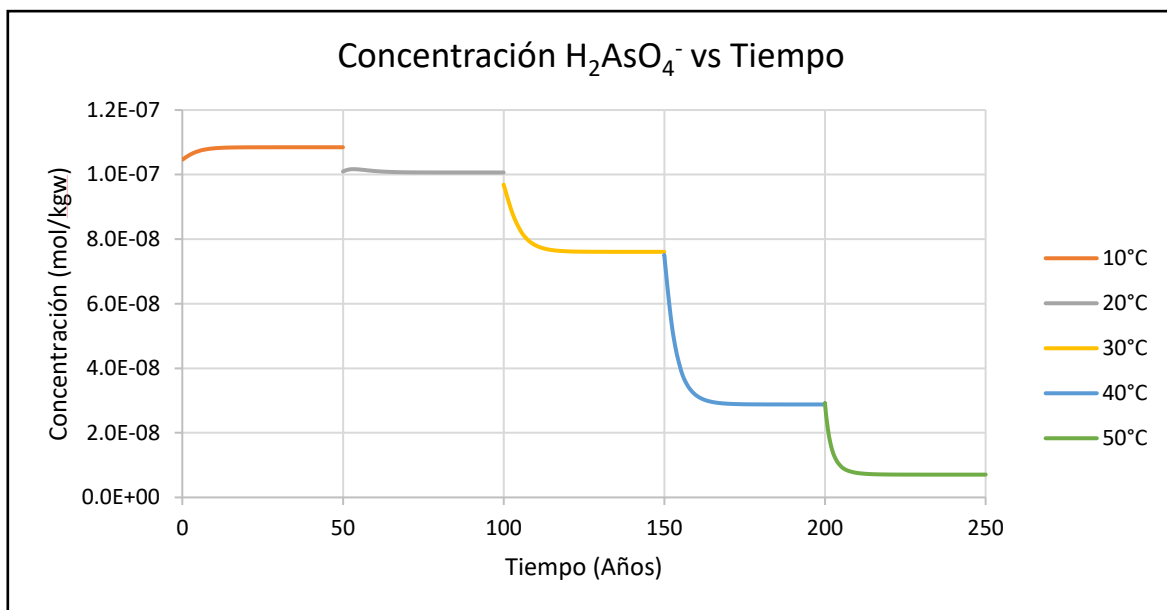


Figura 19: Evolución de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50).

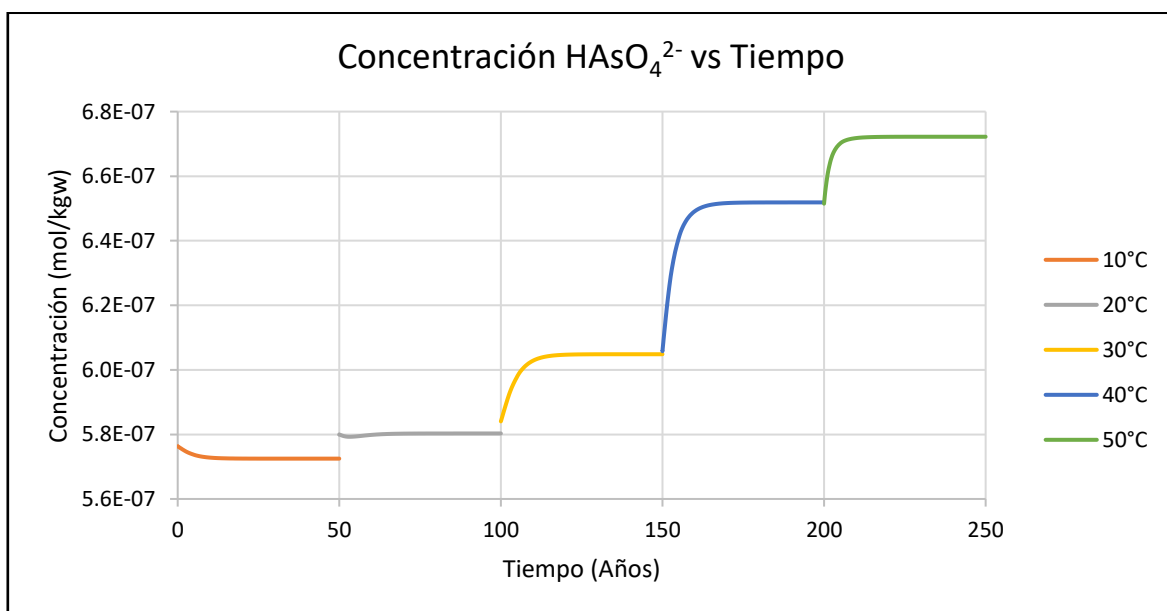


Figura 20: Evolución de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  para muestra 1 en la celda central del sistema (50, 50).

Estos gráficos permiten tener una idea del comportamiento que presentan las especies de arsénico frente a las variaciones de temperatura. Pero las especies no varían de igual manera en todo el sistema. En algunas celdas las concentraciones de arsénico disminuyen o aumentan más con respecto a otras celdas.

A continuación, se observa la evolución de las concentraciones de algunas de las especies de arsénico a lo largo del tiempo en todo el sistema descrito. (Para más detalles revisar Anexo B).

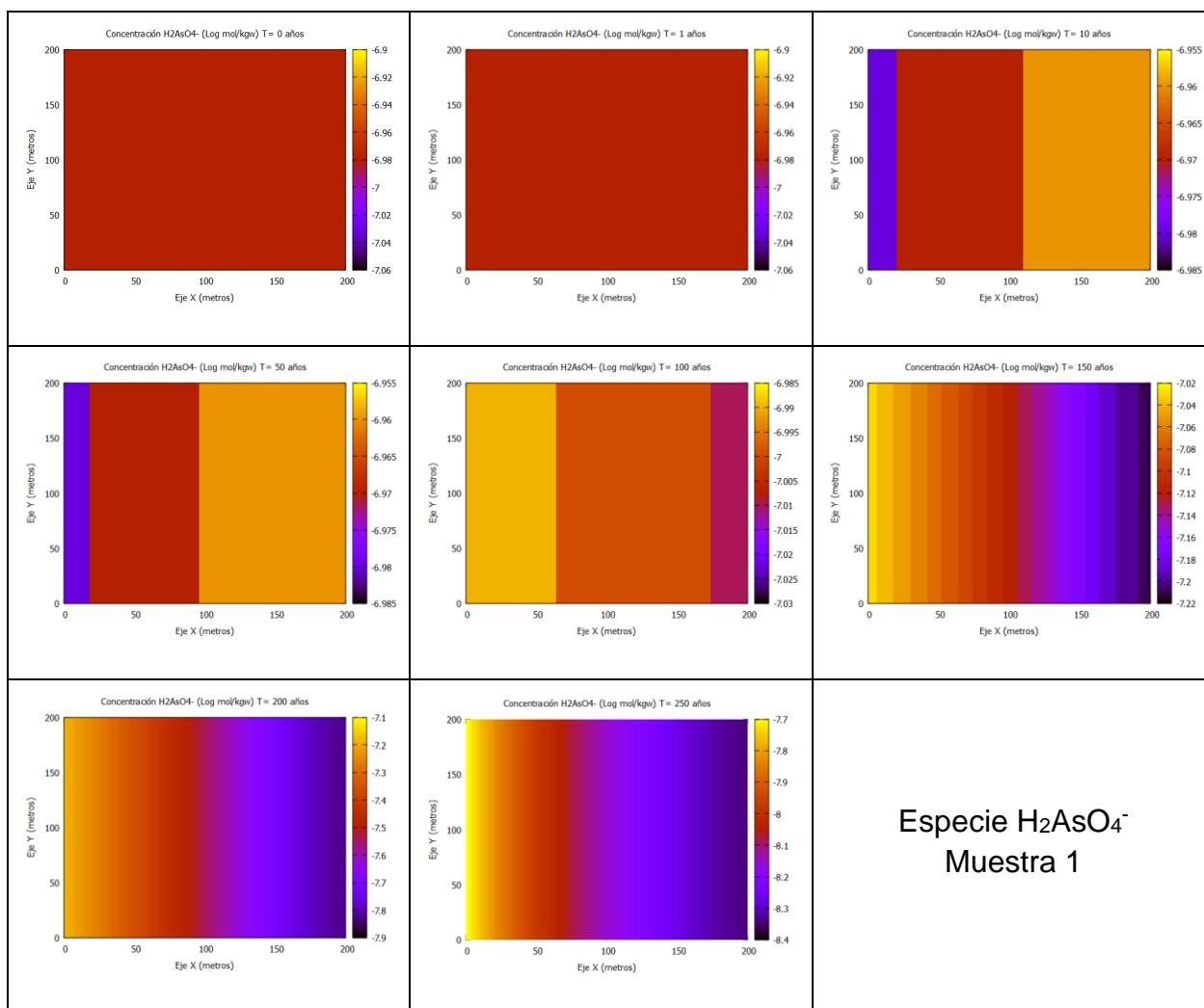


Figura 21: Evolución de la especie  $H_2AsO_4^-$  ante un aumento de la temperatura, muestra 1, caso I.

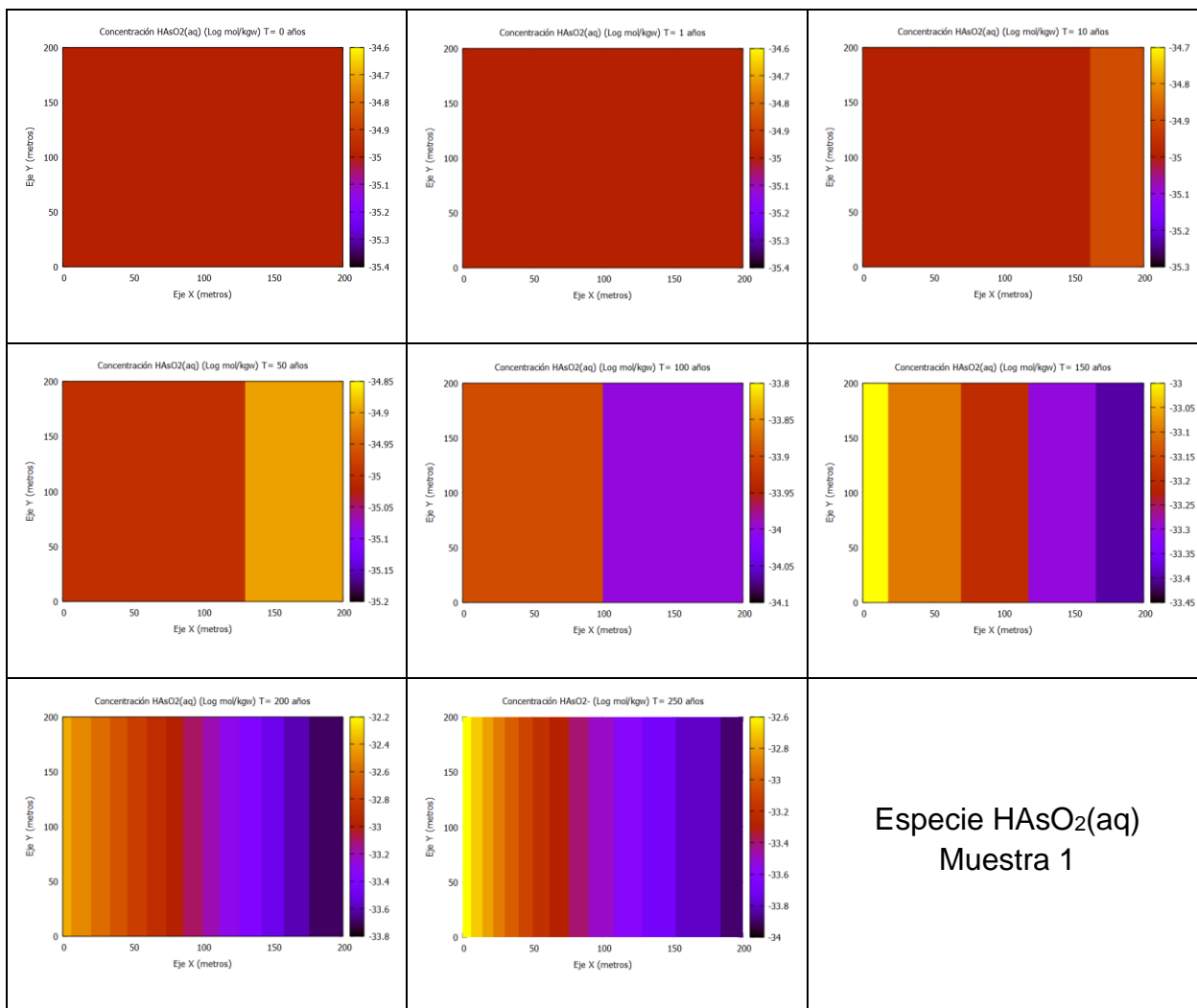


Figura 12: Evolución de la especie  $\text{HAsO}_2(\text{aq})$  ante un aumento de la temperatura, muestra 1, caso I.

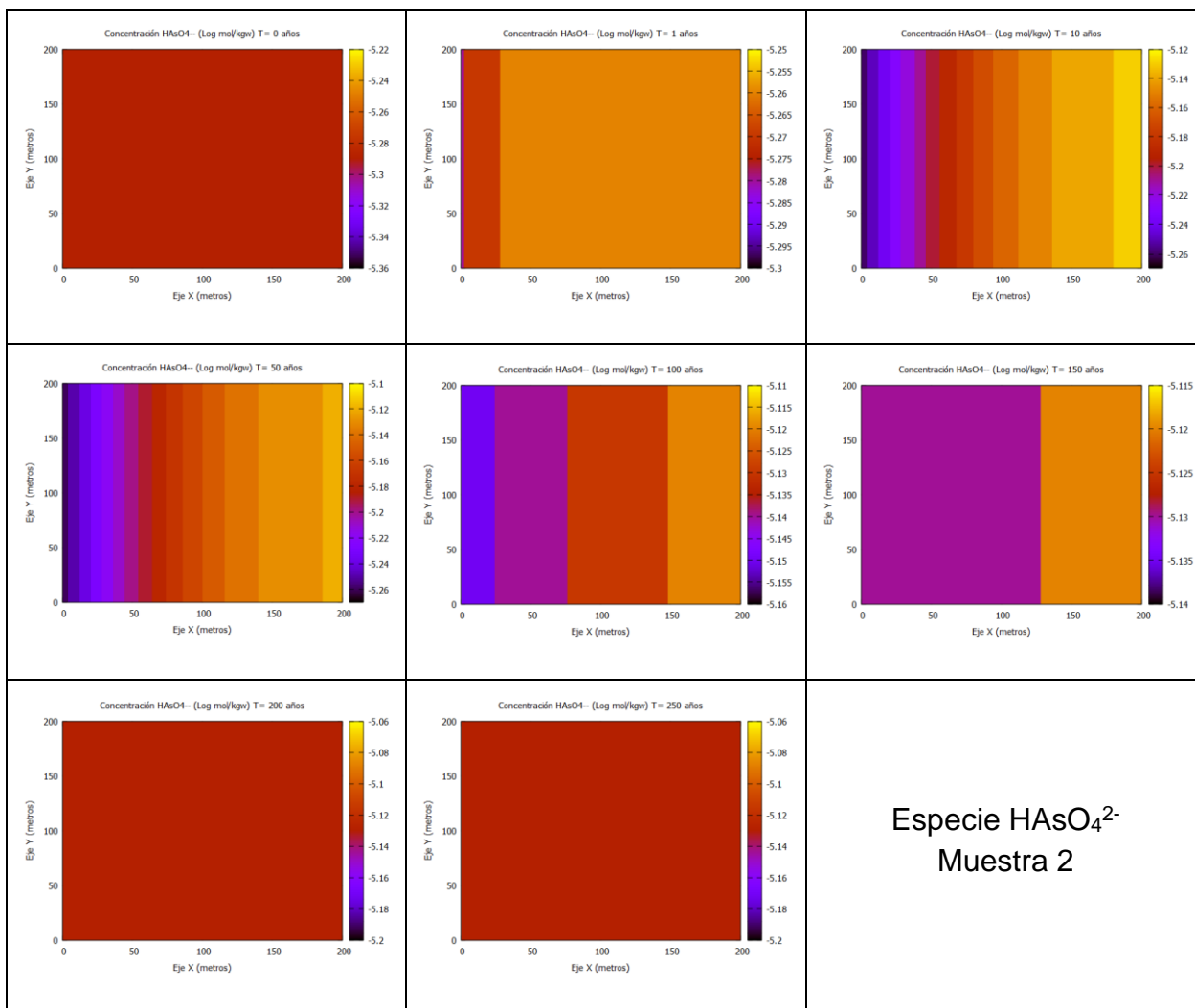


Figura 23: Evolución de la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ante una disminución de la temperatura, muestra 2, caso I.



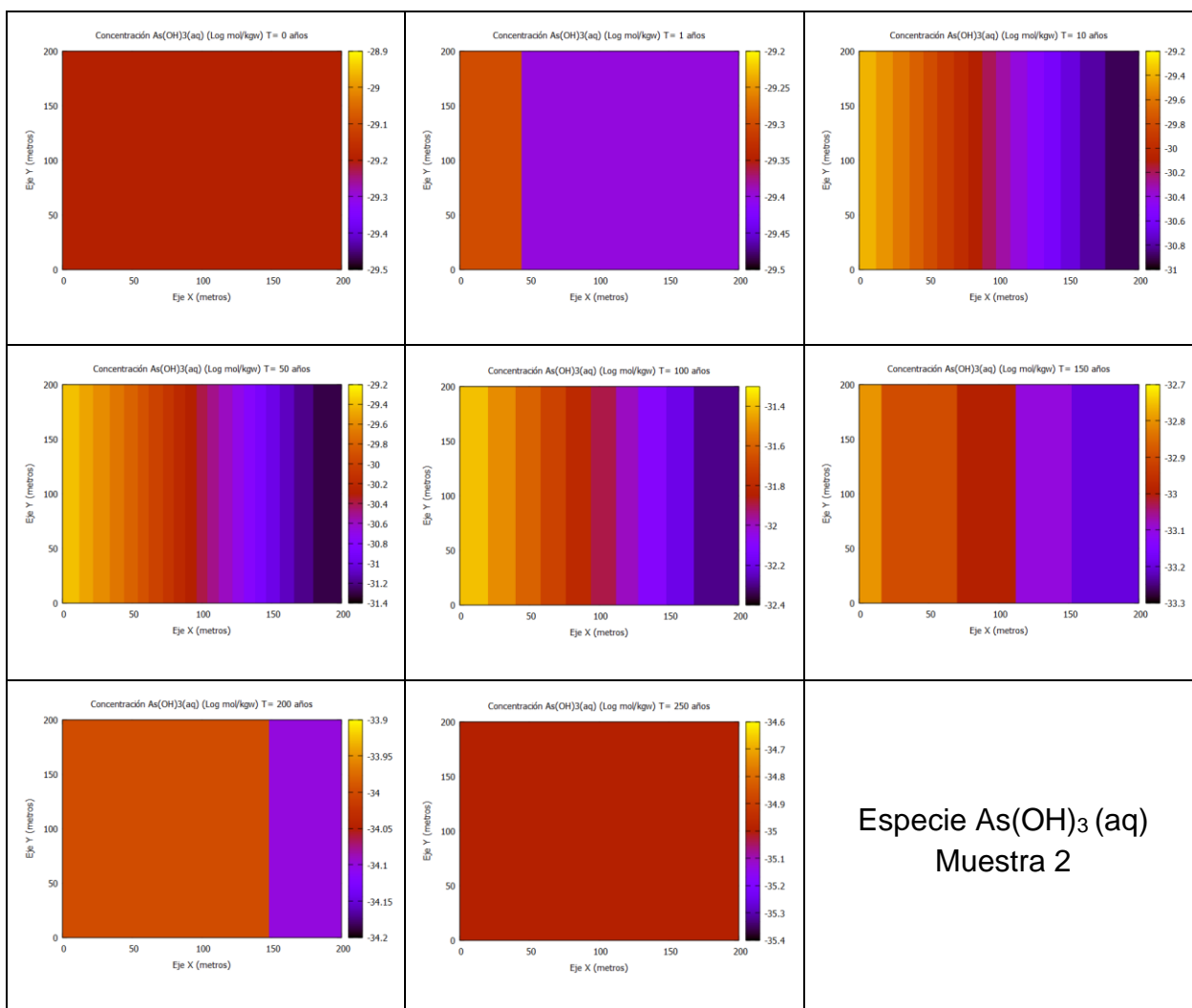


Figura 24: Evolución de la especie  $\text{As(OH)}_3$  (aq) ante una disminución de la temperatura, muestra 2, caso I.

### 5.2.2.2. Muestras Argentina

Al igual que en el caso de las muestras de Chile, en las muestras de aguas correspondientes al sector de Argentina (muestra 4, 5 y 6) es posible encontrar 8 especies de arsénico, en las cuales se presenta como As (III) y As (V). Para observar la evolución de las concentraciones de estas especies a medida que avanza el tiempo y la temperatura del sistema va variando, se grafican las variaciones en la celda central del sistema, es decir, en la celda (50,50). Estos resultados se observan en las siguientes figuras:

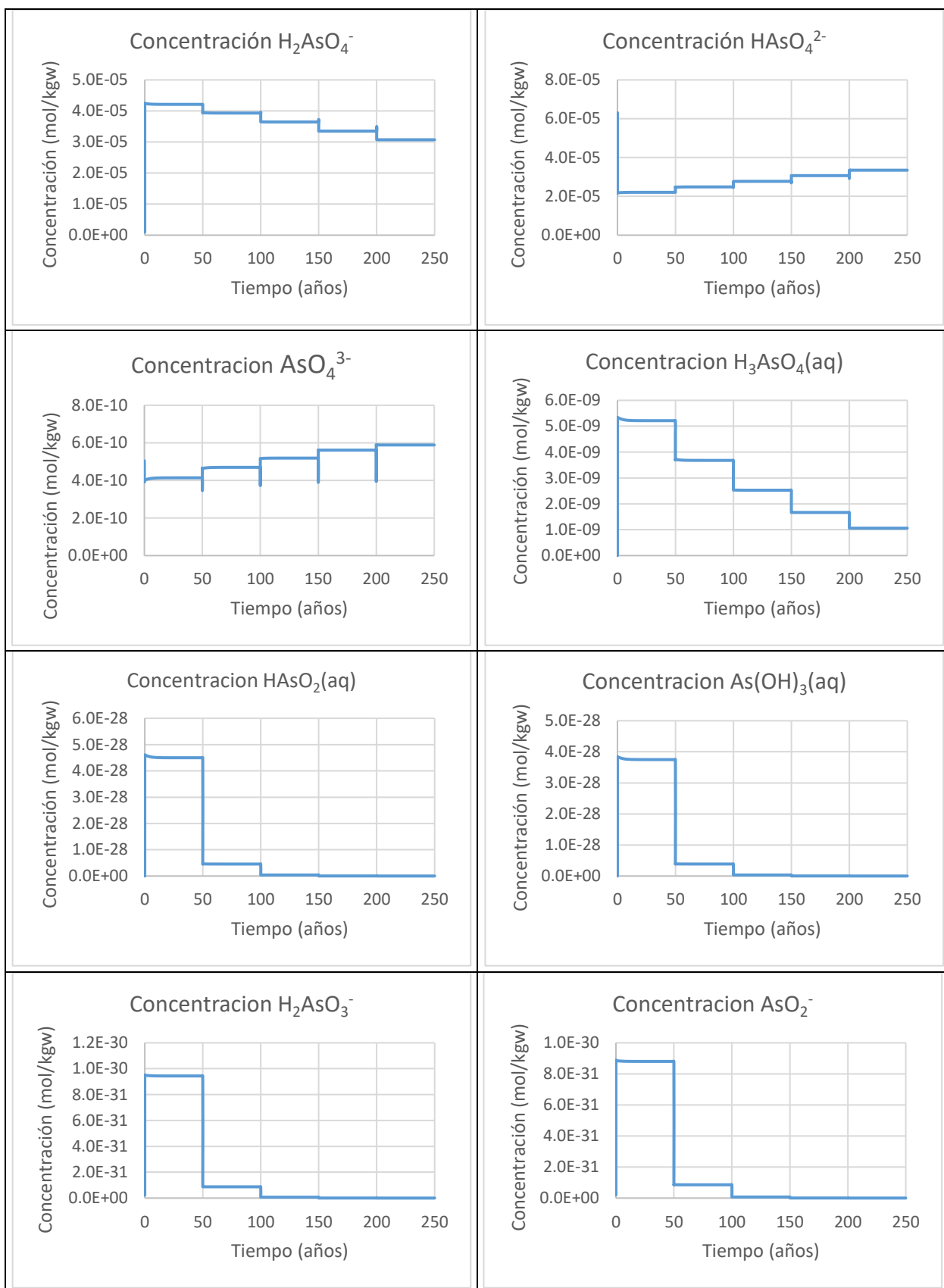


Figura 25: Evolución especies de arsénico para muestra 4 en la celda central del sistema (50, 50).

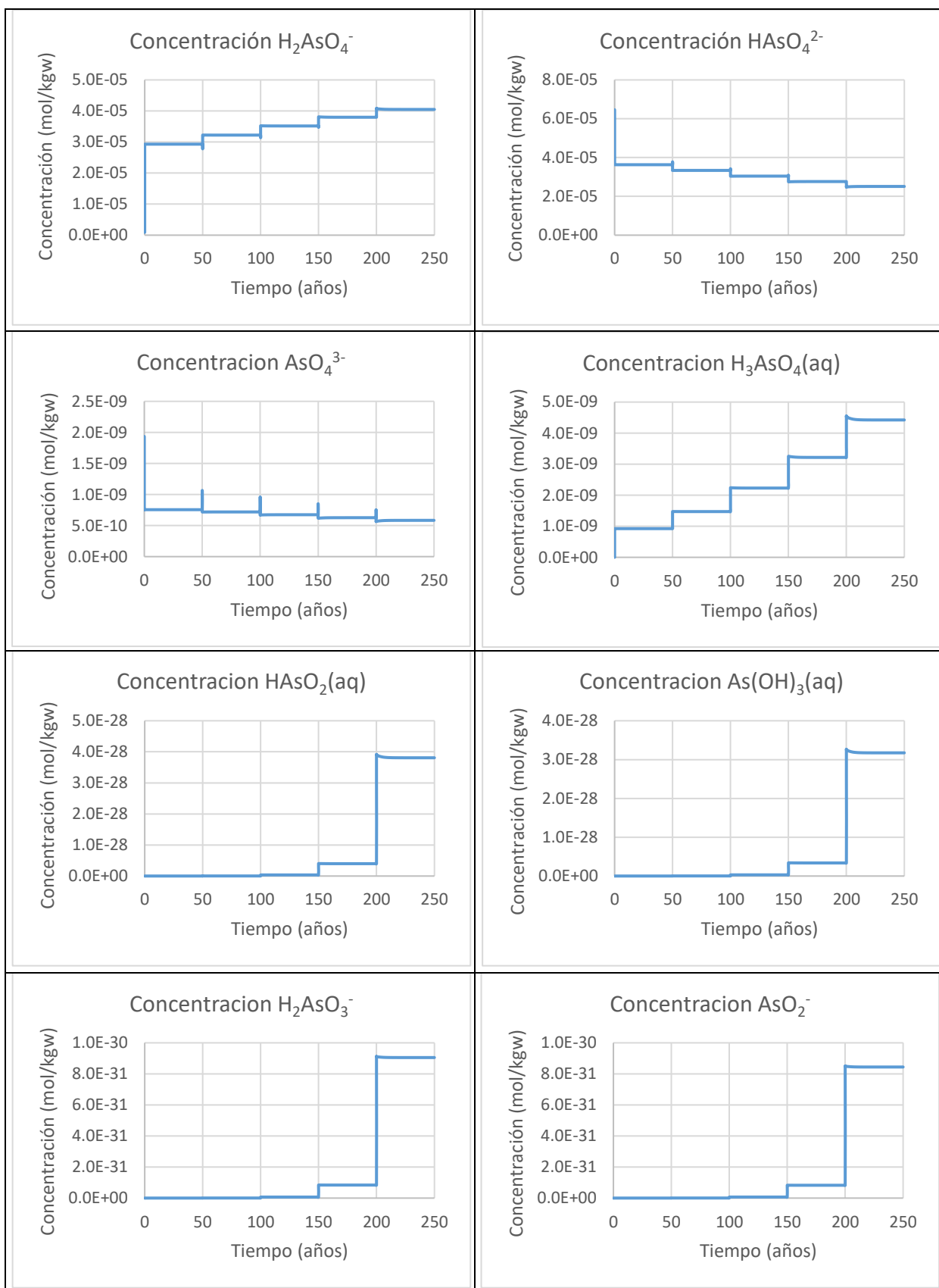


Figura 26: Evolución especies de arsénico para muestra 5 en la celda central del sistema (50, 50).

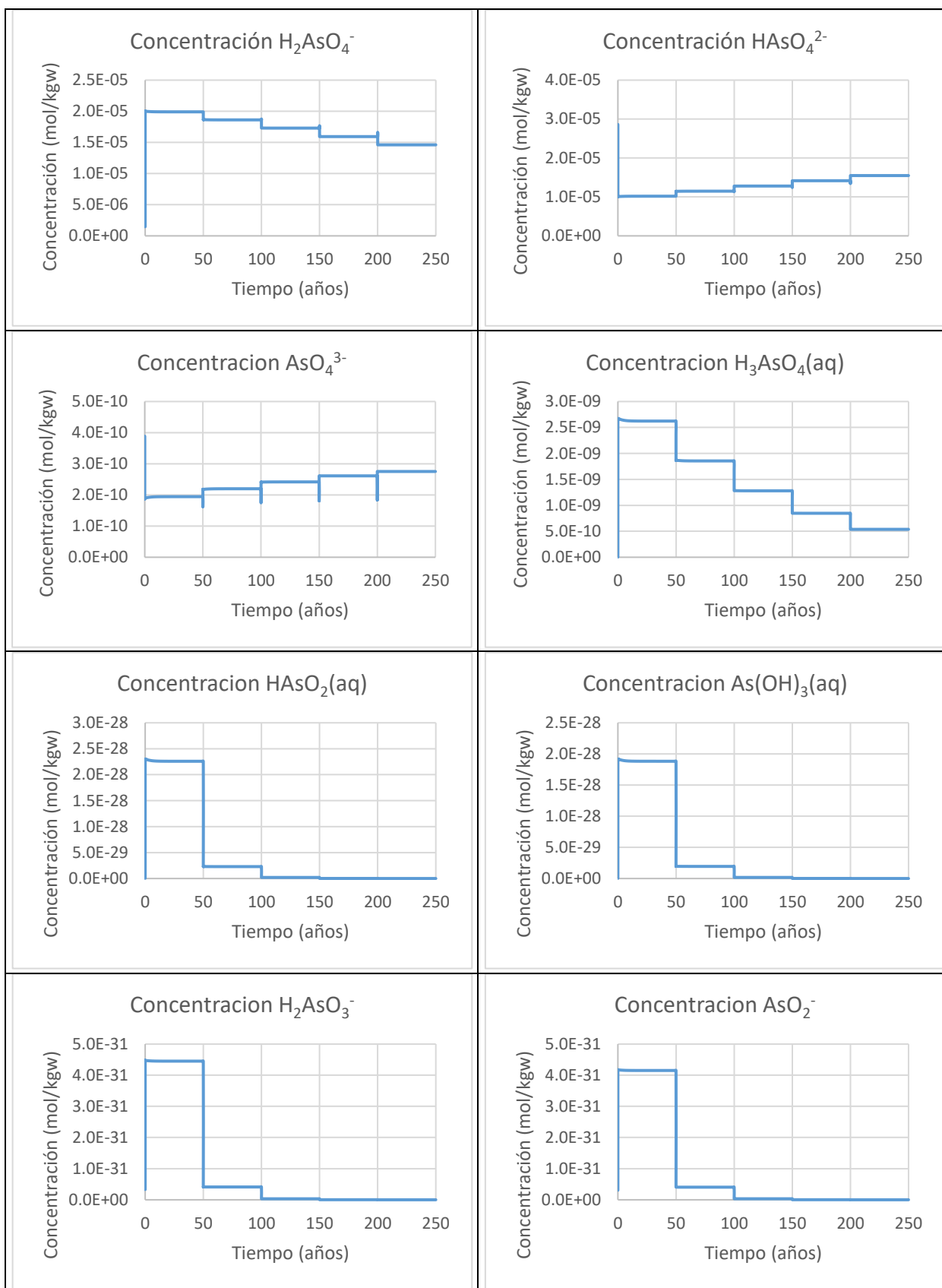


Figura 27: Evolución especies de arsénico para muestra 6 en la celda central del sistema (50, 50).

De igual forma que en el caso de Chile, estos gráficos permiten tener una noción del comportamiento de las especies de arsénico, pero dado que solo corresponde a información obtenida de la celda central, pueden existir algunas diferencias con respecto al resto del sistema. Por lo tanto, en los siguientes gráficos, se puede observar la evolución de algunas especies de arsénico para tiempos específicos ( $t = 0, 1, 10, \dots, 250$  años) pero en todo el sistema. (Para más detalles, revisar Anexo C).

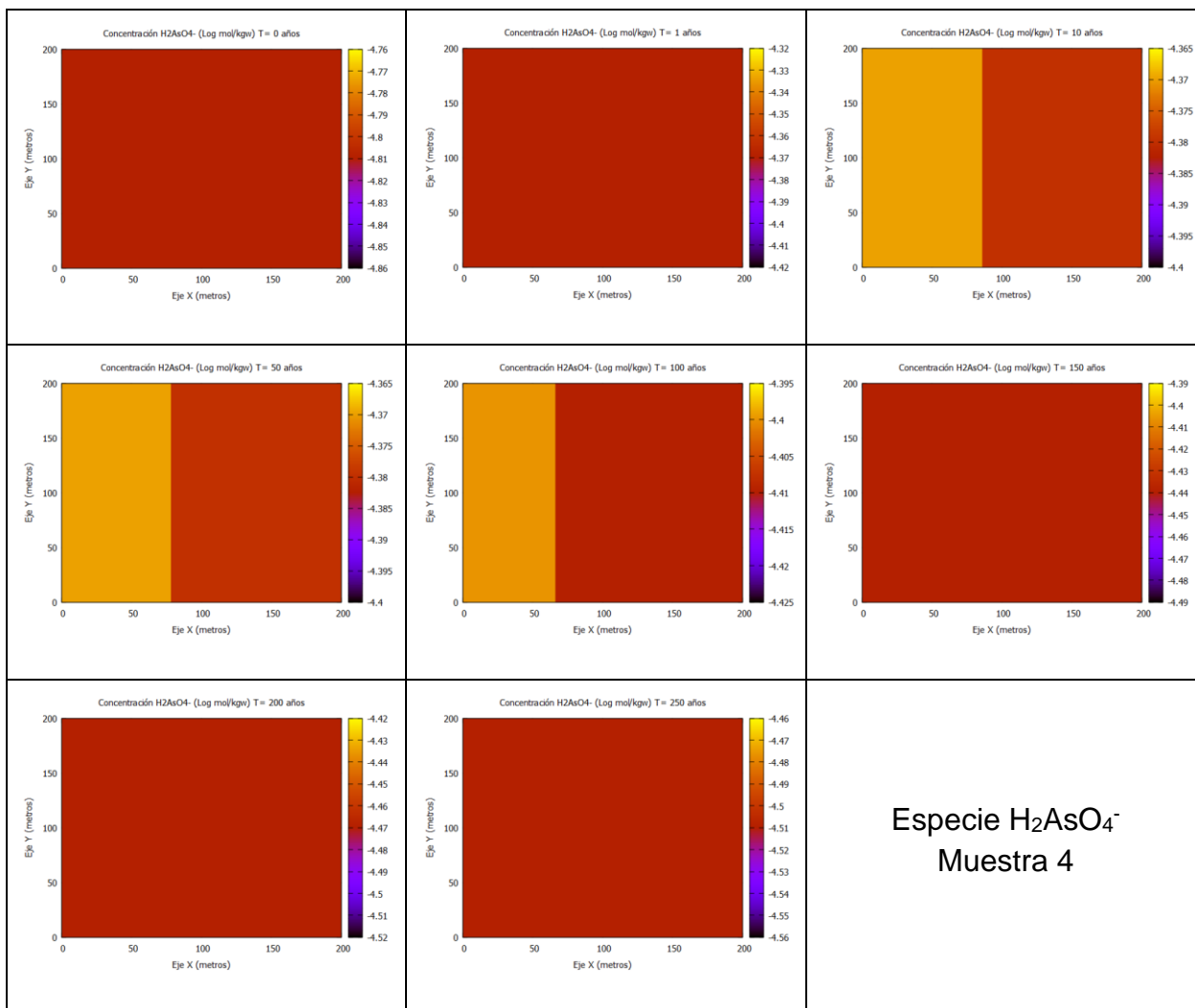


Figura 28: Evolución de la especie  $H_2AsO_4^-$  ante una disminución de la temperatura, muestra 4, caso 1.

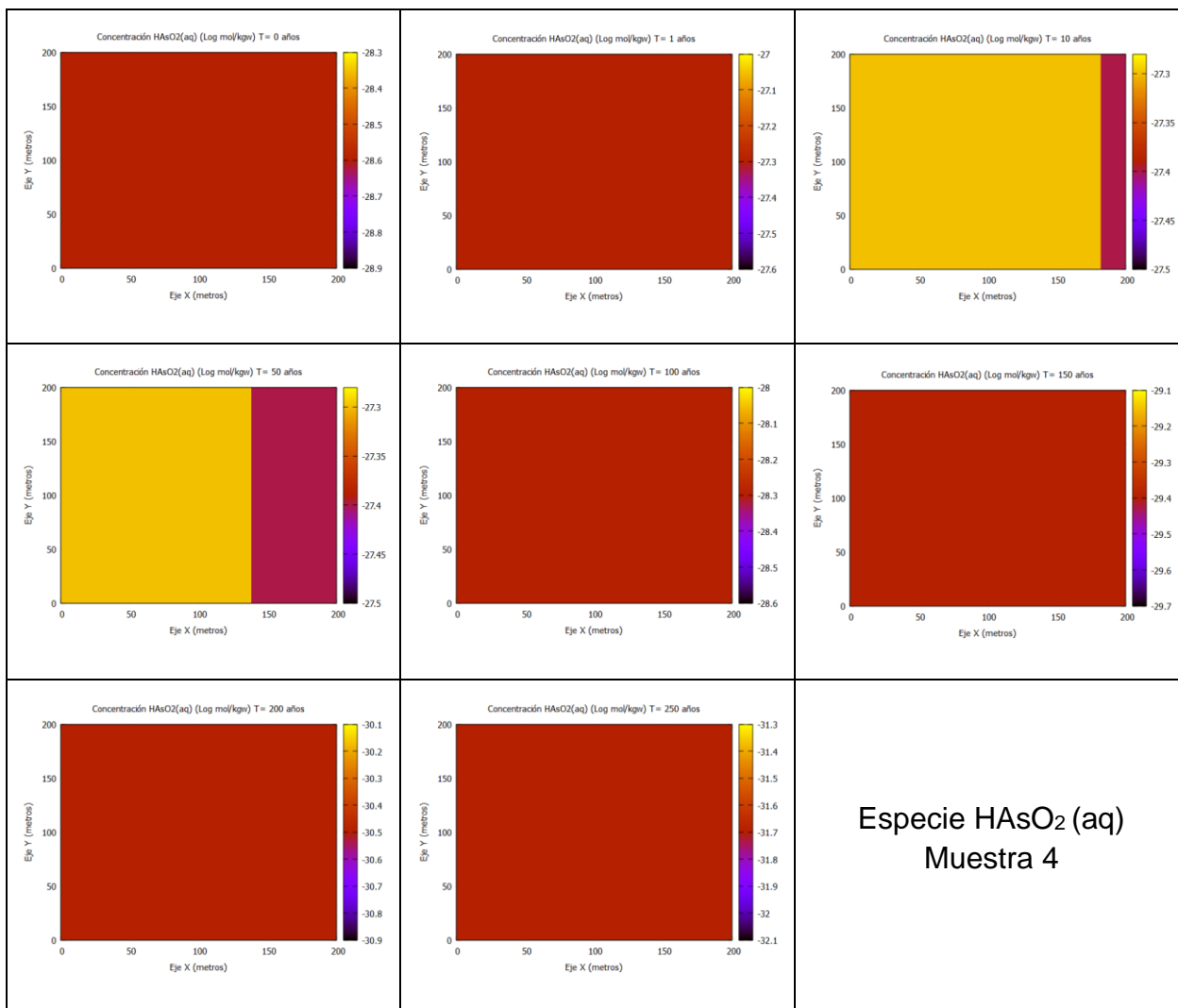


Figura 29: Evolución de la especie HAsO<sub>2</sub> (aq) ante una disminución de la temperatura, muestra 4, caso 1.

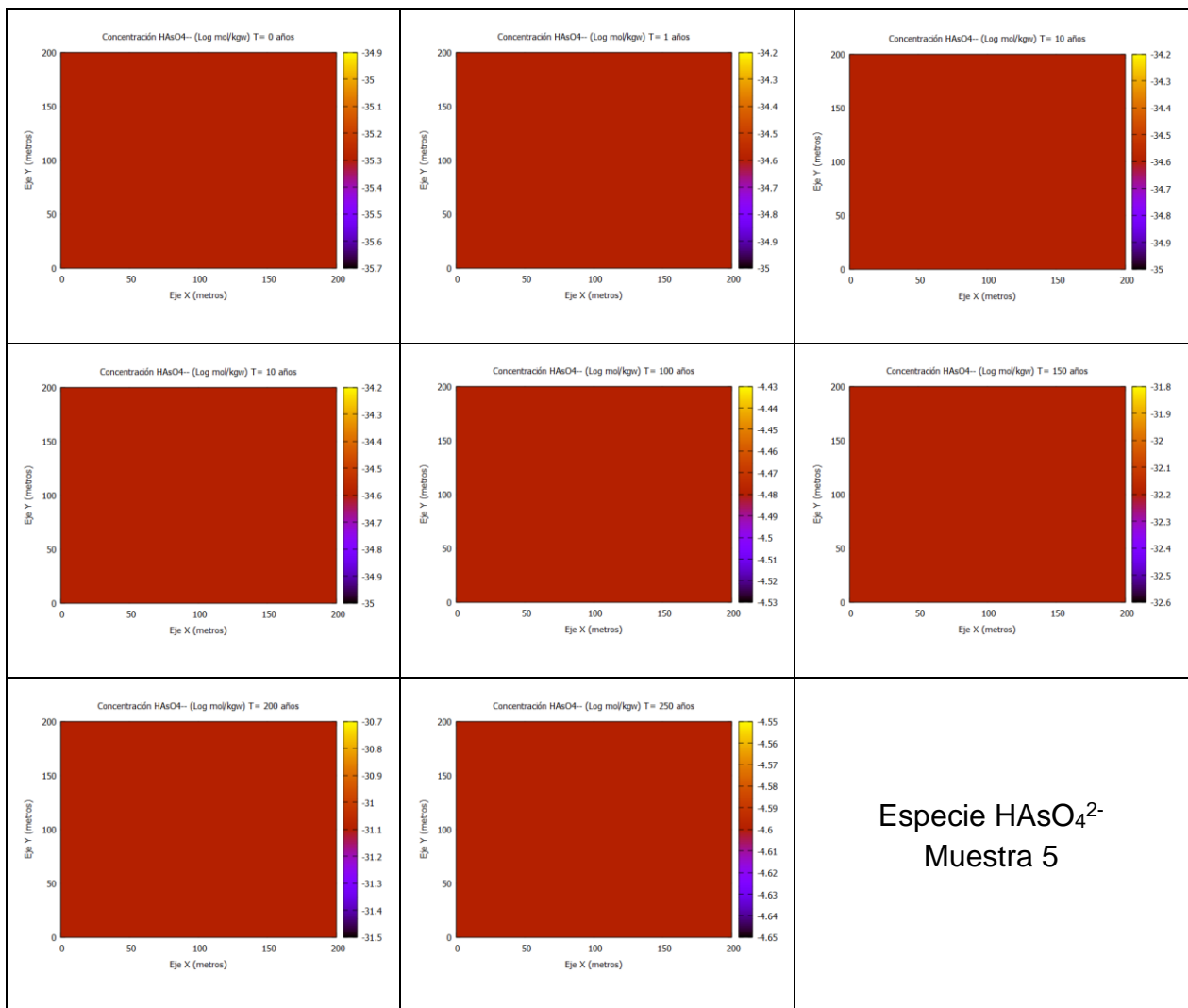


Figura 30: Evolución de la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ante un aumento de la temperatura, muestra 5, caso 1.

### 5.2.3. Minerales: Goethita

En esta sección, se muestran algunos resultados asociados al mineral Goethita, tanto la saturación como la evolución del volumen que ocupa a lo largo del tiempo. Debido a la importancia que tienen los óxidos-hidróxidos de hierro en la retención de elementos tóxicos como el arsénico, resulta necesario estudiar el comportamiento de este mineral bajo las condiciones en las que se desarrolla este trabajo.

La Goethita, en representación del grupo de óxidos-hidróxidos de Fe, presenta el siguiente comportamiento:

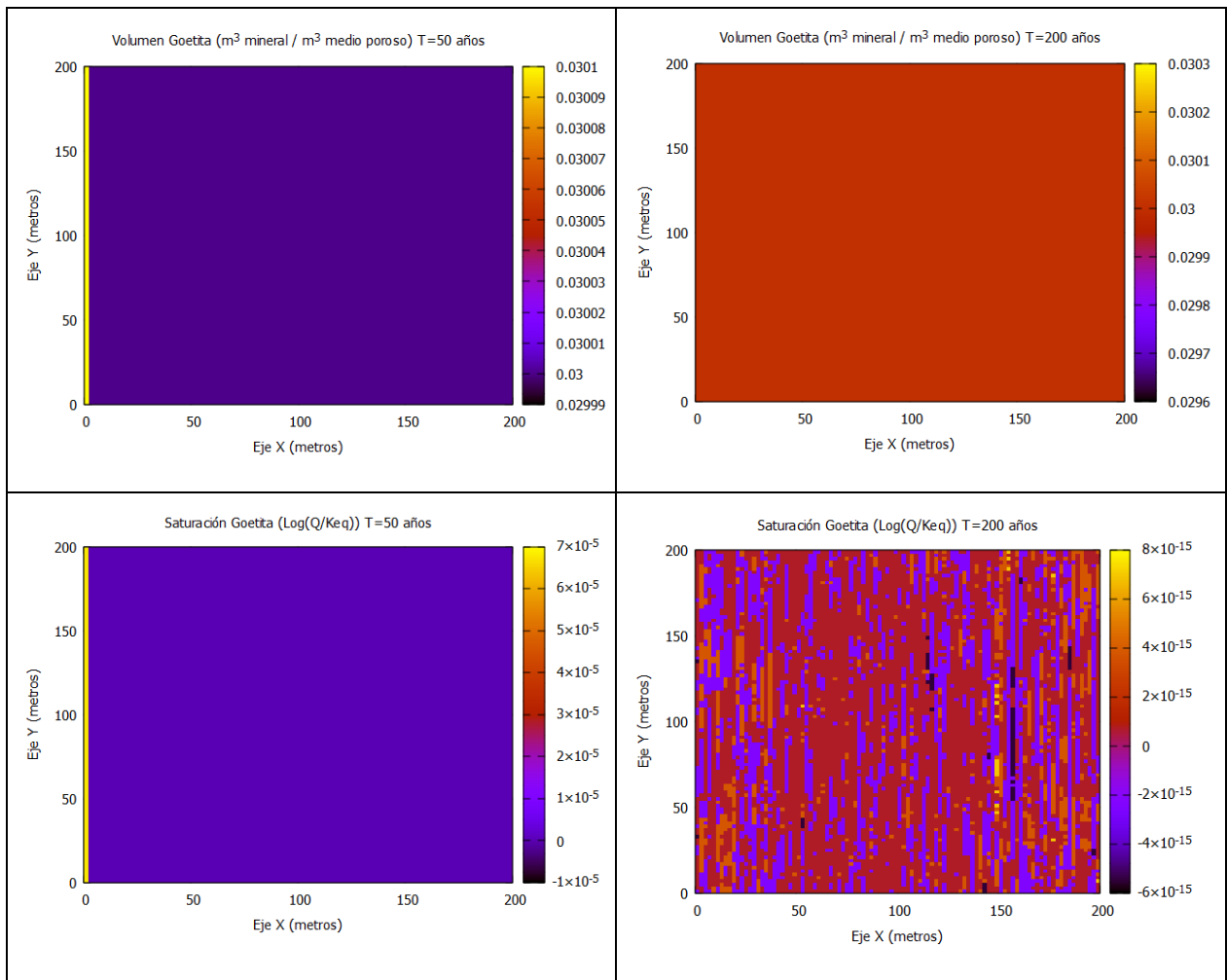


Figura 31: Volumen y saturación de la Goethita para los tiempos 50 y 200 años. Caso I, Muestra 2.



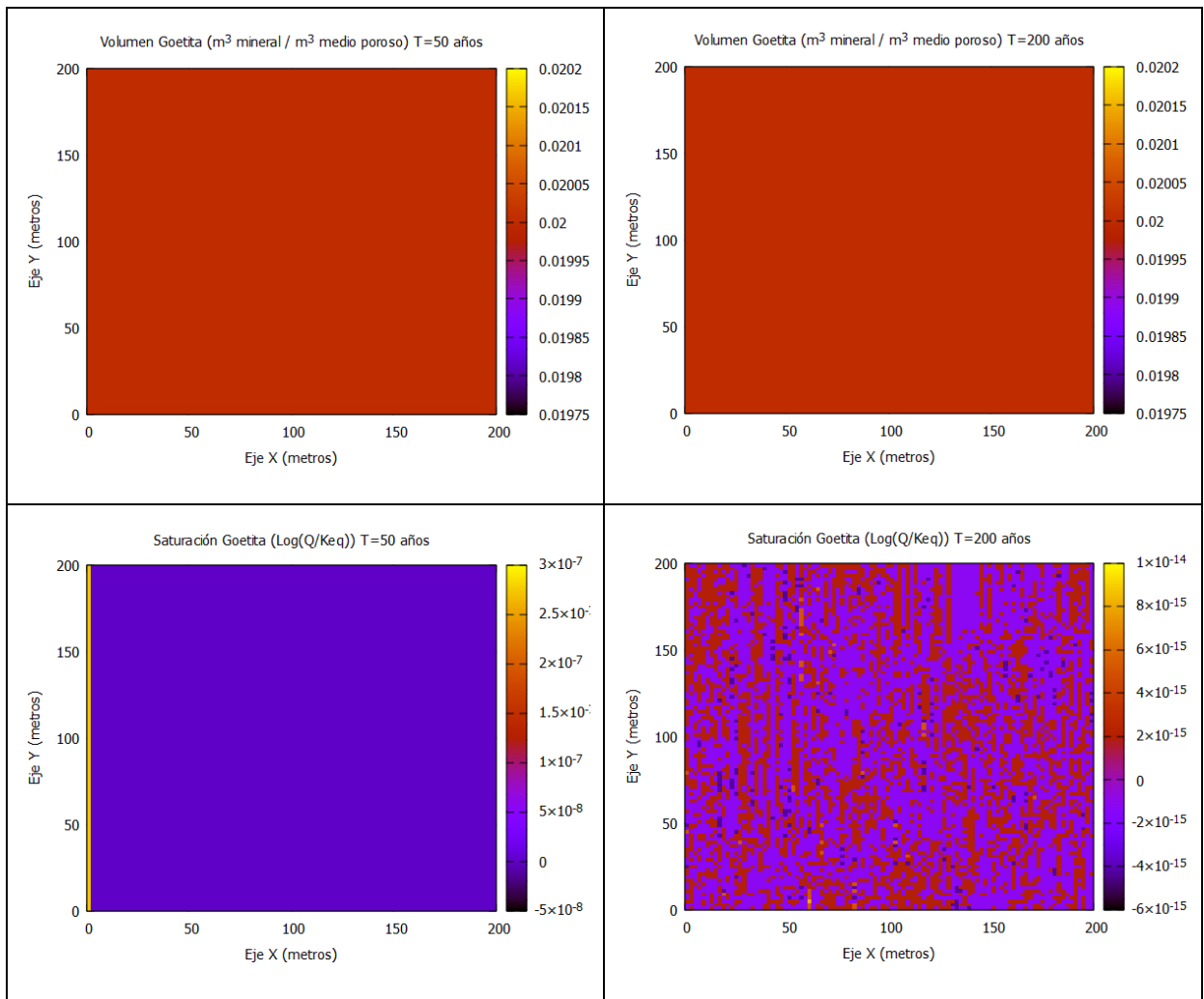


Figura 32: Volumen y saturación de la Goethita para los tiempos 50 y 200 años. Caso I, Muestra 5.

### 5.3. Caso II

#### 5.3.1. pH

Para el caso 2, en el cual, a diferencia del caso 1, existe una componente de inyección y extracción constante, el pH también sufre modificaciones y va evolucionando a medida que avanza el tiempo. Los resultados entregados muestran 2 situaciones: La primera corresponde al caso de una inyección de agua a mayor temperatura con respecto a la del sistema, y la segunda corresponde a la inyección de agua a menor temperatura con respecto a la del sistema. Para la primera situación se utiliza la muestra 1, mientras que para la segunda situación se utiliza la muestra 4. La evolución del pH se observa en las siguientes figuras:

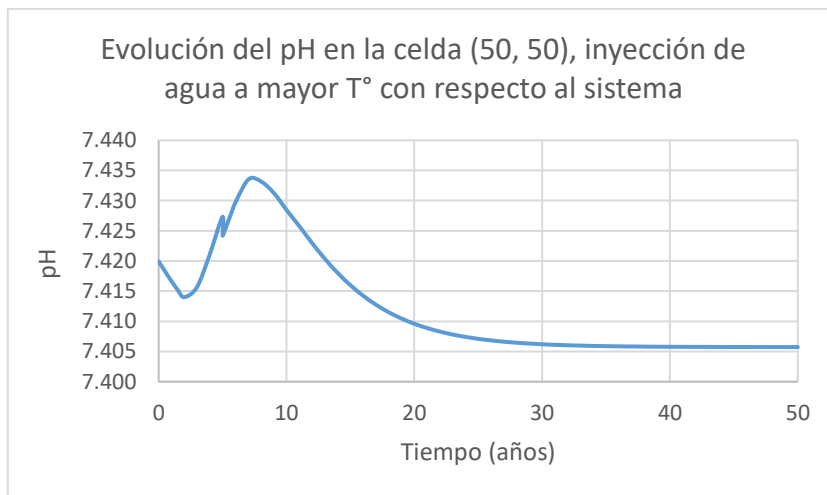


Figura 33: Evolución del pH para muestra 1. Situación: inyección de agua a mayor  $T^\circ$  que la del sistema. Muestra 1.

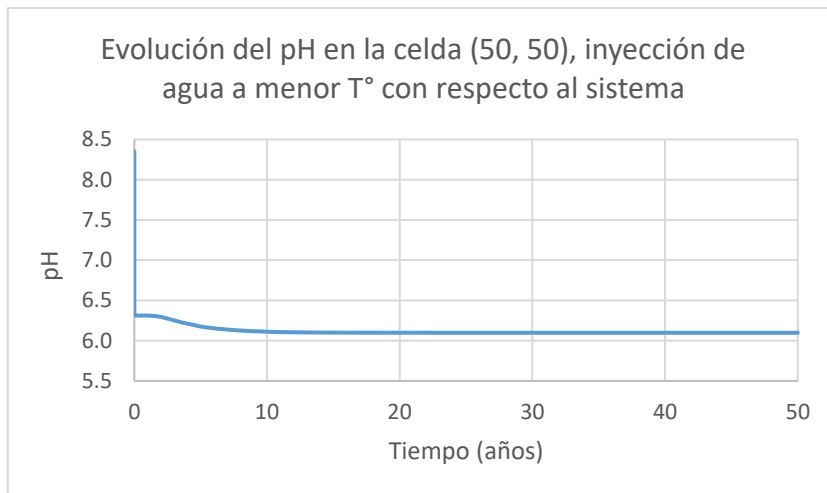


Figura 34: Evolución del pH para muestra 4. Situación: inyección de agua a menor  $T^\circ$  que la del sistema. Muestra 4.

Esto corresponde a la variación del pH a lo largo del tiempo para la celda central del sistema. Permite tener una noción sobre como son los cambios del pH, pero dado que para este caso existe una componente de inyección y extracción de agua constante, resulta interesante ver que ocurre en estos puntos para ver la influencia de estos procesos en el pH. Por esta razón, a continuación, se muestra el pH en todo el sistema durante los tiempos  $t = 0, 1, 10$  y  $50$  años, para ver cómo evoluciona a medida que se inyecta agua a menor temperatura con respecto al sistema.

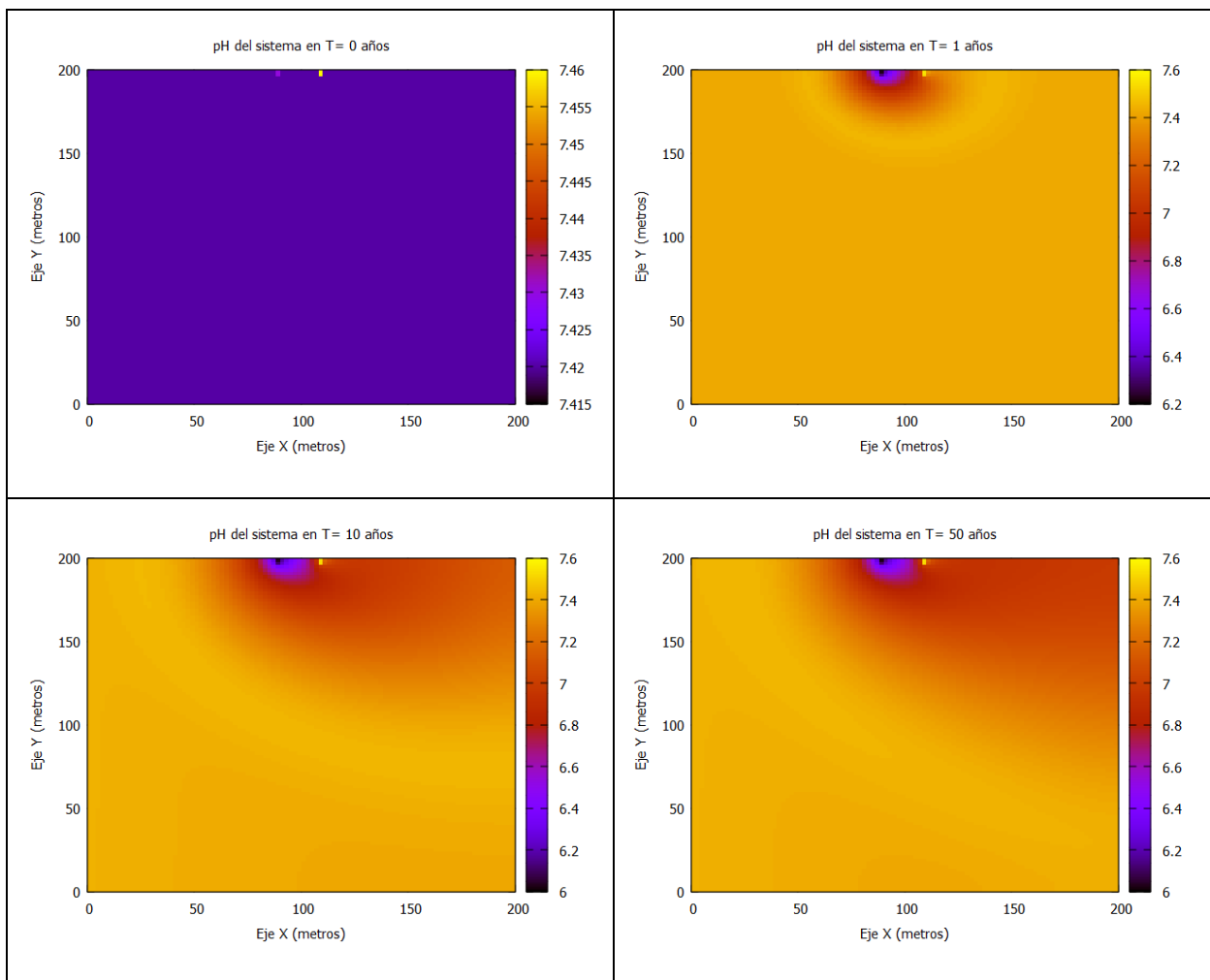


Figura 35: Evolución del pH para la muestra 1.

### 5.3.2. Evolución en la concentración de las especies

Durante las 2 simulaciones que se llevan a cabo, la concentración de las 8 especies de arsénico evoluciona en el tiempo. Para observar este comportamiento, se toma como punto de control la celda central del sistema, es decir la celda (50, 50) y se grafica lo que ocurre con las concentraciones. Los resultados se presentan a continuación:

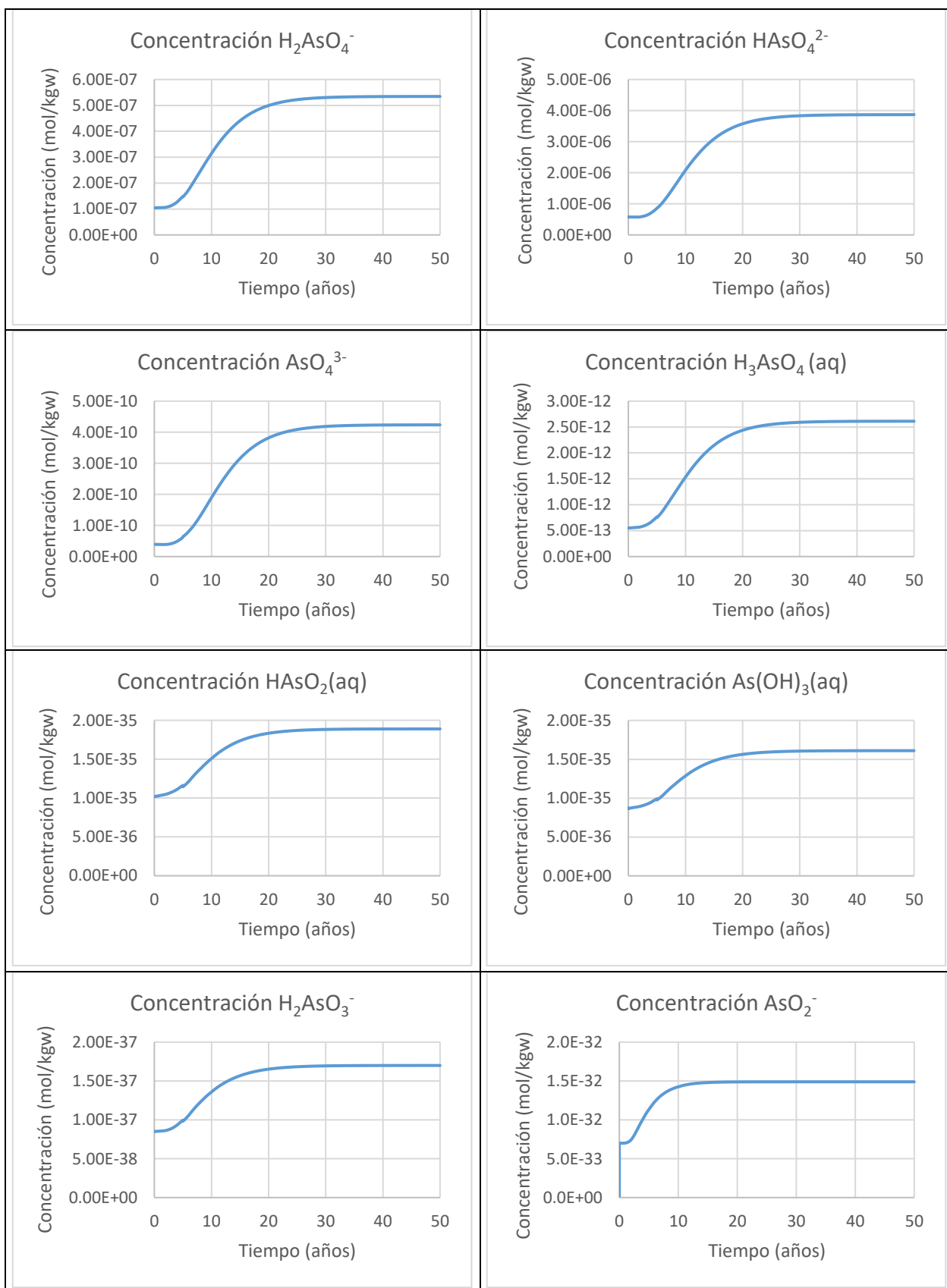


Figura 36: Evolución especies de arsénico para caso II. Situación: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema.

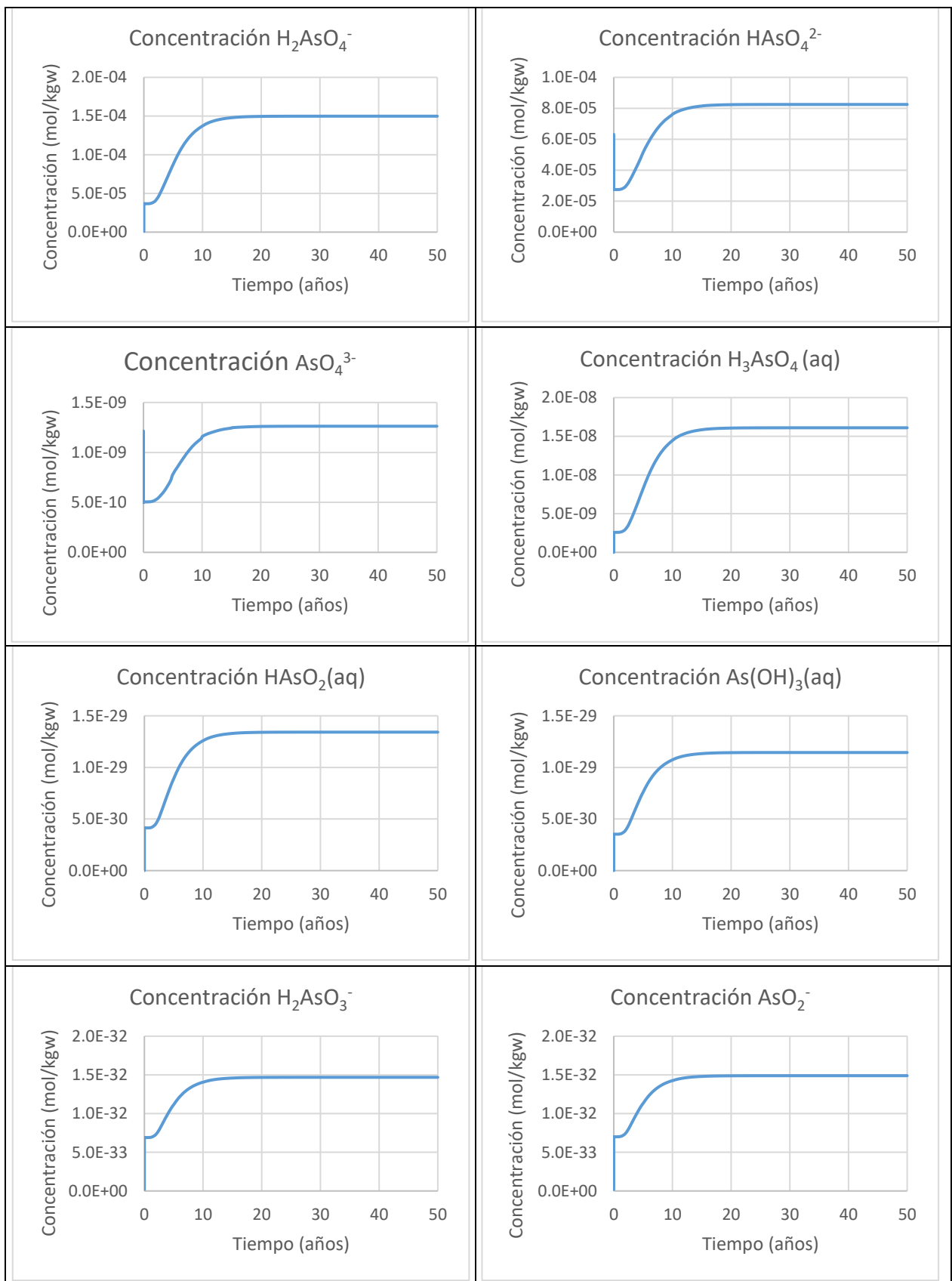


Figura 37: Evolución especies de arsénico para caso II. Situación: Inyección de agua a menor temperatura que la del sistema.

Estos gráficos permiten tener una noción de cómo es la evolución de las concentraciones de arsénico. Pero es importante también analizar que ocurre en todo el sistema, debido a la componente inyección y bombeo de este caso. A continuación, se presentan algunas figuras con las concentraciones de algunas especies para todo el sistema y su evolución en el tiempo. (Para más detalles ver Anexo E y F).

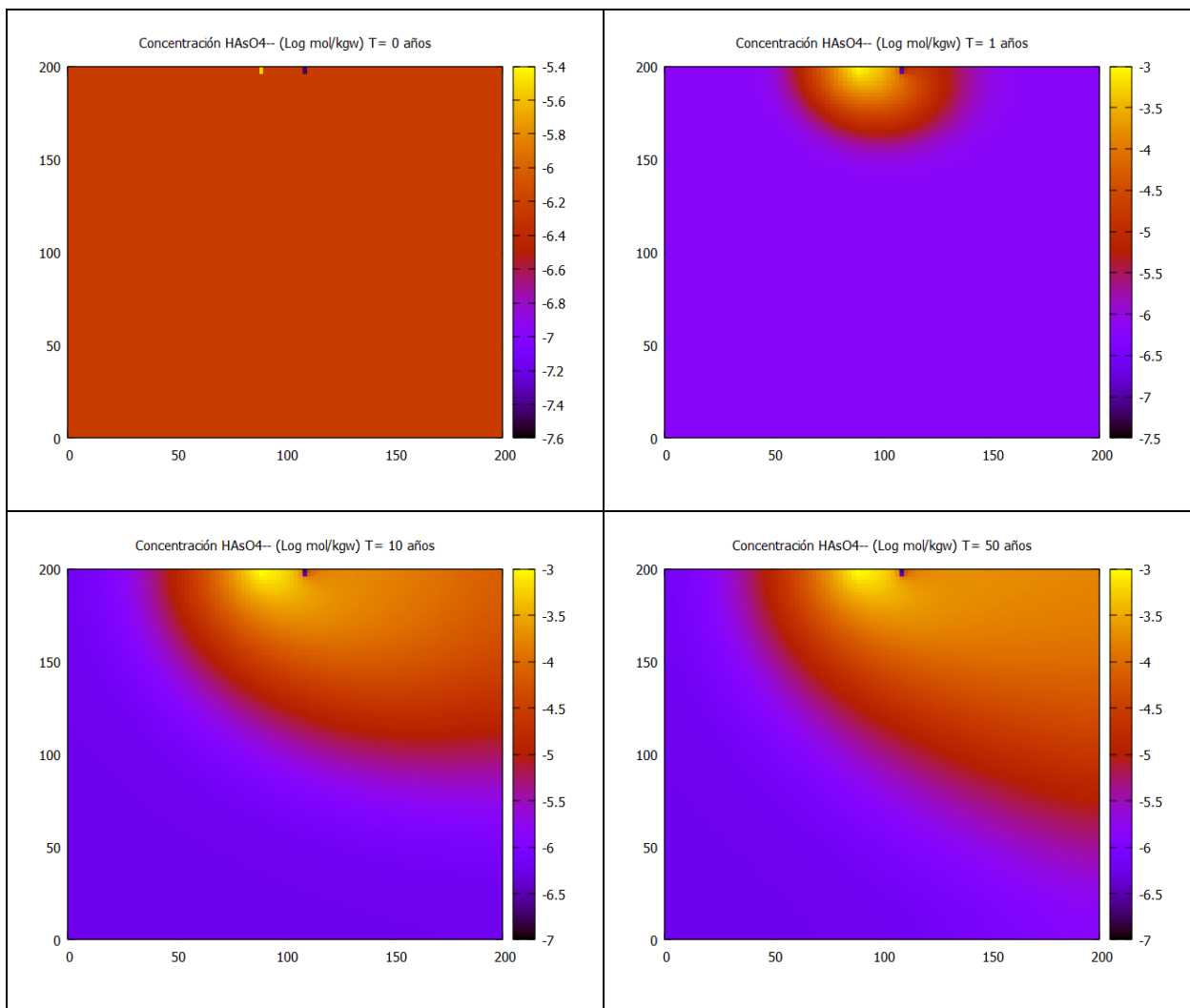


Figura 38: Evolución de las concentraciones de  $\text{HASO}_4^{2-}$ , Caso II: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).

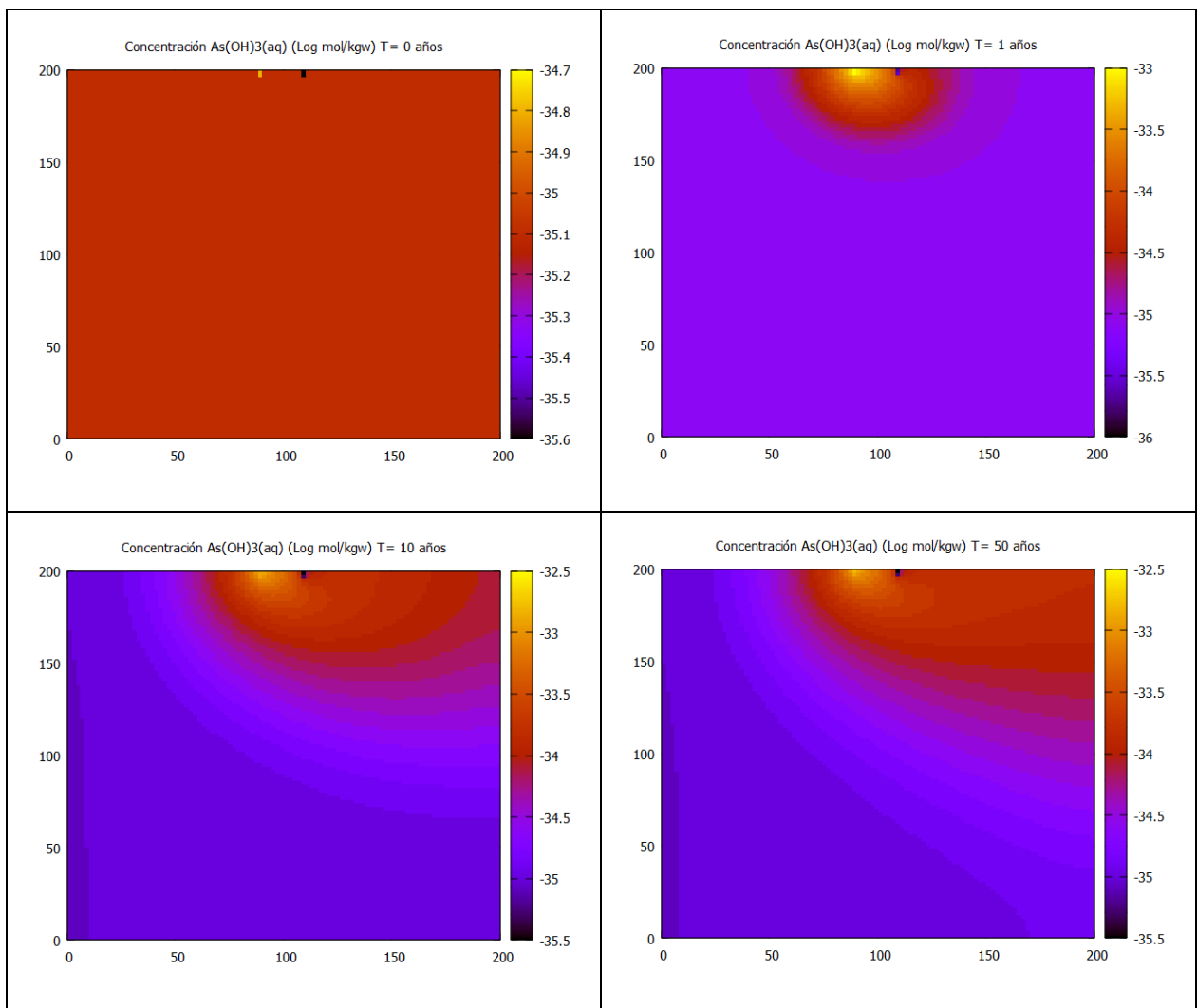


Figura 39: Evolución de las concentraciones de  $\text{As(OH)}_3(\text{aq})$ , Caso II: Inyección de agua a mayor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).

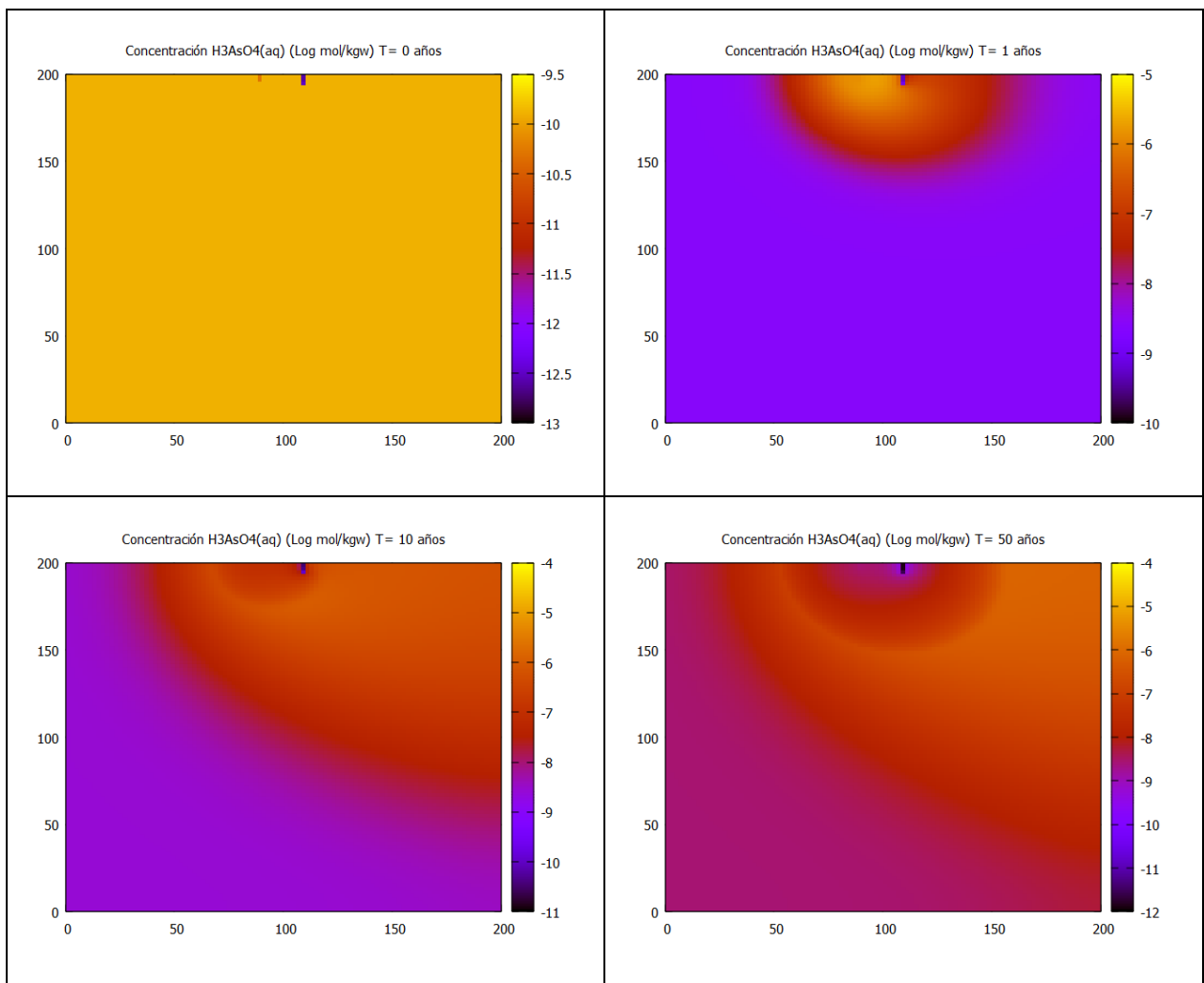


Figura 40: Evolución de las concentraciones de  $H_3AsO_4(aq)$ , Caso II: Inyección de agua a menor temperatura que la del sistema. (Muestra Chile).



#### 5.4. Análisis de sensibilidad

Para estudiar el efecto que provocan en los resultados los cambios de las variables del sistema es que se realizan análisis de sensibilidad. En particular se llevan a cabo 2 análisis de sensibilidad.

El primero se realiza en el contexto del caso I, específicamente con la muestra 3 y consiste en modificar la porosidad del sistema. Como se observa en la figura 41, la porosidad eficaz de las arenas finas y arenas limosas, que corresponden a los principales componentes de los suelos que se estudian en este trabajo (Rinaldi et al., 2007) está en un rango entre 10% y 28%.

	total	eficaz
Arcillas	40 a 60	0 a 5
Limos	35 a 50	3 a 19
Arenas finas, arenas limosas	20 a 50	10 a 28
Arena gruesa o bien clasificada	21 a 50	22 a 35
Grava	25 a 40	13 a 26
Shale intacta	1 a 10	0,5 a 5
Shale fraturada/alterada	30 a 50	
Arenisca	5 a 35	0,5 a 10
Calizas, dolomías NO carstificadas	0,1 a 25	0,1 a 5
Calizas, dolomías carstificadas	5 a 50	5 a 40
Rocas ígneas y metamórficas sin fracturar	0,01 a 1	0,0005
Rocas ígneas y metamórficas fracturadas	1 a 10	0,00005 a 0,01

Figura 41: Valores estimados de porosidad (%) según Sanders (1998).

En el caso I, se establece una porosidad del 10%, con un 90% ocupado por minerales como se aprecia en la Tabla 2. A partir de esto, es que el análisis de sensibilidad se realiza con una porosidad del 25%. Esto implica que el porcentaje ocupado por minerales es del 75%. Por lo tanto, siguiendo la misma proporción, los porcentajes quedan de la siguiente manera:

Minerales	%
Cuarzo	18.3%
Albita	19.2%
Anortita	18.3%
K-Feldespatos	12.5%
Moscovita	4.2%
Goethita	2.5%

Tabla 9: % de minerales, análisis de sensibilidad caso I.

Con esto, lo primero a observar es como varia el pH frente a estos cambios en la porosidad. Se tiene que:

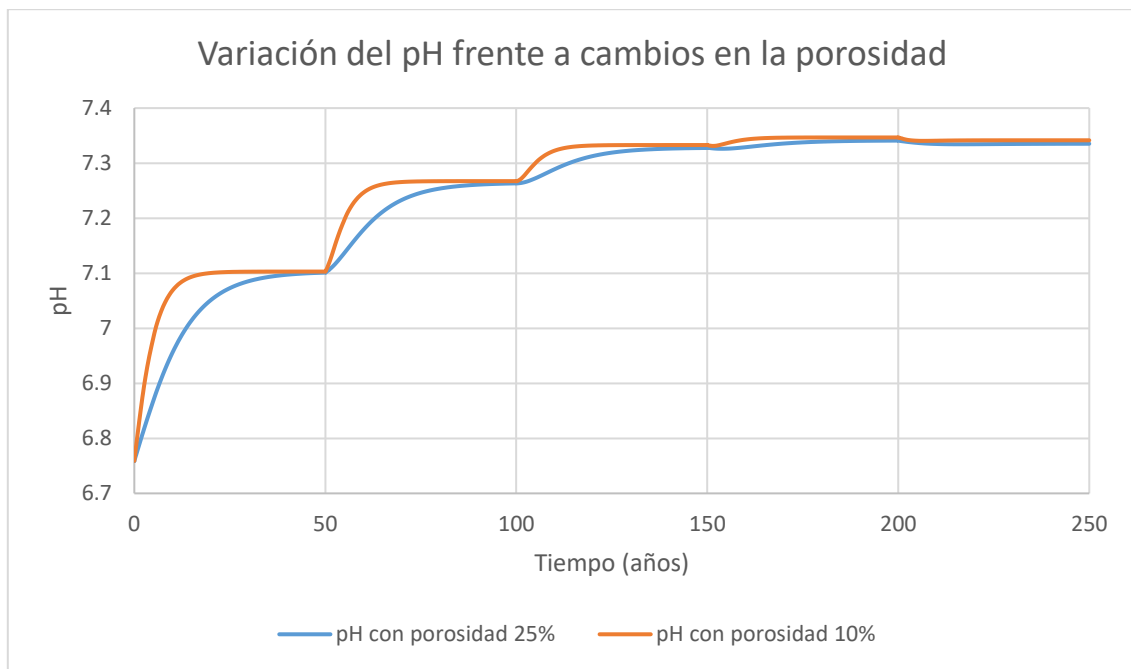


Figura 42: Variación en la evolución del pH frente a cambios en la porosidad del sistema.

A partir de la figura 42 se aprecia que el pH se ve levemente afectado por el cambio de porosidad, en particular, el aumento en la porosidad provoca un retraso en la estabilidad del sistema. Al observar los primeros 50 años, se tiene que la curva naranja, que representa una porosidad del 10%, llega más rápido a la estabilidad que la curva azul, que representa una porosidad del 25%. Sin embargo, se aprecia que los valores de pH van cambiando de igual forma frente a los cambios de temperatura, es decir, al terminar los primeros 50 años (momento en que la temperatura cambia de 50°C a 40°C) ambos sistemas están con un pH cercano a 7.1.

Con las especies de arsenico ocurre del mismo modo. Como se observa en las figuras 43 y 44, las concentraciones de las especies evolucionan siguiendo un patrón casi similar entre ambos valores de porosidad, pero difieren en el tiempo en que alcanzan la estabilidad. Del mismo modo que con el pH, al aumentar la porosidad del sistema, la estabilidad se alcanza de forma mas lenta. Cuando se habla de estabilidad, se hace referencia a que a partir de cierto momento no existe variación en la concentración de la especie en cuestión. Con todo esto, se tiene que el sistema presenta variaciones frente a los cambios de porosidad, pero son pequeñas por lo que el sistema es poco sensible a estos cambios.

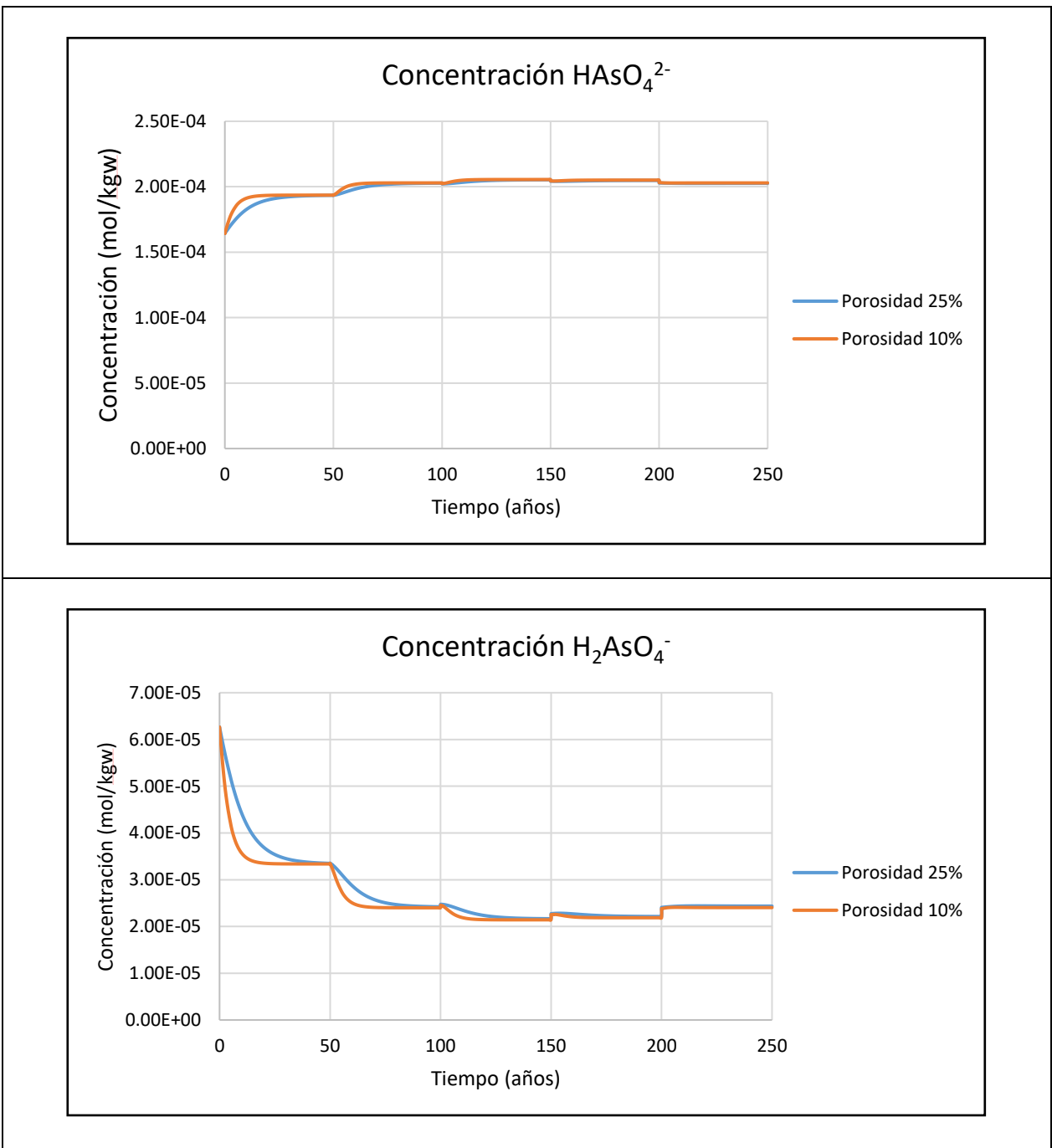


Figura 43: Evolución de algunas especies de arsenico (V) en el tiempo frente a cambios en la porosidad.

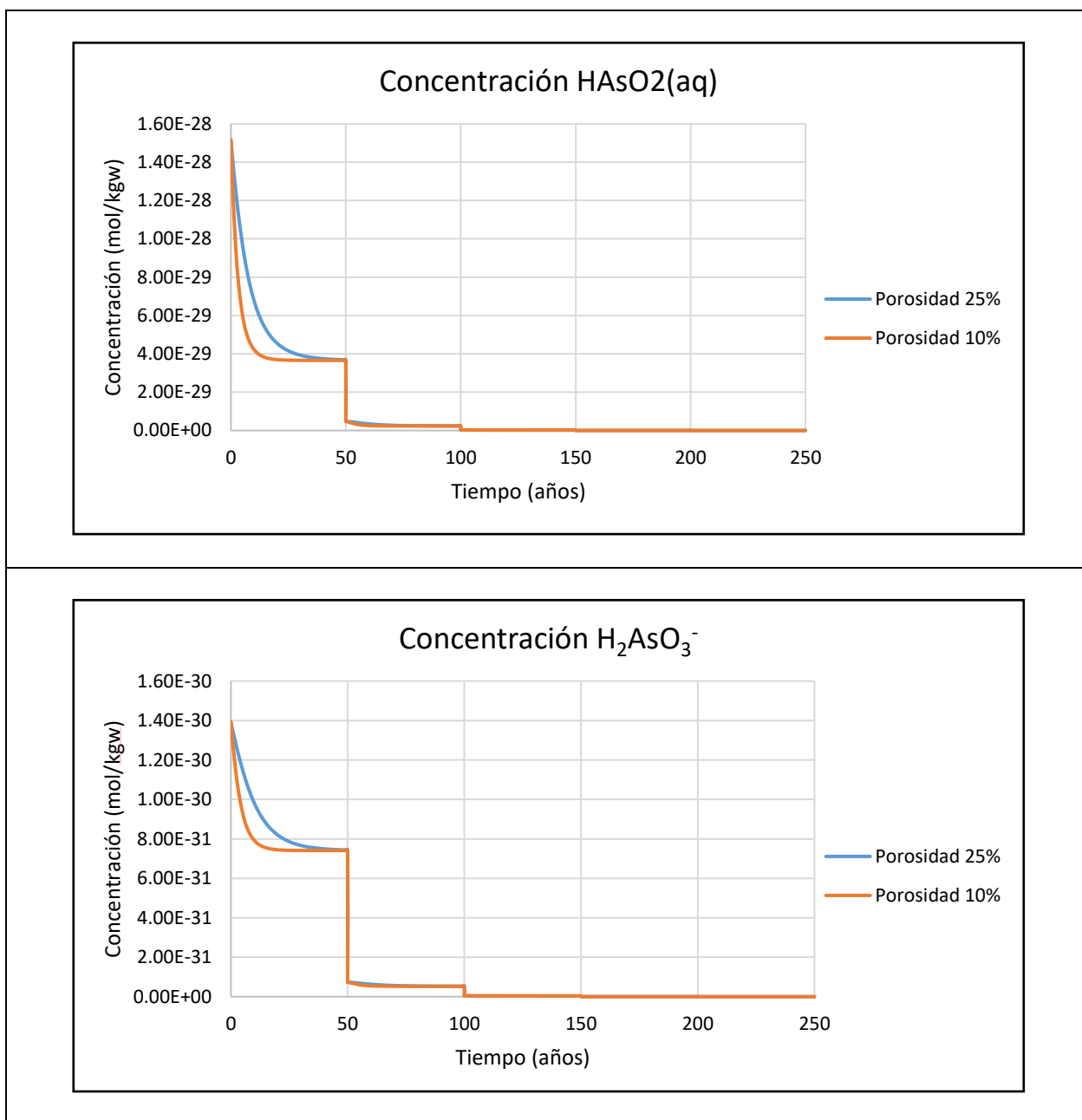


Figura 44: Evolución de algunas especies de arsenico (III) en el tiempo frente a cambios en la porosidad.

El segundo análisis de sensibilidad se hace cambiando en primer lugar la permeabilidad del sistema para el caso II, disminuyéndola, pasando de  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-10}$   $m^2$ . Se tiene que el sistema no presenta variaciones en las concentraciones de las especies de arsenico frente a cambios en la permeabilidad. Como se observa en la figura 43, la evolución de la concentración en el tiempo de la especie  $H_2AsO_4^-$  es exactamente la misma. Junto con esto, se realiza un segundo cambio, que consiste en variar la velocidad del flujo entrante al sistema, pasando de  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$  a  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$ . Esto también se observa en la figura 43, que muestra que el sistema se estabiliza rápidamente y el aumento en la concentración de la especie es mucho menor. Ahora bien, este grafico muestra el comportamiento en la celda central del sistema. Al observar la figura 45, se

tiene que la pluma que se forma debido a la inyección es de menor tamaño probablemente debido a que la velocidad de entrada al ser mayor desplaza la pluma, y, por lo tanto, la celda central no muestra los cambios que podría sufrir el sistema debido a la inyección. A partir de todo esto, es que cambios permeabilidad no generan cambios en las concentraciones de las especies, sin embargo, cambios en la velocidad del flujo de entrada si afectan el sistema.

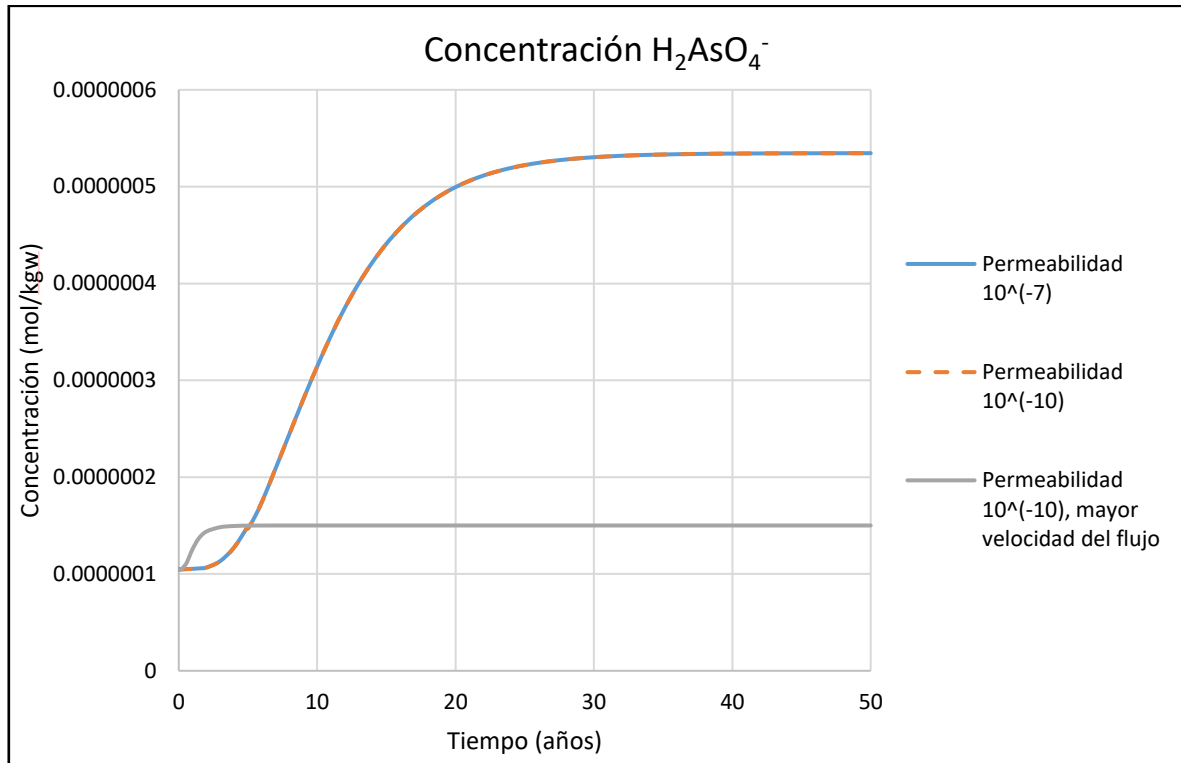


Figura 45: Comparación en la concentración de la especie  $H_2AsO_4^-$  frente a cambios en la permeabilidad y velocidad del flujo entrante al sistema.

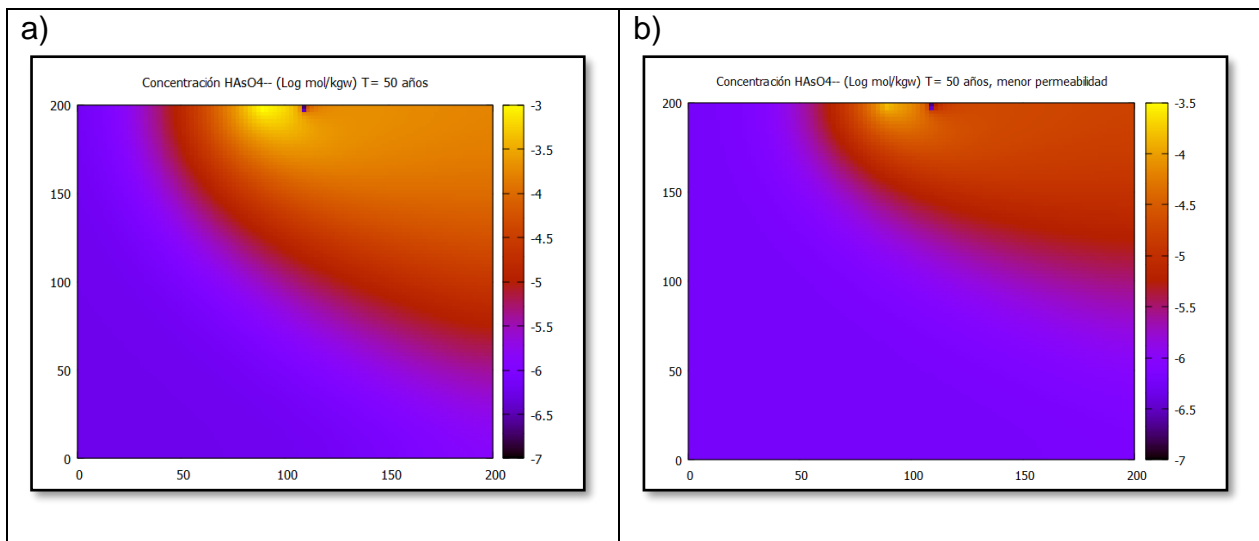


Figura 46: Comparación en el comportamiento de la especie  $HAsO_4^{2-}$  frente a cambios en la permeabilidad y velocidad del flujo de entrada al sistema. Caso II. A) Permeabilidad:  $1 \times 10^{-7}$  y velocidad:  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$ . B) Permeabilidad:  $1 \times 10^{-10}$  y velocidad:  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{año}$ .

## 6. Discusiones

### 6.1. Caso I

#### 6.1.1. Evolución del pH

A partir del análisis de los resultados obtenidos de todas las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se puede estudiar la influencia de las variaciones de la temperatura sobre la movilidad y concentración de las especies de arsénico. En primer lugar, la especiación de las muestras de agua (ver tabla 9), indican que las especies de arsénico (V) predominan frente a las de arsénico (III) en todas las muestras de aguas utilizadas en este trabajo, donde las concentraciones de las especies de arseniato (siendo  $10^{-13}$  mol/kgw de la especie  $H_3AsO_4(aq)$  la concentración menor) se encuentran muy por sobre las concentraciones de arsenito (siendo  $10^{-28}$  mol/kgw las concentraciones mayores de las especies  $As(OH)_3(aq)$  y  $HAsO_2(aq)$ ). Esto tiene mucho sentido, pues el arseniato es la especie de arsénico más difundida en el medio ambiente y la mayoritaria en agua y suelos (Bundschuh et al., 2008). Además, la especiación de arsénico está determinada principalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH como se puede observar en la figura 47. Si ingresamos las condiciones iniciales de las muestras de aguas en el diagrama Eh-pH de la figura 47, estas se posicionan en el área correspondiente a la especie  $HAsO_4^{2-}$ , por lo tanto, conversa con lo obtenido en la especiación, que indica que la especie con mayor concentración en todos los casos corresponde a  $HAsO_4^{2-}$  (ver tabla 9).

Dada la importancia del pH en la especiación del arsénico, resulta interesante poder estudiar la evolución de este, en particular, a medida que varía la temperatura del sistema. Para el caso I, las muestras de Chile muestran variaciones en el pH, pero no muestran diferencias frente a un aumento o disminución de la temperatura, es decir, en ambos casos, el pH aumenta con el paso del tiempo y la variación de la temperatura. Sin embargo, se observa que hay una mayor variación del pH a temperaturas mayores, que en este caso corresponden a 40 °C y 50°C, mientras que a temperaturas más bajas las variaciones en el pH son mínimas y, por lo tanto, el sistema se comporta de manera más estable (ver figuras 10, 11, y 12).

En el caso de las muestras de Argentina, el pH varía de igual forma tanto a temperaturas altas (50°C) como bajas (10°C), es decir, el pH aumenta o disminuye la misma cantidad independiente de la temperatura. A diferencia de las muestras de Chile, es posible establecer una relación entre pH y temperatura, pues, cuando aumenta la temperatura el pH disminuye, mientras que cuando la temperatura disminuye el pH aumenta (ver figuras 13, 14 y 15).

Las principales diferencias entre los sistemas definidos con datos de Chile y Argentina, más allá de la química de las aguas, son algunos minerales, por lo que estas diferencias en la forma en que evolucionan los pH es posible que se deba a esto. El pH se mueve en un rango de valores desde los 6.15 hasta los 8.6 en el caso de la muestra 1. En estas condiciones de pH, que corresponden a valores típicos de aguas subterráneas (pH 6.5 – 8.5) es que el arsénico es sensible a movilizarse. Si bien el pH se ve afectado en alguna medida por las variaciones de temperatura, estos cambios no son suficientes para hacer que el As (III) se vuelva predominante frente al As (V).

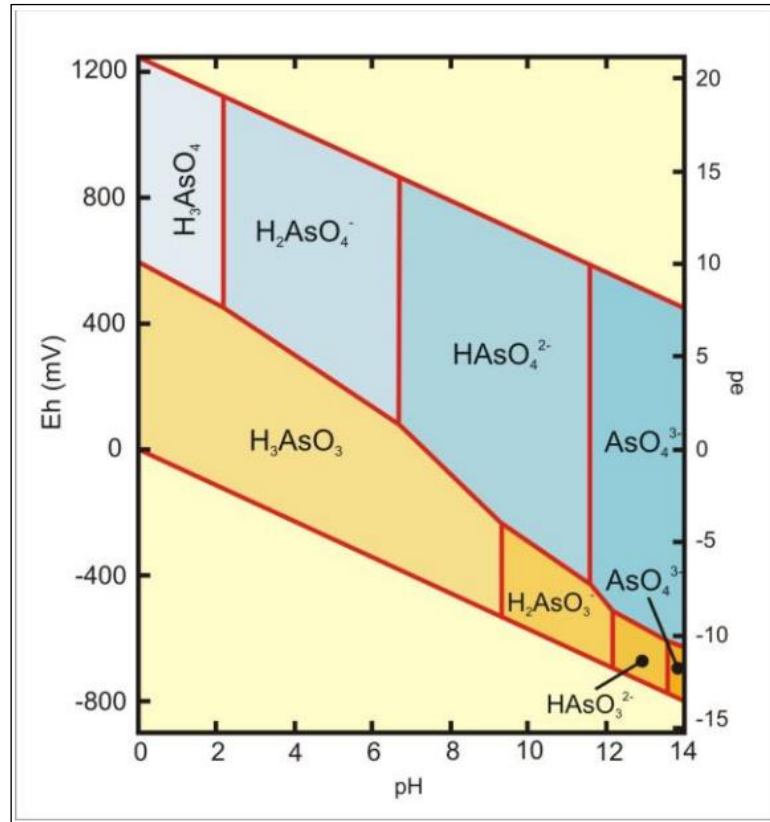


Figura 47: Diagrama Eh-pH para especies acuosas del Arsénico. (Bundschuh et al., 2008).

### 6.1.2. Evolución en las concentraciones de arsénico

Ahora bien, con respecto a la variación de las concentraciones de las especies de arsénico, el primer detalle a aclarar es que a pesar de las bajas cantidades de arsenito presente en las aguas utilizadas en este trabajo (del orden de  $10^{-30}$  mol/kgw), se decide de igual manera estudiar la evolución que tienen las especies frente al paso del tiempo y las variaciones de temperatura debido a su alta toxicidad y movilidad (Bundschuh et al., 2008). Los resultados de las 6 simulaciones para el caso I, muestran que todas las

especies de arsénico presentan variaciones en las concentraciones frente a cambios en la temperatura, tanto especies de arsenito como arseniato.

En primer lugar, todas las especies de As (III), en las 6 simulaciones, muestran el mismo comportamiento frente a los cambios de temperatura, es decir, cuando hay un aumento de la temperatura las concentraciones de arsenito aumentan, mientras que cuando hay una disminución de la temperatura las concentraciones de estas especies disminuyen. Las mayores variaciones se presentan en las más altas temperaturas, sin embargo, siguen siendo concentraciones muy bajas (concentraciones en mol/kgw no superan los  $10^{-28}$ , siendo las mínimas de hasta  $10^{-38}$ ).

Es sabido que el arsénico (III) predomina en condiciones reductoras, mientras que el arsénico (V) predomina en ambientes oxidantes (Bocanegra et al., 2002). Lamentablemente en este trabajo no se presenta la evolución del potencial redox frente a las variaciones de temperatura, pero dada las concentraciones de As (III) el sistema se mantiene bajo condiciones oxidantes. En caso de que, en algún suelo las condiciones predominantes fueran reductoras, es decir, con bajas cantidades de oxígeno, las concentraciones de As (III) deberían ser mayores. De todas formas, a pesar de las bajas concentraciones de estas especies, las simulaciones muestran que las variaciones de temperatura afectan a las concentraciones de As (III), pues un aumento en la temperatura aumenta las concentraciones de arsenito.

En segundo lugar, en cuanto al As (V), las concentraciones de las especies presentan variaciones frente a los cambios de temperatura. Sin embargo, para el caso de las muestras de Chile, las especies presentan el mismo comportamiento ya sea si aumenta o disminuye la temperatura. Las especies  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  presentan un aumento en sus concentraciones a medida que aumenta o disminuye la temperatura, mientras que las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$  presentan una disminución. Para las muestras de argentina, la variación de las concentraciones de especies As (V) presentan una relación con la temperatura. Frente a aumentos en la temperatura, las especies  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  disminuyen sus concentraciones mientras que las  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$  aumentan. En caso de disminución de la temperatura ocurre lo contrario. Ahora bien, al comparar el comportamiento del pH frente a las variaciones en la temperatura con el de las especies de As (V) en Argentina, se aprecia que ambas están relacionadas de igual forma como ocurre con las muestras de Chile.



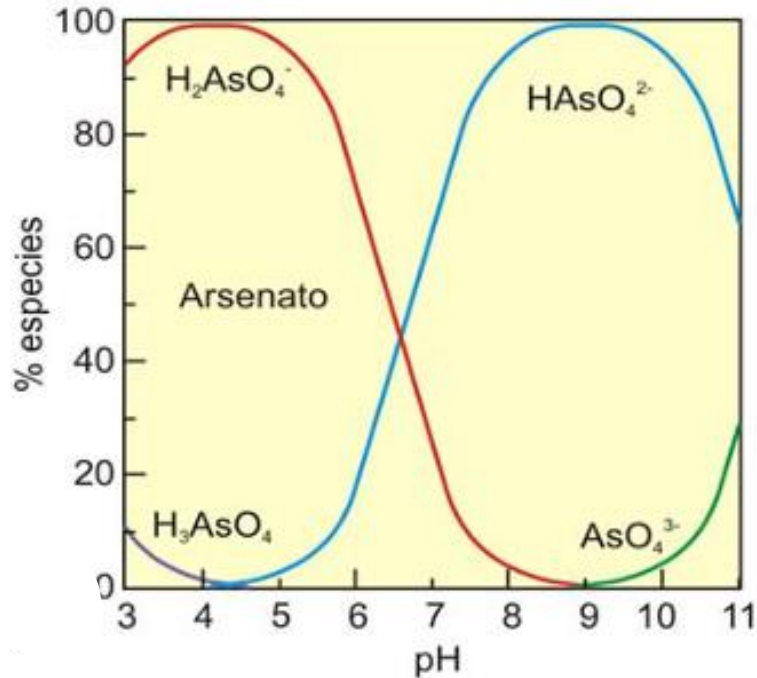


Figura 48: Especies de As (V) dependiendo del pH. (Bundschuh et al., 2008)

Por lo tanto, estas variaciones en las concentraciones de las especies de As (V) están directamente relacionadas o, mejor dicho, controladas por el cambio de pH que presentan las muestras a medida que avanza la simulación. Esto es consistente con lo observado en la figura 48, que muestra que aumentos en el pH favorecen el aumento de las concentraciones de las especies  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ , mientras que disminuciones en el pH favorecen el aumento en las concentraciones de las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ .

Cabe mencionar, que algunos gráficos que muestran la evolución de las concentraciones de las especies (de As (III) principalmente) pueden presentar saltos en tiempos cercanos a 50, 100, 150 y 200 años y no se presentan de manera continua. Esto se debe principalmente al método utilizado para disminuir o aumentar la temperatura. Estos años marcan el inicio de una nueva simulación, lo que conlleva a una nueva especiación de la muestra, pues inicialmente no se definen las concentraciones de cada especie, sino que, la del arsenico total. Esta nueva especiación entrega valores que pueden ser diferentes al que se tenía previamente, generando curvas discontinuas y que son causados por el cambio abrupto de temperatura. Los análisis que se realizan en esta sección buscan principalmente ver la tendencia que presentan las concentraciones ante las variaciones de temperatura.

Al hacer el análisis de las concentraciones de las especies de arsénico para todo el sistema, se observa que la evolución de las concentraciones no ocurre de igual manera en todas las celdas, pues existen zonas con mayores concentraciones con respecto a

otras, a medida que transcurren las simulaciones y el sistema va evolucionando. Estas diferencias ocurren principalmente a las temperaturas más altas utilizadas en este trabajo (50°C – 40°C) mientras que a las temperaturas más bajas (20 °C – 10 °C) se observa un comportamiento más homogéneo, es decir, todo el sistema evoluciona de la misma forma. Por lo tanto, a medida que el flujo entrante, el cual ingresa al sistema por el costado izquierdo (ver figura 6), interactúa con los minerales que conforman el sistema, se generan cambios en el pH, lo cual provoca variaciones en las concentraciones de las especies de arsénico. Según los resultados, cuando hay mayores temperaturas, se genera mayor movilidad del arsénico, generando diferencias en las concentraciones a lo largo de todo el sistema. Para este caso, dado que el flujo es unidireccional, las variaciones se generan en solo un eje, formando franjas con concentraciones iguales para las especies de arsénico.

### **6.1.3. Evolución de la Goethita**

Con respecto a los minerales de interés, los óxidos-hidróxidos de hierro son muy importantes cuando se trata del arsénico, debido a que juegan un rol importante en la retención de este elemento, ya que presentan una alta capacidad de fijarlos e inmovilizarlos (Fernández, 2012). En este trabajo, este grupo mineral está representado por la Goethita. Los resultados con respecto a variaciones en el volumen que ocupa el mineral y la saturación a lo largo del tiempo muestran que la Goethita es muy estable entre los rangos de temperatura en que se desarrolla este trabajo (50°C – 10°C), pues no presenta variaciones en el volumen que ocupa y la saturación muestra valores cercanos a 0 (entre  $10^{-5}$  y  $10^{-15}$ ), indicando que se encuentra en equilibrio.

La adsorción de oxoaniones de As (III) y As (V) sobre los hidróxidos de hierro depende del pH. Los óxidos de hierro tienen una carga positiva neta en la mayoría de los suelos y adsorben preferiblemente aniones (Fernández, 2012). Diversos estudios han demostrado que As (V) se adsorbe fuertemente en condiciones ácidas o neutras a los óxidos e hidróxidos de hierro (Pierce & Moore, 1982; Smedley et al., 2002). Esto es muy importante pues las condiciones de las aguas utilizadas en este trabajo se encuentran en el rango de neutras. De esta forma la presencia de óxidos-hidróxidos de hierro bajo estas condiciones presenta una alta capacidad para fijar e inmovilizar el arsénico. Sin embargo, además de las condiciones de pH, la capacidad de adsorción depende de la superficie del mineral, siendo más efectiva en hidróxidos amorfos como la Ferrihidrita. (Fernández, 2012). Sin embargo, este tipo de minerales, no se encuentra definido en la base de datos utilizada, por lo que no se puede analizar su evolución frente a cambios en la temperatura del sistema.

## 6.2. Caso II

Para el caso II, los resultados muestran que todas las especies de arsénico aumentan sus concentraciones (ver figuras 36 y 37) hasta un punto en que las variaciones de las concentraciones son muy bajas y el sistema se estabiliza. Esto se alcanza en torno a los 10 - 20 años. En cuanto al comportamiento que muestra el sistema completo, se observa que la componente inyección es dominante frente a la componente extracción, a pesar de que se inyecta y extrae a un mismo caudal (1.5 litros por segundo). Por lo tanto, las concentraciones de las especies de arsénico están controladas principalmente por la inyección de agua al sistema.

Debido a esto, las concentraciones aumentan debido a la variable inyección y no debido a cambios en las condiciones de pH o temperatura como ocurre en el caso I. Esto se evidencia, pues, a lo largo de las simulaciones de este caso el pH va disminuyendo, por lo que las especies de As (V),  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  deberían disminuir, pero esto no ocurre.

Esta simulación muestra que la variable extracción presenta una muy baja influencia en el sistema. A partir de las figuras 38, 39 y 40, se observa que se forman plumas donde se agrupan las mayores concentraciones de las especies de arsénico, adoptando una forma alargada debido al flujo entrante. Esto representa un gran problema para el uso de la geotermia somera, pues la reinyección del fluido utilizado podría provocar aumentos en las concentraciones de las especies de arsénico en los suelos, aunque los gráficos muestran que los aumentos se mantienen dentro del mismo orden de magnitud.

## 7. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha podido revisar cómo reaccionan las concentraciones de las especies de arsénico ante las variaciones de temperatura. Esto bajo el contexto que la utilización de la geotermia somera puede provocar impactos térmicos en los suelos, cambiando la temperatura de estos e induciendo a una mayor movilidad de especies potencialmente tóxicas como el arsénico.

El norte de Chile y Argentina son lugares susceptibles para la utilización de la geotermia somera, pero presentan altas concentraciones de arsénico en sus aguas subterráneas y suelos. Por lo tanto, aquí nace la motivación para realizar este estudio. Para estudiar esto, se han desarrollado modelos de transporte reactivo que permiten simular la circulación de agua subterránea con una composición geoquímica definida, en particular, con altos contenidos de arsénico, por un acuífero que presenta una composición mineral definida. Los modelos generados son herramientas muy importantes para estudiar de buena manera como afectan los cambios de temperatura a las concentraciones de las especies de arsénico.

De las simulaciones realizadas, se concluye que la temperatura afecta a las concentraciones de las especies de As (III), aumentándolas cuando hay aumento de temperatura y disminuyéndolas en caso contrario, pero que van a ser las condiciones redox y de pH las que van a determinar cuánto As (III) habrá en el sistema, pues como se ve en este trabajo, a pesar de aumentar, las concentraciones siguen siendo bajas. De todas formas, el aumento del As (III) representa un gran problema debido a su alta toxicidad. El As (V) evoluciona en base a cómo evoluciona el pH. No se observa una relación directa entre el pH y la temperatura, pero si la temperatura puede afectar a la solubilidad de minerales que se encuentran en el sistema y que pueden influir en el pH. Además, minerales importantes, como la Goethita, a estas temperaturas se mantienen estables, y no presentan variaciones en el volumen, y la saturación se mantiene cercano a 0, lo que significa que se encuentra en equilibrio. Esto es importante debido a la gran capacidad que tienen la Goethita, y en general los minerales del grupo óxidos-hidróxidos de Fe para retener e inmovilizar el arsénico.

Los resultados del caso II muestran que la inyección es dominante frente a la extracción de agua en el sistema, y controla las concentraciones de las especies de arsénico. Esto se ha estudiado de manera simple, por lo que se debe profundizar aún más en la componente inyección, pues esta representa la reinyección del fluido en la utilización de geotermia somera y, por lo tanto, si genera aumentos en las concentraciones de las especies de arsénico, es un gran problema.

Las limitaciones que se han tenido durante la construcción de los modelos han impedido estudiar minerales importantes relacionados con el arsénico, como el rejalgar o la arsenopirita debido a que no se encuentran correctamente definidos en la base de

datos utilizada. Por otro lado, especies de Fe, tanto  $\text{Fe}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{3+}$  no se encuentran bien definidas, lo cual puede dificultar el estudio de óxidos-hidróxidos de Fe, los cuales son muy importantes como se vio anteriormente. Finalmente, realizar los cambios de temperatura de manera manual genera saltos abruptos en las curvas que muestran la evolución de las concentraciones de las especies de arsénico en el tiempo (especialmente en las especies de As (III)). Sin embargo, a pesar de esto, fue posible ver las tendencias que tenían las concentraciones de arsénico frente a los cambios de temperatura.

En este trabajo se estudian las variaciones en las concentraciones de arsénico de una manera simple, pero es una buena base para ver como la temperatura afecta a la movilidad del arsénico. El sistema se puede complejizar, agregando más minerales, agregando más especies primarias, (como el flúor), y por lo tanto más especies secundarias. Sin embargo, este trabajo logra el objetivo general y se cumple la hipótesis de este trabajo, concluyendo que la temperatura afecta a las concentraciones de arsénico, ya sea directa o indirectamente, pero en el rango que funciona la geotermia somera ( $2^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$ ) estas variaciones no son grandes.

## Bibliografía

- Aagaard, P., & Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. In *American Journal of Science* (Vol. 282, Issue 3, pp. 237–285). <https://doi.org/10.2475/ajs.282.3.237>
- Baeza, L. (2010). *Estudio ambiental y económico: Análisis mineralógico y geoquímico de sedimentos del sistema fluvial del Río Lluta, XV Región de Arica y Parinacota, Chile*. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile.
- Bellamri, N., Morzadec, C., Fardel, O., & Vernhet, L. (2018). Arsenic and the immune system. *Current Opinion in Toxicology*, 10, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2018.01.003>
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R. A., Storniolo, A. D. R., & Thir, J. M. (2006). Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358(1–3), 97–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.048>
- Bocanegra, O., Bocanegra, E., & Alvarez, A. (2002). Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. *Groundwater and Human Development*, 1, 21–27. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94248264032>
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Morales-Simfors, N., Alam, M. A., López, D. L., Delgado Quezada, V., Dietrich, S., Schneider, J., Tapia, J., Sracek, O., Castillo, E., Marco Parra, L. M., Altamirano Espinoza, M., Guimarães Guilherme, L. R., Sosa, N. N., Niazi, N. K., Tomaszewska, B., Lizama Allende, K., Bieger, K., ... Ahmad, A. (2020). Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010–2020. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(16), 1–139. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., von Brömssen, M., Jakariya, M., Jacks, G., Thunvik, R., & Litter, M. (2009). *Arsenic-safe aquifers as a socially acceptable source of safe drinking water—What can rural Latin America learn from Bangladesh experiences? May 2014*, 687–697. <https://doi.org/10.1201/b11334-90>
- Bundschuh, J., García, M. E., Birkle, P., Cumbal, L., Bhattacharya, P., & Matschullat, J. (2009). *Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America. July 2018*, 3–15. <https://doi.org/10.1201/b11334-3>
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., Liu, C. W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Bundschuh, J., Pérez-Carrera, A., & Litter, M. (2008). *Distribución del arsénico en las regiones Iberica e Iberoamericana* (CYTED (ed.)).
- Clarke, D., Costa, D., & Arbab, F. (2006). Connector Colouring I: Synchronisation and Context Dependency. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, 154(1 SPEC. ISS.), 101–119. <https://doi.org/10.1016/j.entcs.2005.12.035>
- Fernández, I. (2012). *Factores que afectan la movilidad del arsénico en los suelos. Propuesta de protocolo de actuación para valorar la contaminación de suelos por arsénico*. Tesis Doctoral. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00084-X)
- Hunt, K. M., Srivastava, R. K., Elmets, C. A., & Athar, M. (2014). The mechanistic basis of arsenicosis: Pathogenesis of skin cancer. *Cancer Letters*, 354(2), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2014.08.016>
- Kirkner, D. J., & Reeves, H. (1988). *Multicomponent Mass Transport With Homogeneous and Heterogeneous Chemical Reactions: Effect of the Chemistry on the Choice of Numerical Algorithm 1. Theory* (Vol. 24, Issue 10, pp. 1719–1729).
- Lasaga, A. C., Berner, R. A., Anderson, D. E., & Kirkpatrick, R. J. (1981). Kinetics of Geochemical Processes. *Reviews in Mineralogy*, 8, 135–169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/9781501508233>
- Lichtner, P. C. (1985). Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(3), 779–800. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90172-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90172-3)
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E. M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M. J., Berardozi, E., García Einschlag, F. S., Bhattacharya, P., & Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>
- López, D. L., Bundschuh, J., Birkle, P., Armienta, M. A., Cumbal, L., Sracek, O., Cornejo, L., & Ormachea, M. (2012). Arsenic in volcanic geothermal fluids of Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 57–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.043>
- Lu, P., Zhang, G., Apps, J., & Zhu, C. (2022). Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. *Earth-Science Reviews*, 225(March 2021), 103888. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103888>
- Morales-Simfors, N., Bundschuh, J., Herath, I., Inguaggiato, C., Caselli, A. T., Tapia, J., Choquehuayta, F. E. A., Armienta, M. A., Ormachea, M., Joseph, E., & López, D. L. (2020). Arsenic in Latin America: A critical overview on the geochemistry of arsenic originating from geothermal features and volcanic emissions for solving its environmental consequences. *Science of the Total Environment*, 716(November 2019), 135564. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135564>
- Moreno, M. M., Gil, A. G., & Schneider, E. A. G. (2020). *Geotermia somera: Fundamentos teóricos y aplicación*. Instituto Geológico y Minero de España (IGME).
- Naujokas, M. F., Anderson, B., Ahsan, H., Vasken Aposhian, H., Graziano, J. H., Thompson, C., & Suk, W. A. (2013). The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: Update on a worldwide public health problem. *Environmental Health Perspectives*, 121(3), 295–302. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205875>
- Oyarzun, R., Lillo, J., Higuera, P., Oyarzún, J., & Maturana, H. (2004). Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, Northern Chile: Industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) vs. geologic processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2), 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.03.002>
- Palavecino, J. (2019). *Análisis y simulación de procesos de contaminación en acuíferos costeros mediante modelos de transporte reactivo*. Memoria para optar al título de Geóloga. Universidad de Chile.

- Pierce, M. L., & Moore, C. B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247–1253. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90143-9)
- Pincetti-Zúniga, G. P., Richards, L. A., Daniele, L., Boyce, A. J., & Polya, D. A. (2022). Hydrochemical characterization, spatial distribution, and geochemical controls on arsenic and boron in waters from arid Arica and Parinacota, northern Chile. *Science of the Total Environment*, 806, 150206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150206>
- Rinaldi, V. A., Rocca, R. J., & Zeballos, M. E. (2007). Geotechnical characterization and behaviour of Argentinean collapsible loess. *Characterisation and Engineering Properties of Natural Soils*, 3–4, 2259–2286. <https://doi.org/10.1201/noe0415426916.ch16>
- Rissmann, C., Leybourne, M., Benn, C., & Christenson, B. (2015). The origin of solutes within the groundwaters of a high Andean aquifer. *Chemical Geology*, 396, 164–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.029>
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I., & Farago, M. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9), 1399–1416. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00059-3)
- Sanders, L. (1998). Manual of field hydrogeology. *Prentice Hall*, 381.
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., & Tullio, J. O. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00082-8)
- Steefel, C. I. (2009). *CrunchFlow. Software for modeling multicomponent reactive flow and transport: User's manual*. Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Steefel, 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>
- Steefel, C. I., & Lasaga, A. C. (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. In *American Journal of Science* (Vol. 294, Issue 5, pp. 529–592). <https://doi.org/10.2475/ajs.294.5.529>
- Tapia, J., Rodríguez, M. P., Castillo, P., Guerrero, N., Rodríguez, C., Valdés, A., Townley, B., & Fuentes, G. (2019). Arsenic and Copper in Chile and the Development of Environmental Standards. *Chile Environmental History, Perspectives and Challenges, October*, 241–285.
- Vargas, C. A., Caracciolo, L., & Ball, P. J. (2022). Geothermal energy as a means to decarbonize the energy mix of megacities. *Communications Earth and Environment*, 3(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00386-w>
- Webster, J. G., & Nordstrom, D. K. (2003). Geothermal arsenic. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), Arsenic in Ground Water. Springer, Boston, MA. *Arsenic in Geosphere and Human Diseases, As 2010 - 3rd International Congress: Arsenic in the Environment*, 101–125. [https://doi.org/10.1007/0-306-47956-7\\_4](https://doi.org/10.1007/0-306-47956-7_4)



# Anexos

## Anexo A: Código de ejemplo

```
TITLE
Muestra 7 Arica T5=50°C
END

DATABASE
datacom.dbs
END

RUNTIME
time_units          years
timestep_max        1.0
timestep_init       1.E-8
correction_max      2.0
time_tolerance      0.01
debye-huckel        true
database_sweep      false
speciate_only       false
lag_activity        true
gimrt               true
graphics            tecplot
!!pc                jacobi
!!PClevel           5
!!solver            bicg
!!master_variable   H+
screen_output       10
!!OvershootTolerance 1.E-06
coordinates         rectangular
END

OUTPUT
time_units          years
spatial_profile_at_time 0.0001 0.001 0.01 0.5 1.0 2.0 5.0 10.0 15.0 20.0 30.0 40.0 50.0
Time_series_at_node  TimeSeries1.out 99 25
Time_series_at_node  TimeSeries2.out 50 50
time_series_print
time_series_interval 1 |
END

POROSITY
porosity_update true
END

TEMPERATURE
set_temperature 50.0
END

DISCRETIZATION
distance_units meters
xzones 100 2.0
yzones 100 2.0
END

INITIAL_CONDITIONS
agua_7 1-100 1-100 1-1
END
```

PRIMARY\_SPECIES

HCO3-  
K+  
Na+  
Ca++  
Mg++  
H+  
Cl-  
SO4--  
Al+++  
SiO2(aq)  
Fe++  
Fe+++  
H2AsO4-  
O2(g)  
END

SECONDARY\_SPECIES

AlO2-  
HA1O2(aq)  
Al(OH)2+  
HAsO2(aq)  
As(OH)3(aq)  
H2AsO3-  
AsO2-  
HAsO4--  
AsO4---  
H3AsO4(aq)  
CO2(aq)  
CaHCO3+  
MgHCO3+  
NaHCO3(aq)  
CaCO3(aq)  
CO3--  
CaSO4(aq)  
NaCl(aq)  
CaCl+  
MgCl+  
KSO4-  
MgSO4(aq)  
FeCl+  
FeCO3+  
HSiO3-  
!FeHCO3+  
!Fe(OH)3(aq)  
END

MINERALS

Albite	-label	default
Quartz	-label	default
Anorthite	-label	default
K-Feldspar	-label	default
Muscovite	-label	default
Goethite	-label	default

END

```

BOUNDARY_CONDITIONS
X_begin      agua_7      Flux
X_end        agua_7      Flux
Y_begin      agua_7      Flux
Y_end        agua_7      Flux
z_begin      agua_7      Flux
z_end        agua_7      Flux
END

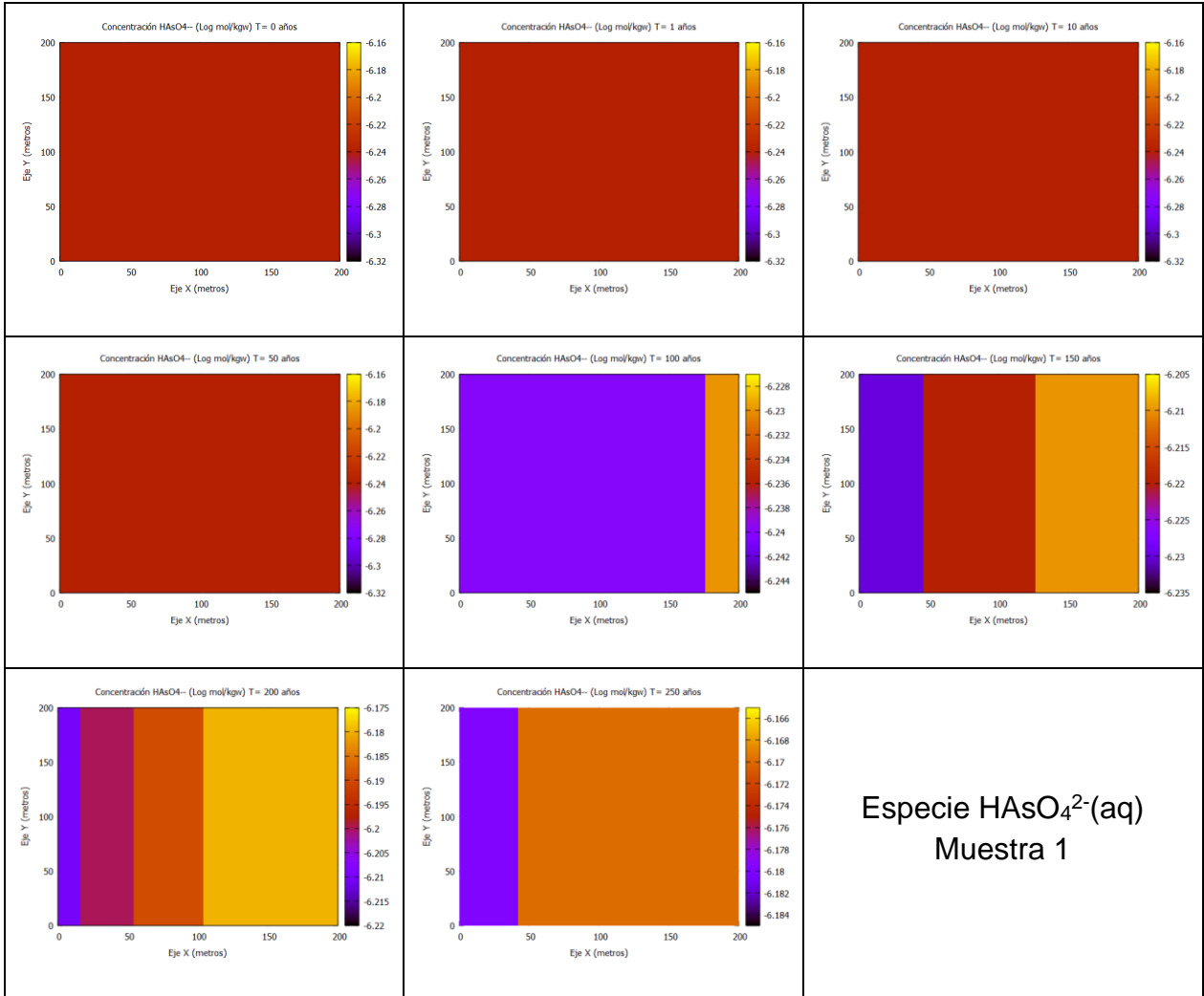
Condition    agua_7
pH            7.969
HCO3-        2.48E-03
K+           7.65E-05
Na+          1.40E-03
Ca++         1.33E-03
Mg++         9.51E-04
H+           1.07E-08
Cl-          6.21E-04
SO4--        1.21E-03
Al+++        5.08E-08
SiO2(aq)     3.97E-04
Fe++         2.22E-18
Fe+++        2.73E-20
H2AsO4-      6.81E-07
O2(g)        2.50E-02
Albite       0.22          100
Quartz       0.23          100
Anorthite    0.22          100
K-Feldspar   0.15          100
Muscovite    0.05          100
Goethite     0.03          100
END

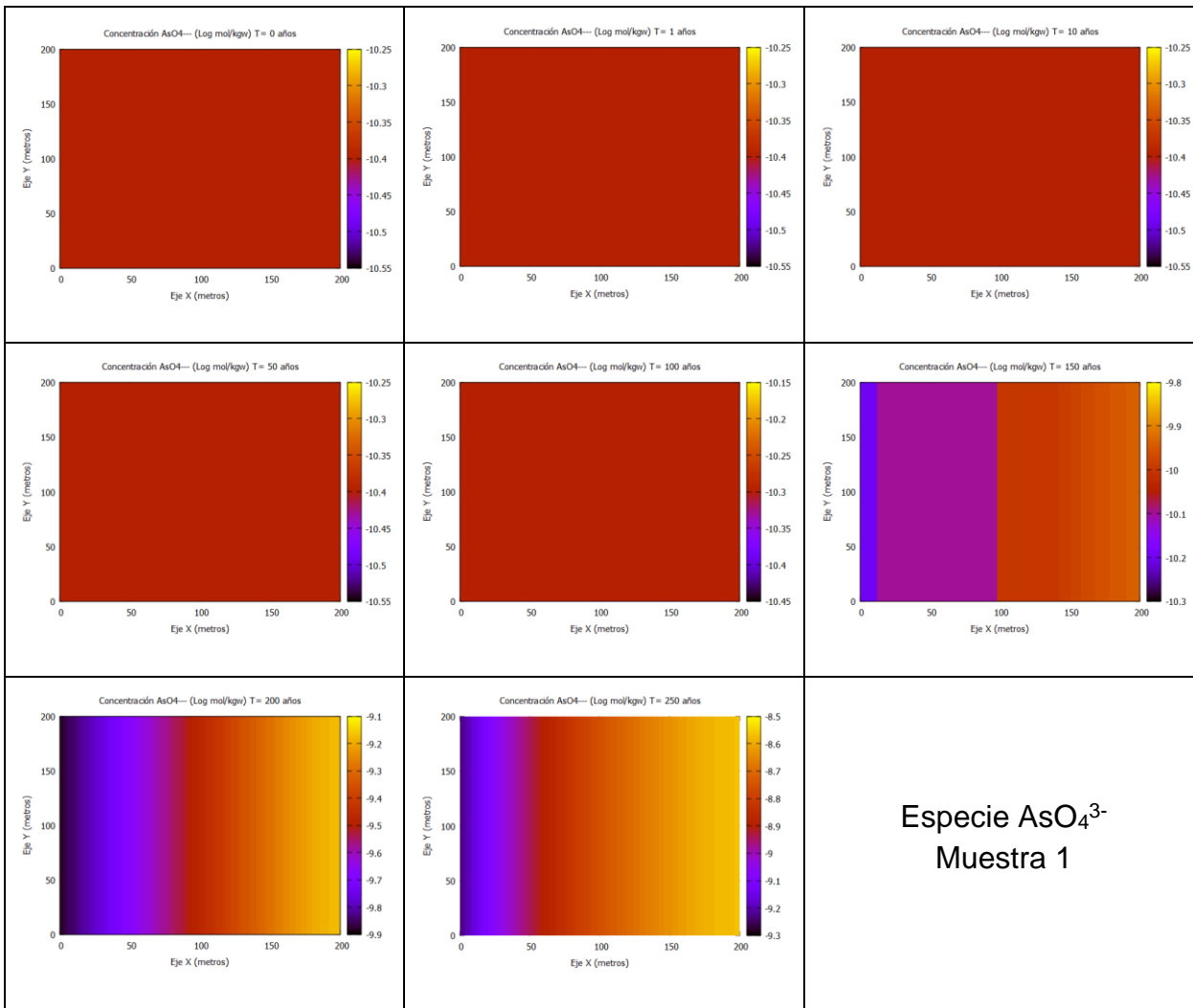
TRANSPORT
time_units   years
diffusion    1.0
dispersivity 20.0 20.0
END

FLOW
distance_units  meters
time_units      years
constant_flow   2.0 0.0 0.0
calculate_flow  true
permeability_X  1.0E-07 default
permeability_Y  1.0E-07 default
permeability_X  1.0E-05 zone 100-100 1-50 1-1
permeability_X  0 zone 1-100 0-0 1-1
permeability_X  0 zone 1-100 101-101 1-1
!!pressure      0.001 default
!!pump          -1.0  agua_7_1  2 100 1
!!pump          -1.0  agua_7_1  2 99 1|
!!pump          1.0   agua_7_2  99 99 1
!!pump          1.0   agua_7_2  99 98 1
gravity         90.0 0.0 90.0 down
END

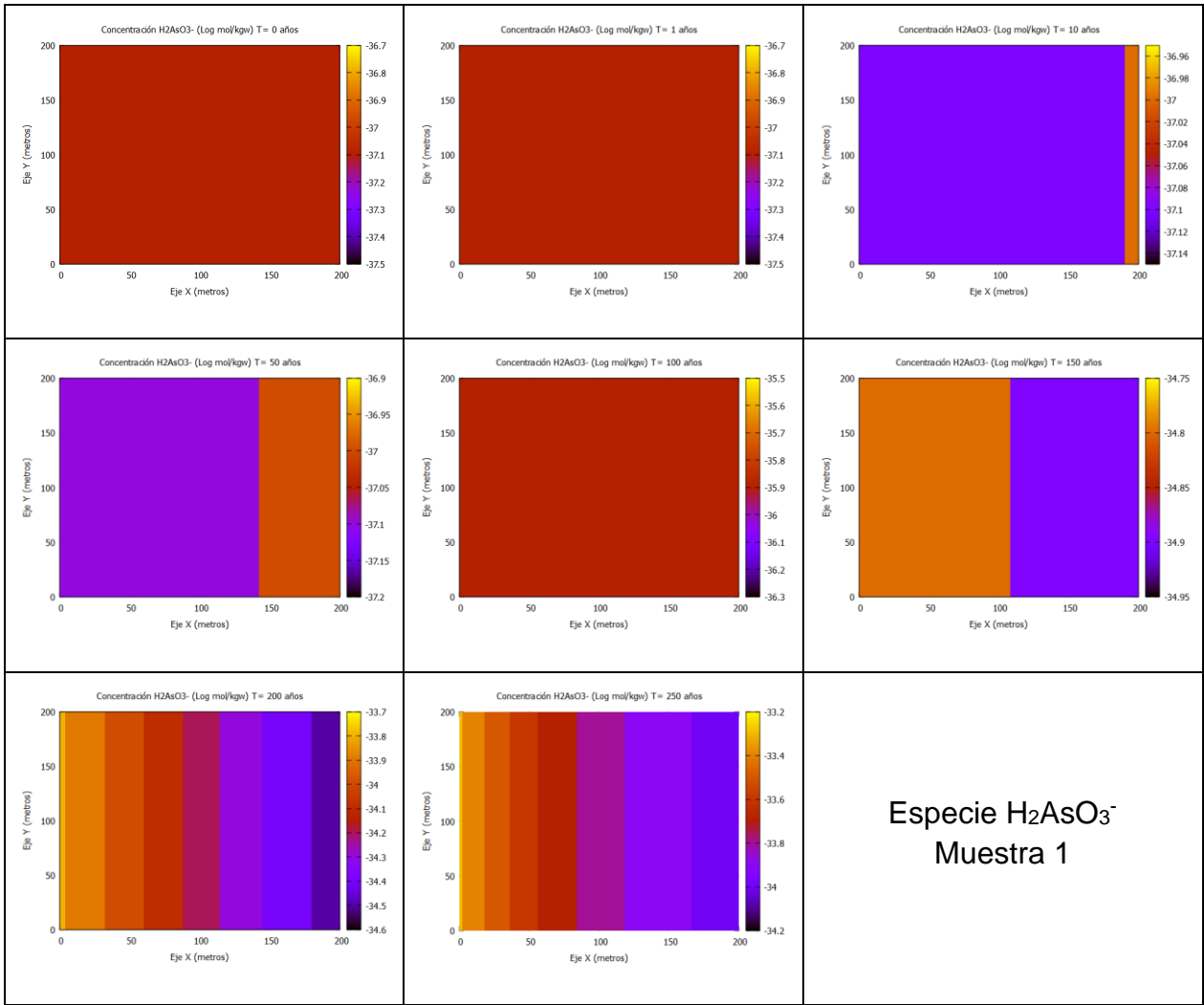
```

# Anexo B: Evolución especies de arsénico, caso I, muestra 1

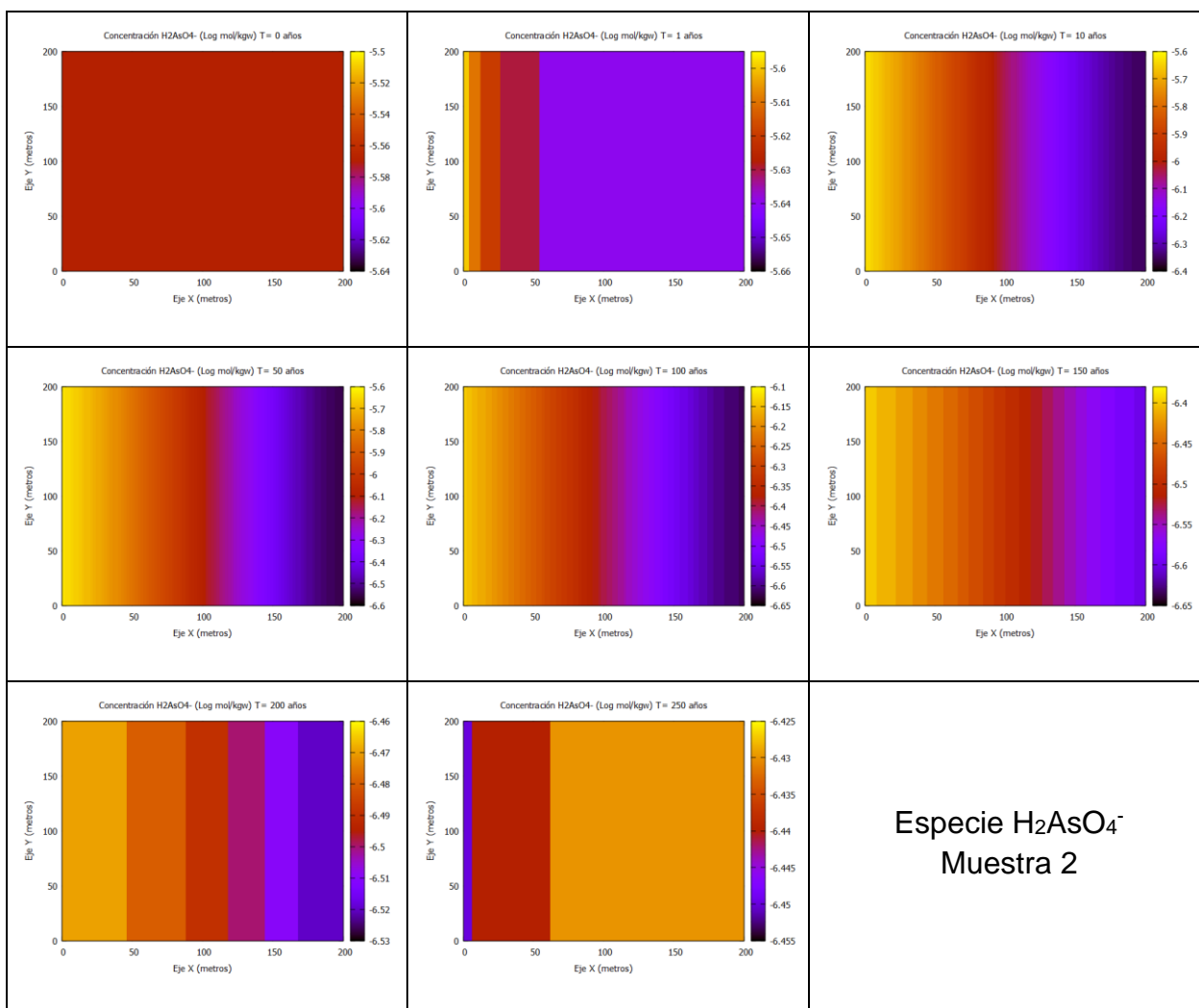




# H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>



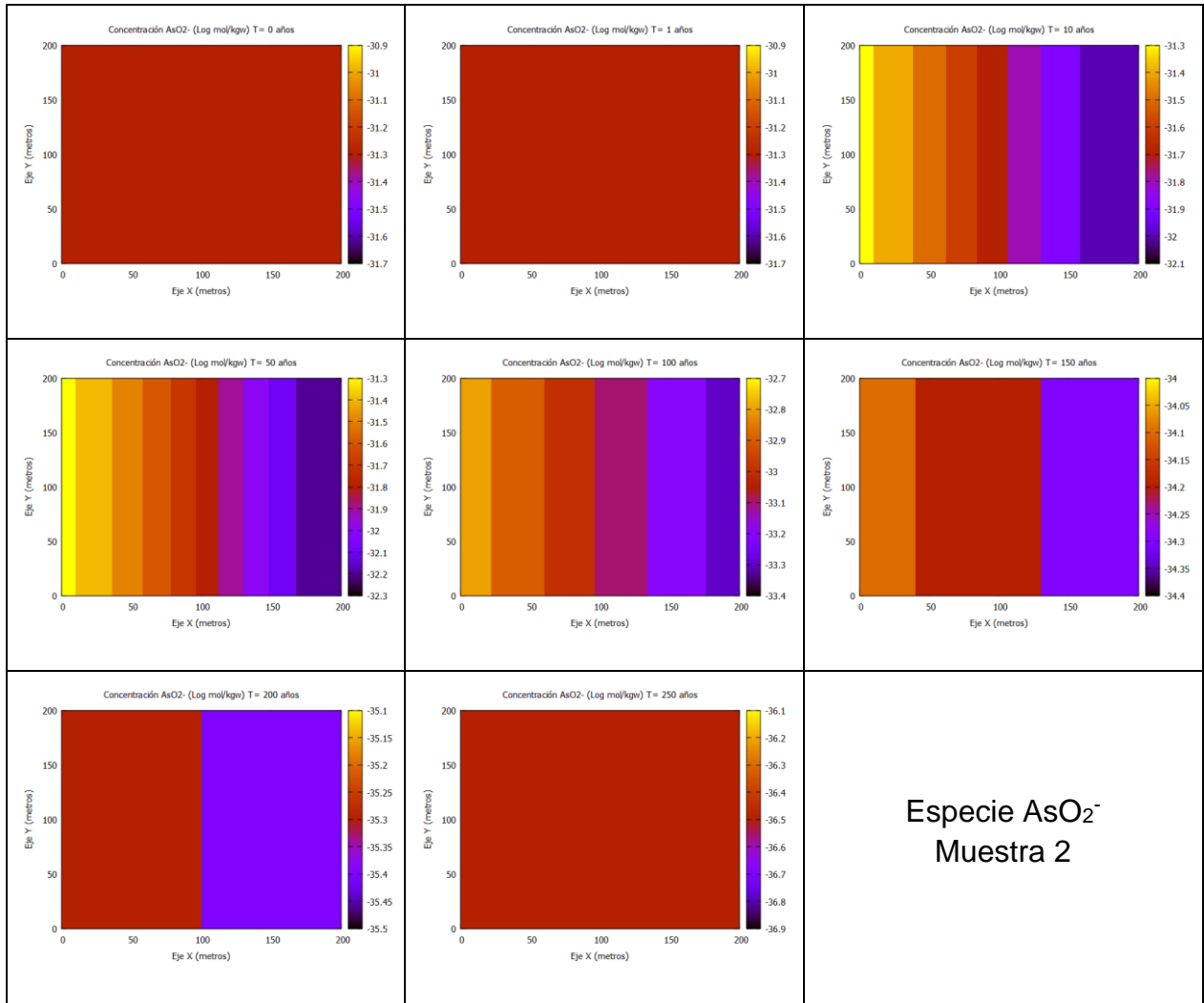
## Anexo C: Evolución especies de arsénico, caso I, muestra 2



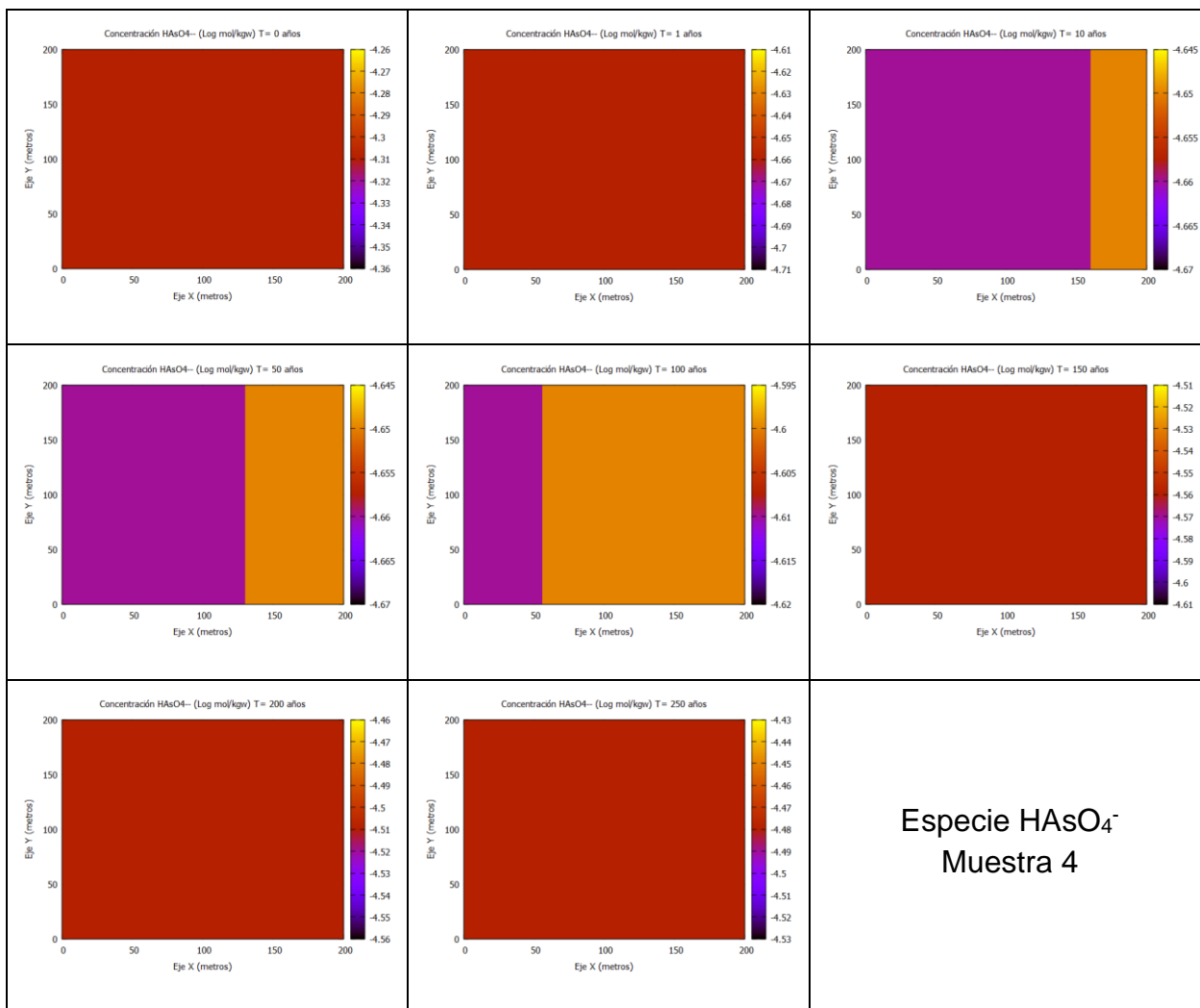




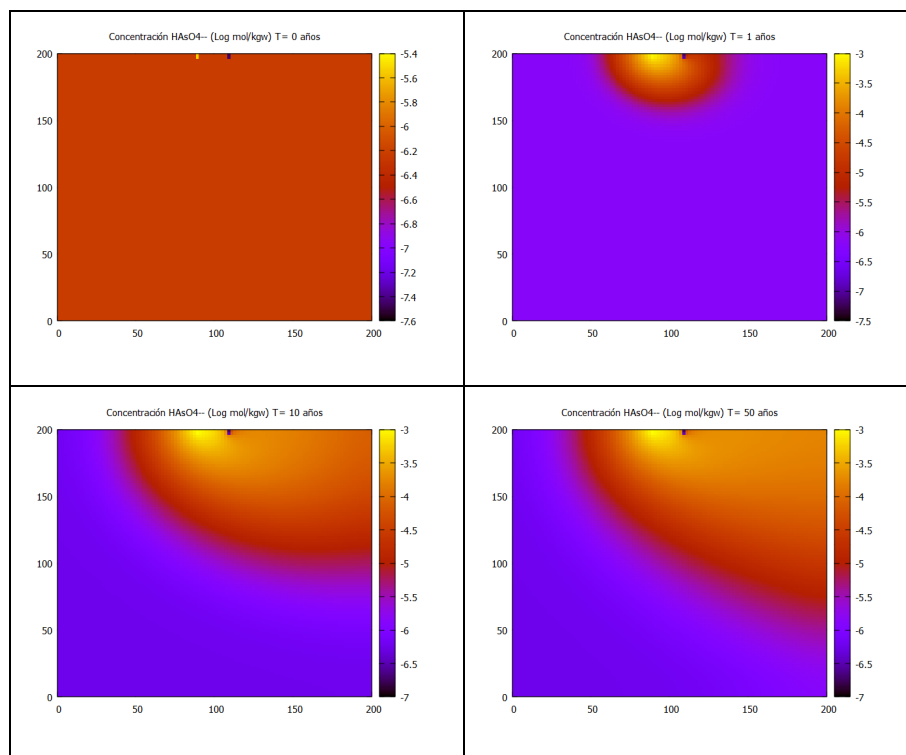
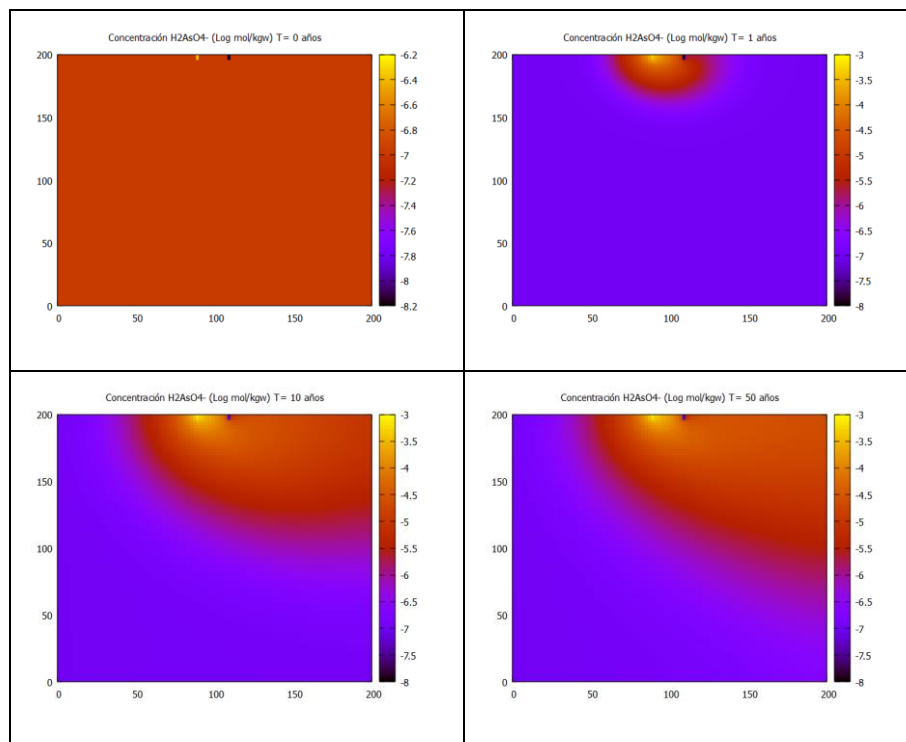
# AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>



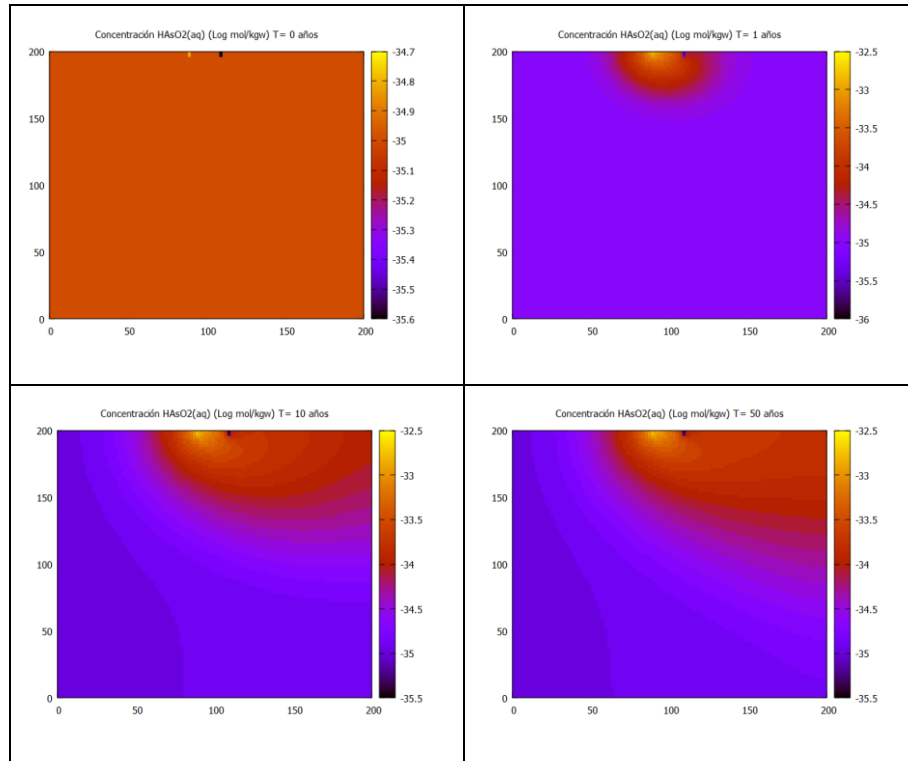
## Anexo D: Evolución especies de arsénico, caso I, muestra 4



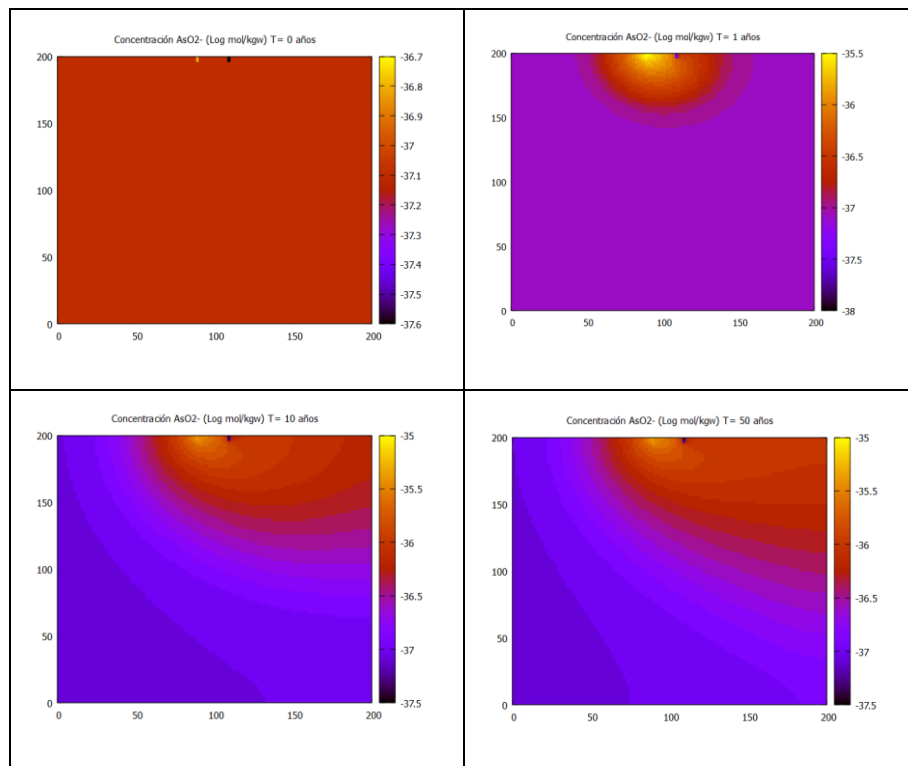
## Anexo E: Evolución especies de arsénico, caso II, muestra 1



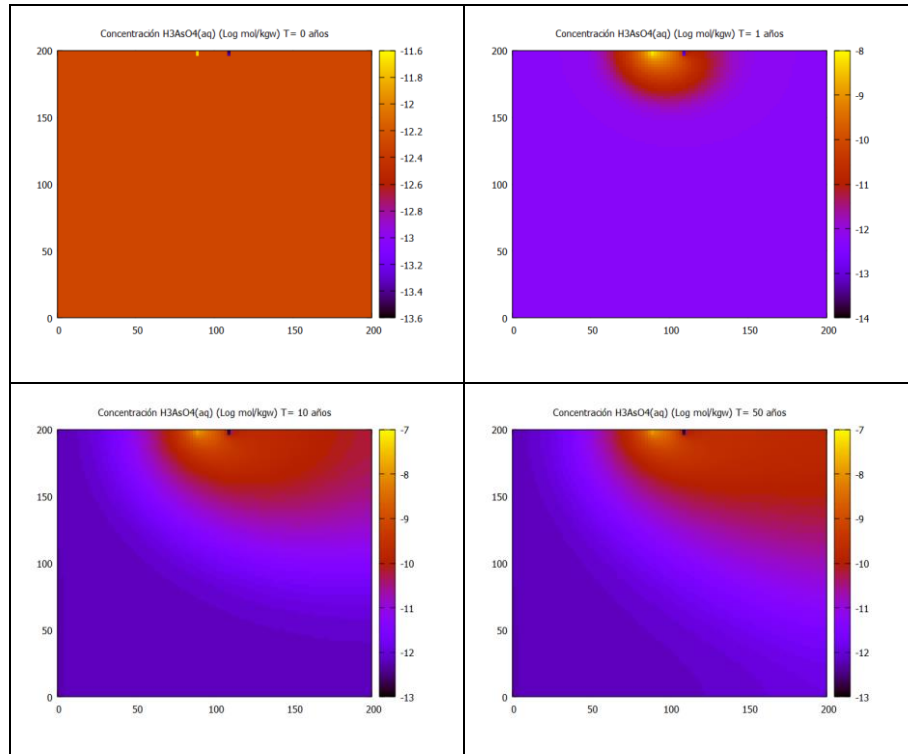
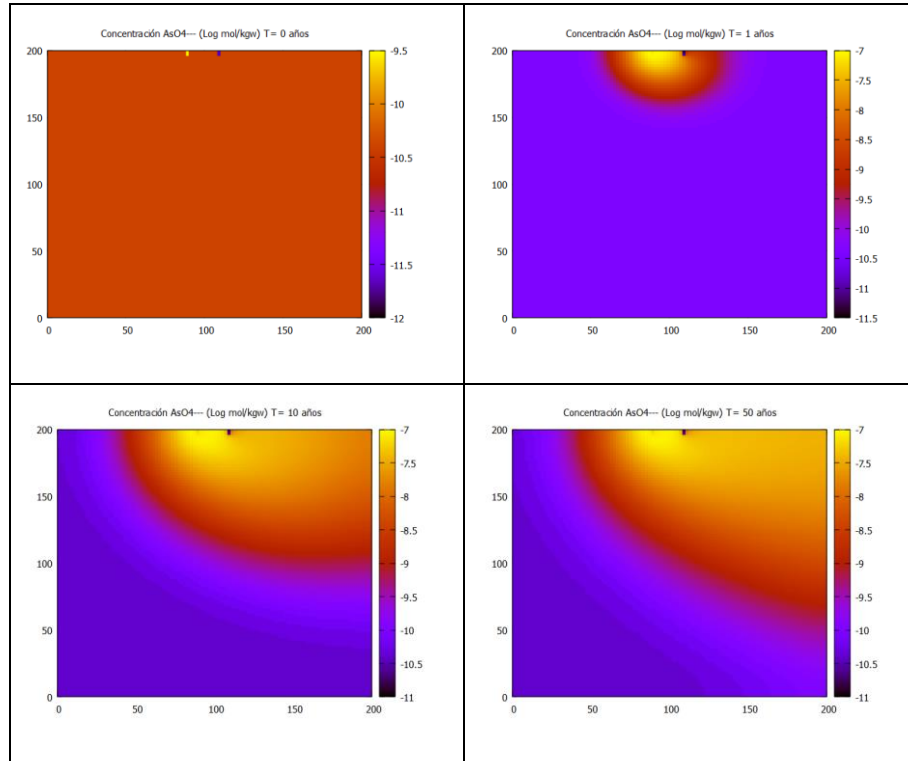
## HAsO<sub>2</sub>(aq)



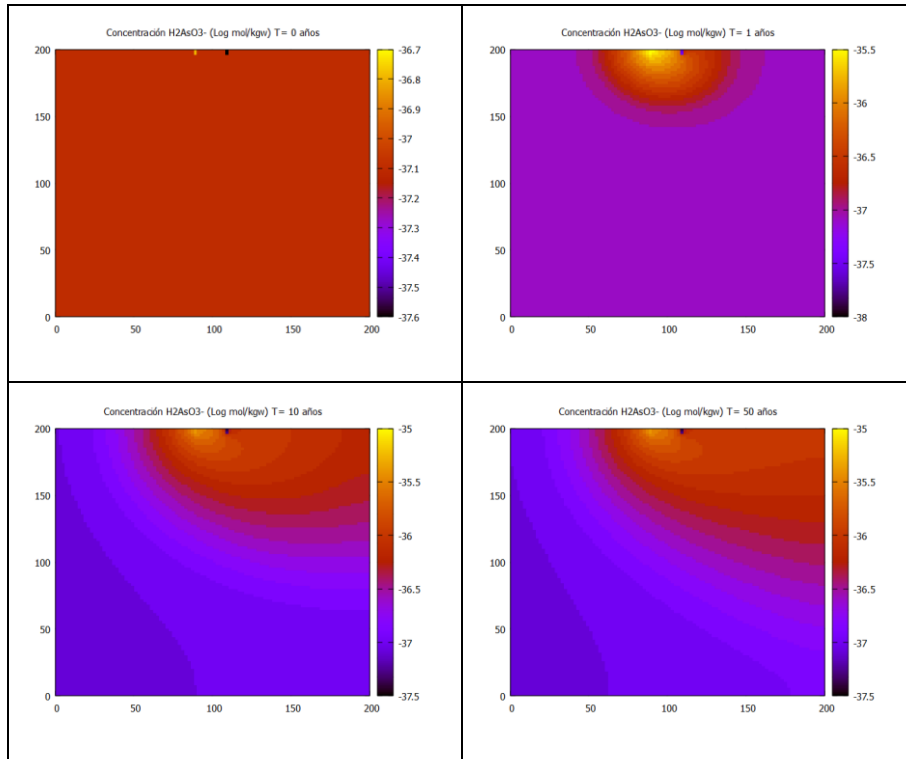
## AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>



## Anexo F: Evolución especies de arsénico, caso II, muestra 5



# H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>



# As(OH)<sub>3</sub>(aq)

