

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

ESTUDIO DE LOS PROCESOS FÍSICO QUÍMICOS QUE INFLUENCIAN LA CALIDAD DEL AGUA DEL TRANQUE TALABRE MEDIANTE HERRAMIENTAS PHREEQC

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

BENJAMÍN ANTONIO MUÑOZ ARTIGAS

PROFESORA GUÍA: ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN: BRIAN TOWNLEY CALLEJAS PÍA LOIS MORALES

> SANTIAGO DE CHILE 2023

Resumen

Las crecientes problemáticas relacionadas al acceso al agua, especialmente en regiones donde se enmarcan las principales operaciones mineras, hacen que nuevas fuentes de agua como los tranques de relave puedan considerarse como opción para satisfacer la demanda del recurso. Sin embargo, la calidad de estas aguas se encuentra fuertemente influenciada por las interacciones agua roca que se producen en estos sistemas. En este trabajo se utiliza el *software* PHREEQC para generar celdas de reacción *batch* con el fin de simular la evolución del agua contenida en los relaves del tranque Talabre a través de 5 años en un sistema abiótico, considerando la disolución de la mineralogía del relave, precipitación de mineralogía secundaria y complejización superficial en ferridrita. Además, se desarrollan análisis de sensibilidad de la concentración de oxígeno atmosférico en equilibrio, superficie específica de las fases y sitios de complejización superficial disponibles para entender la influencia de estas sobre la química del agua.

En cuanto al caso base de la simulación, con los datos de borde que se tienen y los procesos planteados en las simulaciones *batch* se logra emular la interacción de estos procesos en las celdas de reacción planteadas, aunque no es posible relacionarlas directamente con las mediciones encontradas en literatura. Por otro lado, los análisis de sensibilidad muestran que a menor disponibilidad de oxígeno, menor superficie específica y en presencia de un agente neutralizador disminuyen las tasas de disolución de sulfuros y, por lo tanto, se retrasa la generación de DMA por una baja más lenta del pH. En cuanto a la precipitación de especies secundarias y adsorción de arsénico, la tendencia muestra que a una mayor tasa de disolución de pirita, existe una mayor liberación de iones a solución, lo que aumenta la cantidad de fases precipitadas. En particular, un aumento en la cantidad de ferridrita permite una mayor remoción de arsénico del agua, y a su vez, una disminución de su concentración. Ante esto, los factores que tienen una mayor influencia sobre la calidad del agua a la escala de este trabajo son los relacionados directamente a la tasa de oxidación de los sulfuros que pueden modificarse en el *software*, siendo en este caso la disponibilidad de oxígeno y superficie específica.

"¡Id, id, id más allá, cruzad a la otra orilla, iluminaos ahora mismo!" Sutra del Corazón

Dedicado a mis maestros

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento a mi profesora guía, Andreina García, por brindarme la oportunidad de trabajar en un proyecto tan interesante e innovador que busca soluciones a problemáticas de nuestro país. Su orientación experta, apoyo constante y confianza en mi trabajo fueron fundamentales para mi investigación. Asimismo, quiero extender mi agradecimiento al profesor co-guía, Brian Townley, por sus valiosos consejos y directrices a lo largo de este proceso. Además, me gustaría expresar mi gratitud a Pia Lois por dedicar su tiempo y colaboración en la discusión y búsqueda de información relevante para mi trabajo. Finalmente, quiero agradecer a Leonardo Navarro y Alonso Vargas, quienes me brindaron un apoyo importantísimo al discutir aspectos cotidianos de mi aprendizaje con PHREEQC y la modelación.

Por otro lado, me gustaría agradecer a mis padres, Paola y José, quienes han estado para mi desde el día que nací y me han apoyado en cada etapa y decisión que he tomado, gracias por sus consejos y amor. También agradecer a mi hermana Emilia, me siento muy orgulloso de la persona que eres, de ser tu hermano y la relación que hemos construido. Gracias a toda mi familia, a la que siempre he sentido apoyándome y me ha enseñado a ver el mundo a través del amor, los amo y llevo siempre. Esta tesis va dedicada especialmente a mi padrino Enrique, un maestro en mi vida, te extraño mucho y todo lo que hago lleva un poco de ti.

Quiero agradecer a todos los profesores y profesoras que me inspiraron y me entregaron importantes herramientas para hoy estar aquí, Cristian Padilla, Viviana Sandoval, Cecilia Bozo, David Baeza y Pamela Acuña. Gracias por sus gestos tan genuinos hacia mi, que también me enseñaron el cariño que hay detrás de educar.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos y amigas que me han acompañado durante mi camino. Gracias a mis compañeros de carrera Agustín, Joaquina, Gabriela, Ignacio, Jocelyn y Alejandra, muchas gracias por su amistad tan nutritiva, los quiero mucho. También quiero agradecer a mis amigos de la vida Maximiliano, Rodrigo, Benjamín, Andrea, Bruno, Pablo, Ignacio, Benjamín, Tomás, Pedro Pablo y todos los que me han aconsejado durante estos años, porque cada palabra suya la llevo dentro mio.

Sinceramente, gracias, gracias, gracias a todos.

Tabla de Contenido

1.	Intr	ntroducción					
	1.1.	Hipóte	esis y Objetivos	4			
		1.1.1.	Objetivo general	5			
		1.1.2.	Objetivos específicos	5			
	1.2.	Zona o	le estudios	5			
2.	Mai	co Teo	órico	7			
	2.1.	Marco	Conceptual	7			
		2.1.1.	Relaves	7			
		2.1.2.	Depósitos de Relaves	7			
			2.1.2.1. Principales reacciones químicas que ocurren en el TR $~$	9			
			2.1.2.2. Transporte dentro del TR	11			
		2.1.3.	Drenaje Minero	12			
			2.1.3.1. Factores que influyen en el proceso de generación de DMA $% \mathcal{A}$.	13			
			2.1.3.2. Adsorción en superficie	16			
	2.2.	Marco	Geológico	17			
		2.2.1.	Geología de los yacimientos	18			
			2.2.1.1. Litología	18			
			2.2.1.2. Alteración Hidrotermal y mineralización	20			

3. Metodología

26

5. Co	onclusiones	69
4.4	. Análisis de resultados integrados	66
	4.3.3. Complejización superficial	65
	4.3.2. Superficie específica	62
	4.3.1. Disponibilidad de oxígeno	58
4.3	. Análisis de sensibilidad	58
	4.2.2. Zona Saturada (CB-S)	52
	4.2.1. Zona Vadosa (CB-V)	44
4.2	. Casos Base (CB)	44
	4.1.2. Limitaciones y supuestos asociados al acceso a la información	44
	4.1.1. Limitaciones y supuestos asociados al <i>software</i>	42
4.1	. Limitaciones y supuestos del modelo	42
4. Re	esultados y discusiones	42
3.6	. Análisis de sensibilidad	40
	3.5.2. Validación	38
	3.5.1. Calibración	37
3.5	. Calibración y validación	36
	3.4.1. Construcción del modelo	31
3.4	. Modelación en PHREEQC	30
3.3	. Caracterización del agua post procesamiento de Codelco distrito Chuquicama	ta 30
3.2	. Descripción del caso de estudio: Tranque de Relaves Talabre	28
	3.1.1. Agua de proceso en Distrito Chuquicamata	27
5.]	Chuquicamata	26

Anexos

Índice de Tablas

1.1.	Mediciones de calidad de agua en tranque Ovejería y Talabre junto con los valores de las normas NCh 1333 (agua para diferentes usos) y DS90 (descarga de residuos líquidos a aguas superficiales marinas o continentales). (Datos to- mados de Informe seguimiento ambiental SNIFA entre enero y marzo (2020) y Ortega (2020))	3
31	Calidad de la muestra CT-12 agua post procesamiento de Smuda et al. (2014)	30
0.1. 2.0	Madalada da las fasas del transue	- 00 - 99
3.2.	Modelado de las lases del tranque	33
3.3.	Características del medio poroso del modelo. La superficie específica y d_{50} se toman de Salmon (2006)	35
3.4.	Características de la superficie de la ferrihidrita (Dzombak & Morel, 1990)	36
3.5.	Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona va- dosa a los 2 y 3 años	38
3.6.	Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona va- dosa a los 4 y 5 años	39
3.7.	Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona sa- turada a los 2 y 3 años	39
3.8.	Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona sa- turada a los 4 y 5 años	40
3.9.	Concentraciones de O_2 consideradas para el análisis de sensibilidad	41
3.10.	Superficies específicas consideradas para el análisis de sensibilidad	41
3.11.	Caso mínimo y máximo considerados para el análisis de sensibilidad tomados de Dzombak & Morel (1990).	41
5.1.	Concentración de compuestos en solución del CB-V y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 2 y 3 años.	94

5.2.	Concentración de compuestos en solución del CB-V y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 4 y 5 años	94
5.3.	Concentración de compuestos en solución del CB-S y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 2 y 3 años.	95
5.4.	Concentración de compuestos en solución del CB-S y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 4 y 5 años.	95
5.5.	Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 2 y 3 años.	96
5.6.	Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 4 y 5 años.	97
5.7.	Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 2 y 3 años.	97
5.8.	Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 4 y 5 años.	98

Índice de Ilustraciones

1.1.	Países con mayores reservas, producción y producción de relaves en la industria del cobre (Kalisz et al., 2022).	1
1.2.	Proyección del consumo de agua por fuente en la industria de la minería en Chile (COCHILCO, 2022).	2
1.3.	Zona de estudio y rutas principales de acceso. Dentro de la zona de estudio se enmarcan las operaciones de Codelco División Norte	6
2.1.	Esquema de los elementos en un tranque de relaves. Extraído de Cortés (2019)	8
2.2.	Etapas de oxidación de la pirita de Broughton & Robertson (1992). Los <i>plateau</i> de pH observados en las etapas 1, 2 y 3, corresponden al buffer de carbonatos, HFO y silicatos, respectivamente. Tomado de Gascon et al. (2015)	10
2.3.	Esquema que sintetiza los factores que influencian la generación y transporte de DMA (Gascon et al., 2015)	13
2.4.	Influencia del pH en la adsorción de As(V), a distintas concentraciones de As(V) inicial. ferrihidrita disponible= 0.03 g. \blacksquare [As(V)] ₀ = 100 μM ; \triangle [As(V)] ₀ = 50 μM ; \bullet [As(V)] ₀ = 35 μM ; \bigcirc [As(V)] ₀ = 10 μM . Extraído de Dixit & Hering (2003). La solución Agua post procesamiento presenta un [As(V)] ₀ \approx 1000 μM	17
2.5.	Distribución espacial de los yacimientos de Distrito Chuquicamata y la Falla Oeste. Extraído de Tomlinson, A. et al. 2018, basado en Díaz (2010)	18
2.6.	Mapa de estructuras y alteraciones en Chuquicamata. Ossandon et al., 2001.	20
2.7.	Perfil de la zonación vertical de la alteración supérgena en el yacimiento Chu- quicamata. Extraído de Camus (2003).	22
2.8.	Sección 10.700 del yacimiento Radomiro Tomic. Tomada de Tomlinson, A. et al. 2018, basada en Cuadra & Rojas, 2001	23
2.9.	Geología del yacimiento MMH. Modificado de Tomlinson, A. et al. 2018, ba- sada en Diaz (2010)	24

3.1.	Esquema de tranque Talabre, su sectorización actual y sus muros (R: Muro Norte; V: Muro Oeste; A: Muro Sur). Modificado de Smuda et al. (2014)	28
3.2.	Esquema del pozo CT-6. Se muestra el nivel freático en verano (línea continua) y en invierno (línea punteada). Las zonas achuradas en gris corresponden a las zonas oxidadas enterradas. (Smuda et al., 2014).	29
3.3.	Columna esquemática del tranque Talabre y las celdas consideradas. Las partículas grises representan silicatos, mientras que las amarillas son sulfuros	32
4.1.	Evolución parámetros químicos en la simulación	45
4.2.	Evolución parámetros químicos en la simulación	45
4.3.	Índice de Saturación de las fases en Kinetics	46
4.4.	Evolución de las tasas de disolución y cantidad de las fases modeladas de forma cinética a través de la simulación.	47
4.5.	Concentración de hidróxido de aluminio durante los primeros años de la simu- lación	48
4.6.	Comportamiento de las fases en EP	48
4.7.	Adsorción de As y Mo	49
4.8.	Concentración relativa de las especies mayoritarias de los sitios tipo 2 de la superficie de la Fh	50
4.9.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	50
4.10.	Relación de el Fe liberado en la oxidación de la pirita, Fe contenido en la ferrihidrita y Fe en solución. Como se puede observar debido a las condiciones la mayor parte del Fe en el sistema precipita en forma de HFO.	51
4.11.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	51
4.12.	Evolución parámetros químicos en la simulación	52
4.13.	Evolución parámetros químicos en la simulación	53
4.14.	Índice de Saturación de las fases en Kinetics	54
4.15.	Evolución de las tasas de disolución y cantidad de las fases modeladas de forma cinética a través de la simulación.	54
4.16.	Molalidad de hidróxido de aluminio en la simulación.	55
4.17.	Comportamiento de las fases en EP	55
4.18.	Adsorción de As y Mo	56

4.19.	Concentración relativa de las especies mayoritarias de los sitios tipo 2 de la superficie de la Fh	56
4.20.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral.	57
4.21.	Relación de el Fe liberado en la oxidación de la pirita, Fe contenido en la ferrihidrita y Fe en solución. Como se puede observar, la mayor parte del Fe en el sistema precipita en forma de HFO.	57
4.22.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	58
4.23.	Evolución del pH a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.	59
4.24.	Evolución de la tasa de disolución de la pirita a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.	59
4.25.	Evolución de la cantidad de ferrihidrita a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.	60
4.26.	Evolución de concentración de arsénico a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.	60
4.27.	Distribución vertical de la concentración de oxígeno en la zona vadosa. Las mediciones de O_2 a la derecha son tomadas de Smuda et al. 2014.	61
4.28.	. Evolución del pH a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas	62
4.29.	Evolución de la tasa de disolución de la pirita a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas	62
4.30.	Evolución de la cantidad de ferrihidrita a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas	63
4.31.	Evolución de la concentración de arsénico a través de la simulación para dis- tintas superficies específicas de las fases modeladas.	63
4.32.	Evolución de la concentración de arsénico a través de la simulación para dis- tintas cantidades de sitios de complejización superficial disponibles en la fe- rrihidrita.	65
4.33.	Esquema de los procesos que influencian la calidad del agua de proceso a través de la cadena de producción. En color negro los factores relacionados a la mineralogía, en rojo los asociados al procesamiento mineral y en celeste los asociados al agua	67

4.34.	La forma amarilla muestra el espectro de calidad de agua en tranques de relaves en relación al pH y metales en solución. Las flechas muestran el efecto de variaciones en mineralogía (sulfurada y carbonatada), procesos de evaporación y/o mezcla con aguas naturales sobre la calidad del efluente. Modificado de	
	Plumlee (1999)	68
5.1.	Esquema que muestra las condiciones existentes en el tranque durante las distintas etapas de generación de DMA (Dold, 2014).	78
5.2.	Cuadro cronoestratigráfico de la cuenca de Calama. Tomlinson, A. et al. 2018.	84
5.3.	 Mapa de las unidades morfoestructurales en Chile. 1. Cordillera de la Costa; 2. Depresión Central; 3. Precordillera de antearco y Cordillera Occidental; 4. Cordillera Patagónica; 5. Antearco Andino en la Cordillera Patagónica. Charrier et al., 2007. 	90
5.4.	Estructuras faenas Chuquicamata y Radomiro Tomic	92
5.5.	Estructuras principales en el rajo de MMH. Extraído de Zúñiga, V., 2012	93
5.6.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	98
5.7.	Relación del Fe y Fh	99
5.8.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	99
5.9.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	99
5.10.	Relación del Fe y Fh	100
5.11.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	100
5.12.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	100
5.13.	Relación del Fe y Fh	101
5.14.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	101
5.15.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	101
5.16.	Relación del Fe y Fhancian Construction del Fe y Fhancian Construction Constructio	102
5.17.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	102
5.18.	. Relación del pH con la tasa de disolución mineral	102
5.19.	Relación del Fe y Fh	103

5.20.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	103
5.21.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	103
5.22.	Relación del Fe y Fh	104
5.23.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	104
5.24.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral.	104
5.25.	Relación del Fe y Fh	105
5.26.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	105
5.27.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	105
5.28.	Relación del Fe y Fh	106
5.29.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	106
5.30.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	106
5.31.	Relación del Fe y Fh	107
5.32.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	107
5.33.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	107
5.34.	Relación del Fe y Fh	108
5.35.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	108
5.36.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral.	108
5.37.	Relación del Fe y Fh	109
5.38.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	109
5.39.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral.	109
5.40.	Relación del Fe y Fh	110
5.41.	Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	110
5.42.	Relación del pH con la tasa de disolución mineral	110

5.43. Relación del Fe y Fh $\ .$	111
5.44. Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	111
5.45. Relación del pH con la tasa de disolución mineral	111
5.46. Relación del Fe y Fh	112
5.47. Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.	112
5.48. Relación del pH con la tasa de disolución mineral	112
5.49. Relación del Fe y Fh	113
5.50. Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución	113

Capítulo 1

Introducción

En Chile la minería es una actividad económica clave, que para el año 2022 representó el 13.6 % del PIB, 9 % del total de los ingresos fiscales y un 58 % de las exportaciones a nivel nacional (Consejo Minero, 2022). Pese a que se exploten distintos metales como el oro, plata, molibdeno, hierro o litio, la principal fuente de producción y exportación es el cobre. En la figura 1.1 se muestra que Chile es el país con mayores reservas y la mayor producción a nivel mundial (5.6 Millones de Toneladas de cobre (MTC) el 2021). Además, en el informe de proyección de uso de agua en la minería del cobre de COCHILCO (Montes, C., 2022) se proyecta que para el año 2033 esta cifra aumente a 6.6 MTC en producción esperada. Asimismo, un aumento en la producción del país resultaría en un incremento de la cantidad de relaves descartados, los cuales corresponden al residuo minero que deja el proceso de flotación, que para el 2033 alcanzarían las 101 MTC al año.



Figura 1.1: Países con mayores reservas, producción y producción de relaves en la industria del cobre (Kalisz et al., 2022).

Dicho lo anterior, el agua resulta determinante para la industria minera, no solo porque es utilizada a lo largo de toda la cadena de extracción, procesamiento y refinación, sino también porque juega un papel fundamental en las relaciones con la comunidad y el cuidado del entorno. Por lo tanto, la correcta disponibilidad y gestión de este recurso resulta clave para la continuidad y sustentabilidad de las actividades mineras (Brantes & Olivares, 2008).

En cuanto al uso de este recurso por la industria del cobre en Chile (figura 1.2), en el informe de COCHILCO (2022) se indica que durante el año 2021 la industria minera consumió 555 millones de litros (Ml), de los cuales 372 Ml provienen de fuentes continentales y 183 Ml provienen de aguas marinas. Además, se proyectan aumentos en el consumo de agua hacia el futuro donde para el año 2033 se esperan consumos totales de 674 Ml, de los cuales 192 Ml serán extraídos de fuentes continentales, lo que representa una baja en el consumo de agua continental producto de la transición hacia el uso de agua desalinizada para la flotación.

Este aumento en el consumo de agua total es causado en primer lugar por el cambio de la matriz de producción debido al agotamiento de los minerales oxidados, teniendo que hacer una transición hacia la explotación de sulfuros utilizando flotación, proceso mucho más intensivo en el uso del recurso hídrico. Asimismo, la baja en las leyes de cobre obliga a tener que procesar un mayor volumen de roca para producir la misma cantidad de cobre fino (COHILCO, 2022).





En la actualidad, en las regiones donde se enmarcan las principales operaciones mineras existen muchas problemáticas relacionadas al acceso y calidad del agua. La contaminación natural de las fuentes superficiales con arsénico (Díaz O.P. et al., 2008; Pérez-Carrera & Fernández, 2010), contaminación asociada a la industria minera (Galaz-Mandakovic, D & Rivera, 2022) y la disminución de las precipitaciones y caudales de los ríos, provocados por la situación de crisis hídrica que se vive actualmente en Chile (Santibañez, 2016; Alvarado, 2022).

En relación al gran valor de este recurso, las plantas de procesamiento intentan recuperar la mayor parte posible del agua contenida en los relaves para que participe en un nuevo proceso de flotación, disminuyendo la huella hídrica de los productos. Las grandes empresas mineras como BHP, CODELCO, Anglo American y Antofagasta Minerals SA, indican porcentajes de recirculación que promedian un 86.3 % (Reportes de sustentabilidad 2020 CO-DELCO, AMSA, BHP y Anglo American). Estas tasas buscan aprovechar lo más posible el recurso y combatir las crecientes condiciones de estrés hídrico en el centro-norte del país.

Con respecto a lo anterior, la actualización del balance hídrico nacional de la Dirección General de Aguas (Universidad de Chile, 2021) proyecta que para el periodo 2030-2060 se observarán disminuciones de caudales de aguas superficiales de entre el 30-50 % entre las cuencas de la Región de Arica y Parinacota y el Maule.

En base a este contexto de escasez hídrica, fuentes alternativas de agua pueden ser de provecho y necesarias tanto para el sector minero como para abastecer otros sectores demandantes de este recurso.

	Tranque Ovejería	Tranque Talabre	NCh 1333 (1987)	DS90 (2001)
pН	7.8 - 9.1	6.2 - 10.2	5.5 - 9.0	6.0 - 8.5
EC (mS/cm)	3.32 - 3.39	-	0.75 - 7.5	-
TSD (mg/L)	3120 - 3628	-	2000	-
Al (mg/L)	0.24 - 0.57	0.01 - 23.3	5.0	5.0
As (mg/L)	0.0106 - 0.0129	0.014 - 98.13	0.5	0.1
B (mg/L)	0.33 - 0.71	3.58 - 147.6	0.75	0.75
Cd (mg/L)	0.0010 - 0.0115	nd - 1.0	0.01	0.01
Cl (mg/L)	67 - 134	309 - 10281	200	400
Cr (mg/L)	nd - 0.00093	0.004 - 40.2	0.01	0.05
Cu (mg/L)	nd - 0.016	0.005-177	0.2	1
Fe (mg/L)	<0.02 - 0.23	1.27 - 376	5.0	5.0
Hg (mg/L)	< 0.00013	-	0.001	0.001
Mn (mg/L)	< 0.016	0.003 - 349	0.20	0.30
Mo (mg/L)	0.765 - 0.815	0.08 - 16.0	0.010	1.0
Na (%)	13 - 18	69 - 70	35	-
Sulfato (mg/L)	1985 - 3130	356 - 7260	250	1000
Pb (mg/L)	nd - 0.0009	-	5.0	0.05
Zn (mg/L)	< 0.022	0.013 - 108	2.0	3.0

Tabla 1.1: Mediciones de calidad de agua en tranque Ovejería y Talabre junto con los valores de las normas NCh 1333 (agua para diferentes usos) y DS90 (descarga de residuos líquidos a aguas superficiales marinas o continentales). (Datos tomados de Informe seguimiento ambiental SNIFA entre enero y marzo (2020) y Ortega (2020)).

En ese sentido, los tranques de relave pueden considerarse como una oportunidad potencial para la recuperación de agua, debido a que esta representa una fracción considerable dentro del relave desechado. Este porcentaje va normalmente desde el 50 % de humedad hasta valores cercanos al 20 %, dependiendo del tratamiento que este tenga (Moolman, P. & Vietti, A., 2012), lo que se traduce en una gran cantidad de agua acumulada al interior de los lugares donde se descartan estos residuos. Sin embargo, la calidad de las aguas (tabla 1.1) hace que no puedan ser utilizadas para otros usos como riego, agua industrial o agua potable sin un proceso de tratamiento previo.

Dados estos antecedentes es que nace el proyecto de la AMTC que mediante el uso de

bioreactores y nanotecnología busca la remediación del agua acumulada en la cubeta de aguas claras de los tranques de relaves para su re uso en sectores como la agricultura, avanzando hacia modelos de economía circular.

En la tabla 1.1 se puede observar que el tranque Talabre tiende a mostrar valores superiores en todos los elementos y compuestos medidos en comparación con las normas chilenas que regulan el agua para diferentes usos (NCh1333), la de descarga de residuos líquidos a aguas superficiales marinas o continentales (DS90) y de las mediciones hechas en el tranque Ovejería (CODELCO División Andina) con especial importancia en el sulfato (SO_4^{-2}), molibdeno (Mo) y arsénico (As). Estos compuestos resultan muy problemáticos desde un punto de vista sanitario y ambiental y son de especial importancia para el proyecto de remediación que desarrolla la AMTC.

Los altos valores vistos en los tranques de relave se deben principalmente a la hidrólisis mineral y precipitación de mineralogía secundaria, que son los procesos que más influyen sobre la calidad del agua en estos sistemas junto con el transporte del efluente (ANID, 2012; Gascon et al., 2015). Además, producto de los sulfuros e hidróxidos de hierro procesados las concentraciones de As tienden a ser altas y muy variables dentro del tranque Talabre (tabla 1.1), lo cual podría deberse a algún mecanismo de atenuación que este sucediendo en el tranque, como podría ser la co precipitación en alguna fase secundaria o por las reacciones de complejización superficial (Langmuir et al., 1999; Morin & Calas, 2006).

Por otro lado, PHREEQC 3.7.3 (Parkhurst & Appelo, 2021) es un *software* que permite simular una gran variedad de interacciones y que es compatible con una gran variedad de bases de dato, que lo hacen muy versátil e integrable con otros *softwares* de modelación y ha sido ampliamente utilizado en solitario o en complemento con experimentos *batch* o de columna de reacción para predecir las tasas de disolución de las fases, presencia de mineralogía secundaria, especiación acuosa y/o concentración de especies en el tiempo en este tipo de sistemas (Strömberg & Banwart, 1994; Salmon & Malmstrom 2006; Embile et al. 2019). Sin embargo, la imposibilidad de estudiar el transporte del efluente en el sistema y a que muchos parámetros permanecen estáticos a través del tiempo, se podrían encontrar ciertas limitaciones en la realización de una modelación detallada y precisa en este contexto.

En base a lo anterior, se presenta este proyecto de tesis el cual tiene como objetivo el determinar el efecto de los procesos de hidrólisis mineral, precipitación de mineralogía secundaria y complejización superficial sobre la calidad del agua en el tranque Talabre a lo largo de 5 años utilizando el *software* PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2021).

1.1. Hipótesis y Objetivos

Se plantea que mediante el uso de PHREEQC 3.7.3 es posible la creación de un modelo de reacción en celda abiótico que simule las condiciones físicas y químicas que se tendrían dentro del tranque de relaves Talabre para simular los procesos de hidrólisis mineral, precipitación de mineralogía secundaria y la complejización superficial de As y Mo durante 5 años.

1.1.1. Objetivo general

Determinar la influencia de los procesos de hidrólisis mineral, precipitación de mineralogía secundaria y complejización superficial sobre la calidad del agua en el tranque Talabre.

1.1.2. Objetivos específicos

- Estudiar las características fisicoquímicas de los relaves sólidos del tranque Talabre.
- Estudiar las características fisicoquímicas del agua post procesamiento mineral en Distrito Norte CODELCO.
- Proponer un modelo en PHREEQC para los procesos de hidrólisis mineral, precipitación de mineralogía secundaria y complejización superficial aplicado al sistema del tranque Talabre.
- Generar un análisis de sensibilidad de los procesos planteados a través de los factores que los influencian.
- Determinar la influencia de estos procesos sobre la calidad del agua en el tranque.

1.2. Zona de estudios

La zona de estudio denominada Codelco "Distrito Chuquicamata" (CDC) se ubica al Noreste de la ciudad de Calama, abarcando un área de 822.149.257 km2 dentro de la Hoja Calama (Tomlinson et al., 2018). Dentro de este polígono se ubican el tranque de relaves Talabre hacia el Sureste y en el lado occidental las minas Radomiro Tomic, Chuquicamata y Ministro Hales las cuales son propiedad de CODELCO y forman parte del llamado *Distrito Norte CODELCO* que también incluye a las minas Gabriela Mistral y Salvador.

Históricamente Chuquicamata fue la primera de estas, comenzando sus operaciones el año 1915 donde desde entonces ha producido más de 42 MTC principalmente mediante la explotación de minerales oxidados de cobre. Cabe mencionar que actualmente se encuentra en un proceso de transición a la explotación subterránea que extendería su vida útil al menos hasta el año 2059, presentando reservas totales de 8.1 MTC (Codelco, 2022). Por otro lado, Mina Radomiro Tomic comenzó sus operaciones el año 1995 y tiene reservas de 8.9 MTC (Codelco, 2022). Finalmente, Ministro Hales comenzó sus operaciones el año 2010 y tiene reservas de 3.4 MTC (Codelco, 2022).

El acceso a cada una de las operaciones es a través de la ciudad de Calama (figura 1.3). En el caso de Mina Ministro Hales se debe salir hacia el Norte tomando la ruta 24 durante 10 Km para luego tomar el acceso a Mina Ministro Hales. Por otro lado, para llegar al yacimiento de Chuquicamata también se debe tomar el camino hacia el Norte por la Ruta 24 por cerca de 12.5 Km hasta tomar el acceso a Chuquicamata. Por último, para acceder al yacimiento Radomiro Tomic se debe salir de Calama hacia el Este utilizando la ruta 21 en donde hay que tomar la salida dirección a *ruta Radomiro Tomic* para continuar por esta por cerca de



Figura 1.3: Zona de estudio y rutas principales de acceso. Dentro de la zona de estudio se enmarcan las operaciones de Codelco División Norte.

35 Km. Todas las rutas descritas son viajando por caminos asfaltados en buenas condiciones y las características climáticas de la zona no ponen impedimento para usarlos durante todo el año sin problemas.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Marco Conceptual

2.1.1. Relaves

La definición general de relave hace referencia a la fracción no económica de la roca o minerales de ganga, aunque para efectos del trabajo este se entenderá como el residuo resultante del proceso de flotación. Ramirez (2007) define los relaves mineros como una suspensión compuesta por una fracción líquida (agua de procesamiento) y una fracción sólida (partículas de roca resultantes del chancado y molienda). De manera general, el tamaño de las partículas que lo componen son en un 50 % de tamaño limo (0,002 – 0,062 mm), entre un 20-30 % modal de arcilla (<0,002 mm) y arena (>0,062 mm) que usualmente se encuentra en proporciones menores al 20 % (Smuda et al., 2014). Finalmente, este tipo de desecho minero (Dold, 2014).

2.1.2. Depósitos de Relaves

Dado que las operaciones mineras contemplan tiempos de explotación del orden de años, es necesario deshacerse de estos residuos de una manera sustentable con el medio ambiente y comunidades (Edraki et al., 2014; Adiansyah et al., 2015; Schoenberger, E., 2016.). El lugar donde se depositan los relaves de las plantas es denominado depósito de relaves o *"Tailing Storage Facilities"* (TSF) por su nombre en inglés. En Chile existen 764 depósitos de relaves de los cuales 172 se encuentran abandonados, 473 inactivos, 109 activos y 7 en construcción (Sernageomin, 2022). El tipo de depósito de relave más utilizado en Chile es el tranque de relaves (TR) que corresponde a un lugar delimitado por muros de contención dentro del cual se depositan y acumulan los relaves (Figura 2.1).

Cortés (2019) define los elementos que componen un tranque de relaves convencional, los que corresponden a:



Figura 2.1: Esquema de los elementos en un tranque de relaves. Extraído de Cortés (2019)

- 1. Spigot: Cañerías que transportan la pulpa desde la planta de procesamiento hacia el depósito. Playa activa se le denomina al sector en donde el spigot se mantiene depositando material, mientras que una playa inactiva corresponde a una antigua playa activa que ya no recibe material.
- 2. Muro: Límite del TR que retiene los relaves que se van almacenando. Estos se construyen considerando la cantidad de relave que almacenarán pero pueden ir creciendo en nuevas etapas para aumentar esa cantidad y ampliar la vida útil del tranque.
- 3. Cubeta: Espacio en donde se depositan los residuos. La fracción gruesa (arena) se deposita preferencialmente cercana al muro para luego depositar el material fino o *lamas* más hacia el interior de la estructura.
- 4. Laguna de aguas claras: Punto donde se acumula el agua liberada del relave a medida que el material se consolida. Se caracteriza por alta concentración de iones y salinidad.
- 5. Mecanismo de recuperación de agua: Balsa o torre ubicados en la laguna de aguas claras que recuperan agua para reutilizarla en la planta de procesamiento y/o estabilidad del tranque.

Además, una de las principales preocupaciones en los tranques, junto con mantener los residuos mineros acumulados, consiste en mantener una estabilidad tanto física como química. En primer lugar, la estabilidad física se refiere a la estabilidad de los muros del tranque y dispersión de partículas. Por otro lado, la estabilidad química se define como las condiciones necesarias para que las interacciones del ambiente y los residuos no puedan generar efectos dañinos. Para lograr esto, es necesario evaluar rigurosamente sus condiciones durante todas las fases de su vida útil y post cierre, con el fin de reconocer a tiempo los posibles riesgos y planificar su remediación antes que estos resulten en la generación problemas para la salud pública y/o ambiental (Dold, 2014).

2.1.2.1. Principales reacciones químicas que ocurren en el TR

Al estar expuestos a las condiciones ambientales, la acción de oxígeno permite que se lleven a cabo reacciones químicas relacionadas a la disolución y oxidación de minerales en el relave, las cuales se detallan a continuación.

Oxidación de sulfuros

El caso más común de oxidación de sulfuros y, por ende, el más documentado es el de la pirita (Broughton & Robertson, 1992; Williamson & Rimstidt, 1994; Evangelou & Zhang, 1995; Chandra & Gerson, 2010). Las reacciones que participan de este proceso son altamente exotérmicas y conducen a la liberación de iones H^+ y están asociadas al proceso de drenaje minero. Broughton & Robertson (1992), separan el proceso de oxidación de la pirita en 3 etapas, comenzando desde condiciones iniciales alcalinas y con una oxidación de pirita por oxígeno.

En la etapa 1, con las condiciones de una solución en el rango neutro a alcalino y presencia de oxígeno, comienza la disolución de esta fase siguiendo la fórmula:

$$FeS_2 + 3,5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (2.1)

En la ecuación 2.1 se produce la oxidación de la pirita (py), liberando hierro ferroso (Fe²⁺) a la solución junto con sulfato e hidrógeno. Al finalizar esta etapa se pueden registrar altos niveles de sulfato (1500-2000 mg/l) y un pH que puede llegar hasta valores de 4.5 desde donde comienza a bajar fuertemente su influencia en el descenso del pH.

En la segunda etapa, producto de las condiciones oxidantes del sistema, el hierro ferroso liberado en 2.1 se oxida siguiendo la siguiente ecuación:

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \to Fe^{3+} + 0.5H_2O$$
 (2.2)

Por consiguiente, dada la disponibilidad de hierro férrico (Fe^{3+}) se produce su hidrólisis, llevando a la formación de hidróxidos de Fe(III) la que se expresa de manera general en la ecuación 2.3. Este proceso libera 3 moles de H⁺ por cada mol de Fe y toma especial relevancia entre pH 4.5 a 3.5. El tipo de hidróxido que se forma depende fuertemente de las condiciones de pH, potencial de reducción (pe) y actividad de los iones que lo componen (Bigham, 1996) aunque los principales en estos sistemas se encuentran ferrihidrita (o HFO por sus siglas en inglés), Schwertmanita y jarosita.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \to Fe(OH)_{3(s))} + 3H^+$$
 (2.3)

Las reacciones de las etapas 1 y 2 pueden resumirse en la ecuación 2.4 (Appelo & Postma, 2005).

$$FeS_2 + 3,75O_2 + 3,5H_2O \to Fe(OH)_{3(s)}) + 4H^+$$
(2.4)

Este proceso continua con una cinética lenta, principalmente porque la precipitación de hidróxido de hierro (que aporta 3/4 partes del H⁺ de la ecuación 2.4) depende de la disponibilidad de Fe³⁺, el cual se oxida a una tasa muy lenta.

Una vez que el pH del sistema llega al rango ácido (<3.5), se pasa a la etapa 3 de generación de drenaje ácido donde la oxidación por oxígeno disuelto y precipitación de hidróxidos ya casi no tienen relevancia, dando paso a la oxidación de la pirita con hierro férrico (ecuación 2.5), produciendo 8 veces más ácido que en la oxidación con oxígeno por mol de pirita.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$
 (2.5)

A continuación, el hierro ferroso liberado por la pirita debe oxidarse nuevamente a hierro férrico permitiendo que el proceso de oxidación se mantenga de manera continua hasta que se agote el sulfuro. Finalmente, el tiempo que demora el sistema en llegar a esta etapa se denomina *intervalo de retardo* y depende fuertemente de las características mineralógicas y granulométricas en el tranque.



Figura 2.2: Etapas de oxidación de la pirita de Broughton & Robertson (1992). Los *plateau* de pH observados en las etapas 1, 2 y 3, corresponden al buffer de carbonatos, HFO y silicatos, respectivamente. Tomado de Gascon et al. (2015).

Hidrólisis mineral

En los sistemas de tranques de relaves, la interacción agua/roca produce la hidrólisis de las fases. En particular, es relevante el caso de los carbonatos y silicatos dado que este proceso produce reacciones de neutralización que controlan el pH (e.g. ecuaciones 2.6 y 2.7, de Appelo & Postma, 2005) que es efectivo dependiendo de su disponibilidad y su tasa de disolución. En el caso de los carbonatos estos se caracterizan por tener una tasa de disolución rápida, lo que permite controlar la concentración de ácido en la solución eficientemente. Por otro lado, los silicatos aunque usualmente son las fases predominantes en los depósitos de relaves y también utilizan ácido para su disolución, tienen una cinética muy lenta y solo algunos neutralizan considerablemente el ácido en condiciones de pH circumneutral, cuando la tasa de oxidación de sulfuros es baja (Gascon et al, 2015).

(6)
$$CaCO_3 + H^+ \to Ca^{3+} + HCO_3^-$$
 (2.6)

(7)
$$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \rightarrow Na^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4$$
 (2.7)

Precipitación de mineralogía secundaria

La precipitación de mineralogía secundaria también es un proceso muy común dentro de los TR y juega un papel en el control de las especies disueltas y el pH. Producto de la disolución de las fases del relave, la concentración de iones aumenta gradualmente, que a su vez eleva las actividades de las especies acuosas. Esta alta actividad de iones bajo las condiciones fisicoquímicas del tranque, resultan en la precipitación de mineralogía secundaria (Gascon et al., 2015).

Dentro de la mineralogía secundaria más común encontrada en los tranques de relave se encuentran: schertmanita (Schw), ferrihidrita (Fh), jarosita (Js), arcillas, alunita, hematita, goethita, siderita y gibbsita, entre otros. Además de estos minerales, debido a las condiciones oxidantes y altas tasas de evaporación en las zonas superficiales del tranque, se produce la precipitación de sales eflorescentes. Generalmente corresponden a sales sulfatadas altamente solubles que pueden absorber cationes base como Na, Mg, Ca, K, Al o Si. Sin embargo, cuando la generación de drenaje ácido es muy intensa, muchos metales pesados pueden formar complejos acuosos y ser absorbidos por estas como impurezas o formando un nuevo mineral. Finalmente, cabe destacar que para el caso de los hidróxidos de Fe(III) puede producirse la co precipitación de metales como el Cu o Mo (Smuda et al., 2014).

2.1.2.2. Transporte dentro del TR

Al ser un sistema dinámico, dentro del tranque de relaves se producen movimientos de materia sólida, líquida y gaseosa, los cuales se detallan a continuación.

Transporte de fase sólida

El transporte de material sólido es provocado por la sedimentación del material de relave. Este proceso disminuye la porosidad del tranque de relave, lo que en respuesta produce un desplazamiento del agua que estaba alojada ahí antes hacia otros sectores del TR. Este proceso es en parte responsable de la acumulación de agua en la cubeta de aguas claras.

Transporte de fase líquida

Los principales mecanismos de transporte de fases líquidas son el flujo no saturado y el flujo saturado (figura 2.3). El primero se da en la zona vadosa, y en este el agua se transporta por un medio poroso, usualmente con un flujo descendente, aunque en sistemas dominados por la evaporación el flujo podría cambiar de sentido (Smuda et al., 2014). En el caso del flujo saturado, usualmente la masa de agua se desplaza a favor de la pendiente, hasta un lugar donde pueda infiltrarse bajo el suelo o a través del muro. Cabe destacar que un mayor transporte de agua dentro del tranque ayuda a movilizar los productos de las reacciones de oxidación, lo que de no ser así se vería limitado a la difusión de las especies, lo que resulta sumamente lento.

Transporte de fase gaseosa

Este tipo de transporte es sumamente importante para la disponibilidad de O_2 en el ambiente y resulta ser el principal proceso que limita la oxidación de los sulfuros (Ritchie, 2003). Por ende, para comprender los procesos de oxidación de sulfuros es sumamente importante comprender los mecanismos que suministran oxígeno al sistema (INAP, 2012).

- Difusión: Es ocasionada por un gradiente negativo de oxígeno hacia el tranque de relaves, causado por el consumo de este gas para la oxidación de la pirita (ecuaciones 2.2 y 2.5). El factor que condiciona este mecanismo es el grado de saturación (INAP, 2012). Es importante mencionar, que este mecanismo está limitado solamente a la sección más superficial del tranque, debido a que el oxígeno reacciona antes de poder seguir avanzando. Por ende, una mayor cantidad de sulfuros en el relave hace más pequeño el volumen influenciado por la difusión. Finalmente, también existe un segundo proceso de difusión de oxígeno, relacionado a la difusión hacia el núcleo de una partícula de sulfuro a través de su capa externa que ya fue oxidada (*Shrinking core model* de Davis & Ritchie, 1986).
- Convección termal: Como se mencionó anteriormente, la oxidación de la pirita es un proceso exotérmico, lo que puede llevar a la formación de flujos convectivos de aire por diferencia de densidad. Este mecanismo es capaz de transportar oxígeno de manera mucho más eficiente que la difusión. Tanto este mecanismo como la difusión están controlados por la permeabilidad del tranque y la reactividad de los sulfuros.
- Advección: Es ocasionado por corrientes de viento que impactan sobre la estructura, pudiendo penetrar hacia zonas interiores. No es considerado un mecanismo relevante y está controlado por la porosidad del medio.
- Bombeo barométrico: Esta ocasionado por cambios en la presión atmosférica, donde un aumento en la presión permitiría el ingreso de aire al sistema. También está controlado por la porosidad.

2.1.3. Drenaje Minero

El drenaje minero corresponde al proceso fisicoquímico de transporte de efluentes provenientes de la interacción del material residual minero con las condiciones ambientales (Gascon et al., 2015). La oxidación de sulfuros, disolución de carbonatos y/o silicatos y la precipitación de mineralogía secundaria son los principales procesos que condicionan la calidad del agua en el tranque, mientras que los procesos de transporte son los encargados de movilizar los componentes del sistema.

Los tipos de drenaje minero son clasificados de acuerdo a sus características fisicoquímicas, donde lo más usual es hacerlo de acuerdo a su acidez. Los tipos de DM que se pueden producir corresponden al DM alcalino (DMAL), DM neutro (DMN) y DM ácido (DMA). Para este trabajo se considera el caso de DMA, caracterizado por pH < 6, niveles de sulfato elevados y metales en solución. Este proceso que evoluciona en el tiempo, por lo que una caracterización de las etapas del DMA se incluye en el anexo A.

2.1.3.1. Factores que influyen en el proceso de generación de DMA

La generación y movilización de los efluentes resultantes del DMA están influenciados por diversos factores, lo que hace que sus condiciones fisicoquímicas sean dependientes de cada uno de estos en cada ambiente del tranque. Por lo tanto, es esencial conocer estos factores y su mecanismo de acción en la zona de estudio, para poder llegar a conclusiones que tengan sentido dentro de un sistema tan complejo. En la figura 2.3, se esquematizan las distintas interacciones que juegan un papel en el proceso de generación de DMA.



Figura 2.3: Esquema que sintetiza los factores que influencian la generación y transporte de DMA (Gascon et al., 2015).

A continuación, se detallan los factores que influencian el comportamiento del DMA, separados con respecto a si condicionan las tasas de disolución de los sulfuros o la calidad

del fluido durante su transporte de acuerdo a lo explicado en la guía GARD (INAP, 2012).

Factores que influyen en las tasas de oxidación de sulfuros

Con respecto a los factores que influencian las tasas de disolución de sulfuros, estos se separan en 3 tipos: relacionados al mineral sulfurado, al ambiente o al oxidante.

El primero de los factores, está asociado a las características físicas y químicas del mineral presente en el relave, y los factores que lo influencian son:

- Tipo de sulfuro: asociado a las diferencias en las tasas de oxidación documentadas para los distintos sulfuros.
- Superficie específica (SE): Está ligado al tamaño de partícula y resulta altamente influyente, ya que proporciona una mayor área para que los agentes oxidantes interactúen con la fase.
- Composición: Impurezas en la estructura cristalina disminuyen la resistencia a la oxidación.
- Cristalinidad: Los sulfuros idiomorfos tienden a tener tasas de oxidación menores que otros con menor grado de cristalinidad. Esto está asociado a que en minerales ehuedrales la SE y las fuerzas superficiales tienden a ser menores, disminuyendo la reactividad.
- Morfología: Se encuentra relacionada al hábito del mineral y a la proporción de mineral que ha sido desprendido de la roca que lo contenía (grado de liberación). Cristales con alto intercrecimiento o con poco grado de liberación tienen menos superficie específica efectiva que la que se podría obtener midiendo o calculando este parámetro.
- Asociación mineralógica en el relave: Debido a diferencias en los potenciales de electrodo estándar de los distintos sulfuros, se puede producir la oxidación preferencial de uno de estos cuando se encuentran en contacto electroquímico. Esto ocurre cuando sulfuros con bajo potencial electrodo (e.g. galena, esfalerita) interaccionan con sulfuros que tienen un potencial alto (e.g. py), produciéndose la oxidación preferencial de los primeros.
- Actividad biótica: Como se mencionó anteriormente, es muy importante recalcar que la calidad del agua y la oxidación de los sulfuros se ve sumamente influenciada por la actividad bacteriana que pueda existir dentro del tranque (Diaby et al., 2007; Wakeman et al., 2008). Las colonias de bacterias oxidantes y reductoras se ven favorecidas por las condiciones de pH y temperatura (Gascon et al., 2015) permitiendo su reproducción y catalización de las reacciones de oxidación de sulfuros mostradas anteriormente o participando activamente en la oxidación y reducción de hierro. Además, algunas especies bacterianas pueden ubicarse en la superficie de los sulfuros, creando su propio microambiente favorable para proliferar (Jamieson, 2004).

Luego, el pH, pe y la temperatura son factores ambientales que tienen influencia directa sobre las tasas de disolución de los sulfuros (velocidad de disolución) y la actividad biótica del tranque (condiciones para proliferación). Cabe destacar, que el pH juega un papel sumamente protagonista en las reacciones de oxidación de sulfuros y las reacciones que desencadena,

especialmente al llegar a rangos donde puede producirse la proliferación de bacterias catalizadoras (INAP, 2012). Por último, los factores relacionados al oxidante son el tipo (O_2 o Fe³⁺) y su concentración, ya que participan en las ecuaciones 2.1 y 2.5. Es de especial importancia el oxígeno, que participa de todas las reacciones de oxidación de la pirita y presencia de colonias bacterianas.

Factores que influyen en el la calidad del efluente durante el transporte del DMA

Por otro lado, los factores que condicionan la calidad del agua durante el transporte del DMA se separan en químicos, físicos o biológicos. Es muy importante considerar que aunque se separen los factores relacionados al transporte en estas categorías, cada una de sus partes se encuentra relacionada y forma parte de un sistema complejo (ANID, 2012).

Factores Químicos

- pH: Es el parámetro que condiciona en mayor medida la movilidad de metales en solución.
- pe: Controla procesos de oxidación y reducción de algunas especies metálicas. Además, controla la especiación de la solución afectando la movilidad y/o toxicidad de la solución.
- Composición del efluente: La presencia y disponibilidad de ciertos ligandos puede afectar la movilidad de algunos elementos.
- Procesos de atenuación: Se incluye la precipitación de mineralogía secundaria y la adsorción. Estos procesos controlan la movilidad y concentración de elementos en solución. El proceso de adsorción se detalla con mayor profundidad más adelante.
- Reacciones de neutralización: La interacción entre los efluentes y minerales neutralizadores puede resultar en un aumento del pH, controlando la concentración de metales móviles.
- Reacciones fotoquímicas: Está relacionado a procesos de reducción de especies, por lo que por ejemplo en el caso del sistema del Fe puede liberar Fe²⁺ a solución, aumentando su movilidad.

Factores Físicos

• Movimiento del agua: Como ya se mencionó anteriormente, un flujo de agua es capaz de transportar los productos de la oxidación de manera indefinida por el tranque. La característica principal para este proceso es la conductividad hidráulica del acuífero, que a su vez también controla el tiempo de residencia del agua. Por lo tanto, de manera general una mayor conductividad hidráulica resultaría en un menor tiempo de residencia y se vería reflejado en una menor influencia de la mineralogía sobre la calidad de agua original.

• Factores Climáticos: Asociado a los procesos de precipitación y evaporación. El primero, aporta agua al sistema, disminuyendo las concentraciones de los elementos en solución. Sin embargo, si existen sales efforescentes en el tranque estas se disolverán, liberando iones al agua y transportándolos a secciones más profundas. Esto puede generar un control estacionario de la calidad del agua, especialmente en zonas áridas o semi áridas (Dold, 2010). Por otro lado, la evaporación se produce en la sección más somera del tranque de relave y debido a la pérdida de agua se produce un aumento en la concentración de los iones. Esto facilita la precipitación de las sales efforescentes.

Factores Biológicos

- Tipos de bacterias: El tipo de bacteria presente en el tranque de relaves es muy relevante ya que pueden actuar como catalizadoras de las reacciones revisadas anteriormente. La variedad de especies bacterianas reconocidas pueden participar en la oxidación de sulfuros (aumento de los productos de reacción), reducción de especies acuosas y oxidación de especies acuosas (afecta la movilidad de los elementos).
- Interacción biológica: La interacción del efluente con materia orgánica como plantas puede absorber parte de los compuestos, modificando sus condiciones y permitiendo la precipitación de nuevas especies.

2.1.3.2. Adsorción en superficie

Corresponde a un proceso fisicoquímico que sucede en la interfaz entre dos fases. En este, los átomos, iones o partículas de una de las fases (adsorbato) se adhieren a la superficie la la otra (adsorbente o sustrato). Cada especie tiene un potencial de atracción particular, el cual hace que se genere una unión con el adsorbente bajo las condiciones fisicoquímicas adecuadas (Samorjai & Li, 2010). El cambio en las condiciones y/o la adsorción de iones puede alterar la energía libre de la superficie y, por lo tanto, afectar la afinidad de la superficie por los iones en la solución acuosa.

Existe extensa literatura acerca de los distintos hidróxidos de hierro y sus capacidades como adsorbentes de metales pesados o contaminantes como el arsénico o fósforo (Gupta & Chen, 1978; Dzombak & Morel, 1990; Beckett, R., 2013) debido a sus capacidades para generar complejos con especies y su alta superficie específica. En los sistemas de tranque de relaves, en donde existen altas concentraciones de iones en solución, también se produce la precipitación de hidróxidos de hierro los cuales tienen un efecto considerable sobre el control de las concentraciones de algunos compuestos (Langmuir et al., 1999; Morin & Calas, 2006).

Este fenómeno en hidróxidos de hierro implica la modificación de la superficie del material con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y químicas. Desde un punto de vista termodinámico, la complejización superficial puede alterar la energía libre de la superficie del material y, por lo tanto, afectar su comportamiento en solución acuosa. Por ejemplo, la presencia de moléculas orgánicas puede afectar la capacidad del hidróxido de hierro para adsorber metales pesados y contaminantes orgánicos. Esto se debe a que la complejización superficial puede cambiar la estructura de la superficie y alterar la afinidad de la superficie por los iones en la solución.

Finalmente, existen diversos autores que han estudiado las capacidades adsorbentes de los hidróxidos de hierro, el cual tiene un alto impacto sobre la calidad del agua, especialmente en la remoción de elementos altamente tóxicos como el As (Wilkie & Hering, 1996; Mercer & Tobiason, 2008; Dixit & Hering ,2003). En la figura 2.4 se muestra la capacidad de la ferrihidrita para adsorber As de una solución. En pH alcalino el As está presente como oxianión en solución, donde a medida que disminuye el pH esta especie se vuelve inestable y el As tiende a complejizarse en superficie.



Figura 2.4: Influencia del pH en la adsorción de As(V), a distintas concentraciones de As(V) inicial. ferrihidrita disponible= 0.03 g. \blacksquare [As(V)]₀= 100 μM ; \triangle [As(V)]₀= 50 μM ; • [As(V)]₀= 35 μM ; \bigcirc [As(V)]₀= 10 μM . Extraído de Dixit & Hering (2003). La solución Agua post procesamiento presenta un [As(V)]₀ \approx 1000 μM

2.2. Marco Geológico

Radomiro Tomic, Chuquicamata y Ministro Hales, son yacimientos del tipo pórfido cuprífero los cuales se ubican en una franja de mega pórfidos de orientación N-S. Estos yacimientos tienen su génesis en el emplazamiento del Complejo Intrusivo Chuquicamata y Complejo Intrusivo Ministro Hales durante el Oligoceno Tardío - Eoceno Temprano (Ossandon et al., 2001; Cuadra & Rojas, 2001; Rivera et al., 2012).

El basamento del distrito está compuesto por rocas plutónicas y metamórficas pertenecientes al Complejo Metaplutónico Cerros de Chuquicamata (Carbonífero - Pérmico) y el Complejo Metamórfico Limón Verde (Paleozoico Tardío). En cuanto a las unidades sedimentarias, estas van desde el Triásico (Fm. Tuina) hasta depósitos fluviales, aluviales y cubiertas antrópicas del cuaternario. Además, dentro del distrito la Falla Oeste es el rasgo estructural más relevante y separa la zona en dos bloques tanto de manera física como por los rasgos mineralógicos, el Bloque Este y Bloque Oeste. Por último, los yacimientos del trabajo se ubican sobre la franja metalogénica del Oligoceno Tardío - Eoceno Temprano en el contexto de la metalogénesis en Chile. Un mayor detalle en el marco geológico se puede encontrar en la sección de anexo B.

2.2.1. Geología de los yacimientos

Los yacimientos pertenecientes al Distrito Chuquicamata son depósitos del tipo pórfido cuprífero, que se encuentran sobre al franja metalúrgica de Cu-Mo del Eoceno Tardío - Oligoceno Temprano, la cual tiene una extensión de 1.400 Km desde la latitud 18°S hasta los 31°S (Maksaev V. et al., 2007, Tomlinson, A. et al. 2018). El emplazamiento de los complejos intrusivos Chuquicamata y Ministro Hales se da dentro de un régimen transtensional y acortamiento (Lindsay et al., 1995; Maksaev V. et al., 2007; Rivera et al., 2012; Tomlinson, A. et al. 2018) durante el Ciclo Incaico. Posterior a los proesos que dan génesis a los yacimientos, la actividad de la Falla Oeste disecta los cuerpos mineralizados y los desplaza, quedando distribuidos como se puede ver en la figura 2.5.

2.2.1.1. Litología

Chuquicamata



Figura 2.5: Distribución espacial de los yacimientos de Distrito Chuquicamata y la Falla Oeste. Extraído de Tomlinson, A. et al. 2018, basado en Díaz (2010).

El yacimiento Chuquicamata se encuentra emplazado dentro del Complejo Intrusivo Chuquicamata. Como se mencionó anteriormente, dentro este se reconocen cuatro variedades texturales las cuales se denominan como Pórfido Este, Pórfido Oeste, Pórfido Banco y Pórfido Textura Fina.

El Pórfido Este corresponde a una granodiorita de biotita y hornblenda de color gris rosado a blanquecino, con textura inequigranular porfírica, tamaño de grano de medio a grueso y abundantes fenocristales (>65%). Lo componen cuarzo en agregados policristalinos, plagioclasa (>50% de la masa total) y cristales de ortoclasa. En cuanto a la mineralogía máfica, esta representa el 2-5% de la roca. La masa fundamental varía del 5% al 35% de la roca. Los minerales accesorios de este cuerpo son la magnetita, circón, apatito y titanita.

La litología del Pórfido Oeste es de microgranito y microgranodiorita de biotita de color rosado claro y textura inequigranular porfírica. Los fenocristales representan el 35% de la roca y se describe plagioclasa, megacristales de ortoclasa pertítica, agregados policristalinos de cuarzo y biotita. La masa fundamental es aplítica fina y contiene cuarzo, ortoclasa, plagioclasa y biotita subordinada.

El Pórfido Banco varía entre un microganito a micromon-

zodiorita cuarcífera de biotita, color gris claro a gris medio y textura inequigranular porfírica. La componen fenocristales de grano fino a medio (30%) compuestos por plagioclasas, cristales poikolíticos de ortoclasa, agregados policristalinos de cuarzo y escasa biotita.

El Pórfido de Grano Fino lo define Ossandón et al. (2001) como una roca félsica hipabisal de color gris, que presenta una textura hipidiomórfica.

Radomiro Tomic

El cuerpo Radomiro Tomic se encuentra 3 a 5 Km al norte de Chuquicamata y se ubica dentro del mismo complejo hipabisal que este. Litológicamente se distinguen tres unidades, pertenecientes al Complejo Intrusivo Chuquicamata los cuales son el Pórfido Este, Pórfido Oeste RT y Pórfido Fino RT.

El Pórfido Este corresponde a una granodiorita y monzodiorita cuarcífera de textura equigranular a inequigranular porfírica. En cuanto a los fenocristales se reconocen plagioclasas, cuarzo en agregados policristalinos y ortoclasa. También se describe biotita (2-4%). Magnetita, apatito, circón y titanita son los minerales secundarios presentes.

El Pórfido Fino RT se define como una micrograndiorita de biotita con color gris claro y gris a blanco rosáceo, presenta una textura hipidiomórfica inequigranular porfírica. Los fenocristales representan entre un 50-60 % del volumen de la roca y se describen cristales de plagioclasa, cuarzo, biotita y feldespato potásico. Por último, minerales accesorios son magnetita, apatito, circón y titanita.

El Pórfido Oeste RT es una microgranodiorita a micromonzodiorita cuarcífera de biotita con textura inequigranular porfírica. Los fenocristales representan entre un 20-45% de su volumen, encontrándose plagioclasa, cuarzo policristalino, biotita y feldespato potásico. Como minerales accesorio se encuentran magnetita, circón, titanita y apatito.

Ministro Hales

El yacimiento Ministro Hales se emplaza dentro del Complejo Intrusivo Ministro Hales, donde se reconocen tres unidades denominadas Pórfido MM, Pórfido Cuarcífero MM y Pórfido Dacítico MM.

El Pórfido MM se define como una microgranodiorita de biotita y hornblenda con textura inequigranular porfírica a equigranular. Presenta fenocristales de albita, biotita y anfíbol biotitizado. Mientras que la masa fundamentas es fina con cuarzo y feldespato potásico. También presenta titanita, a veces reemplazado por rutilo o leucixeno. Pórfido Cuarcífero MM se describe como una roca félsica de textura porfírica afectada por una alteración potásica intensa. Presenta agregados de cuarzo policristalino, cristales de feldespato y megacristales de feldespato potásico. La masa fundamental es aplítica de grano muy fino a microcristalino y la componen cuarzo y sericita. El Pórfido Dacítico MM se define como diques dacíticos delgados, leucocráticos y de textura porfírica afanítica. Presentan fenocristales de plagioclasa, cuarzo, hornblenda subordinada y localmente megacristales de feldespato potásico. La masa fundamental es afanítica y está compuesta por cuarzo y sericita (Zentilli et al., 2018).

2.2.1.2. Alteración Hidrotermal y mineralización

Chuquicamata

Corresponde a un yacimiento de tipo pórfido cuprífero de Cu-Mo con trazas de Au, Ag, Zn, As, Re, Pb, Sb, Se y U. Dentro de este depósito se han distinguido los siguientes tipos de alteración hidrotermal junto con su mineralogía asociada:

Alteración Potásica Temprana: Caracterizada por el remplazo de los minerales máficos por agregados de biotita hidrotermal, titanita por rutilo y microvetillas de cuarzo y feldespato potásico (Tomlinson et al., 2018). Afectó a básicamente todo el Complejo Intrusivo Chuquicamata sin afectar en gran medida su textura. Dentro de esta alteración se describe biotita, feldespato potásico, albita, ortoclasa, magnetita, bornita, calcopirita y marginalmente pirita. Las leyes de cobre varían de 0.2 a 0.5 % (Rivera et al., 2012).

Alteración Potásica Principal: Ubicada principalmente hacia la sección oriental del yacimiento, se caracteriza por el reemplazo parcial a total de los feldespatos y biotita por agregados de feldespato potásico con cuarzo y albita secundaria. Además, estos minerales también se encuentran mineralizando vetillas y microvetillas con presencia común de anhidrita. Se reconocen 2 facies principales dentro de la zona llamada *Potásica Intensa*, la primera con fuerte obliteración y blanqueamiento de la roca caja denominada *alteración K-Sil*. Está asociada a la alteración potásica principal y presenta mineralización de bornita y calcopirita con cantidades menores de digenita en vetillas, microvetillas y diseminados.

Estas rocas se intercalan con franjas de alteración denominada *sericita gris verdosa*, la cual se caracteriza por un reemplazo de la mineralogía original a un agregado de sericita color verdoso, cuarzo, feldespato potásico y sulfuros diseminados. Se encuentra asociada a una alteración transicional entre la potásica y el evento sericítico poste-



Oxidado Veta-falla

Falla

Stockwork de cuarzo

rior y contiene bornita, calcopirita y cantidades menores de diagenita que representan el 1 % de la roca (Tomlinson, A. et al. 2018). Las leyes de Cu varían desde 0.8 a 1.5 %.

Alteración Transicional Potásico-Sericítica: Se caracteriza por el reemplazo parcial a total de la mineralogía original por agregados de sericita gris verdoso con vetillas subparalelas de cuarzo, cuarzo-molibdenita y cuarzo-bornita (\pm bornita, calcopirita y/o diagenita subordinada). Además, a esta alteración se le asocia el desarrollo de las denominadas vetillas azules que corresponden a vetas y vetillas bandeadeas de cuarzo-molibdenita, que

alcanzan largos del orden de metros y por las relaciones de corte se infiere que el evento es coetáneo con respecto al evento potásico principal. Finalmente, las leyes de cobre en esta zona va entre 0.7-0.8 %.

Alteración Propilítica: Presente en el distrito hacia su zona más oriental, se caracteriza por la mineralización de clorita en vetillas y reemplazando biotita. También se ve hematita especular diseminada y en vetillas y presencia subordinada de calcita, ankerita, epidota, albita y pirita. Esta zona es considerada estéril y los sulfuros dentro de esta representan <0.6% del volumen.

Alteración Sericítica Principal: Presente en el sector Occidental del yacimiento y descrita como una alteración pervasiva con blanqueamiento de la roca. Se observa un casi completo reemplazo de la mineralogía original por agregados de sericita, cuarzo y pirita que representa un 50 % del total de sulfuros y un 1 % del volumen total de la roca (Tomlinson et al., 2018). A esta alteración se le asocian diversos eventos de mineralización de sulfuros que se dan de manera diseminada y/o en vetilla. El volumen de sulfuros representa usualmente >2% y los cuales se encuentran sobre impuestos.

En el primer evento se da en condiciones de sulfuración intermedia, mineralizando asociaciones de pirita-digenita (\pm bornita), pirita-bornita y pirita-calcopirita; que transicionan a asociaciones de alta sulfuración con pirita-covelina-esfalerita (\pm enargita) y pirita-enargita (\pm esfalerita). Además, se describen cantidades menores de galena, tennantita-tetraedrita, famatinita y luzonita (Faunes et al., 2005). El último evento de precipitación se da cercano a la falla Oeste, desarrollando vetillas estériles de pirita y marginales sulfuros de baja ley de cobre. Dentro de esta alteración también se observa una franja paralela a la falla Oeste donde se reconoce una alteración potásica de alta ley previa al evento sericítico denominada *Potásico Intensa Relicta* (PIR), coincidente con grandes aumentos en las leyes de cobre.


Figura 2.7: Perfil de la zonación vertical de la alteración supérgena en el yacimiento Chuquicamata. Extraído de Camus (2003).

Posterior a estos eventos hidrotermales, se produce la exhumación de los intrusivos (34-31 Ma) siendo afectados por procesos meteóricos y generando una zonación vertical característica de un enriquecimiento secundario (figura 2.7). Presenta en primer lugar, una zona argilizada de profundidad máxima 200 m y ubicada en la parte suroeste del yacimiento. Se observa caolinita, montmorillonita y alunita supérgena, junto con jarosita, natrojarosita, coquimbita, copiapita, amarantita, goethita y ferrimolibdita (Álvarez et al., 1980).

Luego, una zona de minerales oxidados de cobre de 150 m y ubicada en las rocas con alteración potásica. Se econtraba antlerita, brocantita, chalcantita, kröhnkita, además de chenevixita, atacamita, cobre nativo y crisocola menor (Álvarez et al., 1980). Finalmente, una zona de enriquecimiento secundario desarrollada en la zona sericítica con un promedio de 400 m verticales y un máximo de 750m. En ella, se observa un reemplazo total o parcial de calcosina o covelina. La primera está más presente hacia la parte superior de esta zonación (2.5% de Cu), mientras que hacia profundidad predomina la covelina (1.5% de Cu) (Ossandón et al., 2001).

Radomiro Tomic

En la mayor parte del yacimiento se observa una alteración potásica caracterizada por la mineralización de feldespato potásico y vetillas de cuarzo, junto con el reemplazo de los cristales de hornblenda por biotita hidrotermal. También se observa alteración sericítica de manera subordinada que se encuentra controlada por estructuras subverticales correspondientes a vetillas cuarzo-pirita-calcopirita (+andalucita) con halos sericíticos (Tomlinson, A. et al. 2018). Los sulfuros hipógenos en este yacimiento presentan una zonación al observarlo en planta, compuesto por un núcleo bornita-calcopirita; una zona intermedia con calcopirita (+pirita) y una zona exterior de pirita (+calcopirita) (Cuadra & Rojas, 2001).



Figura 2.8: Sección 10.700 del yacimiento Radomiro Tomic. Tomada de Tomlinson, A. et al. 2018, basada en Cuadra & Rojas, 2001.

Durante el Mioceno Inferior Alto a Mioceno Medio Bajo ocurrió el alzamiento de este yacimiento, siendo afectado por procesos de la superficie que desarrollaron una zonación vertical supérgena (figura 2.8). La zona oxidada (actualmente está prácticamente agotada), corresponde a una alteración predominantemente argílica supérgena que se separa en dos de acuerdo a su mineralogía. La sección somera se encontraba crisocola, atacamita, montmorillonita con cobre y en menores cantidades copper wad, jarosita, goethita y caolinita. En la sección inferior, dominaba la atacamita y menores cantidades de crisocola, arcillas de cobre y trazas de copper wad. Las leyes en esta zona alcanzaban el 0.6% de Cu, aunque también se reconocen zonas con vetillas pirita-cuarzo o fuertemente lixiviadas, cuyas leyes de cobre no superan el 0.2%.

Bajo la zona oxidada existe una zona de sulfuros con débil desarrollo que también se separa en su sección superior e inferior. La primera posee más del 80% de sulfuros hipógenos

con pátinas de calcosina (0.83% Cu) mientras que la segunda se observan pátinas de covelina (0.52% Cu). Finalmente, entre la zona oxidada y la zona sulfurada existe una pequeña zona mixta que contiene minerales sulfurados y oxidados.

Ministro Hales

Corresponde a un depósito tipo pórfido cuprífero de Cu-Mo con mineralización en vetas de Ag, As, Zn, (Sb, Au) de alta sulfuración en su parte superior. Dentro de este se han reconocido distintos eventos de alteración hidrotermal que se describen a continuación:

Alteración Potásica Temprana: Esta se reconoce en las partes más profundas del yacimiento (bajo cota 1.800, fig. 2.9) y corresponde al primer evento hidrotermal, asociado al emplazamiento del pórfido MM. La mineralogía encontrada en esta zona corresponde a feldespato potásico, anhidrita, sericita y biotita secundaria, con incipiente reemplazo a clorita. También presenta desarrollo de vetillas tempranas de biotita, vetillas de cuarzo con halos de feldespato potásico y vetillas de sericita gris verdoso. Además, en cuanto a la mineralogía hipógena, domina una asociación de sulfuración intermedia de bornita, calcopirita y digenita.

Alteración Sericítica: Desarrollada producto del enfriamiento del sistema hidrotermal. Se caracteriza por el reemplazo de la mineralogía temprana (principalmente feld-K y biotita) por agregados de sericita y grandes cantidades de pirita en vetas y vetillas tipo D.

Mineralización de Alta Sulfuración: Evento que origina la zona más económicamente interesante del yacimiento. Se produce por el continuo enfriamiento del sistema junto con el aumento de la sulfuración en este, lo cual se evidencia por las asociaciones de pirita-covelina y pirita-bornita-digenita. Esta etapa es caracterizada por el desarrollo de una alteración argílica avanzada junto con la generación de brechas hidrotermales, donde ocurre mineralización de pirita, enargita, calcosina, bornita y tennantita que presentan contenidos importantes de Cu, Ag, As, Zn, (Sb, Au).



Figura 2.9: Geología del yacimiento MMH. Modificado de Tomlinson, A. et al. 2018, basada en Diaz (2010).

Alteración Supérgena: Existe el desarrollo de una alteración supérgena con enriquecimiento secundario caracterizada por una zona oxidada y una de sulfuros poco desarrollada (figura 2.9). La zona lixiviada presenta espesores de 50 a 60 metros y presenta caolinita, alunita, jarosita, goethita y hematita local. Subyacente a esta, existe una zona oxidada que se presenta en horizontes delgados con crisocola, chenevixita y cantidades menores de malaquita y atacamita. Además, en sectores de los horizontes oxidados se retienen sulfuros parcialmente oxidados los cuales representan una zona mixta. Finalmente, la zona de enriquecimiento secundario se caracteriza por calcosina en pátinas con enargita y pirita.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Descripción del caso de estudio: Procesamiento mineral en CODELCO Distrito Chuquicamata

El procesamiento mineral corresponde a la serie de procesos por los cuales pasa la roca explotada para separar y concentrar los minerales de interés. Comúnmente, 2 líneas de procesamiento son las más utilizadas, que corresponden a la hidrometalurgia y la pirometalurgia que se aplican para procesar minerales oxidados y sulfurados, respectivamente. Ambos métodos comienzan en la mina con la extracción de roca con tamaños muy variables que llegan hasta bloques de 1-2 metros, desde donde es transportada a la planta de procesamiento en camiones. Para efectos de este trabajo solo se considerará la línea de pirometalurgia.

A continuación, se detallan los procesos de la cadena de pirometalúrgia de manera general, de acuerdo a la guía de procesamiento mineral de Codelco (2019). Es importante mencionar que pueden producirse leves cambios en este proceso que responden a la mineralogía explotada, con el fin de lograr un mayor grado de recuperación.

- Chancado: Es el primer proceso que se realiza en la planta, el cual reduce el tamaño de los bloques de roca que son transportados desde la mina. Se hace utilizando chancadores en 3 etapas, hasta obtener un diámetro relativamente uniforme de 1/2 pulgada (12.7 mm).
- 2. Molienda: A continuación, el material de la etapa anterior se mezcla con agua y se lleva a los molinos de molienda. Estas maquinarias consisten en cilindros metálicos que giran sobre sí mismos y que dentro contienen bolas o barras metálicas. La roca se va moliendo por acción de estos objetos metálicos en 1 o 2 etapas hasta lograr partículas con $d50=74 \ \mu m$ y $d80=300 \ \mu m$. Para comprobar que los fragmentos de roca tengan el diámetro requerido se utilizan hidrociclones, en otro caso serán devueltos al proceso de molienda hasta lograrlo.
- 3. Flotación: Se define como un proceso fisicoquímico de tensión superficial que separa los minerales sulfurados de mena con los minerales de ganga. Esto se logra utilizando

celdas de flotación, piscinas en donde se deposita la pulpa y se inyecta aire desde la parte inferior en forma de burbujas. Producto la incorporación de distintos aditivos, las burbujas arrastran consigo los minerales de interés hacia la superficie desde donde son recolectados y pasarán a la siguiente etapa con el nombre de concentrado de cobre. Para realizar este procedimiento necesario ajustar el pH del agua utilizada para extraer eficientemente la mineralogía de interés. Para la flotación de cobre se ajusta el pH a 10.8 - 10.9 (Salvo, 2022), mientras que para la flotación de molibdeno se ajusta el pH a 8 - 8.5 (Smuda et al. 2014).

Luego de extraer el concentrado queda en la celda el residuo denominado relave que mediante un sistema de disposición es llevado al lugar donde serán almacenados denominado tranque de relaves. En el caso de División Chuquicamata los residuos de flotación provenientes de todos los frentes de extracción es depositado en el tranque de relaves Talabre.

- 4. Espesado y filtrado: Debido a la gran cantidad de agua que posee la espuma recolectada se utilizan espesadores para disminuir el porcentaje de agua en estos hasta valores dentro del rango 35-50 % de agua. Luego se utilizan filtros que reducen aún más ese porcentaje hasta un cerca de 8-10 % de humedad en caso de ser necesario.
- 5. Fundición y electro refinación: Una vez se tiene el concentrado de cobre este se puede seguir purificando en la etapa de fundición. Esta consiste en un proceso de 11 etapas que elimina las impurezas del concentrado de cobre elevando su pureza desde un 30-40 % de Cu hasta un 99.7 % obteniendo como producto un ánodo de cobre. Últimamente, la electro refinación utiliza la disolución electroquímica de los ánodos de cobre que lleva a la depositación selectiva del cobre sobre los cátodos de cobre, resultando en un producto con una pureza de 99.99 %. De esta forma se eliminan tanto las impurezas sin valor económico como también las impurezas valiosas que posteriormente se recolectan como subproductos metálicos.

3.1.1. Agua de proceso en Distrito Chuquicamata

En cuanto al origen del agua de proceso, esta se compone en un 80 % de agua recuperada desde el tranque de relaves Talabre y un 20 % de agua del Río Loa (Smuda et al., 2014). Sin embargo, al procesar materia prima proveniente de tres yacimientos distintos es necesario ajustar los parámetros fisicoquímicos del agua para que el proceso de flotación logre una recuperación óptima para cada una de las mineralogías. Para la mineralogía de cobre en Chuquicamata se practica una flotación alcalina con $pH \sim 10,9$ (Smuda et al., 2014), muy similar a lo utilizado para material de MMH y RT (Salvo, 2022). Para procesar minerales con molibdeno se realiza un proceso de flotación selectiva donde se ajusta el pH a valores entre 8-8.5 (Smuda et al., 2014). Dentro de los aditivos utilizados en esta etapa son de interés para este trabajo los modificadores, dado que tienen un efecto sobre las condiciones fisicoquímicas del efluente, donde en distrito Chuquicamata se utiliza Ca(OH₂) (cal), CaO (cal viva), Na(OH) y H₂SO₄. Entre el resto de los aditivos colectores y espumantes se encuentra el NaSH, xantato de sodio, éter dimetílico, alcoholes y diesel, entre otros.

3.2. Descripción del caso de estudio: Tranque de Relaves Talabre

Para la construcción del modelo es requerida la caracterización del sistema, basada en los factores que condicionan sus procesos. En ese sentido, se presenta la información de las características generales, mineralogía y granulometría relacionada al tranque Talabre.

El tranque de relaves Talabre, es un depósito de relaves ubicado en la Región de Antofagasta, provincia El Loa, a 9 km de la ciudad de Calama, 5 km del poblado de Chui-Chui y a una altitud de 1.482 m.s.n.m. Este recibe los residuos de los frentes de extracción ubicados en Chuquicamata, Radomiro Tomic y Ministro Hales, y para el año 2019 cubría una superficie de 62 km² (Codelco, 2019), con una potencia máxima de 54 metros. Entró en operación el año 1952, donde se comenzaron a acumular los relaves descartados aprovechando la depresión del Salar de Talabre (Tomlinson et al. 2018), comenzando a expandirse y actualmente operando en la IX etapa de sus muros.

En la figura 3.1, se muestra un esquema del tranque Talabre que incluye sus límites, muros, sectorización actual y los puntos que representan los pozos de Smuda et al. (2014) considerados para este trabajo.



Figura 3.1: Esquema de tranque Talabre, su sectorización actual y sus muros (R: Muro Norte; V: Muro Oeste; A: Muro Sur). Modificado de Smuda et al. (2014)

La planta de procesamiento está ubicada en Chuquicamata, donde se capta el material de las faenas y es procesado. Una vez se realiza la flotación, los relaves son transportados mediante un sistema de conducción y depositación hacia el tranque. En este lugar son depositados de una forma que permita la captación del agua, que se separa a medida que se consolida el material. Además, debido a su gran tamaño se tiene un régimen de depositación de relaves que separa el tranque en diferentes sectores (S1-S8) manteniendo una playa activa por un periodo de tiempo para luego abandonarla. De acuerdo a literatura se reportan ventanas de hasta 5 años de inactividad de la playa (Dold, 2014; Smuda et al., 2014).

Por otro lado, la mineralogía que llega a la planta de flotación desde los frentes de extracción incluye feldespato potásico, cuarzo, biotita, plagioclasa, muscovita, anhidrita, clorita, caolinita y hematita. En cuanto a sulfuros presentes se reporta pirita, bornita, calcopirita, molibdenita, covelina, calcosina, enargita, digenita y esfalerita local (Smuda et al., 2014; Tomlinson et al. 2018). Lamentablemente, no se tiene una caracterización de los relaves que indique el porcentaje de cada una de las fases dentro de este.

Esta mineralogía pasa por los procesos de molienda y chancado, resultando en una granulometría de las partículas del relave que consiste en un 5.3 wt. % de partículas de arcilla, 68.6 wt. % limo, y 26.1 wt. % de arena (Smuda et al., 2014). En el tranque de relaves el valor del d50 en la planta de procesamiento es de 74 μ m y un d80 de 300 μ m (Salvo, 2022).



Figura 3.2: Esquema del pozo CT-6. Se muestra el nivel freático en verano (línea continua) y en invierno (línea punteada). Las zonas achuradas en gris corresponden a las zonas oxidadas enterradas. (Smuda et al., 2014).

También, dentro del tranque de relaves se reporta mineralogía secundaria como schwertmanita, ferrihidrita, jarosita, alunita, goethita, hematita, atacamita y una gran variedad de sales eflorescentes como halita, yeso, copiapita, atacamita, kronkita, thenardita, entre otros.

Como ya se mencionó anteriormente, Talabre cubre un área de más de 62 km² y lleva operativo más de 70 años, recibiendo 2.102 MT de relave para el año 2022 (CODELCO, 2022) que se dispone de una manera intermitente enterrando continuamente material que se encontraba en superficie y puede llevar hasta 5 años oxidándose. Esto puede ilustrarse con la figura 3.2, que muestra un esquema del pozo CT-6 de Smuda et al. (2014) donde se reconocen dos zonas oxidadas enterradas bajo la estratigrafía del tranque. Cabe mencionar que estas zonas oxidadas no se encuentran en todos los pozos, lo que también muestra la baja homogeneidad del sistema.

Esta técnica de depositación resulta problemática desde un punto de vista ambiental y sanitario, ya que producto de la disposición de relaves frescos (pH 9-11) sobre la pila oxidada puede producirse la disolución y transporte de productos resultantes de las reacciones que se había estado desarrollando, hacia zonas más profundas en la estratigrafía del acuífero. También, un pH alcalino modifica la estabilidad de las especies en la su-

perficie de los minerales. En el caso del As(V), un aumento en el pH desestabiliza sus especies superficiales y las libera a solución en forma de oxianiones, los cuales son altamente móviles.

3.3. Caracterización del agua post procesamiento de Codelco distrito Chuquicamata

Dado que el modelo requiere una solución inicial que interactúa con la roca, se requiere caracterizar la calidad del agua post procesamiento en CDC.

Para esto, se utilizó la muestra de agua CT-12 del trabajo de Smuda et al. (2014) en Talabre. Esta muestra corresponde al agua presente en el relave posterior al procesamiento mineral, recogida desde el spigot justo antes de descartarse hacia el tranque. En la tabla 3.1 se muestran las concentraciones de los parámetros considerados para el modelo y PHREEQC. El único parámetro necesario para el funcionamiento de PHREEQC que no se medía en el artículo es el Si, por lo que se asigna un valor inicial bajo.

pH	9.12	ре	5.2
Al [mg/L]	0.04	K [mg/L]	213
Alk [mg $CaCO_3/L$]	224	Mg [mg/L]	8.93
As [mg/L]	98.12	Mo [mg/L]	2.67
Ca [mg/L]	745	Na [mg/L]	1773
Cl [mg/L]	1678	Si $[mg/L]$	0.01
Cu [mg/L]	0.01	$\mathrm{SO_4^{-2}} \; [\mathrm{mg/L}]$	2497
Fe [mg/L]	2.4		

Tabla 3.1: Calidad de la muestra CT-12 agua post procesamiento de Smuda et al. (2014).

En cuanto a las causas de los valores tan altos de elementos en solución, estos se explican debido a que 4/5 del agua de proceso proviene desde dentro del tranque de relaves, por lo que ya ha sido influenciada por los procesos de drenaje minero en el tranque y los aditivos modificadores aplicados antes de la flotación. Además, durante este proceso y el posterior transporte del relave hacia el tranque Talabre, también se produce la interacción del agua con la mineralogía procesada en donde el fluido busca alcanzar el equilibrio con el relave. Para efectos de este trabajo los minerales más relevantes son aquellos con baja solubilidad como el yeso o la alunita, que pueden afectar tanto la concentración de las especies acuosas como el pH o Eh.

3.4. Modelación en PHREEQC

PHREEQC 3.7.3 (Parkhurst & Appelo, 2021) es un *software* de modelación geoquímica de la *United States Geological Survey* (USGS) que implementa distintos modelos de especies acuosas y permite simular una variedad de cálculos hidrogeoquímicos como un sistema de reacción en celda (o *batch* en inglés), transporte unidimensional, cálculo de especiación química, modelación inversa y complejización superficial, entre otros. También, permite la modelación de sistemas acuosos y puede ser utilizado para predecir la evolución de la calidad del agua en sistemas naturales o en la evaluación de la efectividad de diferentes tecnologías de tratamiento de aguas. Los archivos que se ingresan en el *software* se ordenan en bloques asociados a una *Keyword* y en cada uno de estos es donde se ingresa la información relacionada al proceso que se quiere modelar. Para este trabajo se utilizaron las siguientes:

- SOLUTION: En este bloque se caracteriza la solución inicial tanto química como físicamente, además de la cantidad de esta que interactuará.
- PHASES: Aquí se definen las fases minerales que se usaron, para ello hay que definir su reacción de disolución, log K y dependencia a la temperatura del log K (Δ H).
- EQUILIBRIUM PHASES: Se utiliza para definir las fases que pueden reaccionan de manera reversible, precipitándose o disolviéndose buscando alcanzar el equilibrio al interactuar con una solución.
- RATES: En este bloque se definen las tasas de disolución de las fases minerales (mol/m²s) como expresiones matemáticas. Dentro de estas expresiones se pueden definir parámetros (PARMS) los cuales son dependientes del mineral y se ajustan en el bloque de KINETICS.
- KINETICS: Acá se ingresan las fases que reaccionan de forma cinética y se definen los parámetros planteados en el bloque de RATES.
- SURFACE: Se utiliza para caracterizar superficies disponibles para complejización superficial de acuerdo al tipo que se considere.

3.4.1. Construcción del modelo

Para simular los procesos planteados en un ambiente abiótico, se propone una columna tipo en el tranque de relaves Talabre (Smuda et al., 2014), la cual presenta una mineralogía homogénea en todo su volumen. El nivel freático del sistema se ubica a 2 metros bajo la superficie de acuerdo a observaciones en terreno (Dold, 2014; Smuda et al., 2014), lo que crea una zona vadosa (sobre NF) y una zona saturada (bajo NF).

En respuesta a estos dos ambientes con distintas condiciones *redox* se generan dos celdas de reacción, las cuales representan un cubo de 0.1 m de arista. El primero ubicado en la zona vadosa, 1 metro bajo la superficie y otro bajo la tabla de agua como puede verse en la figura 3.3 donde también se muestran algunas características relacionadas al ambiente de cada celda. Para ambas simulaciones se utilizó la misma mineralogía y química de agua inicial. Los cubos representan un volumen de relave y agua que interaccionan en un modelo de reacción *batch*, considerando una interacción entre relave de salida con el agua post procesamiento, sin mezclas con agua o mineralogía del TR. Finalmente, las celdas de simulación están representando un microambiente en particular dentro del tranque de relaves, el cual tiene las características definidas para la celda.



Figura 3.3: Columna esquemática del tranque Talabre y las celdas consideradas. Las partículas grises representan silicatos, mientras que las amarillas son sulfuros.

En primer lugar, la base de datos del proyecto se evalúa de acuerdo al trabajo de Lu et al (2022), donde se comparan algunas de las bases más utilizadas de acuerdo a distintos parámetros. En esta, se toma especial atención en que contenga las especies de interés para el trabajo, rango P-T y de fuerza iónica adecuados y una correcta trazabilidad del origen de los datos del código. Considerando estos factores, la base de datos elegida fue wateq4f.dat que funciona muy bien incluso en soluciones con alta fuerza iónica, como podría llegar a ser el caso del tranque Talabre. Además, tiene una variedad de especies adecuada que incluye algunos metales pesados y una gran confiabilidad de la base de datos, derivada de WATEQ4F de Ball & Nordstrom (1991). Los datos necesarios del Mo fueron tomados de la base de datos minteq.v4.dat y agregados al archivo de entrada.

En cuanto a las condiciones en el tranque, en primer lugar se asume una temperatura homogénea de 25°C para poder utilizar la base de datos *wateq4f.dat*, que no tiene la informa-

ción de ΔH incluida en las reacciones. En cuanto al contenido de agua en las distintas zonas, se considera que en la zona saturada se completa la totalidad de la porosidad en el acuífero, mientras que en la zona vadosa el agua ocupa un 50% de los vacíos de acuerdo a Ortega A. (2020). La concentración de O₂ en la zona vadosa se considerará 11% de acuerdo a los valores en Smuda et al. (2014) para una columna de relaves joven a 1 metro de profundidad.

Dado que no se tienen caracterizaciones de proporciones de las distintas fases en el tranque, se procede a tomar la mineralogía como supuesto, definiendo los porcentajes de cada fase particular de forma cualitativa tomando en cuenta lo indicado en Dold (2014) y Smuda et al. (2014). De acuerdo a estas consideraciones se presenta la tabla 3.2, donde se muestran las fases consideradas, proporciones, reacciones de disolución (de ser necesario) y el tipo de modelado que se llevará a cabo.

	% en relave	Reacción	Modelado
Cuarzo	33	-	-
Feldespato	28	$\mathrm{KAlSi_3O_8} + 4\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{K^+} + \mathrm{Al^+} + 3\mathrm{SiO_2} + 2\mathrm{H_2O}$	Cinético
Plagioclasa	20	$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O \rightarrow Na^+ + 3 H_4SiO_4 + Al(OH)_3^-$	Cinético
Muscovita	2	-	-
Arcillas	10	-	-
Biotita	1	-	-
Yeso	4.25	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longleftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$	Equilibrio
Clorita	1	-	-
Óxidos de hierro	0	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \longleftrightarrow Fe^{3+} + H_2O$	Equilibrio
Pirita	0.75	$FeS_2 + H_2O + 3.5O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2-}$	Cinético

Tabla 3.2: Modelado de las fases del tranque.

Con respecto a la tabla, la proporción de plagioclasa se considera únicamente como albita por el tipo de alteración y por una mayor simpleza en el modelo cinético. Asimismo, la proporción de sulfuro se considera únicamente como pirita por la existencia de extensa literatura acerca de su comportamiento, mientras que para otro sulfuros no existe información termodinámica robusta.

Por otro lado, para este trabajo se considera la precipitación de hidróxidos de hierro (representados por la ferrihidrita) y yeso. La variedad limitada de fases seleccionadas se debe a la falta de datos termodinámicos para todas estas, por lo que se consideran las más importantes para el modelo, siendo los hidróxidos de hierro parte de la generación de DMA, un mecanismo de atenuación de la concentración de Fe y su superficie es una interfaz de complejización superficial importante. El yeso representa a los sulfatos eflorescentes, aunque no considera la variedad de especies sulfatadas que pueden precipitar y funcionar como mecanismo de atenuación para otros elementos, especialmente en la zona vadosa donde se tienen altas tasas de evaporación. En cuanto a los hidróxidos de hierro, estos no se consideran en las condiciones iniciales de la simulación y solo se considera la cantidad de ferrihidrita precipitada dentro del sistema modelado.

Por último, dentro de la base de datos las reacciones de disolución de los feldespatos se hace reaccionando con H₂O. Esto significa que la disolución de estos no afecta de manera directa el pH de la solución. Sin embargo, la liberación de $Al(OH)_4^-$ sí controla la concentración de H⁺ al disociarse en las condiciones fisicoquímicas adecuadas.

SOLUTION

Para este bloque se considera la composición del agua post procesamiento, indicada en la tabla 3.1. En este bloque solo cambia la masa de agua para cada una de las celdas, de acuerdo a lo mencionado en la sección anterior.

PHASES

La mayor parte de las fases utilizadas para este trabajo están incluidas dentro de la base de datos *wateq4f.dat*. Solo añadiéndose al código las fases relacionadas con el Mo, provenientes de *minteq.v4.dat*.

EQUILIBRIUM PHASES

Dentro de PHREEQC, el parámetro que refleja si una fase en particular estaría precipitando o disolviéndose en la simulación es el índice de saturación (IS). Valores negativos reflejan que la fase está sub saturada en la solución, por lo que tiende a disolver, pasando lo contrario con valores positivos del IS. Para IS = 0 la fase está en equilibrio con la solución.

Para el yeso y los hidróxidos de Fe(III) se ajustaron los índices de saturación en 0, lo que permite que las fases precipiten o se disuelvan de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas. Por otro lado, para el $O_{2(g)}$ se usa un índice de saturación que representa el logaritmo base 10 de la fugacidad de la fase en el aire.

RATES

En el caso de la pirita, se utilizó la tasa definida en Williamson & Rimstidt (1994) para oxidación por oxígeno disuelto, dado que es la reacción dominante al rango de pH encontrado en la bibliografía. En esta fórmula, la velocidad de disolución de la pirita depende directamente de la concentración de O_2 en solución e inversamente de la concentración de H^+ .

$$r = 10^{-8.19} \ [O_2]^{0.5} \ [H^+]^{-0.11} \quad (mol/m^2/s)$$
(3.1)

Tanto para el feldespato potásico como la albita se usan las tasas de la base de datos cuyas fórmulas son sacadas de Sverdrup & Warfvinge (1995). La tasa de estos depende de las concentraciones de H⁺, OH⁻ y los valores de f_H, f_{H2O} y f_{OH}. Además, los constantes m, n, k_{H⁺}, k_{H2O} y k_{CO2} propias de cada mineral. Cabe destacar que f_H, f_{H2O} y f_{OH} dependen directamente de los valores de Al y cationes base (CB), que incluyen al Ca, Na, K y Mg.

$$r = k_{H^+} [H^+]^n \frac{1}{f_H} + k_{H_2O} \frac{1}{f_{H_2O}} + k_{OH^-} \frac{[OH^-]^m}{f_{OH}} + k_{CO_2} P_{CO_2}^m (kmol/m^2/s)$$
(3.2)

En el caso de los silicatos considerados, 3.2 aumenta en condiciones ácidas y alcalinas y tiene tasas bajas en medios neutrales.

KINETICS

En este bloque es necesario definir la eficiencia de la cinética y la superficie específica de cada fase involucrada en la interacción, además del tiempo de interacción y el tiempo de cada *step* de interacción. La eficiencia de la reacción corresponde a un número entre 0 y 1 que multiplica la tasa de disolución, pudiendo disminuir su cantidad. Por otro lado, SE es sumamente importante para la simulación, dado que este valor multiplica el valor resultante de la expresión de RATES resultando en la cantidad de mineral que se disuelve en cada *step*. En este caso, el tiempo de interacción elegido fue de 5 años con *steps* de interacción de 3.5 días. Las superficies específicas de cada mineral se calcularon utilizando la ecuación:

$$SSA_i = SSA_{relave} * \gamma_i \tag{3.3}$$

En donde γ_i corresponde a la fracción volumétrica de la fase y SSA_{relave} corresponde al área de superficie BET del relave (Salmon (2006)).

Para seleccionar los valores de SE se consideran los trabajos de Salmon (2006) y Zheng et al. (2016), donde se realizan mediciones en relaves con granulometrías similares al caso de estudio. Para el caso base se consideró una SE de 1.2 m^2 de acuerdo a Salmon (2006) donde se reporta un d50 de las partículas en el tranque de 63 [um]. Este valor se encuentra dentro del rango de SE medidas en Zheng et al. (2016) que va desde 0.62 a 5.68 m²/g, aunque este margen será más considerado para los análisis de sensibilidad. Por último, cabe destacar que la disolución de estas fases liberará a su vez iones de acuerdo a las reacciones en la tabla 3.2. La tabla 3.3 muestra las características del medio poroso consideradas.

Relave considerado							
d50 [um]	63						
BET SE $[g/m2]$	1.2						
Porosidad	0.396						
Densidad partículas $[g/cm^3]$	2.68						

Tabla 3.3: Características del medio poroso del modelo. La superficie específica y d_{50} se toman de Salmon (2006).

Es importante mencionar que debido a la heterogeneidad de asociaciones mineralógicas y granulométricas de las partículas, la superficie específica en estos sistemas puede variar de un TR a otro e incluso dentro de una misma estructura, lo que afecta en gran medida a las tasas de disolución de los minerales (Salmon, 2006).

SURFACE

Para este trabajo se considero el modelo de complejización superficial de doble capa difusa incluido en el *software*. Las reacciones de complejización provienen de la base de datos *wateq4v.dat*, el cual proviene del trabajo de Dzombak & Morel (1990). En este, se hace un análisis de la información disponible acerca de las características fisicoquímicas de la ferrihidrita para estimar sus características de superficie. En el presente proyecto se utilizan valores de superficie específica, densidad de sitios disponibles y las reacciones de complejización superficial propuestas por los autores para el caso base. En la tabla 3.4 se resumen las características consideradas para el HFO en el CB.

	SE $[m^2/g]$	Sitios tipo 1 [N°/mol Fe]	Sitios tipo 2 [N°/mol Fe]
CB	600	0.005	0.2

Tabla 3.4: Características de la superficie de la ferrihidrita (Dzombak & Morel, 1990).

Finalmente, en las tablas se muestran la reacciones de complejización superficial del arsénico y molibdeno, tomados de las bases de datos *wateq4f.dat* y *minteq.v4.dat*, respectivamente.

Reacción	Log K
$Hfo_wOH + AsO_4^{-3} + 3H + = Hfo_wH_2AsO_4 + H2O$	29.31
$Hfo_wOH + AsO_4^{-3} + 2H + = Hfo_wHAsO_4^{-} + H2O$	23.51
$Hfo_w OH + AsO_4^{-3} = Hfo_w OHAsO_4^{-3}$	10.58

Reacción	Log K
$\mathrm{Hfo}_{s}\mathrm{OH} + \mathrm{MoO}_{4}^{-2} + \mathrm{H} + = \mathrm{Hfo}_{s}\mathrm{MoO}_{4}^{-} + \mathrm{H2O}$	9.5
$\mathrm{Hfo}_{w}\mathrm{OH} + \mathrm{MoO}_{4}^{-2} + \mathrm{H} + = \mathrm{Hfo}_{w}\mathrm{MoO}_{4}^{-} + \mathrm{H2O}$	9.5
$\mathrm{Hfo}_{s}\mathrm{OH} + \mathrm{MoO_{4}}^{-2} = \mathrm{Hfo}_{s}\mathrm{OHMoO_{4}}^{-2}$	2.4
$\mathrm{Hfo}_{w}\mathrm{OH} + \mathrm{MoO}_{4}^{-2} = \mathrm{Hfo}_{w}\mathrm{OHMoO}_{4}^{-2}$	2.4

Es importante mencionar que la base de datos *wateq4f.dat* incluye otras reacciones de complejización superficial que también compiten termodinámicamente por usar esos sitios de reacción. Este comportamiento responde a la especiación y concentración de los elementos, los valores Log K de la reacción y las condiciones fisicoquímicas.

3.5. Calibración y validación

En esta sección se presentan las consideraciones tomadas para la calibración y validación del modelo.

3.5.1. Calibración

Debido a que se considera un modelo de reacción tipo *batch*, el principal parámetro que controla el comportamiento del sistema es el pH, el cual a su vez está controlado por la disolución de la pirita. Por esto, para obtener valores que se asimilen lo más posible a la realidad es necesario ajustar el comportamiento de la pirita en el modelo a lo observado. Los factores que se pueden modificar dentro de este modelo son la disponibilidad de oxígeno, proporción de las fases minerales, la superficie específica de estas y la eficiencia de su disolución cinética.

Como ya se mencionó anteriormente, la proporción mineral en el relave es un dato con el que no se cuenta en la literatura pública. Por esto, se ajustó la mineralogía del tranque de acuerdo las caracterizaciones litológicas y de alteración existentes para la zona de estudio. Cabe recordar que la proporción determinada en este trabajo es solo un caso particular, debido a la variabilidad de asociaciones minerales que pueden existir dentro del TR y por las diferentes mineralogías que se procesan en el distrito, las cuales provienen de hasta 4 frentes de extracción. Es por esto, que cambios en las condiciones iniciales de las fases cinéticas tiene un efecto considerable para los resultados del modelo, especialmente variando las cantidades de sulfuro disponible.

Por otro lado, la superficie específica de las fases también es un parámetro sumamente influyente en los resultados del modelo. En un principio se hizo el cálculo de SE de acuerdo a lo recomendado en la base de datos *wateq4f.dat* que utiliza el radio de las partículas. Sin embargo, usando este método la SE de la pirita resultaba ser sumamente alta, solo entregando resultados cercanos a la realidad teniendo que despreciar ese valor en más de 1 orden de magnitud. Es por esto que se decidió utilizar la metodología propuesta por Salmon (2006), basada en la SE BET del tranque, obteniendo mejores resultados.

La disponibilidad de oxígeno se comienza calibrando en equilibrio con los valores atmosféricos, sin embargo, esto resultaba en una tasa de disolución de la mineralogía mucho más extrema. Por esto, se consideró la disponibilidad de oxígeno medida en Smuda et al. (2014) a un metro de profundidad en le tranque, logrando ajustar de mejor manera el descenso del pH y liberación de iones.

Una vez se definen estos parámetros, se procede a ajustar la fórmula y eficiencia de la cinética de las fases del tranque para que se acoplen de mejor manera al caso particular estudiado. En primer lugar, el comportamiento cinético de la albita es anormal durante las primeras semanas, aumentando su IS y llegando a precipitar, lo que no sucede en la realidad y afecta las concentraciones de los elementos y el pH. Por esto se ajustó la tasa de disolución del mineral para que al tener IS positivos, esta se vuelva 0. A continuación, al ajustar las eficiencias de las tasas de disolución se obtuvieron mejores resultados utilizando para la pirita, feldespato potásico y albita, valores de 85 %, 60 % y 100 %, respectivamente. Estos cambios controlan de mejor manera la liberación de iones a la solución, especialmente en cuanto al pH y alcalinidad. En particular el porcentaje de eficiencia de la pirita fue ajustado de acuerdo al trabajo de Aburto (2017), donde se indica que en Radomiro Tómic el grado de liberación de sulfuro es cercana al 90 %, aunque se obtienen mejores resultados con el valor planteado anteriormente. La eficiencia de disolución del feldespato potásico se ajusta para que su tasa se mantenga menor a la de la albita, de acuerdo a Appelo & Postma (2005).

3.5.2. Validación

Para validar los datos obtenidos en las simulaciones de CB-V y CB-S, se utilizan las mediciones hechas en el trabajo de Smuda et al. (2014) presentadas en las tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4. En este trabajo se hacen mediciones fisicoquímicas a distintas profundidades en distintas columnas del tranque Talabre que se eligen de distintas playas inactivas, que llevan en ese estado entre 2 y 5 años. Las tablas con los datos de las mediciones hechas por los autores se presentan a continuación. Los pozos que corresponden a los períodos de 2, 3, 4 y 5 años se identifican como S-2, S-3, S-4 y S-5, respectivamente. Además, los números romanos que acompañan a estos códigos en las tablas de la zona vadosa indican la profundidad relativa de las mediciones, siendo la medición más somera del grupo la designada con el número I. Para los pozos de la zona saturada se indica la profundidad de cada una.

Zona Vadosa	2 años	5			3 años					
	T-2 I	T-2 II	T-2 III	T-2 IV	T-3 I	T-3 II	T-3 III	T-3 IV	T-3 V	T-3 VI
Ph	7.96	7.95	7.9	8.67	7.48	7.25	6.65	6.73	6.65	6.4
Eh (mV)	347	318	360	268	371	229	466	445	154	398
Al (mg/l)	0.56	0.53	0.65	0.75	0.18	0.12	0.82	9.26	0.12	0.05
Alk (mg_{CaCO3}/l)	28	4	32	128	176	192	200	160	216	100
As (mg/l)	1.05	0.04	0.2	5.25	0.05	0.06	0.05	0.01	1.56	0.03
Ca (mg/l)	768	831	624	708	663	767	830	932	727	743
Cl (mg/l)	1652	2683	4379	3340	3329	3872	6892	5435	3312	3497
Fe (mg/l)	2.45	2.8	2.25	2.27	3.1	4.65	17.98	298.0	11.45	2.93
K (mg/l)	275	298	450	283	375	449	742	539	368	376
Mg (mg/l)	16	3.5	21.3	10.54	156	176	285.7	225.3	145.8	143.7
Mo (mg/l)	3.99	3.77	7.57	6.25	3.17	10.05	16.04	3.42	2.16	5.06
Na (mg/l)	1883	2002	3418	2268	2779	3416	5483	4006	2320	2665
SO4 (mg/l)	2749	2243	3878	2984	3538	3998	4270	3693	3157	3230

Zona Vadosa

Tabla 3.5: Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona vadosa a los 2 y 3 años.

Zona Vadosa	4 años				5 años					
	T-2 I	T-2 II	T-2 III	T-2 IV	T-3 I	T-3 II	T-3 III	T-3 IV	T-3 V	T-3 VI
Ph	8.28	8.52	8.11	9.17	3	7.25	7.54	7.46	7.54	7.78
Eh (mV)	355	334	354	290	442	371	380	385	371	386
Al (mg/l)	0.01	0.01	0.06	0	23.32	0.05	0.1	0	0.1	0.05
Alk (mg_{CaCO3}/l)	20	28	8	120	-	4	60	24	36	12
As (mg/l)	0.6	0.7	0.4	13.5	0.02	0.01	0.09	0.5	2	0.7
Ca (mg/l)	582	847	810	818	619	681	714	694	716	686
Cl (mg/l)	2313	494	3803	3382	2767	830	632	3483	1850	2675
Fe (mg/l)	2.1	2.8	2.9	3.1	246.6	2.15	4.2	2.1	3.2	4.1
K (mg/l)	90	243	304	333	119	185	296	329	291	265
Mg (mg/l)	0	0	5.13	0	56.7	22.4	75.1	112.3	111.4	103.4
Mo (mg/l)	2.16	7.19	8.86	10.42	0.48	3.14	0.74	3.62	2.95	6.4
Na (mg/l)	653	2240	2560	2620	2062	1515	2369	2698	2875	2895
SO4 (mg/l)	2514	1932	2811	2504	3456	2714	3003	3214	3495	3709

Tabla 3.6: Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona vadosa a los 4 y 5 años.

Zona Saturada

Zona Saturada	2 años					3 años		
	T-2 2m	T-2 3m	T-2 4m	T-2 5m	T-2 5.5m	T-3 5m	T-3 6m	T-3 8m
Ph	9.09	9.87	9.76	8.32	7.53	6.68	6.2	6.7
Eh (mV)	296	225	220	275	277	137	112	299
Al (mg/l)	0.04	0	0	0.07	0.01	0.05	0.01	0.04
Alk (mg_{CaCO3}/l)	80	116	102	188	86	280	56	76
As (mg/l)	7.05	10.75	3.39	3.54	1.04	0.01	0.25	0.5
Ca (mg/l)	721	671	713	583	1163	562	672	744
Cl (mg/l)	2210	1362	378	2483	5371	10281	3175	2465
Fe (mg/l)	2.29	2.36	2.43	2.67	3.79	11.15	376.8	3.5
K (mg/l)	225	182	161	192	409	832	451	264
Mg (mg/l)	0	0	0	103	460.4	572.23	230	54.3
Mo (mg/l)	3.69	4.79	4.05	2.05	0.18	0.7	0.76	5.32
Na (mg/l)	1402	1450	1085	1436	3784	7040	3715	2360
SO4 (mg/l)	2235	2143	1904	3296	2570	7260	4038	2925

Tabla 3.7: Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona saturada a los 2 y 3 años.

Zona Vadosa	4 años				5 años		
	T-4 3m	T-4 4m	T-4 6m	T-4 8m	T-5 5m	T-5 6 m	T-5 8m
Ph	8	7.3	7.2	6.68	7.69	7.55	8.88
Eh (mV)	274	256	284	273	308	305	164
Al (mg/l)	0.1	0	0.02	0.05	0.01	0	0
Alk (mg_{CaCO3}/l)	104	132	56	56	52	60	128
As (mg/l)	2.74	2.6	6.1	0.34	0.01	0.2	0.5
Ca (mg/l)	780	629	719	800	367	514	611
Cl (mg/l)	5740	1908	4185	6592	397	1774	2458
Fe (mg/l)	4.89	3	4.2	4.68	1.2	1.6	1.9
K (mg/l)	436	272	436	414	63	116	209
Mg (mg/l)	114.6	110.8	64.2	56.6	5.6	3.2	0
Mo (mg/l)	9.8	2.25	10.36	12.38	3.3	15.53	14.97
Na (mg/l)	4243	2358	4445	4149	499	1099	1944
SO4 (mg/l)	3678	2939	3278	3480	1882	2130	2368

Tabla 3.8: Concentración de compuestos medidos en Smuda et al. (2014) en la zona saturada a los 4 y 5 años.

La comparación de estos se hace calculando el error relativo de los resultados del modelo realizado, siguiendo la siguiente fórmula:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{(Vm - Vr)}{Vr} * 100 \tag{3.4}$$

El porcentaje obtenido indica el error con respecto a los datos tomados del tranque de relaves Talabre, indicando también si es inferior o superior a la medición de acuerdo a si tienen signo negativo o positivo, respectivamente. Cabe destacar que estos valores son referenciales para comprender si estos se encuentran sub o sobre estimados, El Al, Cl y Mg no son considerados para la validación dado que dentro del código el Al no tiene un mecanismo de atenuación (dado que esto interfiere con los resultados de los procesos considerados, en particular en el pH) y los últimos 2 son conservativos. Por más que se intentó, no se lograron ajustar de buena manera los valores de los distitutos elementos a lo obsevrado en la realidad en las mediciones de Smuda et al. (2014). Las tablas con los resultados de validación se adjuntan en la sección de anexo C.

3.6. Análisis de sensibilidad

Para una mayor comprensión de la influencia de cada una de las variables del sistema sobre la calidad del efluente, se plantean análisis de sensibilidad de estas a partir del caso base. Para esto, se han seleccionado los parámetros más influyentes en la generación y transporte de DMA según se establece en la sección 2.1.4.2. Realizando estas variaciones, se espera poder discutir acerca de como afectan estos parámetros a la evolución y resultado final del efluente simulado. Esto resulta muy útil considerando también la gran variedad de ambientes que se pueden tener dentro de estas estructuras en la realidad.

Para lograr esto se presentan gráficos que muestran el comportamiento de las variables fundamentales para este trabajo a través del tiempo, las cuales son el pH, tasa de disolución de la pirita, ferrihidrita precipitada y concentración de arsénico en el efluente. En el caso del análisis de la complejización superficial solo se presenta el gráfico del arsénico en solución, ya que es el único que afecta sustancialmente. A continuación, se presentan las tablas 3.9, 3.10 y 3.11, donde se resumen los valores considerados para los distintos análisis de sensibilidad.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5 (CB)	Caso 6	Caso 7
Concentración [%]	0.1	0.5	1	6	11	16	21
IS	-3	-2.3	-2	-1.22	-0.958	-0.795	-0.677

Tabla 3.9: Concentraciones de O₂ consideradas para el análisis de sensibilidad.

Como ya se mencionó anteriormente, la disponibilidad de oxígeno en el tranque de relaves es fundamental para que se lleven a cabo todas las reacciones relacionadas al proceso de oxidación de sulfuros. Por esto se estudia el efecto de distintos porcentajes de oxígeno en equilibrio con la solución, lo que se traduce en cambios en la concentración de oxígeno disuelto con capacidad de participar en las reacciones.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3 (CB)	Caso 4	Caso 5
SE $[m^2/g]$	0.1	0.6	1.2	1.8	2.3

Tabla 3.10: Superficies específicas consideradas para el análisis de sensibilidad.

La superficie específica está asociada al tamaño de las partículas, que puede variar dentro del tranque de relaves dado que los procesos de chancado y molienda no generan un material de tamaño uniforme. Por esto, se varía la superficie específica del tranque considerando el rango de SE BET del trabajo de Zheng et al. (2016).

	Caso Mínimo	Caso Máximo
Sitios tipo 1 [N°/mol Fe]	0.001	0.01
Sitios tipo 2 [N°/mol Fe]	0.1	0.3

Tabla 3.11: Caso mínimo y máximo considerados para el análisis de sensibilidad tomados de Dzombak & Morel (1990).

Finalmente, se consideran los valores mínimos y máximos para los sitios de complejización superficial propuestos en Dzombak & Morel (1990). Esto permite comparar las diferencias en la adsorción de elementos de interés con la misma cantidad de ferrihidrita.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1. Limitaciones y supuestos del modelo

En esta sección se discuten las limitaciones y supuestos del modelo generado, las cuales se dividen entre asociadas al *software* y asociadas al acceso a la información.

Es muy importante mencionar que al ser un modelo que simplifica la realidad, algunos de los procesos e interacciones que suceden no se incluyen, en especial en relación a la actividad biológica que existe en estos sistemas. Por esto, este trabajo debe ser considerado como una herramienta para entender los factores que condicionan los procesos abióticos considerados, y no como un reflejo de la realidad del tranque.

4.1.1. Limitaciones y supuestos asociados al software

Los modelos de reacción en celda de PHREEQC asumen el equilibrio químico, lo cual en un sistema altamente dinámico como un tranque de relaves puede traer algunas limitaciones. En primer lugar, muchos de los procesos que ocurren dentro del TR no son instantáneos, sino que en realidad habría que abordar el problema desde un punto de vista cinético y no termodinámico. Este supuesto resulta problemático en el sistema del tranque Talabre, ya que partiendo de las mismas condiciones de borde de solución inicial el cálculo de la especiación será diferente para la zona vadosa y zona saturada, debido a sus distintas condiciones termodinámicas. Esto es especialmente importante al incluir en el modelo metales polivalentes como el Fe, Cu o As, donde la abundancia del elemento en sus distintos estados de oxidación depende de las cantidades iniciales, condiciones fisicoquímicas y tiempo de evolución. En particular dentro de este tipo de ambientes el par Fe^{+2} y Fe^{+3} , que se oxida de acuerdo a la ecuación 2.2, ejerce un fuerte buffer de Eh (Dold, 2014; Smuda et al., 2014) que controla a su vez la especiación de Fe en el sistema. En la realidad, la disponibilidad de Fe^{+3} es un limitante en la precipitación de HFO, que responde a la cinética de oxidación del hierro ferroso a férrico. Sería interesante plantear un modelo que modele cinéticamente este proceso para intentar entender de mejor manera el comportamiento del sistema del Fe en el tranque de relaves, sin embargo, esto escapa de la escala del trabajo.

Como ya se mencionó anteriormente, este tipo de sistemas es altamente dinámico y heterogéneo, por lo que distintos cambios en las condiciones iniciales o de reacción pueden afectar la calidad del efluente (INAP, 2012). En primer lugar, pueden existir cambios físicos de la estructura a lo largo del tiempo que condicionen los procesos simulados o transporte, como puede ser el cambio en la porosidad o variación en la superficie específica de los minerales, que en este trabajo se considera estático. Además, cambios en la velocidad del flujo o permeabilidad puede producir cambios en los tiempos de residencia del agua, afectando las interacciones que se producen. También, producto de la heterogeneidad del sistema, continuamente se producen procesos de mezcla que solapan las químicas resultantes de los procesos que ocurren en los distintos ambientes (Gascon et al., 2015). Para solucionar este problema se podría considerar integrar un modelo de transporte en 2 dimensiones que permita eliminar algunas de estas limitaciones permitiendo obtener resultados con menor error y que acoten las variables a discutir.

Otra limitación está asociada a la cantidad de fases que pueden ser consideradas para ser simuladas en equilibrio y cinéticamente. Los modelos cinéticos en PHREEQC funcionan a través de *steps*, que corresponde al tiempo sobre el cual se integran los procesos simulados para converger a una variación en la química de la solución. Sin embargo, el aumentar la complejidad de este modelo puede resultar en un aumento significativo del tiempo que demora la simulación, en especial cuando las variaciones en la química son muy pequeñas. También, al considerar una reacción en celda es imposible representar consistentemente las variaciones verticales de la mineralogía y efluente (Smuda et al., 2008; Smuda et al., 2014; Gascon et al., 2015) considerando el sector/ambiente que se intenta representar, por lo que hay que seleccionar valores fijos que representen una condición local. Finalmente, se toma el supuesto de considerar los hidróxidos de hierro solo como ferrihidrita e incluir el yeso y cuarzo en equilibrio. Un modelo que considere una mayor cantidad de las fases observadas en la zona de estudio puede entregar resultados más precisos, aunque para esto también sería útil integrar transporte en 2 dimensiones donde se puedan definir distintas celdas en la variedad de condiciones existentes.

Un comportamiento interesante en el modelo cinético es el de la albita, que muestra una tasa de disolución anormal, asociada a la especiación del Al y la definición de la fase en la base de datos *wateq4f.dat*. Como se puede ver en la tabla 3.2, la reacción de la fase libera aluminio en forma de hidróxido. Como se mencionó previamente, en PHREEQC la actividad de las especies involucradas en la reacción de cada fase se considera para el cálculo de su IS, el cual regula si esta se disuelve o precipita. Sin embargo, dependiendo de cómo se defina la fase mineral en la base de datos, el IS de saturación puede variar. En este caso particular, sucede que la especie de Al mayoritaria en las condiciones iniciales del modelo es el hidróxido de aluminio, que también participa en la disolución de la albita, elevando el IS de saturación a valores positivos cuando la concentración hidróxido aumenta lo suficiente, como se verá más adelante. En contraste, el feldespato potásico nunca llega a saturarse debido a la forma en que está definida su reacción, pese a que también libera aluminio al disolverse. Esto corresponde a una limitación, dado que en un sistema donde varían mucho las condiciones fisicoquímicas a lo largo del tiempo, pueden superponerse 2 procesos simulados obteniendo cantidades y comportamientos equivocados, como se mencionó en la sección de calibración del modelo.

4.1.2. Limitaciones y supuestos asociados al acceso a la información

La limitación de datos es un problema que puede afectar la precisión de los resultados. En este caso existe una notable falta de información acerca del tranque Talabre, ya que no fue posible realizar una campaña en terreno para recolectar información *in situ*, solo pudiendo encontrar una publicación que muestra mediciones de calidad de agua y mineralogía. Por esto, es necesario tomar algunas decisiones basadas en supuestos y estimaciones, lo que aumenta la incertidumbre en el modelo. En relación a la información publicada, se toma el supuesto que los pozos T-2, T-3, T-4 y T-5 (tabla 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4) representan pozos de características similares, por lo que las mediciones de agua realizadas en cada uno de ellos reflejarían la evolución general del efluente durante 2, 3, 4 y 5 años, respectivamente. Además, se asume que las mediciones que se hacen representan la calidad del agua *bulk* para esa profundidad, sin considerar la variedad de ambientes que pueden desarrollarse.

4.2. Casos Base (CB)

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones de reactor de celda en PHREEQC. En primer lugar, se presentan los resultados del caso base en la zona vadosa (CB-V) y zona saturada (CB-S) de acuerdo a las consideraciones tomadas en la metodología.

4.2.1. Zona Vadosa (CB-V)

En este caso, se pretende analizar la evolución de un relave con mineralogía fresca que interactúa con el agua post procesamiento con la que viene mezclada en forma de pulpa. Esto sucede bajo las condiciones físicas que se tendrían en la zona vadosa del tranque Talabre por un tiempo de 5 años. Las condiciones iniciales de la simulación y las variables de los distintos bloques del *software* para cada simulación se presentan en la sección de anexos D.

En primer lugar, en las figuras 4.1 y 4.2 se muestra la evolución de los parámetros relacionados a la calidad del agua del efluente en el sistema, a lo largo de la simulación.



Figura 4.1: Evolución parámetros químicos en la simulación.



Figura 4.2: Evolución parámetros químicos en la simulación.

En cuanto al pH (figura 4.1a), se puede observar una caída durante las primeras semanas de simulación, pasando de 9.1 a 5.5 para la semana 25. A partir de ese momento, el pH disminuye a una menor tasa, alcanzando un valor de 5 en la semana 198 y finalizando la simulación con pH = 4.9. Por otro lado, el potencial redox (figura 4.1b) comienza inmediatamente en 11.5 debido a la influencia del oxígeno en el sistema. Este valor va en aumento hasta cerca de la semana 40, en respuesta a los cambios en el pH. La alcalinidad de la solución desciende hasta el primer año (figura 4.1c), a continuación, comienza a aumentar su concentración lentamente hasta cerca de 45 mg_{CaCO3} para los 5 años. Del resto de los parámetros se discutirá junto con la evolución de las fases que tienen relación con ellos.

Para estudiar las fases que interactúan de forma cinética, se presenta la figura 4.3, que muestra los índices de saturación de estas durante la simulación y la figura 4.4, que muestra las tasas de disolución de los minerales junto con la cantidad disponible en el relave a través del tiempo.



Figura 4.3: Índice de Saturación de las fases en Kinetics.



Figura 4.4: Evolución de las tasas de disolución y cantidad de las fases modeladas de forma cinética a través de la simulación.

La pirita (figura 4.4a) presenta una rápida disminución en la tasa de disolución provocada por el aumento de la concentración de iones H^+ , como se puede ver en la ecuación 3.1. Dado que el oxígeno gaseoso se encuentra en equilibrio, la cantidad de este en la solución se mantiene constante, por lo que no influye en esta disminución. Cabe destacar que el descenso de eficiencia más notable en la tasa se da con pH 5.5, desde donde la disolución de la pirita se da más lentamente, llegando a un punto en que no puede seguir disminuyendo el pH de la solución. También, se libera sulfato y Fe a la solución como se puede ver en las figuras 4.1d y 4.1e. Finalizada la simulación se alcanzan a consumir cerca de 2 mmol de pirita (figura 4.4b).

En el caso del feldespato potásico (figura 4.4c), se puede ver que la tasa de disolución aumenta hasta llegar su máximo en 0.0018, para luego comenzar a disminuir muy lentamente. Esto último sucede debido al aumento de las concentraciones netas de cationes base y Al (figura 4.2), los cuales aumentan a su vez los valores de f_H , f_{H_2O} y f_{OH} en la ecuación 3.2. La disolución de esta fase eleva las concentraciones de K (4.1c), Al (4.1d) y Si. De acuerdo a la figura 4.4d, 1 mmol de esta fase se disuelve.

La tasa de disolución de la albita baja rápidamente en las primeras semanas hasta llegar a 0 (figura 4.4e), para luego aumentar rápidamente hasta -0.002 mmol/step, donde se estabiliza y muestra un comportamiento similar al feldespato potásico. El comportamiento en las primeras semanas está asociado al índice de saturación positivo de la fase en ese período de tiempo (figura 4.3). En t₀ se disuelve albita, saturando rápidamente el sistema en Al(OH)⁻₄ y haciendo que el IS se vuelva positivo. Esto cambia en la en la semana 25, donde la especiación del Al cambia y se comienza a disociar esta especie (figura 4.5), bajando nuevamente el IS hasta llegar a valores negativos en la semana 31, donde puede continuar su disolución. Por la disolución de la albita, aumentan las concentraciones de Na (4.1b), Al (4.1d) y Si. Al igual que el feldespato potásico, al final de la simulación se disuelve 1 mmol de albita (figura 4.4f)



Figura 4.5: Concentración de hidróxido de aluminio durante los primeros años de la simulación.

En las tres fases se puede observar una tendencia que responde al cambio en el pH visto anteriormente, que influye directamente en las ecuaciones 3.1 y 3.2. Como era de esperar, la oxidación de la pirita es el proceso que controla la liberación de iones H⁺ en un primer momento, lo que a su vez disuelve parcialmente los silicatos y libera los respectivos iones a la solución (figura 4.2).

Por otro lado, las fases modeladas en equilibrio se muestran en la figura 4.6.



Figura 4.6: Comportamiento de las fases en EP.

Se observa una precipitación de yeso desde el comienzo de la simulación (figura 4.6a), causada por la saturación de sulfato en solución. Al estar modelada en equilibrio, esta fase precipita para mantenerse con IS=0 y controla las concentraciones de Ca (4.2a) y sulfato.

Con el cuarzo sucede de la misma forma, respondiendo a la disolución de silicatos y evitando que se el Si se sobresature.

La ferrihidrita (figura 4.6b) muestra una precipitación constante a través del tiempo, llegando a 0.213 gramos para el final de la simulación. Este comportamiento se da por las condiciones termodinámicas oxidantes del sistema, junto con la continua disponibilidad de Fe^{+3} (figura 4.2f) para realizar hidrólisis. Producto de esto, las concentraciones de Fe en solución se mantienen muy bajas (figura 4.1e).

A continuación se presenta la figura 4.7, que muestra la adsorción de As y Mo a lo largo de la simulación.



Figura 4.7: Adsorción de As y Mo

Para el As se observa una adsorción continua que al final de la simulación acumula 10.83 mg de arsénico en la superficie de la ferrihidrita. Entre el comienzo de la simulación hasta la semana 40 se observa un marcado aumento en la proporción de las especies de As(V) hasta la semana 25 (figura 4.8a), donde comienza a descender esta proporción. Esto sucede por el aumento relativo de la concentración de otros compuestos que también compiten por los sitios de la ferrihidrita con el arsénico.



Figura 4.8: Concentración relativa de las especies mayoritarias de los sitios tipo 2 de la superficie de la Fh.

En el caso del Mo se observa una adsorción mucho más lenta (figura 4.7b), debido a que este se encuentra en menores concentraciones y tiene los valores log K de sus reacciones de complejización son más bajas que los de otras especies que compiten por los sitios, las cuales se ven beneficiados por las condiciones termodinámicas para lograr ocuparlos más eficientemente. A medida que el As va perdiendo eficiencia en ocupar estos espacios, el molibdato también comienza a aumentar la cantidad adsorbida por unidad de tiempo, llegando hasta los 0.048 mg Mo.

Finalmente, se presentan las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 las cuales sintetizan los comportamientos de los procesos y componentes planteados para el trabajo.



Figura 4.9: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 4.10: Relación de el Fe liberado en la oxidación de la pirita, Fe contenido en la ferrihidrita y Fe en solución. Como se puede observar debido a las condiciones la mayor parte del Fe en el sistema precipita en forma de HFO.



Figura 4.11: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

En la figura 4.9 se puede ver que a partir de la semana 40 tanto el pH como las tasas de disolución comienzan a mostrar cambios mucho más pequeños en comparación con las primeras semanas de simulación. Esto está asociado a la disolución de la pirita, que llega a un punto en donde el ácido liberado por la oxidación de la fase no puede seguir reduciendo el pH de la solución. Como las tasas de disolución de todas las fases son dependientes de la concentración de iones H⁺, desde ese punto los valores se estabilizan cerca de los que se aprecia en la figura.

4.2.2. Zona Saturada (CB-S)

Al igual que en la sección anterior, se simula la evolución de los procesos planteados a lo largo de 5 años dentro de la zona saturada del tranque Talabre. Para esto, se presentan las figuras 4.12 y 4.13 que muestran la evolución de los parámetros relacionados a la calidad del agua del afluente en el sistema, a lo largo de la simulación.



Figura 4.12: Evolución parámetros químicos en la simulación.



Figura 4.13: Evolución parámetros químicos en la simulación.

A partir de lo gráficos, se puede ver que no existen grandes cambios en el pH a lo largo de la simulación (4.12a), solo observándose una pequeña disminución de 0.1 puntos durante las primeras semanas. Por otro lado, el *pe* se mantiene constante hasta el tercer año de simulación, donde comienza a subir gradualmente hasta 5.7. En el caso de la alcalinidad, se puede ver que esta presenta un incremento brusco de 5 mg/l CaCO₃ al comienzo de la simulación, para luego comenzar a aumentar linealmente (4.12c).

En las figuras 4.14 y 4.15 se muestra el comportamiento de las fases modeladas cinéticamente.



Figura 4.14: Índice de Saturación de las fases en Kinetics.



Figura 4.15: Evolución de las tasas de disolución y cantidad de las fases modeladas de forma cinética a través de la simulación.

En primer lugar, en cuanto a los IS, la albita alcanza valores positivos (figura 4.14) debido al aumento en la concentración de hidróxido de aluminio (4.16), para la pirita y el feldespato potásico el IS se mantiene negativo durante toda la simulación. Debido a la ausencia de oxígeno disuelto, la pirita no reacciona y muestra una baja en su IS desde el tercer año de simulación que responde al aumento del pe (figura 4.14). En el caso del feldespato, la tasa de disolución se mantiene constante (figura 4.15c), mientras que para la albita esta comienza alta para luego saturarse en la solución y volverse 0 (figura 4.15e).



Figura 4.16: Molalidad de hidróxido de aluminio en la simulación.

En la figura 4.17 se muestra la evolución de las fases modeladas en equilibrio.



Figura 4.17: Comportamiento de las fases en EP.

Para el yeso se observa precipitación incipiente durante las primeras 15 semanas, para luego cambiar a una tendencia de disolución muy lenta que se ve reflejada en las crecientes concentraciones de Ca y sulfato (figura 4.13a y d)). Durante las primeras 4 semanas se observa la precipitación de ferrihidrita a una tasa del orden de 10^{-6} (un orden menos que en el CB-V), para luego reducirse a una precipitación casi nula posteriormente. Esto se ve reflejado en el descenso brusco en las concentraciones de Fe y pH durante las primeras semanas (4.12a y e). El cuarzo también precipita (figura 4.17c), aunque a una menor tasa que en el CB-V producto de la menor disolución de silicatos.

Ahora, en la figura 4.18 se muestra la adsorción de arsénico y molibdeno en la superficie de la ferrihidrita.



Figura 4.18: Adsorción de As y Mo

Como se puede ver, para el arsénico se comienza con una cantidad en superficie desde la primera semana, donde luego se produce una liberación de 0.0035 mg desde esta hacia la solución, también reflejado en el aumento en la concentración de este elemento en el efluente al comienzo de la simulación (figura 4.13e). Esto ocurre porque el aumento de la concentración de complejos de ácido silícico, que desplazan al arsenato de los sitios de la ferrihidrita (figura 4.19), lo que se detiene cuando cesa la disolución de albita. En el caso del Mo, la cantidad de este en superficie representa < 0.001%, por esto, no afecta en la concentraciones de este en solución (figura 4.13).



Figura 4.19: Concentración relativa de las especies mayoritarias de los sitios tipo 2 de la superficie de la Fh.

Por último, se presentan los gráficos de síntesis 5.48, 5.49 y 5.50.



Figura 4.20: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 4.21: Relación de el Fe liberado en la oxidación de la pirita, Fe contenido en la ferrihidrita y Fe en solución. Como se puede observar, la mayor parte del Fe en el sistema precipita en forma de HFO.


Figura 4.22: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

4.3. Análisis de sensibilidad

En esta sección se presentan los resultados de los análisis de sensibilidad para las variables más relevantes modificables en el modelo. Para cada caso propuesto también se generan gráficos de síntesis como los presentados en los CB-V y CB-S, para relacionar el efecto de estos sobre todas las variables relevantes. Los códigos y gráficos de síntesis de cada caso se encuentran en la sección de anexos D y E, respectivamente.

4.3.1. Disponibilidad de oxígeno

A continuación, se presentan las figuras 4.23, 4.24, 4.25 y 4.26 que muestran la evolución de los parámetros relevantes para el trabajo.



Figura 4.23: Evolución del pH a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.



Figura 4.24: Evolución de la tasa de disolución de la pirita a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.



Figura 4.25: Evolución de la cantidad de ferrihidrita a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.



Figura 4.26: Evolución de concentración de arsénico a través de la simulación para distintas concentraciones de oxígeno en equilibrio.

A partir de estos gráficos se puede ver claramente que un mayor porcentaje de oxígeno se traduce en un aumento en el valor de la tasa de disolución de la pirita como se muestra en la ecuación 3.1. A su vez, la tasa de disolución que presente la pirita dicta la tasa de descenso del pH. Para los casos de 6 %, 11 %, 16 % y 21 % O₂ se puede ver un descenso de este valor mucho más brusco, llegando a 6.5 en medio año o menos. Con valores de oxígeno más bajos el descenso más brusco se retrasa, mostrando un comportamiento más lineal en las figuras 4.23 y 4.24. También es interesante que los casos con menos de 11 % de concentración el pH no logra ser menor que 5, lo cual es sumamente importante en este tipo de sistemas, ya que desde ese punto la actividad biótica comienza a aumentar, catalizando algunas de las reacciones. Además, en estas simulaciones ninguno de los casos logra llegar a un pH inferior

a 3.5, desde donde es posible la oxidación de la pirita a partir de hierro férrico. En cuanto al tiempo que le lleva al sistema estabilizar las tasas de disolución, en todos los casos ocurre antes del año de simulación, aunque con menores concentraciones de oxígeno la curva de la tasa de disolución se hace menos pronunciada.

Por otro lado, en la figura 4.25 se puede ver la cantidad de ferrihidrita que precipita en el sistema, la cual también se asocia a la disolución de la pirita producto que esta última es la que aporta Fe a la solución. En el caso de tener concentración de O_2 atmosférico se produce la máxima precipitación de 0.24 g, que capta 12.17 mg de As par el final de la simulación. En contraste, para el caso con menor disponibilidad de oxígeno logran precipitar 0.031 g de ferrihidrita que solo logra adsorber 1.32 mg de As.

En cuanto a este parámetro, de acuerdo a Ritchie (2003) la disponibilidad de oxígeno es el factor determinante para que se lleve a cabo la oxidación de sulfuros. Pese a que se considera un valor de concentración de O_2 medido en Talabre, en el *software* se tiene una concentración constante en solución, mientras que en el sistema real esto lo rigen los procesos de transporte de oxígeno que puede pueden ser irregulares en el tiempo. También, las distintas concentraciones se pueden relacionar a distintas profundidades dentro del tranque (figura 4.27), por lo que las simulaciones de este análisis se podrían interpretar como distintos microambientes diferenciados solo por su profundidad en el TR. Estas variaciones verticales de concentración podrían ser aprovechadas de mejor manera utilizando un *software* que integre modelación y transporte en 2 dimensiones.



Figura 4.27: Distribución vertical de la concentración de oxígeno en la zona vadosa. Las mediciones de O_2 a la derecha son tomadas de Smuda et al. 2014.

4.3.2. Superficie específica



Figura 4.28: Evolución del pH a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas.



Figura 4.29: Evolución de la tasa de disolución de la pirita a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas.



Figura 4.30: Evolución de la cantidad de ferrihidrita a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas.



Figura 4.31: Evolución de la concentración de arsénico a través de la simulación para distintas superficies específicas de las fases modeladas.

En este caso, se puede observar que esta variable afecta directamente las fórmulas de RATES de las fases, como se aprecia en la figura 4.29. Sin embargo, la tendencia del pH muestra la convergencia de los pH hacia valores cercanos a 5 (figura 4.28) de forma similar al CB, teniendo mayor influencia sobren la cantidad de tiempo que demora el sistema en alcanzar este estado más estable. Así, se observa que con mayor superficie específica toma una menor cantidad de semanas alcanzar el valor de pH estable, lo cual para todos los casos sucede antes del año. Cabe destacar que en este caso las tasas de disolución tienden a ser más altas que variando la concentración de oxígeno. El efecto de esta variable sobre la tasa de disolución de la pirita aumenta la liberación de iones a solución en comparación al análisis de sensibilidad pasado. En el caso de $SE = 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ para el final de la simulación se tienen 0.028 g de ferrihidrita como se muestra en la figura 4.30, la cual adsorbe 1.48 mg de As. Esto representa una menor cantidad de hidróxido de hierro que el caso de 0.1 % de oxígeno, aunque en estas condiciones la cantidad de arsénico en superficie es levemente superior. Para el máximo de SE considerado precipitan 0.41 g de HFO, que contienen 15.81 mg de arsénico en superficie. Esto remueve casi el 80 % del arsénico acuoso inicial (figura 4.31).

Como también se mencionó antes, la superficie específica es una variable que depende del tamaño de las partículas que interaccionan, donde a menor tamaño de partícula la superficie específica aumenta. Para el caso base se consideró un relave con un d50 de 63 μ m, lo cual es 11 μ m menos que en Talabre, por lo que la SE real podría ser menor que la elegida. Un aumento en la SE de las fases hace a los sulfuros más susceptibles a oxidación, aumentan las tasas de disolución y reduce el tiempo de retardo del sistema al disminuir el tiempo para que el efluente alcance valores de pH donde sea posible la proliferación de bacterias que catalizan las reacciones.

Por otro lado, esto resulta importante de considerar al observar las tendencias de la industria a competir con la baja en las leyes de metal produciendo partículas de menor tamaño, intentando aumentar el grado de liberación mineral. Sin embargo, alcanzar estos tamaños no solo implica un mayor consumo de energía y huella de carbono (Crooks et al., 2013; Hesse et al., 2017; Leißner et al., 2016), sino que de acuerdo a lo observado en este trabajo también podría traer costos asociados a mantener la estabilidad química del tranque de relaves, cumpliendo los compromisos y deberes ambientales que tienen este tipo de empresas. Este tópico resulta contingente para la situación actual de la minería y podría ser tratado en una investigación aparte, donde se contraste la oxidación de sulfuros a distintas superficies específicas tomando en cuenta los grados de molienda utilizados y proyectados a utilizar en la industria.

4.3.3. Complejización superficial



Figura 4.32: Evolución de la concentración de arsénico a través de la simulación para distintas cantidades de sitios de complejización superficial disponibles en la ferrihidrita.

Por último, en la figura 4.32 se puede ver que para el caso de mínimos sitios de complejización hay una diferencia con respecto al CB-V de solo 6 mg/l más. En contraste, en el caso de máximos sitios disponibles se ve un descenso más rápido de la concentración de arsénico, donde para el final de la simulación se acumulas 17.59 mg de arsénico en la superficie de la ferrihidrita. Cabe destacar que la concentración final de arsénico en el caso de sitios máximos se encuentra dentro del rango de valores reportados en Smuda et al. (2014).

La gran variabilidad en las propiedades de la ferrihidrita (Dzombak & Morel, 1990) hace difícil el determinar un valor preciso de esta variable. Una posible explicación para las grandes diferencias en las concentraciones de arsénico en solución puede estar relacionada a la presencia de HFO inicial en el tranque que capte el arsénico rápidamente en un corto periodo de tiempo desde que se depositan los relaves frescos. Sin embargo, las consideraciones tomadas para este trabajo no permiten responder a las mediciones de As en el tranque de Smuda et al. (2014) si se comienza con un agua post procesamiento como la reportada en el mismo artículo.

Por otro lado, al observar el comportamiento de la adsorción de arsénico en el resto de los casos, a modo general se puede ver que en este sistema la concentración de este elemento se encuentra dominada por la cantidad de ferrihidrita disponible y de la concentración de las especies en solución que pueden complejizarse en superficie. La disponibilidad de ferrihidrita se asocia directamente a la oxidación de la pirita, proceso que además disminuye el pH de la solución hacia rangos donde la adsorción de arsénico tiene una alta eficiencia (figura 2.4). Sin embargo, en la mayor parte de los casos la eficiencia complejización de las especies de As(V)llega a un máximo para luego disminuir lentamente. Esto se debe al aumento gradual de la concentración relativa de especies que también ocupan los sitios de complejización como los iones H⁺ (Hfo wHO2+) o el sulfato (Hfo wSO4-) (figura 4.8) producto de la disolución de las fases del relave. Entonces la adsorción de arsénico se ve influenciada positivamente por la disolución de la pirita por la precipitación de HFO y descenso del pH, aunque los mismos productos resultantes de la oxidación de la pirita compiten con el As para ocupar los sitos, reduciendo la eficiencia del mecanismo en estas simulaciones *batch*.

4.4. Análisis de resultados integrados

En cuanto a la influencia de los distintos procesos mencionados sobre los efluentes del tranque Talabre, se presenta la figura 4.33 la cual sintetiza la información recopilada sobre el depósito de relaves Talabre y los distintos factores que tienen efecto sobre el agua.

En cuanto a la mineralogía de entrada, se tienen fases características de un sistema pórfido cuprífero donde de acuerdo a literatura se reportan sulfuros de mena como calcopirita, bornita, molibdenita, calcosina, covelina, enargita y esfalerita local. Por otro lado, la ganga (99% del relave) incluye feldespato potásico, cuarzo, muscovita, plagioclasa, biotita, arcillas, clorita, anhidrita y pirita, la cual tiene una capacidad neutralizadora incipiente de 0.3 - 1.3 kg CaCO₃/ton relave (INAP, 2012). Esta mineralogía pasa por un proceso de chancado y molienda, donde las rocas se reducen a partículas de tamaño apto para pasar por las celdas de flotación ($d50=74 \mu$, $d80=300 \mu$) donde se mezcla con agua y aditivos espumantes, colectores y modificadores para extraer el cobre de las rocas procesadas en forma de concentrado de cobre. En esta etapa es especialmente importante para las condiciones del agua el uso de modificadores de pH como cal apagada (Ca(OH)₂), cal viva (CaO) o ácido sulfúrico (H₂SO₄²⁻). Posterior a esto, la pulpa que permanece en la celda (relave) se transporta y deposita en el tranque de relaves Talabre.

La oxidación de sulfuros es el proceso que más influencia la calidad del agua ya que disminuye el pH, libera metales al efluente, y además, influencia el resto de las reacciones de hidrólisis mineral (por efecto del pH). Como se mencionó anteriormente, las tasas de reacciones de oxidación se ven favorecidas por una mayor concentración de oxígeno disponible (relacionada a la profundidad del sulfuro en el tranque) y por una mayor superficie específica de los minerales (relacionada al tamaño de las partículas procesadas).

La hidrólisis mineral también tiene alta influencia sobre la calidad del agua, sin embargo, para el caso de los silicatos (grupo mineral mayoritario) su tasa de disolución es incipiente en las condiciones iniciales (zona saturada). Para la zona vadosa, al producirse una disminución gradual del pH la tasa de disolución de las fases silicatadas aumenta cerca de 6 veces con respecto al caso base.

Acerca de la precipitación de mineralogía secundaria, en la zona saturada solo se produce la precipitación de HFO en el t=0 de la simulación, cuyo Fe proviene de los valores iniciales del agua post procesamiento. En el caso de la zona vadosa, se produce la precipitación de yeso (por la saturación del sistema en SO_4^{-2}) y ferrihidrita por la liberación de Fe desde la pirita. La precipitación de este mineral representa una interfaz sumamente importante dentro de los tranques de relave, especialmente para la remoción de As presente en forma de oxianión en condiciones de pH alcalino.



Figura 4.33: Esquema de los procesos que influencian la calidad del agua de proceso a través de la cadena de producción. En color negro los factores relacionados a la mineralogía, en rojo los asociados al procesamiento mineral y en celeste los asociados al agua.



Figura 4.34: La forma amarilla muestra el espectro de calidad de agua en tranques de relaves en relación al pH y metales en solución. Las flechas muestran el efecto de variaciones en mineralogía (sulfurada y carbonatada), procesos de evaporación y/o mezcla con aguas naturales sobre la calidad del efluente. Modificado de Plumlee (1999).

Aunque la mineralogía del relave también es un factor sumamente relevante para el resultado final de las simulaciones, no se pudo llevar a cabo un análisis de sensibilidad de éste. Sin embargo, en la figura 4.34 se presenta el efecto de cambios asociados a la cantidad de sulfuros y presencia de fases carbonatadas (no presentes en el distrito), que ayuda a ilustrar el efecto de esta variable sobre los procesos de interacción agua/roca.

Por último, mientras estos procesos ocurren dentro del tranque de relave, continuamente se lleva a cabo la recuperación de agua desde el depósito, tanto para conservar la estabilidad física como para reutilizarla en un nuevo proceso de flotación. Por lo que la calidad del agua de entrada al sistema está a su vez influenciada por los procesos que se llevan a cabo en el tranque, especialmente en factores como el pH o TSD, lo que en parte podría explicar las altas concentraciones de algunos elementos en el agua post procesamiento.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se desarrolla un modelo que intenta reproducir la evolución del agua y la mineralogía en el tranque Talabre, considerando una interacción en celda cuyas condiciones de borde solo contemplan el relave descartado y agua post procesamiento. A lo largo de la simulación se produce la hidrólisis de las fases, precipitación ferrihidrita y adsorción de las especies acuosas en la superficie del hidróxido de hierro, que son los procesos que dominan la calidad del agua dentro de lo considerado en el proyecto. Por las características del modelo es posible realizar un análisis de sensibilidad de los factores que modifican la eficiencia de estos procesos, lo que permite evaluar cuál de estos tiene mayor influencia sobre la química del efluente mediante un análisis de sensibilidad.

De manera general, los factores que tienen una mayor influencia sobre la calidad del agua a la escala de este trabajo son los relacionados directamente a la tasa de oxidación de los sulfuros, que en ese caso son la disponibilidad de oxígeno y superficie específica. La disponibilidad de oxígeno condiciona de gran manera la tasa de oxidación, mientras que la superficie específica también aumenta las tasas de oxidación e hidrólisis mineral, por lo que condiciona el TSD y, por ende, la precipitación de mineralogía secundaria. Resulta importante mencionar la importancia de la superficie específica en el contexto actual de la industria minera, donde se plantea una molienda más intensiva de la roca para competir con las bajas leyes de metal, que podría tener efectos negativos para mantener la estabilidad química de los TR. Por último, la cantidad de sitios disponibles para la complejización solo tiene un efecto considerable sobre elementos con alta afinidad para ser adsorbidos, donde en este caso controla considerablemente la concentración de Arsénico.

Como recomendaciones para la generación de un nuevo modelo para este sistema, es en primer lugar la integración de un *software* que considere transporte en 2 dimensiones, lo que permitiría crear una mayor cantidad de celdas que representen distintos ambientes dentro del tranque, y que además contemple la movilización del efluente y los productos resultantes de las reacciones. Por otro lado, para ser más fiel con estos sistemas en la realidad resultaría interesante integrar los efectos bióticos dentro de éste. Además, un mayor acceso a información de la mineralogía y calidad del agua dentro del tranque permitiría eliminar supuestos y calibrar de mejor manera el modelo, para obtener resultados más precisos. Finalmente, se concluye que los objetivos planteados en este proyecto fueron cumplidos satisfactoriamente.

Bibliografía

- Aburto Fontealba, R. E. (2017). Caracterización geometalúrgica del yacimiento Radomiro Tomic entre los años 2017-2024, Región de Antofagasta, Chile.
- [2] Adiansyah, J. S., Rosano, M., Vink, S., & Keir, G. (2015). A framework for a sustainable approach to mine tailings management: disposal strategies. Journal of Cleaner Production, 108, 1050–1062. doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.139
- [3] Aguilar Aguilera, J. C. M. (2008). Caracterización geotécnica y estructural de la rampa de exploración y del túnel de drenaje, mina Chuquicamata.
- [4] Alvarado, R. & De La Vega, F. (Marzo, 2022). Día Mundial del Agua 2022: Chile lidera la crisis hídrica en América Latina, Universidad de Chile Noticias, https://www.uchile.cl/noticias/184816/dia-mundial-del-agua-chile-lidera-la-crisishidrica-en-america-latina
- [5] Alvarez, O., Miranda, J., & Guunan, P. (1980). Geologia del complejo Chuquicamata. Translated Title: Geology of the Chuquicamata Complex. Minera de cobres porfidicos: Institut0 de Ingenieros de Minas de Chile, Santiago, v2, 3.
- [6] Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). Geochemistry. Groundwater and pollution, 536(10.1201), 9781439833544.
- [7] Ball, J. W., & Nordstrom, D. K. (1991). User's manual for wateo4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geological Survey.
- [8] Beckett, R. (Ed.). (2013). Surface and colloid chemistry in natural waters and water treatment. Springer Science y Business Media.
- [9] Blanco, N.; Tomlinson, A. 2009. Carta Chiu Chiu, Región de Antofagasta. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 117: 54 p., 1 mapa escala 1:50.000. Santiago.
- [10] Brantes, A.R. & Olivares, G. (2008). Best practices and efficient use of water in the mining industry, under the directorate of Zúñiga, A. I., The Chilean Copper Commission (COCHILCO), A Quebecor World printing, pp. 11–18.
- [11] Bulnes Beniscelli, A. (2013). Alteración cuarzo-sericita en yacimiento tipo pórfido cuprífero:— bstudio mineralógico, litogeoquímico y termodinámico en mina Radomiro Tomic, distrito Chuquicamata.

- [12] Cahill, T., & Isacks, B. L. (1992). Seismicity and shape of the subducted Nazca plate. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 97(B12), 17503-17529.
- [13] Charrier, R., Pinto, L., & Rodríguez, M. P. (2007). Tectonostratigraphic evolution of the Andean Orogen in Chile.
- [14] CODELCO (2019). Dirección de agua y relaves Tranque Talabre. Recuerado de: https://www.cepal.org/sites/default/files/events/files/tranquerelavestalabrecodelco.pdf
- [15] CODELCO (2019). Codelco Educa. Codelco. Recuperado de: https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/procesoproductivo.html
- [16] CODELCO (2022). Reporte de Sustentabilidad 2022. Codelco. Recuperado de:https://www.codelco.com/prontuscodelco/site/edic/base/port/memorias.html
- [17] Crooks S., Lindley J., Lipus D., Sellschop R., Smit E., & Van Zyl S., 2013. Bridging the copper supply gap. McKinsey % Company. https://www.mckinsey.com/industries/metalsand-mining/our-insights/bridging-the-copper-supply-gap#/ en 20 de abril de 2023.
- [18] Cuadra, P. & Rojas, G., 2001. Oxide Mineralization at the Radomiro Tomic Porphyry Copper Deposit, Northern Chile. Economic Geology, V. 96, N^o2, pp. 387-400.
- [19] Diaby, N.; Dold, B.; Holliger, C.; Pfeifer, H.R.; Johnson, D.B.; Hallberg, K.B. Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. Environ. Microbiol. 2007, 9, 298–307.
- [20] Díaz, O. P., Pastene, R., Recabarren, E., Núñez, N., Vélez, D., & Montoro, R. (2008). Arsenic contamination from geological sources in environmental compartments in pre-Andean area of Northern Chile. Natural arsenic in groundwater of Latin America. In: Bundschuh, J., Bhattacharya, P., series editors. Arsenic in the environment, 1, 335-344.
- [21] Díaz, J. 2010. Actualización de la geología del depósito Mina Ministro Hales (MMH). Jornadas de Geociencias, Codelco Norte, Primera Reunión Bi-Anual Geociencias 2010, Subgerencia de Geología y Geotecnia, Gerencia de Recursos Mineros y Desarrollo: 109-120. Calama.
- [22] Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. Environmental science & technology, 37(18), 4182-4189.
- [23] Dold, B.; Blowes, D.W.; Dickhout, R.; Spangenberg, J.E.; Pfeifer, H.-R (2005). Low molecular weight carboxylic acids in oxidizing porphyry copper tailings. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 2515–2521
- [24] Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. Waste management, 24, 173-198.
- [25] Dold, B. (2014). Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. Minerals, 4(3), 621-641.
- [26] Dzombak, D. A., & Morel, F. M. (1991). Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley and Sons.

- [27] Embile Jr, R. F., Walder, I. F., Mahoney, J. J. (2019). Multicomponent reactive transport modeling of effluent chemistry using locally obtained mineral dissolution rates of forsterite and pyrrhotite from a mine tailings deposit. Advances in Water Resources, 128, 87-96.
- [28] Evangelou, V. P. (Bill), & Zhang, Y. L. (1995). A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 25(2), 141–199. doi:10.1080/10643389509388477)%Chandra, A. P., Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. Surface Science Reports, 65(9), 293–315. doi:10.1016/j.surfrep.2010.08.003.
- [29] Faunes, A., Hintze, F., Siña, A., Veliz, H., Vivanco, M., & Porter, T. M. (2005). Chuquicamata, core of a planetary scale Cu–Mo anomaly. Super porphyry copper and gold deposits—a global perspective, 1, 151-174.
- [30] Galaz-Mandakovic, D., & Rivera, F. (2022). Copper sulfide mining at Chuquicamata and the spread of arsenic in drinking water in Chile, 1952–1971: A derivation of extractivism. The Extractive Industries and Society, 11, 101135.
- [31] Gascon, R., Soto, M., Oblasser, A., Calderón Rosa, C., Hoppe, J., Salazar, N. & Rojas, L. (2015). Guía metodológica para la estabilidad química de faenas e instalaciones mineras.
- [32] Gupta, S. K., & Chen, K. Y. (1978). Arsenic removal by adsorption. Journal (Water Pollution Control Federation), 493-506.
- [33] Hesse, M., Popov, O., & Lieberwirth, H. (2017). Increasing efficiency by selective comminution. Minerals Engineering, 103, 112-126.
- [34] International Network for Acid Prevention (INAP), 2012. GARD Guide. Chapter 7. 5. Mine Drainage Treatment Technologies. http://www.gardguide.com/
- [35] Jamieson, H., 2004. Water and mining. ENSC 407 Global Water issues. Lecture 6october, 2004. 22pp.
- [36] Kalisz, S., Kibort, K., Mioduska, J., Lieder, M., & Małachowska, A. (2022). Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas-A review. Journal of environmental management, 304, 114239.
- [37] Kay, S. M., Ramos, V. A., Mpodozis, C., & Sruoga, P. (1989). Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwana margin: Analogy to the Middle Proterozoic in North America?. Geology, 17(4), 324-328.
- [38] Langmuir, D., Mahoney, J., MacDonald, A., & Rowson, J. (1999). Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19-20), 3379-3394.
- [39] Lebedev, A.L. Kinetics of gypsum dissolution in water. Geochem. Int. 53, 811–824 (2015). https://doi.org/10.1134/S0016702915070058

- [40] Leißner, T., Hoang, D. H., Rudolph, M., Heinig, T., Bachmann, K., Gutzmer, J., ... & Peuker, U. A. (2016). A mineral liberation study of grain boundary fracture based on measurements of the surface exposure after milling. International journal of mineral processing, 156, 3-13.
- [41] Lindhorst C. *Reporte Anual Consejo Minero*. Consejo Minero Recuperado de: https://consejominero.cl/comunicaciones/newsletter/reporte-anual-2022/
- [42] Lindsay, D.; Zentilli, M.; Rojas de la Rivera, J. 1995. Evolution of an active ductile to brittle shear system controlling mineralization at the Chuquicamata porphyry copper deposit, northern Chile. International Geology Review 37: 945-958.
- [43] Lu, P., Zhang, G., Apps, J., & Zhu, C. (2022). Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. Earth-Science Reviews, 225, 103888.
- [44] Maksaev, V., Townley, B., Palacios, C., Camus, F., Moreno, T., & Gibbons, W. (2007). Metallic ore deposits. The geology of Chile, 179-199.
- [45] Marinovic, N., y Lahsen, A. (1984). Hoja Calama, Region de Antofagasta, Carta Geologica de Chile, 58, 1: 250000. Serv. Nac. Geol. Min.
- [46] May, G.; Hartley, A.J.; Chong, G.; Stuart, F.; Turner, P.; Kape, S.J. 2005. Eocene to Pleistocene lithostratigraphy, chronostratigraphy and tectono-sedimentary evolution of the Calama Basin, northern Chile. Revista Geológica de Chile 32 (1): 33-58.
- [47] Mercer, K. L., & Tobiason, J. E. (2008). Removal of arsenic from high ionic strength solutions: effects of ionic strength, pH, and preformed versus in situ formed HFO. Environmental science technology, 42(10), 3797-3802.
- de [48] Montes, С. (2016).Proyección de demanda en la agua minería del cobre 2022-2033. COCHILCO. Recuperado de : https://www.cochilco.cl/Paginas/Estudios/Listado %20Tem %C3 %A1tico/Agua.aspx
- [49] Moolman, P. L., & Vietti, A. (2012). Tailings disposal: an approach to optimize water and energy efficiency. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Platinum, 767-780.
- [50] Mpodozis, C.; Marinovic, N.; Smoje, I. 1993b. Eocene left lateral strike-slip faulting and clockwise block rotations in the Cordillera de Domeyko, west of Salar de Atacama, northern Chile. In Symposium International Andean Geodynamics, No. 2, Extended Abstracts: 225-228
- [51] Mpodozis, C., & Ramos, V. A. (2008). Tectónica jurásica en Argentina y Chile: extensión, subducción oblicua, rifting, deriva y colisiones?. Revista de la Asociación geológica Argentina, 63(4), 481-497.
- [52] Morin, G., & Calas, G. (2006). Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. Elements, 2(2), 97-101.
- [53] Norabuena, E. O., Dixon, T. H., Stein, S., & Harrison, C. G. (1999). Decelerating Nazca-South America and Nazca-Pacific plate motions. Geophysical Research Letters, 26(22), 3405-3408.

- [54] Ortega Contreras, A. I. (2020). Principales factores que controlan la composición química de los fluidos acuosos de los tranques de relaves chilenos.
- [55] Ossandón C, G., Freraut C, R., Gustafson, L. B., Lindsay, D. D., & Zentilli, M. (2001). Geology of the Chuquicamata mine: A progress report. Economic Geology, 96(2), 249-270.
- [56] Parada, M. A., Aracena, I., & TANAKA, H. (1987). The petrology of the Chuquicamata plutonic complex, Chile. The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists, 82(5), 177-188.
- [57] Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere, 219, 588-606.
- [58] Parkhurst & Appelo, 2021. PHREEQC (Version 3.7.3) [Computer software]. https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3
- [59] Pérez-Carrera, A., & Fernández Cirelli, A. (2010). Arsenic and water quality challenges in South America. Water and Sustainability in Arid Regions: Bridging the Gap Between Physical and Social Sciences, 275-293.
- [60] Peña Collao, D. A. (2022). Modelo estructural de la fase 35 del yacimiento Radomiro Tomic, región de Antofagasta, Chile.
- [61] Plumlee, G.S., 1999. The Environmental Geology of Mineral Deposits. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues, Reviews in Economic Geology Vol. 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 71-116.
- [62] Ramírez, N. 2007. Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves. Servicio Nacional de Geología y Minería, Departamento de Seguridad Minera. 41 pp. Santiago.
- [63] Ramos, V. A., & Folguera, A. (2009). Andean flat-slab subduction through time. Geological Society, London, Special Publications, 327(1), 31-54.
- [64] Reutter, K. J.; Scheuber, E.; Chong, G. 1996. The Precordilleran fault system of Chuquicamata, northern Chile: evidence for reversals along arc-parallel strike-slip faults. Tectonophysics 259: 213-228.
- [65] Ritchie, A.I.M., 2003. Oxidation and Gas Transport in Piles of Sulfidic Material. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes & A.I.M. Ritchie (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, Short Course Series Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, 73-94.
- [66] Rivera, S. L., Alcota, H., Proffett, J., Díaz, J., Leiva, G., & Vergara, M. (2012). Update of the geologic setting and porphyry Cu-Mo deposits of the Chuquicamata district, northern Chile.
- [67] Rubilar, A. 2017. Estudio de muestras paleontológicas del Jurásico y Pleistoceno, obtenidas durante el desarrollo de la Carta Calama (escala 1: 100.000), noreste de Antofagasta. Servicio Nacional de Geología y Minería, Informe Paleontológico No. 2017-05: 13 p.

- [68] Santibáñez, F. (2016). El cambio climático y los recursos hídricos de Chile. Santiago, ODEPA.
- [69] Salmon, S. U., & Malmström, M. E. (2006). Quantification of mineral dissolution rates and applicability of rate laws: Laboratory studies of mill tailings. Applied Geochemistry, 21(2), 269-288.
- [70] Schoenberger, E. (2016). Environmentally sustainable mining: The case of tailings storage facilities. Resources Policy, 49, 119–128.
- [71] Sjöberg, E. L. (1976). A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(4), 441-447.
- [72] Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010). Introduction to surface chemistry and catalysis. John Wiley y Sons.
- [73] Strömberg, B., & Banwart, S. (1994). Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. Applied Geochemistry, 9(5), 583-595.
- [74] Sverdrup, H., & Warfvinge, P. (1995). Estimating field weathering rates using laboratory kinetics. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 31(1), 485-541.
- [75] Tomlinson, A.J.; Martin, M.W.; Blanco, N.; Pérez de Arce, C. 2001b. U-Pb and K-Ar geochronology from the Cerro Empexa Formation, 1st and 2nd Regions, Precordillera, northern Chile. In South American Symposium on Isotope Geology, No. 3, Actas, CD-ROM: 632-635. Puerto Varas.
- [76] Tomlinson, A.J.; Blanco, N.; Dilles, J.H.; Maksaev, V.; Ladino, M. 2018. Carta Calama, Región de Antofagasta. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica No. 199: XX p., 1 mapa escala 1:100.000. Santiago.
- [77] Villagrán Paredes, C. M. (2019). Modelamiento Implícito de unidades Geotécnicas básicas de mina Ministro Hales, Región de Antofagasta, Chile.
- [78] Williamson, M. A., & Rimstidt, J. D. (1994). The kinetics and electrochemical ratedetermining step of aqueous pyrite oxidation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(24), 5443–5454. doi:10.1016/0016-7037(94)90241-0
- [79] Wilkie, J. A., & Hering, J. G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107, 97-110.
- [80] Zheng, J., Gao, Z., He, H., Yang, S., & Sun, C. (2016). Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. Chemosphere, 150, 40-48.
- [81] Zúñiga Bilbao, V. (2012). Ocurrencia y distribución de molibdenita, esfalerita y galena en el sistema pórfido cuprífero del yacimiento Mina Ministro Hales.

Anexos

A. Etapas de generación de DMA

De acuerdo a la guía de drenaje ácido del Gobierno de Chile (2002), el DMA se define como el drenaje ácido y sulfatado, muchas veces con metales pesados disueltos, resultante de la oxidación biótica y abiótica de los sulfuros del relave. Este proceso se ve acelerado por una mayor disponibilidad de oxígeno o por la actividad bacteriana que cataliza algunas de las reacciones. Debido a la gran heterogeneidad de la distribución mineralógica, agua y oxígeno dentro de estos sistemas, es muy común la presencia de distintos microambientes que responden a las condiciones de estas características. Por ejemplo, un agua de poro rodeada de sulfuros en un lugar donde haya disponibilidad de oxígeno resultará en la acidificación de esta, en contraste con un agua ubicada en la zona saturada o asociada con mineralogía de baja reactividad donde no se esperan grandes tasas de disolución mineral.

El proceso de generación de DMA es separado en 3 etapas principales, relacionadas a los efectos observables en torno a la calidad del efluente, su transporte y precipitación de mineralogía secundaria. A continuación, se describen estas 3 etapas de acuerdo al trabajo de Dold (2014) que se muestran esquemáticamente en la figura 5.1.

- 1. Etapa operacional: Se caracteriza por un pH en el rango neutro alcalino y un estado saturado del tranque. La oxidación de sulfuros sucede de forma incipiente solo en las secciones donde hay disponibilidad de oxígeno los muros del tranque o la sección superficial. Además, estas condiciones de pH son favorables para la presencia de oxianiones en solución, los cuales son altamente móviles. Los rangos de sulfato oscilan entre 1500 a 2000 mg/l SO₄, los cuales al no existir una oxidación de sulfuros considerable, se encuentran controlados por la solubilidad de minerales como el yeso o anhidrita.
- 2. Etapa post cierre: Luego del cierre, al no seguir recibiendo aportes de relave y agua, el nivel freático comienza a descender por la evaporación e infiltración del agua. Esto produce una zona vadosa donde puede entrar el aire, desencadenando el proceso de oxidación de sulfuros y la precipitación de sulfatos blanquecinos (sulfatos de Ca, Na, Si, Mg) por evaporación. La sección donde se desarrolla la oxidación se denomina frente de oxidación. En este punto, es posible la formación de micro ambientes con pH bajos, usualmente cercanos a la superficie del sulfuro, que permiten la proliferación de colonias de bacterias en el nivel freático catalizando reacciones ya mostradas anteriormente. Estas interacciones llevan a la formación de una pluma con altas concentraciones de Fe y sulfato hacia la zona saturada del tranque, que tiene alta movilidad y puede aflorar a

en los muros como precipitados de hidróxidos de Fe(III). Este proceso es característico de esta etapa y es la primera señal de que se está produciendo la generación de DMA.

3. Flujo final de DMA: Finalmente, una vez que se acaba el potencial de neutralización en el tranque, la oxidación de sulfuros puede continuar sin nada que detenga la acidificación del sistema. Este proceso puede llegar a consumir todo el sulfuro de una sección del tranque, la que se denomina zona oxidada. En estas nuevas condiciones físico químicas, metales que antes estaban inmóviles ahora pueden crear complejos acuosos que les permiten infiltrarse fuera de la estructura. Por otra parte, los oxianiones ya no son estables, por lo que los metales que formaban estos complejos tienden a ser adsorbidos o precipitar en alguna fase. Finalmente, durante esta etapa los sulfatos que precipitan pueden incluir en su estructura metales como Cu, Pb, Ni y Cd, entre otros, lo que les otorga colores muy llamativos como rojo, amarillo, verde o azul (dependiendo de los elementos en la estructura), lo que es un indicador inequívoco de esta etapa.

Es muy importante la continua vigilancia de las condiciones del tranque, con el fin de poder reconocer la etapa de DMA en la que se encuentra la estructura, ya que es mucho más fácil controlar este proceso en sus etapas más tempranas (Dold, 2014).

A continuación, se muestra la figura 5.1, que muestra la evolución del agua en el tranque de relaves durante el proceso de generación de DMA.



Figura 5.1: Esquema que muestra las condiciones existentes en el tranque durante las distintas etapas de generación de DMA (Dold, 2014).

B. Marco Geológico Completo Distrito Chuquicamata

Marco Geotectónico

La evolución de los Andes centrales comienza en un primer momento por la subducción de corteza oceánica de la placa proto-pacífico y la amalgamación de terrenos alóctonos como Mejillones o Patagonia (Ramos V. A. & Folguera, 2009). A continuación, comienza un periodo que se extiende desde el Pérmico Tardío hasta el Jurásico Temprano donde se desarrollarían condiciones geotectónicas que resultaron en la acumulación de calor en el manto superior a lo largo del margen. Este proceso daría origen a la generación de grandes cantidades de magma producto de la fusión de la corteza inferior provocando la extensión de la corteza dúctil y a su vez el desarrollo de cuencas extensionales (Kay et al., 1989; Charrier et al., 2007; Ramos V. A. & Folguera, 2009).

A continuación, las condiciones geotectónicas cambian nuevamente y se caracterizan por una subducción ortogonal, que daría origen a un arco magamático continental. También, se produce un cambio hacia un régimen de subducción extensivo causado por el *roll-back* negativo de la placa de Nazca. Estas condiciones se extienden hasta el Cretácico Tardío, resultando en la creación de cuencas extensionales entre los 25 - 36° S. Esta extensión no llevó a la creación de corteza oceánica, pero resultó en la acumulación de grandes secuencias de rocas volcánicas en estas depresiones.

Desde el Cretácico Tardío, la Placa Sudamericana comienza su deriva al Oeste producto de la creación del Océano Atlántico Sur. En consecuencia, se elevan las tasas de convergencia y se revierte el *roll-back*, volviendo a un régimen de subducción compresiva. Además, comienza una continua migración del arco magmático hacia posiciones cada vez más orientales, asociado a la erosión tectónica del margen (Mpodozis & Ramos, 2008; Charrier et al., 2007; Ramos V. A. & Folguera, 2009). En la actualidad, el arco magmático activo se encuentra ubicado en la Cordillera Principal y a lo largo del margen se produce una subducción ortogonal con velocidades relativas de subducción de $61\pm 3 \text{ mm}/año$ (Norabuena E.O. et al., 1999).

Finalmente, la zona de estudio se encuentra sobre la latitud 22°, geográficamente ubicada dentro de la Zona Volcánica Central como se muestra en la figura 5.3. Este segmento comienza en la latitud 16°S y termina en los 26°S y se caracteriza por un magmatismo de alto grado de diferenciación, con erupciones dentro de una corteza que alcanza los 70 Km de grosor.

Unidades Estratificadas

Triásico

Fm. Tuina (Trt)

Definida originalmente por Raczynnski (1963), su base corresponde a la Fm. Quetena (Trq), cerca del cerro del mismo nombre. Por otro lado, en el sector central de la carta esta unidad sobreyace en no conformidad a unidades del Complejo Metaplutónico Cerros de Chuquicamata (CPch). Su techo corresponde a un contacto discordante con la Fm. Quebrada Mala (KPqm) expuesto en la falda occidental de los cerros de Paqui (Tomlinson, A. et al. 2018). El espesor mínimo de esta formación es de 500 m y se encuentra en el sector de Cerro Quetena, mientras que en los cerros del Paqui alcanza un espesor mínimo de 3.000 m. En las cercanías del yacimiento Radomiro Tomic se estima un espesor mínimo de 1.900 m.

Esta formación cubre un área de cerca de 150 km² y en la carta de Calama aflora en el área de Pampa Grama, los cerros del Paqui, en el borde oriental del yacimiento Radomiro Tomic, en los cerrilos del Cere, morros los Cerrillos, en la Mina Ministro Hales, Cerro Quetena y cañón del río Salvador.

Tomlinson, A. et al. (2018) la separa en 5 miembros: Lavas andesíticas de piroxeno y hornblenda, lavas dacíticas de piroxeno y/o hornblenda, andesitas de hornblenda y brechas sedimentarias volcanolíticas (Trt(a)), brechas volcanosedimentarias y areniscas gruesas volcanolíticas (Trt(b)), sucesiones homoclinales de conglomerados (Trt(c), tobas de ceniza dacítica

de flujo piroclástico (Trt(t)) y un miembro indiferenciado que aflora principalmente en el sector de la Mina Ministro Hales que se encuentra altamente obliterado debido a la alteración propilítica e influencia de numerosos intrusivos hipabisales en el sector.

Las condiciones de depositación son del desarrollo de un volcanismo continental de carácter andesítico y dacítico, asociados con procesos de erosión y sedimentación continental aluviales (Marinovic & Lahsen, 1984; Tomlinson, A. et al. 2018) formadas bajo un régimen extensional de intraarco. Dataciones U-Pb en circón realizadas en la Fm. Tuina están dentro del rango 253-233 Ma, situándolas en el Pérmico Superior Alto - Triásico Superior Bajo. Finalmente, esta formación se correlaciona con la Fm. Yabricoya (Región de Tarapacá), Estratos del Bordo, Fm. Cas y Estratos de Cerros Negros (Región de Atacama).

Jurásico

Grupo Caracoles Indiferenciado (Jc)

El Grupo Caracoles Indiferenciado sobreyace a rocas volcánicas y sedimentarias de Fm. Collahuasi (CPc) en discordancia angular, se encuentra cubierta de forma paraconcordante por la Fm. Tolar (Kt) y tiene potencias estimadas en el sector de la Pampa de Chuquicamata de cerca de 280 m. También, esta sucesión se encuentra intruida por filones manto, diques y stocks del Cretácico Superior - Paleoceno Inferior (KPh) y Eoceno (Eh). Además, también es intruido por el Pórfido Este del Complejo Intrusivo Chuquicamata (EOch). Por otro lado, esta formación está en contacto por falla con granodioritas del Complejo Intrusivo Elena y rocas de la formación Tuina en el sector de los Cerros de Chuquicamata.

Por último, los afloramientos de esta formación se presentan discontinuamente en la Pampa Chuquicamata (franja de 7 Km con orientación N-S), en la ladera occidental de los Cerros de Chuquicamata y hacia el este de la mina Radomiro Tomic y Mina Chuquicamata cubriendo un área aproximada de 1.6 km² dentro de la carta Calama.

La secuencia tipo de esta formación aflora en el sector de la Quebrada Corral donde se observa una capa basal de conglomerado y arenisca con presencia de bioclastos y areniscas calcáreas con bioclastos. Esta sucesión se encuentra cubierta por un estrato de calciarenita fina que se intercala con limolitas que dan paso a intercalaciones de limolitas con lutitas fisibles. A continuación, se observa un cuerpo formado por alternancias de *bindstone* coralino y *packstone* bioclástico. Finalmente, se observa una sucesión sedimentaria que aumenta el tamaño de grano hacia el techo (Tomlinson, A. et al. 2018).

Las condiciones de depositación de este Grupo son interpretadas como un ambiente de rampa homoclinal con variaciones cíclicas causadas por variaciones de profundidad controlada por pulsos progradacionales y/o transgresivos de ambientes litorales de transición (Tomlinson, A. et al. 2018). De acuerdo al material bioclástico presente en las distintas secuencias de la formación se acota la sección estudiada desde el Bajociano al ¿Oxfordiano Superior? (Rubilar, A., 2017). Finalmente, estas rocas se relacionan con las formaciones Torcaza, Caracoles y Doralisa del Grupo Caracoles y la Formación Cerro Campamento, Formación Quinchamale, Formación Quehuita, el Grupo Huantajaya y las formaciones Duplijsa y Copaquiri.

Cretácico - Paleoceno Inferior

Fm. Quebrada Mala (KPqm)

Definida por Montaño (1976), la base de esta corresponde a la Fm. Tuina y sin techo preservado en sus afloramientos. El espesor de esta unidad va desde los 530 m. hasta 1.600 m. La formación abarca una superficie total de 45.3 km² en la carta de Calama y tiene múltiples afloramientos en la carta siendo el principal para nuestra zona de estudios la sección expuesta en la falda occidental de los cerros de Paqui donde también se puede apreciar la relación estratigráfica con la Fm. Tuina.

De acuerdo a los afloramientos se reconocen dos miembros de esta formación. El primero de ellos con 3 facies sedimentarias que corresponden conglomerados y areniscas subordinadas, areniscas y brechas piroclásticas y volcanosedimentarias . En cuanto al segundo miembro en este se definieron 2 litofacies las cuales son brechas volcanosedimentarias con intercalaciones piroclásticas y areniscas con fangolitas (Tomlinson, A. et al. 2018).

El ambiente de depositación de esta formación refleja el desarrollo de volcanismo basáltico, dacítico y riolítico con actividad piroclástica subordinada.

Las dataciones realizadas en la zona de estudio mediante los métodos de U-Pb en circones, 40Ar/39Ar en hornblenda y piroxeno y K-Ar en hornblenda (Tomlinson et al., 2001; Tomlinson, A. et al. 2018), se sugiere que la edad del miembro inferior estaría entre 60-67 Ma mientras que el miembro superior se estiman edades de 67-66 Ma por lo que la última sucesión del miembro superior sería posterior al límite Cretácico - Paleoceno. Por último, Fm. Quebrada Mala es correlacionable con Fm. Cerro Empexa, Estratos de Cerro Los Carneros y Fm. Llanta.

Oligoceno Inferior Alto - Plioceno

Grupo El Loa

Tomlinson, A. et al. (2018) define tres conjuntos de formaciones que se separan estratigráficamente por dos discordancias angulares. Para el sector de Calama el miembro inferior es la Fm. Calama, el miembro medio es Fm. Jalquinche y la Fm. Opache es el techo del grupo.

Fm. Calama (OMc)

Su base corresponde a la Fm. Icanche con una discordancia angular, y su techo lo conforma la Fm. Jalquinche con una discordancia angular y erosiva (Tomlinson, A. et al. 2018). La formación cubre un área de 12.1 km² en la carta Calama y presenta afloramientos en el Cerro Calama y en el sector sur del Cerro Milagro donde alcanza espesores de 500 m y 138 m respectivamente. En la localidad tipo de esta formación se distinguen dos miembros. El miembro inferior o Topater lo conforman conglomerados de guijarro grueso, conglomerados de bolón muy grueso y areniscas gruesas con guijarros. El miembro superior o Chorrillos está conformado por conglomerados de guijarro muy grueso y de bolón fino con conglomerados matriz soportados (Tomlinson, A. et al. 2018).

Las facies descritas en la Fm. Calama representan un ambiente aluvial en condiciones de aridez-semiaridez y es posible relacionarla con Fm. Yalqui, Fm. Tesoro, Fm. Papajoy y Fm. Altos de Pica. Para esta unidad no existen dataciones para poder determinar su edad, aunque mediante datación de clastos constituyentes de conglomerados (40Ar/39Ar en alunita, hornblenda y biotita y K-Ar en biotita) y circones detríticos (mediante U-Pb) se ha acotado la edad de esta entre el Oligoceno Inferior y Mioceno Inferior.

Fm. Jalquinche (Mj)

Fm. Jalquinche sobreyace a la formación Calama y subyace a la formación Opache, ambas en una leve discordancia angular. Dentro de la carta Calama, esta formación cubre un área de 1.84 km² y aflora a lo largo del cañón del Río Loa, cerca de Cerro Calama y al Norte del salar de Talabre y tiene espesores máximos de 137 m.

En cuanto a la litología de esta formación, en el área de estudios se observan limolitas intercaladas con areniscas y conglomerados en capas de 20-40 cm de espesor. El ambiente de formación corresponde a una llanura aluvial distal a la playa aluvial (Tomlinson, A. et al., 2018)

Dataciones realizadas con métodos 40Ar/39Ar y K-Ar apuntan a que la depositación de esta formación se extiende desde el Mioceno Temprano hasta el Mioceno Tardío Bajo y se puede relacionar con Fm. Batea y Fm. El Yeso.

Fm. Opache (MPo)

Su base es la Fm. Chiquinaputo (MPch) y Fm. Jalinche (Mj) la cual cubre concordantemente (además de engranar lateralmente con ella) mientras que su techo corresponde a la Fm. Chiuchiu (Plch) en discordancia angular. Los afloramientos de Fm. Opache se distribuyen ampliamente por el sector suroriental de la carta Calama cubriendo un área de 475.7 km² y presentando espesores de 5 a 60 m. La mayor parte de los afloramientos de esta formación corresponden a las actuales superficies de erosión.

La litología de esta corresponde a areniscas calcáreas de grano fino, calizas, areniscas ferruginosas. También presenta calizas con gran cantidad de gastrópodos, calizas arenosas y lentes de travertino locales. Facies presentan fuerte cementación por carbonatos de calcio (Tomlinson, A. et al., 2018).

En estas secuencias se representa ambiente deposicional en un ambiente de abanico fluvial con desarrollo de lagunas palustres en zonas de inundación (Blanco y Tomlinson, 2009). Esta formación se puede correlacionar con Fm. Vilama y cronoestratigráficamente se relaciona con Fm. Gaínza, Fm. El Campamento y Fm. Quillagua. De acuerdo a dataciones realizadas mediante el método 40Ar/39Aren biotita y a la posición estratigráfica de la formación se concluye que esta formación esta comprendida entre el Mioceno Superior - Plioceno Superior (May et al., 2005; Blanco y Tomlinson, 2009).

Depósitos aluviales del Mioceno Inferior - Mioceno Superior Bajo (Mga)

Esta unidad informal tiene su base discordantemente sobre rocas mesozóicas y Fm. Calama cerca del rajo de MMH y engranan lateralmente con Fm. Jalquinche. Los afloramientos se presentan esencialmente al borde Oeste de la carta Calama aunque también se encuentra expuesta en el sector centro occidental de esta, cubriendo un área de 17 km².

Corresponde a ortobrechas, brecha sedimentaria, gravas y conglomerados, aunque cerca de la MMH la litología predominante son gravas. Los aportes detríticos locales de la unidad incluye derivados de la erosión del Complejo Granodiorítico Fortuna, Fm. Quebrada Mala y del Complejo Metaplutónico Cerros de Chuquicamata (Tomlinson, A. et al. 2018). La edad de esta unidad es acotada por su engranamiento lateral con Fm. Jalquinche y la relación de corte que tiene con los Depósitos aluviales del Mioceno Superior-Plioceno (MPa), quedando restringida en el rango de Mioceno Inferior - Mioceno Superior Bajo.

Depósitos aluviales del Mioceno Superior - Plioceno Superior (MPa)

Esta unidad informal corta a los Depósitos aluviales del Mioceno Inferior - Mioceno Superior bajo (Mga) y a los Depósitos aluviales y volcanosedimentarios del Mioceno Superior bajo (Msv) además de engranar lateralmente con la Fm. Opache (MPo), Fm. Chiquinaputo (MPch) y los Depósitos de remoción en masa del Mioceno Superior - Plioceno Superior (MPrm). Estos depósitos cubren un área total de 476 km² en la carta Calama exponiéndose principalmente en la mitad Noroeste.

Esta unidad corresponde fundamentalmente a gravas de guijarros gruesos que se intercalan con cenizas volcánicas subordinadas. Estas facies corresponden a depósitos de flujos asociados a un sistema de abanico aluvial proximal. Finalmente, dadas las relaciones estratigráficas descritas y a dataciones realizadas K-Ar y 40Ar/39Ar sitúan a esta unidad en el intervalo Mioceno Superior - Plioceno Superior (Tomlinson, A. et al. 2018).



Figura 5.2: Cuadro cronoestratigráfico de la cuenca de Calama. Tomlinson, A. et al. 2018.

Pleistoceno - Holoceno Medio

Depósitos aluviales del Pleistoceno-Holoceno medio (PlHa)

Cortan a los Depósitos aluviales del Mioceno Superior - Plioceno Superior (MPa) y a Fm. Opache (MPo). Además, estos se encuentran disecados por los Depósitos aluviales activos (Ha) del Holoceno superior y las fases finas del depósito engranan lateralmente con la Fm. Chiu Chiu.

La litología de esta unidad corresponde a gravas, ripios y arenas asociadas a depósitos de flujos asociadas a un sistema de abanicos que transportan material de unidades aluviales del Mioceno Superior-Plioceno Superior (MPa). La edad de acuerdo a relaciones estratigráficas y una datación con el método 40Ar/39Ar que ubican esta unidad en el Pleistoceno (Tomlinson, A. et al. 2018).

Depósitos Salinos (PlHs)

Corresponden a depósitos evaporíticos que fueron acumulados en depresiones con drenaje endorreico ubicadas en las formaciones Lasana, Opache y Chiuchiu. Dentro de la carta se ubican los salares Talabre, del Indio, Rudolph y Salobre abarcando un área de 36.3 km².

En estos depósitos se pueden encontrar costras salinas (principalmente halita) con crecimiento poligonal de depósitos coluviales o depósitos de halita en costras delgadas y lisas. Subordinadamente, se encuentran sulfatos de sodio como o tenardita, mirabilita y glauberita (Boric et al., 1984).

En la actualidad, las cuencas donde se ubican estos depósitos se encuentran parcial o completamente cubiertos por depósitos antrópicos de origen minero como desmontes de mina o relaves (Tomlinson, A. et al. 2018).

Depósitos aluviales activos (Ha)

Depósitos no consolidados los cuales cortan a los Depósitos aluviales inactivos del Pleistoceno - Holoceno medio (PlHa), a los Depósitos salinos (PlHs) y a las formaciones del Grupo El Loa, cubriendo un área de 61.6 km² en la carta Calama.

La litología de la unidad corresponde a arenas y gravas finas las cuales se distribuyen por toda la carta como estrechos cauces aluviales de corta actividad (Tomlinson, A. et al. 2018).

Depósitos y cubiertas antrópicas (Han)

Unidad que incluye acumulaciones de material relacionado a la actividad antrópica donde se reconocen tres tipos de depósito. En primer lugar, material de desmonte de mina tamaño grava gruesa a bloque provenientes de Distrito Chuquicamata, Mina Sur y Quetena (Han(a)). En segundo lugar, se tienen depósitos de relave el cual es material derivado del proceso de flotación de minerales sulfurados por parte de Distrito Chuquicamata los cuales tienen una granulometría tamaño arcilla a arena fina (Han(b)) los depósitos más importantes de este tipo están ubicados en el salar de Talabre y en el salar del Indio. Finalmente, se tienen depósitos de desechos domiciliarios correspondientes al antiguo vertedero municipal de Calama (Han(c)) (Tomlinson, A. et al. 2018).

Rocas Intrusivas

Carbonífero - Pérmico

Complejo metaplutónico Cerros de Chuquicamata (CPch)

Este complejo se describe como un conjunto de rocas plutónicas y metaplutónicas de composición diorítica - gabróica a granítica que se separan en 3 unidades distintas de acuerdo al trabajo de Tomlinson, A et al. (2018).

El granito Mesa (CPch(g)) corresponde a monzogranitos y metagranitos leucocráticos rosados de microclina y biotita (1 a 5%) de grano fino a grueso y con textura alotriomórfica a hipidiomórfica, equigranular y en menor proporción inequigranular pertítica cuyos minerales accesorios son circón, titanita y apatito. Se encuentra intruido por dioritas y metadioritas de otra unidad del complejo (CPch(d)) y se encuentra cubierto por la Fm. Tuina (Trt). Presenta afloramientos en los Cerros de Chuquicamata, pampa Grama, Cerro Milagro y al oeste del Tranque Talabre cubriendo un área de 30.1 km² en la carta Calama.

De acuerdo a dataciones realizadas en el granito con métodos de U-Pb en circón obteniendo edades entre $304 \pm 1,3$ Ma a $296 \pm 2,1$ Ma, cercanas al límite Carbonífero - Pérmico. Esta unidad es relacionable litológica y temporalmente con la unidad Pzlv8 del Complejo Intrusivo Limón Verde de Mpodozis et al. (1993a).

Dioritas y metadioritas anfibolíticas (CPch(d)) es una unidad informal compuesta por dioritas y dioritas cuarcíferas de hornblenda y biotita, metadioritas y metadioritas cuarcíferas y migmatitas locales. Esta intruye al Granito Mesa a (CPch(g)) y está intruida por diques y stocks de CPch(g) y por cuerpos hipabisales pertenecientes al Complejo Intrusivo Elena (Tre). Aflora en los cerros de Chuquicamata, pampa Grama y al oeste del Tranque Talabre abarcando un área en la carta Calama de 18.6 km² (Tomlinson, A. et al. 2018).

Por último, de acuerdo a dataciones U-Pb en circón se calculan edades de enfriamiento de 287 ± 3.1 . Finalmente, esta unidad es relacionable litológicamente con la unidad de dioritas migmatíticas del Complejo Intrusivo Limón Verde de Mpodozis et al. (1993).

Tonalita Cere CPch(t) está compuesta por tonalitas de biotita y hornblenda con granodioritas y metatonalitas. Se encuentra cubierta por la Fm. Tuina y presenta afloramientos en cerrillos del Cere y en Cerros de Chuquicamata. Esta cubre un área de 1.85 km² en la carta (Tomlinson, A. et al. 2018).

No existen dataciones directas en la unidad, pero dadas sus relaciones de corte con otros cuerpos intrusivos se le asigna una edad Pérmica.

Triásico

Complejo intrusivo Elena (Tre)

Definido en Tomlinson, A. et al. (2018) las rocas de este complejo intruyen al Complejo Metaplutónico Cerros de Chuquicamata (CPch) y a Fm. Tuina (Trt). A su vez, estas están intruidas por el Complejo Intrusivo Chuquicamata (EOch), Complejo Intrusivo Ministro Alejandro Hales, Complejo Monzodiorítico - Monzonítico Los Picos (Elp) y Complejo Granodiorítico Fortuna (Ef) y está en contacto inconforme con Fm. Quebrada Mala (KPqm). Se observan afloramientos en los Cerros de Chuquicamata, Cerro Paqui, pampa Grama, morros Los Cerrillos y en los rajos de Chuquicamata, Radomiro Tomic, Mina Sur y Mina Ministro Alejandro Hales abarcando un área en la carta Calama de 105 km².

Se reconocen cuatro facies litológicas dentro del complejo: Stocks granodioríticos de biotita y hornblenda, equigranulares grano medio (gd) esta facie incluye a la granodiorita Elena, Este, MM y Platero. Dentro de este grupo en importante destacar a la granodiorita Elena, roca caja de la intrusión del Complejo Intrusivo Chuquicamata que dio origen a la mineralización del yacimiento del mismo nombre. Luego, se tienen al granito Bayo (granito de biotita) y el granito Conchi (granito de hornblenda) que estan dentro de la facie (g), a continuación se tienen diques y stocks hipabisales de composición intermedia con textura microfanerítica a microafanítica (md). Porúltimo, se tienen diques, filones manto y stocks irregulares de dacita hipabisal (da) (Tomlinson, A. et al. 2018).

Finalmente, con antecedentes de 16 dataciones U-Pb en circón hechas en distintos cuerpos intrusivos del complejo se obtienen edades en el rango de 239 - 222 Ma que ubicarían el enfriamiento del complejo entre el Triásico Medio Alto al Triásico Superior Medio. También se tienen datos de dataciones por métodos K-Ar y 40Ar/39Ar más jóvenes que representarían el emplazamiento de cuerpos intrusivos del Cretácico - Eoceno.

Eoceno - Oligoceno Inferior Bajo

Complejo monzodiorítico-monzonítico Los Picos (Elp)

Se define como un conjunto de intrusivos monzodioríticos a dioríticos con augita y biotita. Se reconocen 3 unidades dentro e este complejo las cuales se caracterizan a partir del trabajo de Tomlinson, A. et al. (2018) ordenadas decrecientemente de acuerdo a su edad. Esta unidad tiene afloramientos en el borde Oeste de la carta y estos cubren un área de 53.9 km².

Primero, se tiene la Monzodiorita cuarcífera Aralar (Elpa) que corresponde a stocks de monzodiorita cuarcífera de augita y biotita. Presenta textura seriada o levemente porfírica. Como minerales accesorio se puede encontrar magnetita, ilmenita, apatito, circón y escasamente titanita. Luego, se tiene a la Monzonita-monzodiorita cuarcífera Atahualpa (Elpat) que corresponde a stocks con composición variable entre monzodiorita cuarcífera y monznonita cuarcífera de piroxenos y biotita con textura inequigranular. Sus minerales accesorios son óxidos de Fe-Ti, apatito, circón y escasa titanita. Finalmente, se tiene la Micromonzonita cuarcífera Valti (Elpv) que corresponde a stocks, filones y diques con textura inequigranular porfírica y seriada. Minerales accesorio presentes son apatito, circón y óxidos de Fe-Ti.

De acuerdo a dataciones mediante el método U-Pb en circón en la Monzodiorita cuarcífera Aralar y en la Monzonita-monzodiorita cuarcífera Atahualpa junto con las relaciones de corte se calcula una edad que va entre los 45 - 42 Ma ubicando al complejo en el Eoceno Medio.

Complejo granodiorítico Fortuna (Ef)

Conjunto de intrusivos de composición granodiorítica con hornblenda y biotita. Dentro de este complejo se definen 4 cuerpos los cuales se describen a continuación a partir del trabajo de Tomlinson, A. et al. (2018) los cuales se caracterizan a continuación presentados en edad decreciente. El área total que aflora en la carta es de 55.7 km².

Primero, se tiene la Granodiorita Antena (Efa) que corresponde a una granodiorita de hornblenda, biotita y localmente augita y tamaño de grano fino a medio. Como minerales accesorio presenta magnetita, ilmenita, apatito, circón y titanita. A continuación, la Granodiorita Fiesta (Eff) que es una granodiorita leucocrática de hornblenda y biotita con textura porfírica a seriada con un tamaño de grano medio a grueso. Los minerales accesorio de esta son la magnetita, apatito, titanita y circón. A continuación, se tienen los Granitos aplíticos Tetera (Eft) que corresponden a diques, apófisis y stocks irregulares de micrograno aplítico de biotita y hornblenda de forma subordinada, sus minerales accesorio son magnetita, apatito, circón y titanita. Finalmente, los Pórfidos granodioríticos San Lorenzo (Efsl) es la unidad más contemporánea y corresponde a 2 grupos de stocks, el primero de composición microgranodioríta porfírica y otro que corresponde a stocks de micromonzodiorita y microgranodiorita de hornblenda y biotita con presencia de magnetita.

Finalmente, de acuerdo a dataciones disponibles realizadas por el método U-Pb en circón entregan un rango de edad de 40 - 37 Ma ubicando el enfriamiento de este complejo intrusivo ne el Eoceno Medio - Eoceno Superior.

Complejo intrusivo Chuquicamata (EOch)

Complejo de rocas intrusivas relacionadas a la mineralización Cu - Mo en las minas Chuquicamata y Radomiro Tomic ubicados en el bloque Oriental de la Falla Oeste. Esta se encuentra cortada por la falla Oeste la que la pone en contacto por falla con la granodiorita Fiesta (Eff), además de tener contactos tanto intrusivos como por falla con la Granodiorita Este y Granodiorita Elena y contacto por falla con rocas metasedimentarias del Grupo Caracoles (Jc).

Las rocas de este grupo intrusivo tienen en general una composición granodiorítica variando desde monzodiorita cuarcífera a monzogranito y monzonita cuarcífera. Dentro de la mina Chuquicamata se definieron el Pórfido Este, Pórfido Oeste, Pórfido Banco y Pórfido de textura fina mientras que en la mina Radomiro Tomic se reconoce el mismo Pórfido Este además del Pórfido Fino RT y Pórfido Oeste RT, cuyas relaciones con lo observado en Chuquicamata son inciertas. Todas las unidades descritas presentan distinto grado de alteración hidrotermal. El cuerpo más temprano corresponde al Pórfido Este (e) al que posteriormente intruyeron el resto de los cuerpos. Corresponde a una granodiorita de biotita y hornblenda inequigranular, de grano medio a grueso y con textura porfírica en Chuquicamata. En Radomiro Tomic se define como una granodiorita y monzodiorita cuarcífera hipidiomórfica equigranular e inequigranular porfírica de grano grueso. Los minerales accesorios de este son la titanita, magnetita, circón y apatito.

El pórfido Oeste (o) corresponde stocks filonianos pequeños, irregulares y discontinuos con litología que va desde microgranito a microgranodiorita de biotita con textura hipidiomórfica inequigranular porfírica el cual intruye al Pórfido Este y tiene con este un contacto gradacional.

El Pórfido Banco (b) se define como un microgranito a micromonzodiorita cuarcífera de biotita con textura inequigranular porfírica de grano medio a grueso. Intruye al Pórfido Este. El Pórfido de Textura Fina (tf) corresponde a stocks tabulares discontinuos que intruyen al Pórfido Este. Su litología es de roca hipabisal félsica de textura hipabisal de grano más fina que el Pórfido Este. Presenta una fuerte alteración sericítica en la mayoría de sus cuerpos.

El Pórfido Fino RT (f) corresponde a un grupo de stocks porfíricos que intruyen al pórfido Este. Se define como una microgranodiorita de biotita con textura inequigranular porfírica de grano fino a medio. El Pórfido Oeste RT corresponde a un grupo de diques microdioríticos o micromonzodioríticos de biotita con textura hipidiomórfica inequigranular porfírica (Tomlinson, A. et al. 2018).

En cuanto a las dataciones efectuadas en el complejo se tienen edades calculadas con el método U-Pb en circón dan edades de cristalización de 36-33 Ma, mientras que las dataciones con métodos 40Ar/39Ar y K-Ar entregan edades levemente más rejuvenecidas (31-35 Ma) interpretados como el enfriamiento de eventos de deformación y/o alteración hidrotermal.

Complejo intrusivo Ministro Hales (EOmh)

Corresponde a un complejo de rocas intrusivas ubicadas en el bloque Occidental de la falla Oeste que intruye a la Granodiorita MM (Tre(gd)) y se encuentra cubierto por Gravas Aluviales del Mioceno - Holoceno. Esta unidad se relaciona con el Complejo Intrusivo Chuquicamata.

Se reconocen 3 cuerpos, en primer lugar el Pórfido MM corresponde a un stock filoniano de microgranodiorita de biotita y hornblenda con textura que varía de inequigranular porfírica hasta equigranular de grano medio. Por otro lado, el Pórfido Cuarcífero MM corresponde a un stock hipabisal félsico porfírico que se ha reconocido solo por sondajes. Finalmente, el Pórfido Dacítico MM que corresponde a diques dacíticos de textura porfírica afanítica que intruye a las unidades previas (Tomlinson, A. et al. 2018).

Solo existen dataciones hechas con el método U-Pb en circón resultan en edades que van entre los 35-33 Ma que correspondería a la edad de cristalización y que muestran que el cuerpo Pórfido MM y Pórfido Cuarcífero cristalizaron más tempranamente mientras que el Pórfido Dacítico MM es más contemporáneo.

Unidades Morfoestructurales a los 22°

El área de estudio se encuentra sobre el segmento denominado Zona Volcánica Central en donde ocurre una subducción de alto ángulo (Cahill & Isacks, 1992; Charrier et al., 2007; Tomlinson, A. et al. 2018) con una convergencia ortogonal entre las placas.

A esta latitud se pueden reconocer 3 unidades morfoestructurales dispuestas en franjas de orientación N-S paralelas al margen continental las cuales son de Oeste a Este: Cordillera de la Costa, Depresión Central y Precordillera de antearco y Cordillera Occidental.



Figura 5.3: Mapa de las unidades morfoestructurales en Chile. 1. Cordillera de la Costa; 2. Depresión Central; 3. Precordillera de antearco y Cordillera Occidental; 4. Cordillera Patagónica; 5. Antearco Andino en la Cordillera Patagónica. Charrier et al., 2007.

Geología Estructural

Chuquicamata

Este yacimiento se encuentra ubicado dentro del dominio estructural regional Cerros de Chuquicamata. Se encuentra limitado en el Norte por la falla Cere y por el Sur por la falla Milagro (Tomlinson, A. et al. 2018). Dentro del depósito se distinguen 7 rasgos estructurales principales (figura 5.4(a)). Estos son:

- Falla Oeste: Corresponde a la estructura principal en el yacimiento y corresponde a una falla de rumbo de orientación N-S, movimiento sinestral y con un manteo de 75 a 80° que decrece hacia profundidad. Esta falla no presenta mineralización y pone en contacto la granodiorita Fiesta (Eff) con las rocas del Complejo intrusivo Chuquicamata (EOch), en donde se aloja la mineralización. Finalmente, de acuerdo a Aguilar, J. C. (2008) esta estructura solo hubiera controlado eventos tardíos de mineralización, cortando a su vez los eventos tempranos principales.
- Sistema Mesabi: Corresponde a un sistema de fallas de cizalle dúctil con orientación N-S a NNE-SSW que afectó las rocas en el distrito antes de la mineralización en Chuquicamata (Lindsay, D. D., 1998). La estructura principal corresponde a la falla Mesabi, que hacia el sector este del yacimiento también se conoce como Zona de deformación Oriental que corresponde a una zona de falla que pone en contacto la granodiorita Elena (Tre) con el Complejo Intrusivo Chiquicamata (EOch). Finalmente, de acuerdo a relaciones entre la falla y las litologías se cree que la falla estuvo activa durante fases tempranas del emplazamiento del Complejo Intrusivo Chuquicamata.
- Sistema Americana: Sistema con orientación N-S y manteo subvertical que controla eventos tardíos de alteración en el yacimiento. Dentro de este se observa en el sector Sur como una zona de brechas que fractura las vetas cuarzo-molibdenita (Aguilar, J. C., 2008).
- Sistema C-2: Sistema de fallas de orientación N-S a NNE-SSW. Importantes en el control de la alteración y mineralización, principalmente en el sector norte de la mina (Aguilar, J. C., 2008).
- Sistema Zaragoza: Sistema de orientación NNE-SSW y manteo subvertical ubicada en el sector Norte del yacimiento. Se define como un sistema de venillas hidrotermales.
- Sistema Estanques Blancos: Sistema de fallas NE-SW y de manteo subvertical. Tiene mayor presencia cerca de la falla del mismo nombre en el rajo y se reconoce por su importante control estructural en la alteración y mineralización en el distrito tanto en etapas tempranas como tardías (Aguilar, J. C., 2008).
- Sistema de Fallas NW-SE: Fallas con orientación NW-SE a NNW-SSE y manteo subvertical. Se observa preferentemente en el sector oriente del yacimiento y no presenta mineralización en la mayoría de los casos.



(a) Estructuras principales en Chuquicamata. Extraído de Aguilar, J. C., 2008.



(b) Estructuras principales en el yacimiento Radomiro Tomic. Extraída de Bulnes, A., 2013)



Radomiro Tomic

Este yacimiento, al igual que Chuquicamata, se encuentra sobre el dominio estructural Cerros de Chuquicamata y presenta 5 rasgos estructurales principales (figura 5.4(b)), los cuales se detallan a continuación en base al trabajo de Peña (2022):

- Sistema Ckaari: Sistema de fallas de rumbo con orientación N-S y manteo subvertical descrita en el lado Este del yacimiento. Se encuentra asociado al sistema Falla Oeste y controla el emplazamiento de la mineralización en el depósito.
- Sistema Kala: Sistema de fallas con orientación N-S y manteo subvertical ubicadas en la porción Oeste del rajo. Al igual que el sistema Ckaari este sistema está asociado al sistema Falla Oeste y al desarrollo de la alteración y mineralización.
- Sistema Kalatche: Sistema de fallas NE-SW con manteo subvertical ubicado a lo largo de la porción central del yacimiento. Corresponde a un sistema conjugado de las fallas Kala y Ckaari y corresponde a uno de los principales controladores de emplazamiento e introducción de fluidos hidrotermales.
- Sistema Corina: Sistema de fallas de rumbo con orientación NW-SE y manteo de 65°SW ubicado en la sección Oriental de la mina. Este sistema disecta al sistema Kalatche y junto con este controla la ocurrencia de cobre exótico.
- Falla Sima: Falla de orientación NW-SE y manteo de 60°S ubicada en el sector noreste del yacimiento. Presenta relleno de arcilla y óxidos de cobre.

Ministro Hales

Este yacimiento se encuentra sobre el dominio estructural Cerro Negro - Mina Ministro Hales y presenta las siguientes estructuras predominantes:

- Sistema Falla Oeste: Ubicada en la sección Oriental del yacimiento, corresponde a una falla de rumbo sinestral con orientación N-S a NNW-SSE y manteo de 75-80°W. Presenta espesores de hasta 1 metro con relleno de salbanda gris-rojiza (Zúñiga, V., 2012).
- Falla Central Oeste, Falla Myriam y Falla Negra: Corresponden a estructuras de orientación N-S ubicadas al Oeste de la Falla Oeste. Junto con esta falla componen el sistema que facilitó el emplazamiento de los cuerpos del Complejo Intrusivo Ministro Hales (EOmh) (Villagrán, C., 2019).
- Sistemas Irene y Cecilia: Sistemas de fallas secundarios de rumbo con orientación NW-SE y NE-SW respectivamente. El primero, produce flexura en el rumbo de las brechas mineralizadas en el sector Sur del yacimiento, mientras que el Sistema Cecilia representa un fuerte control estructural en la mineralización supérgena (Zúñiga, V., 2012; Villagrán, C., 2019).



Figura 5.5: Estructuras principales en el rajo de MMH. Extraído de Zúñiga, V., 2012.
C. Validación del caso base

En esta sección se presentan las tablas de concentración de las especies para contrastar las evoluciones de los parámetros del modelo con los observados en el TR. Los pozos que corresponden a los períodos de 2, 3, 4 y 5 años se identifican como S-2, S-3, S-4 y S-5, respectivamente. Además, los números romanos que acompañan a estos códigos en las tablas de la zona vadosa indican la profundidad relativa de las mediciones, siendo la medición más somera del grupo la designada con el número I. Para los pozos de la zona saturada se indica la profundidad de cada una. Las tablas que de error relativo de los distintos parámetros se puede encontrar en la sección de anexos 6.1.

Zona Vadosa	2 años					3 años						
	CB-V	T-2 I	T-2 II	T-2 III	T-2 IV	CB-V	T-3 I	T-3 II	T-3 III	T-3 IV	T-3 V	T-3 VI
Ph	5.16	7.96	7.95	7.9	8.67	5.06	7.48	7.25	6.65	6.73	6.65	6.4
Eh (mV)	910.7	347	318	360	268	916.7	371	229	466	445	154	398
Alk (mg_{CaCO3}/l)	0.53	28	4	32	128	0.69	176	192	200	160	216	100
As (mg/l)	59.23	1.05	0.04	0.2	5.25	45.88	0.05	0.06	0.05	0.01	1.56	0.03
Ca (mg/l)	610.4	768	831	624	708	590	663	767	830	932	727	743
Fe (mg/l)	0.69	2.45	2.8	2.25	2.27	0.82	3.1	4.65	17.98	298.0	11.45	2.93
K (mg/l)	329.9	275	298	450	283	390.56	375	449	742	539	368	376
Mo (mg/l)	2.55	3.99	3.77	7.57	6.25	2.49	3.17	10.05	16.04	3.42	2.16	5.06
Na (mg/l)	1835	1883	2002	3418	2268	1861	2779	3416	5483	4006	2320	2665
SO4 (mg/l)	2103.3	2749	2243	3878	2984	2280	3538	3998	4270	3693	3157	3230

Zona Vadosa

Tabla 5.1: Concentración de compuestos en solución del CB-V y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 2 y 3 años.

Zona Vadosa	4 años					5 años						
	CB-V	T-4 I	T-4 II	T-4 III	T-4 IV	CB-V	T-5 I	T-5 II	T-5 III	T-5 IV	T-5 V	T-5 VI
Ph	4.3	8.28	8.52	8.11	9.17	4.28	3	7.25	7.54	7.46	7.54	7.78
Eh (mV)	16.32	355	334	354	290	16.34	442	371	380	385	371	386
Alk (mg_{CaCO3}/l)	1.05	20	28	8	120	1.49	-	4	60	24	36	12
As (mg/l)	35.72	0.6	0.7	0.4	13.5	28.25	0.02	0.01	0.09	0.5	2	0.7
Ca (mg/l)	573.2	582	847	810	818	558.8	619	681	714	694	716	686
Fe (mg/l)	0.91	2.1	2.8	2.9	3.1	0.97	246.6	2.15	4.2	2.1	3.2	4.1
K (mg/l)	450	90	243	304	333	509.47	119	185	296	329	291	265
Mo (mg/l)	2.41	2.16	7.19	8.86	10.42	2.33	0.48	3.14	0.74	3.62	2.95	6.4
Na (mg/l)	1887.5	653	2240	2560	2620	1913.3	2062	1515	2369	2698	2875	2895
SO4 (mg/l)	2449.9	2514	1932	2811	2504	2617.9	3456	2714	3003	3214	3495	3709

Tabla 5.2: Concentración de compuestos en solución del CB-V y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 4 y 5 años.

En la zona vadosa 3 parámetros discrepancias considerables, los cuales son el Eh, Fe y As. El Eh obtenido en la simulación supera al menos en un doble al medido por el autor, lo cual está ligado a la presencia de oxígeno en equilibrio en el sistema. El error del Fe se asocia con el error del Eh en el sistema, ya que al simularse en equilibrio casi la totalidad del Fe⁺² liberado por la oxidación de la pirita se oxida a hierro férrico, que luego precipita como HFO, lo que también se mantiene hasta el quinto año. Por esta razón, el Fe en solución está subestimado con respecto a la realidad. Finalmente, el As presenta concentraciones sumamente bajas en la mayor parte de las mediciones, mientras que para el modelo este valor desciende gradualmente a medida precipita ferrihidrita, por lo que mediante los procesos simulados no es posible reducir tan rápido las concentraciones. El K, Na y Ca tienden presentar valores aceptables durante la simulación. El sulfato en la realidad tiende a tener concentraciones mayores a las del modelo durante los primeros 3 años, con concentraciones que llegan a los 4270 mg/l, sin embargo, para el 4° y 5° año las concentraciones disminuyen ajustándose mejor a lo observado en PHREEQC. Por último, tanto el Mo como la alcalinidad muestran una gran dispersión de valores que no muestran una tendencia temporal.

Zona Saturada	2 años				3 años					
	CB-S	T-2 2m	T-2 3m	T-2 4m	T-2~5m	T-2 5.5m	CB-S	T-3 5m	T-3 6m	T-3 8m
Ph	9.1	9.09	9.87	9.76	8.32	7.53	9.1	6.68	6.2	6.7
Eh (mV)	4.976	296	225	220	275	277	5	137	112	299
Alk (mg_{CaCO3}/l)	295.89	80	116	102	188	86	329.62	280	56	76
As (mg/l)	98.74	7.05	10.75	3.39	3.54	1.04	98.74	0.01	0.25	0.5
Ca (mg/l)	712	721	671	713	583	1163	712.4	562	672	744
Fe (mg/l)	0.002	2.29	2.36	2.43	2.67	3.79	0.003	11.15	376.8	3.5
K (mg/l)	227.6	225	182	161	192	409	234.2	832	451	264
Mo (mg/l)	2.66	3.69	4.79	4.05	2.05	0.18	2.66	0.7	0.76	5.32
Na (mg/l)	1786	1402	1450	1085	1436	3784	1786	7040	3715	2360
SO4 (mg/l)	1684.8	2235	2143	1904	3296	2570	1685.7	7260	4038	2925

Zona Saturada

Tabla 5.3: Concentración de compuestos en solución del CB-S y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 2 y 3 años.

\mathbf{Z}_{1}	4 . ~					F . ~			
Zona Vadosa	4 anos					5 anos			
	CB-S	T-4 3m	T-4 4m	T-4 6m	T-4 8m	CB-S	T-5 5m	T-5 6 m	T-5 8m
Ph	9.1	8	7.3	7.2	6.68	9.1	7.69	7.55	8.88
Eh (mV)	4.96	274	256	284	273	4.88	308	305	164
Alk (mg_{CaCO3}/l)	363	104	132	56	56	396.84	52	60	128
As (mg/l)	98.74	2.74	2.6	6.1	0.34	98.74	0.01	0.2	0.5
Ca (mg/l)	712.8	780	629	719	800	713.2	367	514	611
Fe (mg/l)	0.003	4.89	3	4.2	4.68	0.003	1.2	1.6	1.9
K (mg/l)	240.7	436	272	436	414	247.3	63	116	209
Mo (mg/l)	2.66	9.8	2.25	10.36	12.38	2.66	3.3	15.53	14.97
Na (mg/l)	1786	4243	2358	4445	4149	1786	499	1099	1944
SO4 (mg/l)	1685.7	3678	2939	3278	3480	1686	1882	2130	2368

Tabla 5.4: Concentración de compuestos en solución del CB-S y mediciones hechas en Smuda et al. (2104) a los 4 y 5 años.

Como se pudo ver en la simulación del CB-S, solo se produce la disolución de feldespato potásico y yeso en esta celda. El primer proceso libera de manera lineal Al, K y Si, mientras que el segundo controla las cantidades de Ca y sulfato en solución. Por ende, los aumentos en concentraciones de los distintos productos de las interacciones que requieren oxígeno de esta zona están fuertemente influenciadas por procesos de transporte. Estos parámetros son el pH, Fe y sulfato liberados por la pirita e indirectamente la alcalinidad, asociada a la neutralización de ácido.

De manera general se puede ver una mejor relación entre el modelo y la realidad en los valores de pH y Eh. Por otro lado, se reconoce una peor relación con la alcalinidad, donde la simulación tiende a tener mayores concentraciones que en la realidad. Como se puede desprender de las tablas, los procesos simulados en este modelo resultan no ser suficientes para obtener resultados que se adapten a las mediciones vistas en literatura. Por esto, se realiza un análisis de sensibilidad con las variables más importantes que pueden ser modificadas en el reactor *batch* para entender su influencia sobre la simulación. Estos análisis solo se realizarán sobre la zona vadosa, dado que como se puede ver en la sección de CB-S no se observa disolución de pirita, que resulta en que el sistema se mantenga estático en cuanto al pH y no exista una liberación de Fe, precipitación de HFO importante, ni complejización superficial que tenga efectos sobre la calidad de agua.

Tablas de errores relativos del modelo

Zona Vadosa	2 años				3 años					
	T-2 I	T-2 II	T-2 III	T-2 IV	T-3 I	T-3 II	T-3 III	T-3 IV	T-3 V	T-3 VI
Ph	-36.4	-36.3	-35.9	-41.6	-33.0	-30.9	-24.6	-25.5	-24.6	-21.7
Eh (mV)	164.2	188.3	154.6	242.1	147.9	301.6	97.3	106.7	497.2	131.1
Alk	4.0	628.0	-9.0	-77.2	-80.6	-82.2	-82.9	-78.6	-84.2	-65.8
Al (mg/l)	16032.1	16945.3	13798.4	11945.3	78747.6	118171.3	17208.0	1432.7	118171.3	283751.2
As (mg/l)	6747.2	179638.2	35847.6	1269.4	122723.2	102252.7	122723.2	614016.1	3836.6	204605.4
Ca (mg/l)	-18.3	-24.5	0.6	-11.4	-7.9	-20.4	-26.4	-34.5	-16.0	-17.8
Cl (mg/l)	2.3	-37.0	-61.4	-49.4	-49.2	-56.3	-75.5	-68.9	-49.0	-51.7
Fe (mg/l)	-95.4	-96.0	-95.0	-95.0	-95.9	-97.3	-99.3	-100.0	-98.9	-95.7
K (mg/l)	1.9	-5.9	-37.7	-0.9	-15.7	-29.6	-57.4	-41.3	-14.1	-15.9
Mg (mg/l)	-44.0	156.2	-57.9	-14.9	-94.3	-94.9	-96.9	-96.0	-93.8	-93.8
Mo (mg/l)	-34.2	-30.3	-65.3	-58.0	-18.6	-74.3	-83.9	-24.6	19.4	-49.0
Na (mg/l)	-3.1	-8.9	-46.6	-19.6	-33.5	-45.9	-66.3	-53.9	-20.4	-30.7
SO4 (mg/l)	-27.7	-11.4	-48.8	-33.4	-40.2	-47.1	-50.5	-42.7	-33.0	-34.5

Zona Vadosa

Tabla 5.5: Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 2 y 3 años.

7 V. 1	4				F					
Zona Vadosa	4 anos				o anos					
	T-4 I	T-4 II	T-4 III	T-4 IV	T-5 I	T-5 II	T-5 III	T-5 IV	T-5 V	T-5 VI
Ph	-39.8	-41.5	-38.5	-45.6	65.5	-31.5	-34.1	-33.4	-34.1	-36.2
Eh (mV)	159.5	175.8	160.3	217.7	108.7	148.6	142.8	139.6	148.6	139.0
Alk	94.8	39.1	386.9	67.5	-	980.8	-27.9	80.1	20.1	260.3
Al (mg/l)	1923574.0	1923574.0	320512.3	-	941.1	485459.1	242679.5	-	242679.5	485459.1
As (mg/l)	8595.7	7353.4	12943.5	286.5	220158.4	440416.7	48846.3	8710.3	2102.6	6193.1
Ca (mg/l)	2.4	-29.6	-26.4	-27.1	-5.8	-14.4	-18.3	-16.0	-18.6	-15.0
Cl (mg/l)	-26.9	242.3	-55.5	-50.0	-38.9	103.7	167.5	-51.5	-8.6	-36.8
Fe (mg/l)	-93.5	-95.1	-95.3	-95.6	-99.9	-93.3	-96.6	-93.1	-95.5	-96.5
K (mg/l)	290.5	44.6	15.6	5.5	225.0	109.0	30.7	17.5	32.9	45.9
Mg (mg/l)	-	-	74.8	-	-84.2	-60.0	-88.1	-92.0	-91.9	-91.3
Mo (mg/l)	16.7	-64.9	-71.5	-75.7	410.7	-21.9	231.3	-32.3	-16.9	-61.7
Na (mg/l)	186.3	-16.6	-27.0	-28.7	-8.3	24.9	-20.2	-29.9	-34.2	-34.7
SO4 (mg/l)	-10.9	15.9	-20.3	-10.5	-31.6	-12.9	-21.3	-26.5	-32.4	-36.3

Tabla 5.6: Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 4 y 5 años.

Zona Saturada

Zona Saturada	2 años					3 años		
	T-2 2m	T-2 3m	T-2 4m	T-2~5m	T-2 5.5m	T-3 5m	T-3 6m	T-3 8m
Ph	0.2	-7.7	-6.7	9.4	20.9	36.3	46.9	35.9
Eh (mV)	-2.0	28.9	31.8	5.5	4.7	118.8	167.7	0.3
Alk	219.8	120.5	150.8	36.1	197.4	-3.9	380.7	254.2
Al (mg/l)	11085.2	-	-	6291.6	44640.9	12459.7	62698.6	15599.7
As (mg/l)	1297.1	816.3	2805.5	2682.4	9371.0	984880.8	39299.2	19599.6
Ca (mg/l)	-1.1	6.3	0.0	22.3	-38.7	26.9	6.1	-4.1
Cl (mg/l)	-23.5	24.1	347.1	-31.9	-68.5	-83.6	-46.8	-31.4
Fe (mg/l)	-99.9	-99.9	-99.9	-99.9	-99.9	-100.0	-100.0	-99.9
K (mg/l)	-2.3	20.7	36.5	14.4	-46.3	-73.3	-50.7	-15.8
Mg (mg/l)	-	-	-	-91.3	-98.1	-98.4	-96.1	-83.5
Mo (mg/l)	-27.1	-43.8	-33.6	31.2	1394.5	284.3	254.0	-49.4
Na (mg/l)	27.4	23.2	64.6	24.4	-52.8	-74.6	-51.9	-24.3
SO4 (mg/l)	-24.6	-21.4	-11.5	-48.9	-34.4	-76.8	-58.3	-42.4

Tabla 5.7: Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 2 y 3 años.

Zona Saturada	4 años				5 años		
	T-4 I	T-4 II	T-4 III	T-4 IV	T-5 I	T-5 II	T-5 III
Ph	13.8	24.7	26.5	36.3	18.4	20.6	2.5
Eh (mV)	13.9	21.9	9.9	14.3	9.3	10.4	105.2
Alk	171.6	114.0	404.4	404.4	468.9	393.0	131.1
Al (mg/l)	7968.1	-	40240.5	16036.2	98636.0	-	-
As (mg/l)	3494.8	3688.4	1514.7	28870.0	984880.8	49149.0	19599.6
Ca (mg/l)	-8.5	13.4	-0.8	-10.8	94.4	38.8	16.8
Cl (mg/l)	-70.6	-11.4	-59.6	-74.4	325.7	-4.7	-31.2
Fe (mg/l)	-99.9	-99.9	-99.9	-99.9	-99.8	-99.8	-99.8
K (mg/l)	-48.4	-17.3	-48.4	-45.7	261.2	96.2	8.9
Mg (mg/l)	-92.2	-91.9	-86.1	-84.2	59.7	179.5	-
Mo (mg/l)	-72.5	19.6	-74.0	-78.3	-18.5	-82.7	-82.0
Na (mg/l)	-57.9	-24.3	-59.8	-57.0	257.9	62.5	-8.1
SO4 (mg/l)	-54.2	-42.7	-48.6	-51.6	-10.5	-20.9	-28.8

Tabla 5.8: Error relativo del CB-V con respecto a las mediciones en pozos a los 4 y 5 años.

D. Códigos de PHREEQC de los casos planteados

Los códigos de los casos planteados se adjuntan en el material complementario códigos.rar

E. Gráficos de síntesis de los análisis de sensibilidad

Análisis de SE

 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$



Figura 5.6: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.7: Relación del Fe y Fh



Figura 5.8: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$



Figura 5.9: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.10: Relación del Fe y Fh



Figura 5.11: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$



Figura 5.12: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.13: Relación del Fe y Fh



Figura 5.14: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$



Figura 5.15: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.16: Relación del Fe y Fh



Figura 5.17: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

Análisis de O_2

 $\mathbf{0.1}~\%~\mathbf{O}_2$



Figura 5.18: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.19: Relación del Fe y Fh



Figura 5.20: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $\mathbf{0.5}~\%~\mathbf{O}_2$



Figura 5.21: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.22: Relación del Fe y Fh



Figura 5.23: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $1\% O_2$



Figura 5.24: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.25: Relación del Fe y Fh



Figura 5.26: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $6\% O_2$



Figura 5.27: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.28: Relación del Fe y Fh



Figura 5.29: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $16\% O_2$



Figura 5.30: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.31: Relación del Fe y Fh



Figura 5.32: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

 $\mathbf{21}\,\%\,\,\mathbf{O}_2$



Figura 5.33: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.34: Relación del Fe y Fh



Figura 5.35: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

Análisis de carbonatos

 $0.05\,\%$ calcita



Figura 5.36: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.37: Relación del Fe y Fh



Figura 5.38: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

$0.025\,\%$ calcita



Figura 5.39: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.40: Relación del Fe y Fh



Figura 5.41: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

$0.01\,\%$ calcita



Figura 5.42: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.43: Relación del Fe y Fh



Figura 5.44: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

Análisis de sitios disponibles en HFO

Sitios mínimos



Figura 5.45: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.46: Relación del Fe y Fh



Figura 5.47: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.

Sitios Máximos



Figura 5.48: Relación del pH con la tasa de disolución mineral.



Figura 5.49: Relación del Fe \mathbf{y} Fh



Figura 5.50: Relación de la cantidad de ferrihidrita con la cantidad de As y Mo removido de la solución.