



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

CONCEPTUALIZACIÓN DE PROCESOS DE TRANSPORTE REACTIVO
EN UN TRANQUE DE RELAVES MEDIANTE MODELACIÓN NUMÉRICA:
CASO APLICADO AL TRANQUE DE RELAVES EL BUITRE, COPIAPO.

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MINAS

SEBASTIAN ALEJANDRO GARCIA CARDENAS

PROFESOR GUÍA:

BRIAN TOWNLEY CALLEJAS

PROFESOR CO-GUÍA:

MANUEL CARABALLO MONGE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

ANDREINA GARCIA GONZALEZ

ROBERTO COLLAO OLIVARES

SANTIAGO DE CHILE

2023

RESUMEN

La minería es una de las principales actividades económicas de Chile y representa una fuente importante de ingresos para el país. Sin embargo, esta actividad también conlleva desafíos significativos en términos ambientales y sociales. Uno de estos desafíos está relacionado con el manejo de los relaves.

En este contexto, el presente trabajo busca contribuir al desarrollo de herramientas que permitan una evaluación precisa y efectiva del comportamiento de los relaves, y que puedan contribuir a la implementación de estrategias de gestión más efectivas y sostenibles. El modelado del transporte reactivo en relaves, utilizando el software MIN3P, puede ser una herramienta valiosa para lograr estos objetivos, y por esta razón, el presente estudio se enfoca en la aplicación de esta herramienta a un caso de estudio específico.

Los principales resultados de este estudio indican que el modelo numérico ha logrado replicar las observaciones realizadas en el modelo conceptual, y ha generado una "zona oxidada" similar a la que se identificó en éste. Además, se observa una disminución en los contenidos de pirita y calcita, y un aumento en los contenidos de yeso, lo que sugiere que la oxidación de la pirita es causante de una acidificación del tranque. Sin embargo, es importante destacar que el contenido de yeso en el modelo se ha sobreestimado en comparación con las observaciones realizadas en el campo.

En general, los resultados obtenidos son relevantes para la evaluación del comportamiento de los relaves y la implementación de estrategias de gestión más efectivas y sostenibles en el contexto minero. Este modelo tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria minera, especialmente en lo que respecta al manejo de los relaves. Entre las aplicaciones más importantes se encuentran:

- La evaluación del comportamiento de los relaves en diferentes etapas de su ciclo de vida, lo que permite predecir los impactos ambientales y sanitarios asociados.
- La identificación de áreas críticas dentro del tranque de relaves, que pueden requerir un monitoreo más frecuente y una atención especial por parte de los responsables de su gestión.
- La evaluación de diferentes escenarios de exposición de los relaves al ambiente, lo que permite predecir los impactos ambientales y sanitarios asociados y diseñar estrategias de mitigación.
- La evolución mineral, lo cual permitiría generar un modelo de explotación más específico en caso de ser requerido.

Este trabajo representa una herramienta valiosa para el manejo sostenible de los relaves mineros, y su aplicación puede contribuir significativamente a la implementación de estrategias de gestión más efectivas y sostenibles en la industria minera.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido a hacer posible la culminación de mi tesis de doctorado. En primer lugar, a mi familia y mi esposa Fiorella, quienes han sido mi apoyo incondicional en todo momento, brindándome su amor, ánimo y comprensión en cada una de las etapas de este largo camino.

También quiero agradecer a mis profesores y tutores, especialmente a Manuel y Brian quienes han sido una guía fundamental en el desarrollo de mi proyecto. Su paciencia, dedicación y compromiso me han permitido crecer como profesional y como persona, y estoy muy agradecido por su constante apoyo y orientación.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que de una forma u otra han colaborado en este proyecto, ya sea aportando ideas, datos o simplemente motivándome con sus palabras. Todos ellos han sido parte fundamental en la realización de este trabajo y por eso quiero expresarles mi más profundo agradecimiento.

Tabla de contenido

1	INTRODUCCIÓN	1
2	CONCEPTOS BASICOS DE FLUJO SATURADO Y NO SATURADO.	4
2.1	MATERIALES NO SATURADOS	4
2.2	SUCCIÓN EN MATERIALES NO CONSOLIDADES	6
2.2.1	Succión total en materiales no consolidados.....	6
2.2.2	Succión osmótica(ψ_o)	7
2.3	CURVA DE RETENCIÓN DE AGUA (SWRC POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)	8
2.3.1	Forma y caracterización	8
2.3.2	Relaciones Masa – Volumen para el contenido de agua	10
3	CONCEPTOS BÁSICOS EN LA GEOQUÍMICA DE DESECHOS MINEROS	
	SULFURADOS	16
3.1	TRANQUES DE RELAVE.....	16
3.2	ESTIMACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGUA EN EL INTERIOR DEL TRANQUE	16
3.3	SEGREGACIÓN DEL RELAVE EN EL TRANQUE	17
3.4	CONCEPTO DE DRENAJE ÁCIDO.....	18
3.4.1	Reacciones principales del drenaje ácido.....	20
3.4.2	Factores controladores en la oxidación de sulfuros de hierro.....	22
3.4.3	Formación de minerales secundarios	24
3.4.4	Procesos de neutralización	26
3.4.5	Silicatos.....	27
4	MODELACION DE PROCESOS GEOQUÍMICOS	32
4.1	DIFUSIÓN DE OXÍGENO Y OXIDACIÓN DE MINERALES SULFURADOS	32
4.2	TRANSPORTE MULTICOMPONENTE ADVECTIVO-DIFUSIVO	33
4.3	MODELOS DE REACCIÓN.....	35
4.4	REACCIONES CINÉTICAS.....	36
4.5	TASAS DE REACCIÓN CINÉTICAS.....	37
4.6	REACCIONES DE DISOLUCIÓN/PRECIPITACIÓN EN EQUILIBRIO	43
4.7	REACCIONES DE EQUILIBRIO HOMOGÉNEO	43
5	ZONA DE ESTUDIO, CARACTERIZACIÓN Y CONCEPTUALIZACIÓN DEL PROBLEMA	
	46	
5.1	ZONA DE ESTUDIO.....	46

5.2	CAMPAÑA DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TRANQUES EL BUITRE Y SAN JOSE	47
5.3	MODELO CONCEPTUAL DEL TRANQUE DE RELAVES EL BUITRE.....	48
5.4	ESTRATEGIA DE MODELACIÓN	52
5.4.1	MIN3P	52
5.5	CONCEPTUALIZACIÓN GEOQUÍMICA	53
5.6	DEFINICIÓN DEL CASO DE ESTUDIO.....	55
5.6.1	Especificaciones físicas para flujo no saturado	56
5.6.2	Especificaciones geoquímicas	57
6	SIMULACIÓN NUMÉRICA.....	60
6.1	DEFINICIÓN DEL MODELO DE CASO BASE	60
6.2	PREDICCIÓN DE FLUJO Y EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA	61
6.3	DISTRIBUCIÓN DE LA SATURACIÓN Y VELOCIDAD DE FLUJO	62
6.4	EVOLUCIÓN EN LA CONCENTRACIÓN MINERAL	64
7	COMPARACIÓN CON EL MODELO CONCEPTUAL	66
8	SINTESIS Y CONCLUSIONES	68
9	BIBLIOGRAFÍA	70

1 INTRODUCCIÓN

En Chile y el mundo, grandes cantidades de relaves se han desechado al medio ambiente como resultado de la actividad de extracción y procesamiento minero. Los relaves mineros tienen el potencial de liberar cantidades significativas de metales al agua y los suelos (Moncur et al., 2009; Modabberi et al., 2013). Estos relaves, generalmente, contienen cantidades significativas de pirita (FeS_2), minerales de sulfuros, óxidos, silicatos, así como compuestos del procesamiento (Lindsay et al., 2015).

Se ha reportado la existencia de más de 8100 relaves en todo el mundo y la generación de 10 mil millones de m^3 de relaves frescos cada año (Franks et al., 2021). Estos depósitos frecuentemente contienen concentraciones importantes de materias primas críticas consideradas de interés estratégico para la implementación de las nuevas tecnologías verdes muy necesarias para mitigar y ojala revertir el Cambio Climático (González-Díaz et al., 2022; Parviainen et al., 2020).

Varios factores están involucrados en las características físicas, químicas y mineralógicas finales que muestran los relaves de cada mina. Sin embargo, la composición mineralógica y geoquímica del yacimiento inicial puede considerarse (con diferencia) la más relevante (Simate and Ndlovu, 2014). Otro aspecto relevante es la tecnología de procesamiento de minerales utilizada, que normalmente controla algunas propiedades físicas primarias de los relaves como la distribución del tamaño de grano o la liberación de minerales y, posteriormente, algunas propiedades químicas y físicas secundarias como la reactividad mineral o la porosidad de los relaves y la conductividad hidráulica. (Lim, 2011; Si et al., 2022; Whitworth et al., 2022). Una vez que se cierra o abandona una instalación de relaves, comienzan los procesos de meteorización y transformación, controlados principalmente por la interacción de los minerales con el agua (Nordstrom, 2011a). Los procesos fisicoquímicos que gobiernan la lixiviación mineral dependen en gran medida del clima específico que afecta a los relaves. Los climas áridos afectan comúnmente a muchas regiones mineras importantes en todo el mundo, y se pueden encontrar muchos ejemplos de la interacción entre el clima árido y los relaves en Chile, Argentina, Australia, EE. UU. y China (Dold and Fontboté, 2001; Gerding et al., 2021; Mendez and Maier, 2008; Root et al., 2015). La meteorización de los relaves tiene importantes ramificaciones ambientales y económicas. Ambientalmente, los relaves degradados pueden convertirse en una fuente de contaminantes que afectan los cuerpos de agua y los suelos (Cleaver et al., 2021; Edraki et al., 2014). Desde el punto de vista económico, la meteorización puede conducir al desarrollo de zonas de enriquecimiento supérgeno, lo que permite el reprocesamiento de esas zonas de los relaves como recurso secundario, o puede inducir una lixiviación de los relaves, dejándolos económicamente sin valor (Kinnunen and Kaksonen, 2019; Lutandula and Maloba, 2013; Santander and Valderrama, 2019).

Entre los diferentes minerales típicamente presentes en muchos relaves mineros, los minerales sulfurados pueden considerarse entre los más importantes desde el punto de vista económico y ambiental. Estos minerales suelen albergar elementos de gran valor económico (como el cobre en la calcopirita), pero también pueden inducir problemas ambientales graves como el drenaje ácido de las minas (por oxidación e hidrólisis de la pirita). La oxidación e hidrólisis de sulfuros

dentro de los relaves no saturados puede involucrar múltiples reacciones minerales conectadas que solo pueden entenderse adecuadamente mediante el uso de modelos de transporte reactivo. Se han dedicado amplios esfuerzos de investigación para comprender los procesos subyacentes y desarrollar diversas metodologías prácticas para su modelado integral (Amos et al., 2015; Javadi, 2019; Pabst et al., 2017; Toubri et al., 2022; Yi et al., 2021).

El drenaje ácido se libera principalmente durante la exposición de la pirita y otros sulfuros en una solución que contiene oxígeno disuelto. El drenaje ácido con iones metálicos representa un riesgo ambiental significativo para las reservas de agua del entorno a faenas mineras. Además, la exposición y oxidación de los minerales de sulfuro contenidos en los relaves, especialmente en capas subsaturadas, pueden producir agua ácida cargada con altas concentraciones de hierro (Fe), ion sulfato (SO_4^{2-}), metaloides y metales traza potencialmente peligrosos como arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) (Olyphant et al., 1991; Khorasanipour et al., 2011; Cheong et al., 2012; Goumih et al., 2013). Además, la variación en la calidad de drenaje de los tranques de relaves es principalmente una función de la distribución del tamaño de grano, las variaciones en la composición mineralógica (ej. sulfuro de hierro y carbonatos), las condiciones climáticas locales y la presencia de microorganismos (Ardaul et al., 2009).

La precipitación de las fases sólidas secundarias generalizadas es otra consecuencia importante de la reacción y oxidación de los relaves (Nordstrom, 2011b). Algunas de estas fases secundarias, como las eflorescencias salinas, son a menudo muy solubles y representan una retención temporal para una variedad de metales (Hammarstrom et al., 2005), mientras que otras, como los hidro-óxidos, representan un sumidero más estable para metales y reducen la movilidad a través de la adsorción y/o co-precipitación.

Aunque las condiciones climáticas proporcionan un control fundamental de muchas reacciones, como la intensidad de la meteorización, la formación de minerales secundarios y la movilidad de metales peligrosos de los relaves (Olyphant et al., 1991; Dold, 1999; Dold and Fontboté, 2001; Dold, 2003; Redwan and Rammlair, 2012), la movilidad de los metales en los relaves puede ser diferente dependiendo del tipo de material procesado. En consecuencia, se requieren experimentos de laboratorio antes de la eliminación de desechos mineros. Esto se debe a que las tasas de disolución de minerales que producen y neutralizan ácidos en el laboratorio pueden ser similares a las del campo como para aplicar los resultados de laboratorio a los modelos predictivos de pilas de desechos a gran escala (Álvarez-Valero et al., 2009; Jurjovec et al., 2002; Kandji et al., 2017)

A raíz de la necesidad de entender los procesos de interacción de agua/roca en depósitos de relaves, la estabilidad de sus minerales y la evolución de las propiedades fisicoquímicas y químicas del agua y la caracterización del drenaje generado, el modelado de transporte reactivo hidrogeoquímico se presenta como una herramienta poderosa que, una vez optimizada, permite la proyección y predicción de la evolución potencial de una instalación de relaves específica bajo un clima particular. El modelado preciso de relaves mineros tiene dos propósitos principales: 1) predecir posibles problemas de contaminación del agua y 2) pronosticar una posible zona de enriquecimiento o agotamiento dentro de ella (Jurjovec et al., 2002; Muller et al., 2022; Smuda et al., 2007). Al comprender y modelar el comportamiento de los relaves no saturados, se pueden desarrollar intervenciones efectivas para mitigar su impacto ambiental (Schneider et al., 2002). Este conocimiento permite medidas específicas para minimizar la dispersión de sustancias ácidas

y tóxicas (Diaby et al., 2016) y para salvaguardar los ecosistemas circundantes y la salud humana. Además, modelar la estructura interna de los relaves ayuda a evaluar el comportamiento y la estabilidad a largo plazo, lo que contribuye a la evaluación de riesgos y garantiza la operación segura de las instalaciones de relaves (Johnson et al., 2000; Pabst et al., 2018). Además, los modelos precisos ayudan a identificar áreas dentro de los depósitos de relaves que contienen concentraciones más altas de minerales valiosos, lo que facilita procesos de extracción más eficientes y rentables en casos de reprocesamiento. Esto no solo reduce la huella ambiental asociada con la minería, sino que también promueve la economía circular al maximizar la recuperación de recursos valiosos de los flujos de desechos (Kinnunen and Kaksonen, 2019; Lutandula and Maloba, 2013; Singh et al., 2020).

Finalmente, la capacidad de modelar y predecir la oxidación de sulfuros en relaves no saturados contribuye al conocimiento científico al mejorar las técnicas actuales de modelado geoquímico e hidrológico (Fala et al., 2003; Pabst et al., 2017). Refinar los modelos existentes y desarrollar nuevas metodologías mejora nuestra comprensión de fenómenos similares en diferentes contextos, promoviendo la colaboración interdisciplinaria e impulsando la innovación.

2 CONCEPTOS BASICOS DE FLUJO SATURADO Y NO SATURADO.

2.1 Materiales No Saturados

Para entender los materiales no consolidados que no se encuentran saturados, se debe empezar por definir los fundamentos básicos y generar un entendimiento acabado del presente estudio. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que una de las principales definiciones es la composición de estos materiales no saturados, es la que se desprende de la composición del mismo, la cual es una mezcla en la que se pueden distinguir tres fases, como lo son: i) el agua, ii) el aire, y iii) el material no consolidado.

Fredlund (1977) menciona una cuarta fase que componen los materiales o depósitos no saturados, esta es la interfaz agua-aire, denominada como “contractile skin”, que es la zona de transición entre ambas fases. Cuando la fase de aire es continua, ésta interactúa con las partículas sólidas, influenciando su comportamiento mecánico. De esta manera, la interfaz posee un espesor del orden de un reducido número de moléculas, por lo que, no es relevante en la masa o volumen del material. Debido a lo anterior, en muchos casos es considerada como parte de la fase acuosa una vez que ya se establecen relaciones de masa-volumen.

Teniendo en cuenta las fases que componen los materiales no saturados, es posible comprender que la principal diferencia entre los materiales saturados y los no saturados, es la presencia de presiones de poro negativas en estos últimos, arrojando la primera división entre estos.

Teniendo en cuenta el concepto del “contractile skin” o interfaz agua-aire es posible definir el concepto ampliamente estudiado de tensión superficial, donde las fuerzas intermoleculares que actúan al interior de esta interfaz causan un efecto de tensión superficial. Es así donde las moléculas que se encuentran inmersas dentro del agua experimentan fuerzas de igual magnitud en todas sus direcciones, mientras que las moléculas que se encuentran en la superficie están sometidas a un desbalance de fuerzas hacia el interior (Figura 2-1).

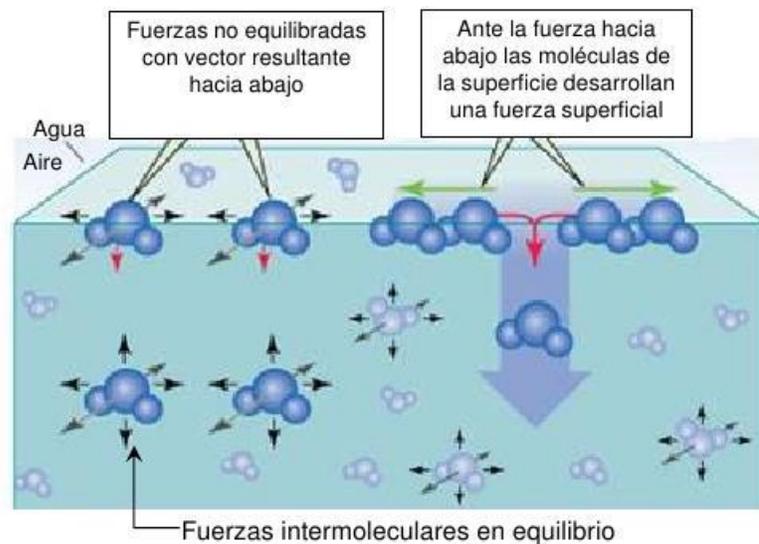


Figura 2-1 Fuerzas Intermoleculares en la interfaz (Carvajal, 2011).

Otro, concepto básico para comprender los materiales no saturados es el fenómeno de la capilaridad, fenómeno asociado a la componente matricial, donde la altura de agua y el radio de curvatura tienen un efecto directo en la relación del contenido de agua con la succión (presión negativa). Este fenómeno, es posible verlo en la práctica colocando un pequeño tubo de vidrio sumergido parcialmente en agua bajo condiciones atmosféricas (Figura 2-2).

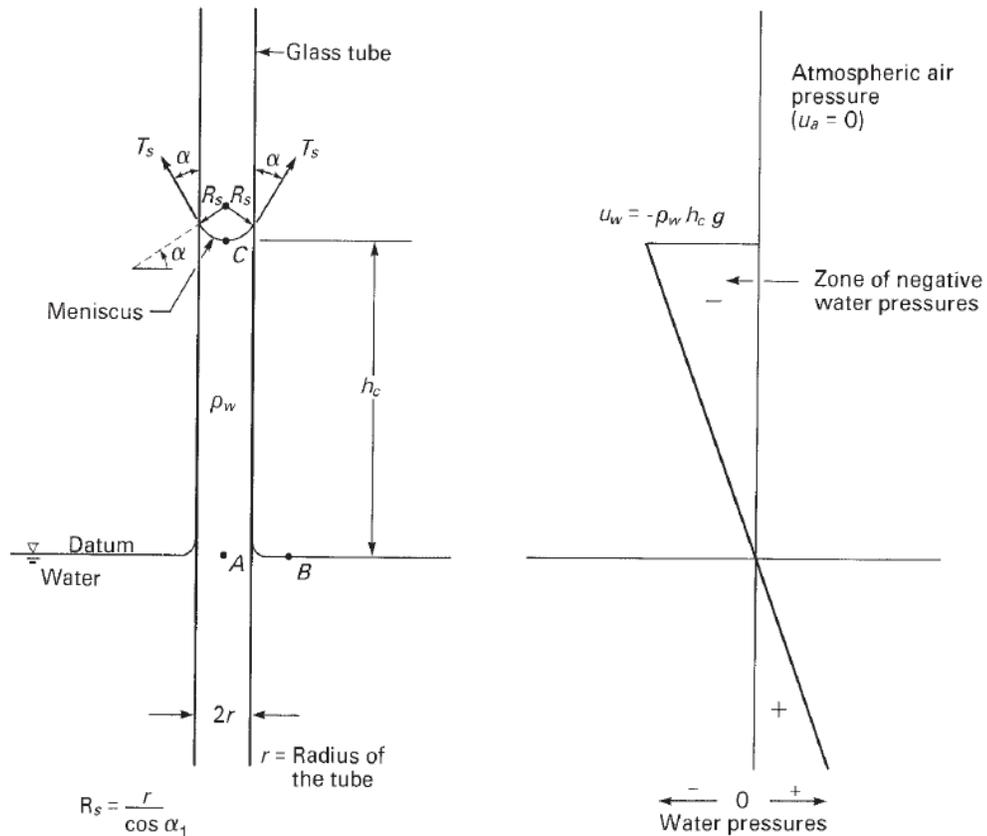


Figura 2-2 Modelo de capilaridad (Fredlund & Rahardjo, 1993)

El ascenso del agua en el tubo es la consecuencia de la tensión superficial, T_s , en la interfaz agua-roca, actuando alrededor de la circunferencia del menisco en un ángulo “ α ” y de las propiedades higroscópicas del tubo (Holtz and Kovacs, 2011)

Aunque en los materiales no consolidados las partículas están distribuidas aleatoriamente, se puede utilizar una analogía para explicar el fenómeno de capilaridad. En un principio, la presión y altura capilar siguen una tendencia similar en estos materiales y en tubos capilares, donde el radio del tubo es análogo al radio de los poros, donde su disminución se traduce en una mayor altura de ascenso (Fredlund & Rahardjo, 1993).

Luego de haber efectuado una breve introducción a las nociones básicas de los suelos no saturados, se comenzará a definir los principales conceptos que ayudarán a la posterior comprensión acabada de la curva de retención de agua.

Del mismo modo, si bien dentro de este trabajo el principal material a ser evaluado corresponde a depósitos de relaves, sus propiedades físicas son perfectamente comparables con la de los suelos, por lo que los términos “suelo”, “material no consolidado”, “relave” y/o “depósito” serán usados de forma indistinta en este capítulo.

2.2 Succión en materiales no consolidados

2.2.1 Succión total en materiales no consolidados

La succión total en los materiales no consolidados, ψ_t , representa la energía asociada a la capacidad del material no consolidado para retener agua (Lee & Wray, 1995), y se expresa como la suma entre la componente osmótica de la succión, ψ_o , y la componente matricial de la succión,

$$\psi_t = \psi + \psi_o = (u_a - u_w) + \psi_o \quad (1)$$

Donde:

$\psi = (u_a - u_w)$: Succión matricial [kPa],

u_a : Presión de poro de aire [kPa],

u_w : Presión de poro de agua [kPa], y

ψ_o : Presión osmótica [kPa].

2.2.1.a Succión matricial (ψ)

La componente matricial de la succión total, ψ , es asociada comúnmente al fenómeno de la capilaridad, que a su vez es producto de la tensión superficial, definidas anteriormente, donde análogamente en los suelos, los poros de pequeño diámetro actúan como los pequeños tubos mostrados en la Figura 2-2, causando que el agua ascienda por sobre el nivel freático. En estos pequeños espacios inter-partículas se forma una presión negativa con respecto a la presión atmosférica presente en la superficie. Sin embargo, a lo anterior no es aplicable el modelo de capilaridad, ya que este no permite justificar los altos valores de succión observados en terreno (Holtz & Kovacs, 1981).

La succión matricial se representa como la diferencia entre la presión de poro de agua y la presión del aire en los poros.

$$\psi = (u_a - u_w) \quad (2)$$

El valor de la succión matricial está directamente influenciado por el tamaño y distribución de las partículas, tamaño de los poros y del grado de saturación. Esta dependencia entre el tamaño de las partículas del material no consolidado y la succión matricial posee una relación inversamente proporcional (Fredlund & Rahardjo, 1993), bajo la siguiente expresión.

$$\psi = u_a - u_w = 2T_s R_s \quad (3)$$

Donde:

T_s Tensión superficial del agua, y

R_s Radio de curvatura asociado a las partículas de suelo.

Esta asociación inversa lineal se aprecia con mayor claridad en la Figura 2-3, donde la succión matricial decrece linealmente con el aumento del tamaño del grano.

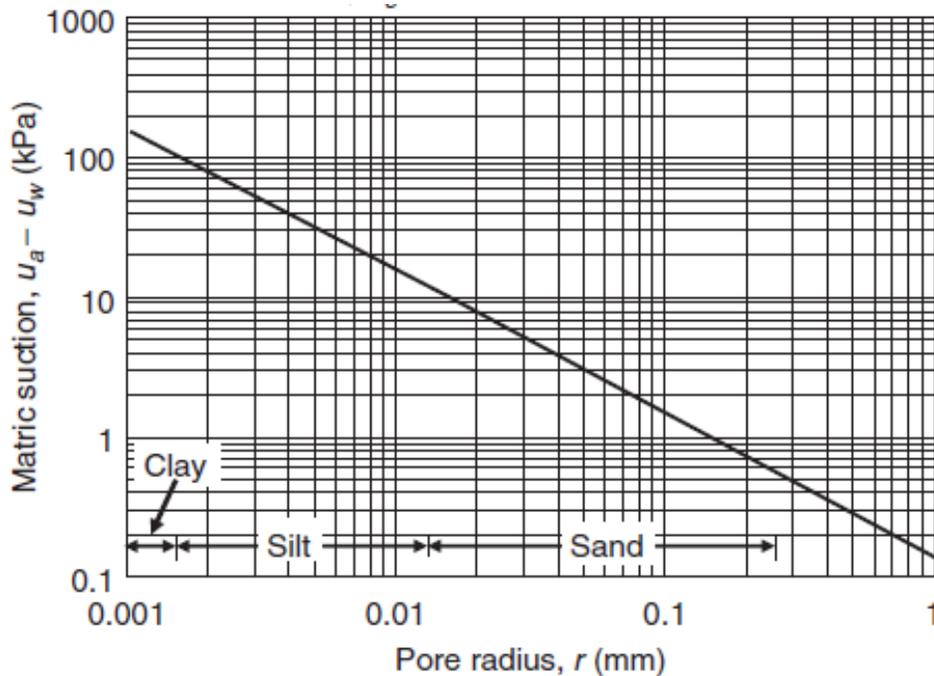


Figura 2-3 Relación de la succión matricial con respecto al tamaño de partículas de suelo (Fredlund & Rahardjo, 1993).

2.2.2 Succión osmótica(ψ_o)

La componente osmótica de la succión total se asocia a la presencia de sales disueltas en la fase acuosa del suelo. Esta succión se explica al analizar agua en contacto con una solución a través de una membrana semipermeable. Esta membrana le permite fluir al

agua a través de ella, y a la vez, limita el flujo de la solución. La diferencia de concentración entre los solubles crea el potencial para que el agua fluya desde la membrana semipermeable a la solución. Si se restringe el flujo surge una diferencia de presión denominada succión osmótica (Fredlund & Rahardjo, 1993).

Habitualmente en los problemas geotécnicos que son asociados a la succión, es habitual que sean causados por problemas ambientales, los cuales alteran la succión matricial del suelo y seguidamente su equilibrio, es por ello que en los estudios efectuados por Fredlund & Rahardjo (1993), presentan una serie estudios concluyendo que: en la practica la succión osmótica es despreciable en comparación con la succión matricial. Es por ello por lo que la mayor parte de los estudios contemporáneos se enfocan en la componente matricial de la succión.

2.3 Curva de retención de agua (SWRC por sus siglas en inglés)

Con la definición de los conceptos básicos presentados, se puede comenzar a tratar el tema de la curva de retención de agua (SWRC). Esta curva proporciona una relación entre el contenido volumétrico o gravimétrico de agua y la succión (presión negativa), razón por la cual la SWRC es considerada como la llave para entender el comportamiento de los suelos no saturados. A pesar de la simpleza que representa dicha curva, ha tenido un rol importante en la implementación de la mecánica de suelos no saturados (Fredlund, 2000)

En un principio la curva de retención de agua se utilizó como una medida para determinar la succión in situ, midiendo el contenido de agua presente en un suelo. Posteriormente, se logró comprender que su uso se podía extender más allá del que se le estaba dando en ese entonces, permitiendo estimar, de manera indirecta, algunas propiedades fundamentales de los suelos no saturados (Fredlund, 2000), como es el caso de la conductividad hidráulica, las variaciones volumétricas y la resistencia al corte.

Debido a lo anterior se comenzaron a realizar una serie de métodos para lograr obtener dicha curva, pero se vio con los obstáculos en la implementación, ya que posee una alta demanda de ensayos de laboratorios, lo que conlleva altos costos. Es por lo que numerosos investigadores han sugerido diversas formas para la obtención de dicha curva, ya sea de forma empírica o ajustando a resultados experimentales.

2.3.1 Forma y caracterización

La curva de retención de agua se suele representar, en términos de la succión matricial, ya que la mayoría de los problemas de ingeniería son resultado de cambios ambientales. La alteración en la succión osmótica es relevante en el comportamiento del suelo en casos donde se presenta una modificación en el contenido de sales, por efectos de contaminación química o similares (Fredlund & Rahardjo, 1993).

La curva de retención de agua (Figura 2-4), posee zonas y puntos característicos, que dividen la curva en tres zonas delimitadas por 2 puntos pertenecientes a dicha curva. Estas zonas son la (1) zona de efecto de borde, (2) la zona de transición y (3) la zona residual. Estas zonas están delimitadas por dos puntos llamados valor de entrada de aire y valor de la succión residual, respectivamente.

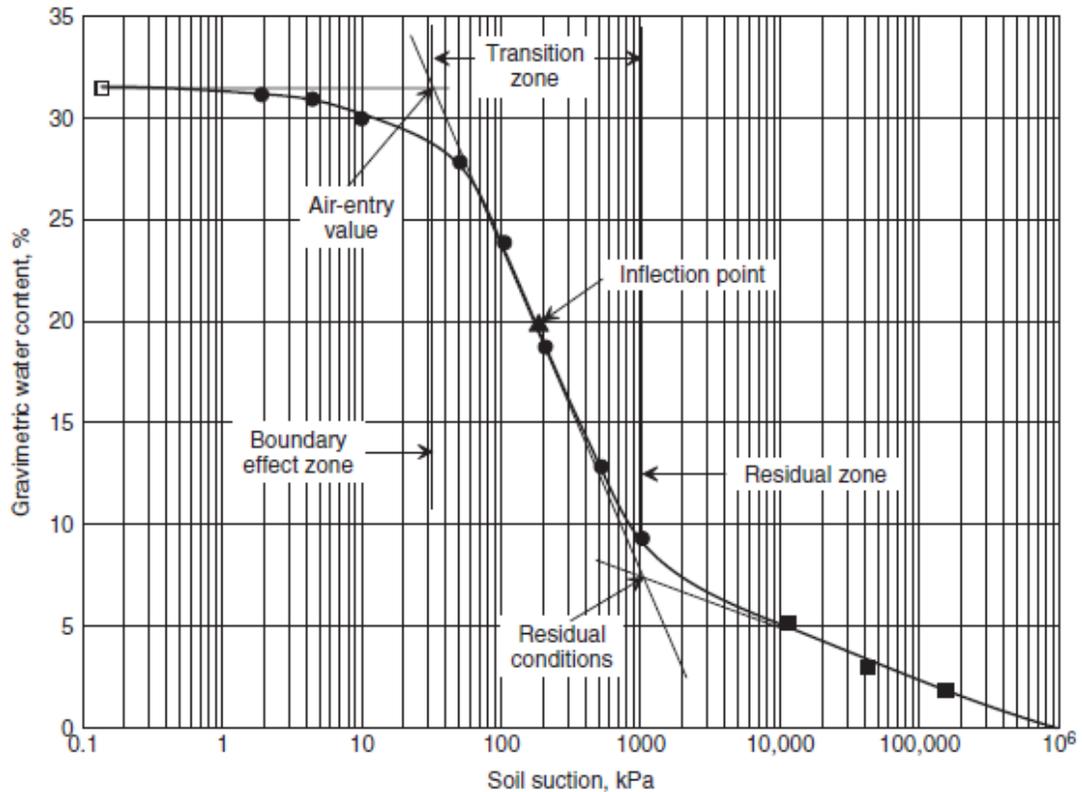


Figura 2-4 Curva de retención de agua con puntos y zonas importantes (Fredlund & Rahardjo, 1993).

La zona de efecto de borde es el tramo de la curva que posee una menor succión y una mayor cantidad de agua, donde la curva se comporta más horizontal que el tramo siguiente y es delimitado por el punto de entrada de aire, que es el valor de la succión requerida para que el aire ingrese a los poros más grandes del suelo y se inicie de esta manera el proceso de desaturación del suelo.

Luego de este punto, comienza la zona de transición en la cual existe una interfase entre el aire y el agua continua, lo que conlleva todas las características mencionadas en los puntos anteriores.

Finalmente, y conjuntamente a la disminución de la cantidad de agua, se logra sobrepasar el punto de succión residual o de saturación residual, correspondiente al contenido de agua para el cual, la fase líquida deja de ser continua y los poros se encuentran ocupados principalmente de aire, por lo que esta zona de la curva es la parte más seca de la SWRC.

Del mismo modo, la forma de la SWRC, según Lu & Likos (2004), se ve influenciada por la distribución del tamaño de los poros, la distribución del tamaño de las partículas, la densidad, el contenido de arcilla y la mineralogía del suelo. En la Figura 2-5 muestra tres tipos de curvas, con formas características de las arenas, limos y arcillas. Lo anterior, asocia la forma de la curva principalmente al tamaño de las partículas y de los poros. De la misma figura se puede observar que el valor de la entrada de aire de los suelos con granulometría más gruesa es menor que para suelos más finos, debido a la presencia de los poros de mayor tamaño, donde el predominio de la capilaridad presente en la succión matricial provoca un menor requerimiento de la succión para iniciar el proceso de desaturación del suelo.

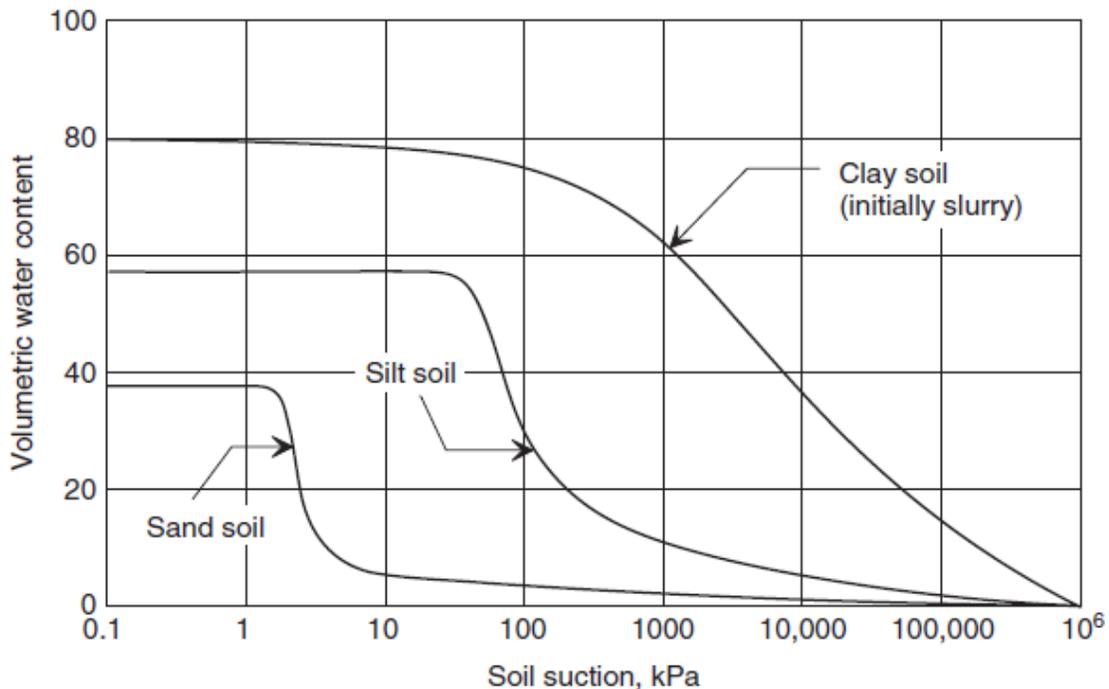


Figura 2-5 Comparación de formas de la curva de retención de agua para distintos tipos de suelo (Fredlund & Rahardjo, 1993).

2.3.2 Relaciones Masa – Volumen para el contenido de agua

Para las relaciones masa/volumen, es necesario definir el contenido volumétrico de agua, θ , como la razón entre el volumen de agua con respecto al volumen total del suelo. De la misma manera, el contenido de agua se puede expresar en términos de la humedad gravimétrica, ω , o el grado de saturación. Vanapalli et al. (1996), sugirieron una relación entre el grado de saturación y el contenido volumétrico de agua:

$$\theta = \frac{Se}{1 + e} = Sn \quad (4)$$

Donde:

θ Contenido volumétrico de agua,

S Grado de saturación,

e Índice de vacíos, y

n Porosidad.

Además, es posible expresar el contenido volumétrico de agua en términos de la humedad gravimétrica:

$$\theta = w \frac{\rho_d}{\rho_w} \quad (5)$$

Donde:

w Humedad gravimétrica

ρ_d Densidad seca del suelo [kg/m³], y

ρ_w Densidad del agua [kg/ m³].

Adicionalmente, es posible relacionar la humedad volumétrica y gravimétrica a través de la gravedad específica, G_s :

$$\theta = \frac{w}{w + 1/G_s} \quad (6)$$

Cabe destacar que las relaciones masa-volumen de los suelos no saturados son sustancialmente más complejas que las de los suelos saturados, debido a que los suelos saturados están compuestos por un sistema de dos fases, por lo que requiere un único tensor de esfuerzos, correspondiente al tensor de esfuerzos efectivos para definir el estado del suelo (Terzaghi, 1943). Sin embargo, los suelos no saturados requieren dos tensores de esfuerzos independientes para poder definir el estado del suelo (Fredlund, 1977; Fredlund & Pham, 2006) el primero, determinado por el tensor normal neto y, el segundo, determinado por la succión matricial. Modelos de estimación y ajuste de la SWRC

Es esta sección se presentan 2 de los modelos matemáticos más utilizados en la literatura, propuestos para describir o estimar de forma alternativa la curva de retención de agua de los suelos no saturados. Cabe mencionar que solo se presentarán los modelos más clásicos y sencillos debido que no es el objetivo de este trabajo realizar un análisis exhaustivo de este tema.

2.3.2.a Modelo de Van Genuchten (1980)

El modelo de Van Genuchten (1980), debido a su simpleza y resultados relativamente buenos, es uno de los modelos más utilizados en la literatura para el ajuste de curvas de retención de agua. Adicionalmente, van Genuchten estudió la aplicabilidad de la ecuación para ser utilizada como una manera alternativa para estimar la función de permeabilidad.

$$w(\psi) = w_r + \frac{w_s - w_r}{[1 + (\alpha\psi)^n]^m} \quad (7)$$

Donde:

α, m Parámetros de ajuste,
 w_s Humedad gravimétrica de saturación,
 w_r Humedad gravimétrica residual, y
 ψ Succión del suelo.

Este modelo descriptivo consta de tres parámetros ajustables mediante el método estadístico de mínimos cuadrados y su uso está limitado al rango entre el punto de la entrada de aire y la succión residual, debido a la naturaleza asintótica de la curva resultante (Figura 2-6).

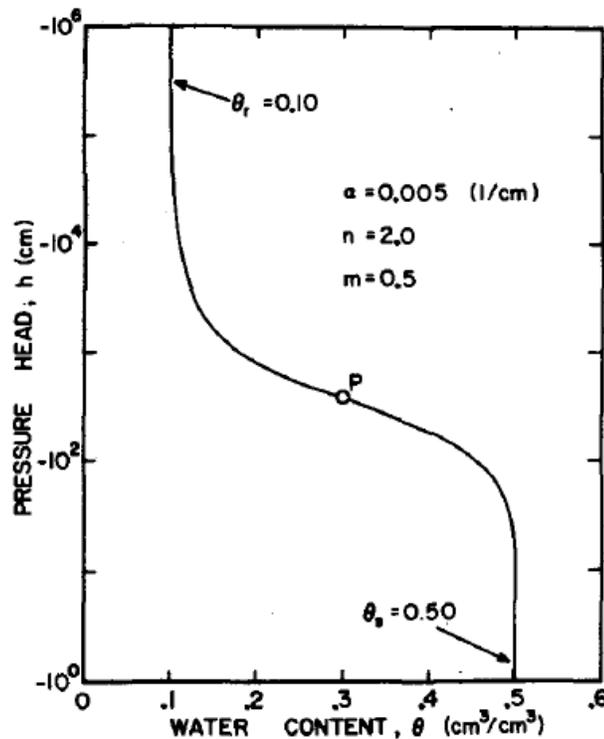


Figura 2-6 Curva de retención de agua típica obtenida mediante el modelo de van Genuchten (Van Genuchten, 1980)

En cuanto a la estimación de la permeabilidad no saturada de los suelos, van Genuchten establece una relación en base a los parámetros de ajuste del modelo, asociándolos con el valor máximo de la permeabilidad, es decir la permeabilidad saturada.

$$\frac{K\psi}{Ks} = \frac{\{1 - (\alpha\psi)^{n-1}[1 + (\alpha\psi)^n]^{-m}\}^2}{[1 + (\alpha\psi)^n]^{m/2}} \quad (8)$$

Donde:

$K\psi$ Conductividad hidráulica para una succión matricial ψ ,

Ks Conductividad hidráulica saturada,

a, m Parámetros de ajuste de van Genuchten

Van Genuchten realizó una comparación de los valores de la conductividad hidráulica obtenidos mediante la estimación y la conductividad hidráulica no saturada medida (Figura 2-7).

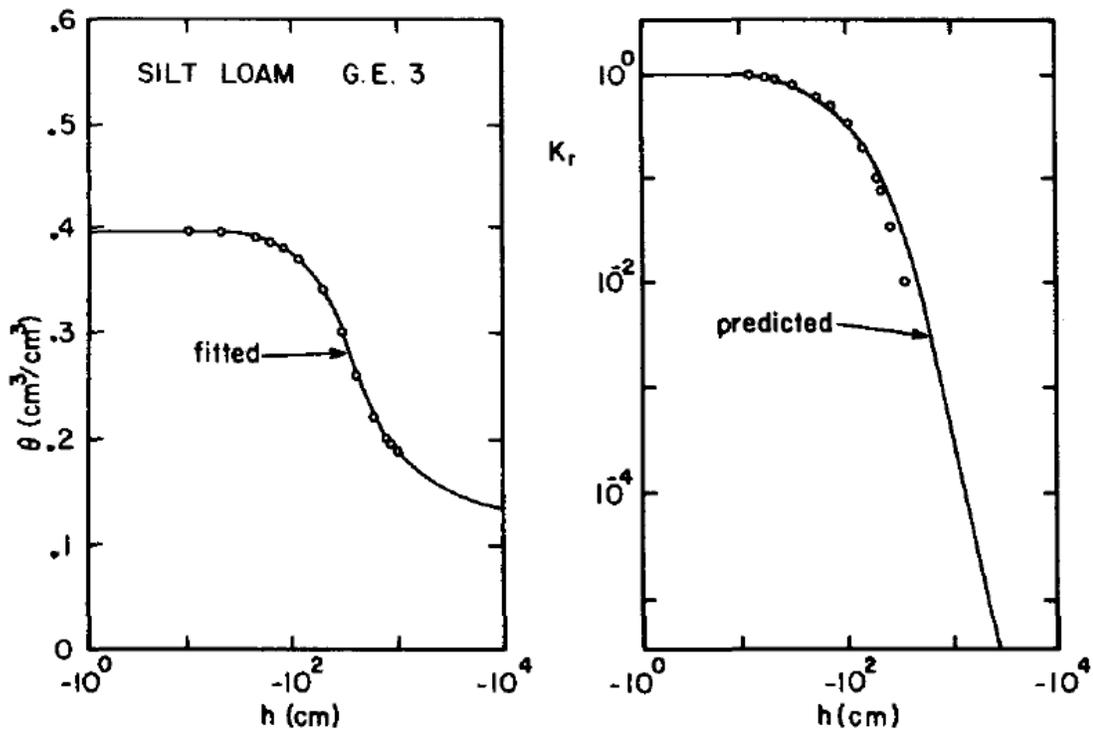


Figura 2-7 Curva de retención de agua ajustada mediante modelo de van Genuchten y comparación de la conductividad hidráulica medida y estimada (Van Genuchten, 1980).

2.3.2.b Modelo de Vereecken, MAES, Feyen, & DARIUS (1989)

Vereecken et al. (1989) realizaron un estudio de regresión del modelo de van Genuchten en el cual realiza cinco modelos a partir del modelo inicial de van Genuchten, para el cual determina un modelo de dos parámetros, con lo que obtiene el siguiente modelo simplificado.

$$\theta(\psi) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha\psi)^n]} \quad (9)$$

Los valores de regresión presentados en dicho estudio poseen la desventaja que no determina un valor único para cada parámetro de ajuste, sino que establece una matriz asociada a la clasificación de cada tipo de suelo.

2.3.2.c Modelo de Fredlund & Xing (1994)

Fredlund & Xing (1994), propusieron un modelo que permite estimar el contenido volumétrico de agua para todas las posibles presiones negativas entre 0 y 1.000.000 [kPa]. Para ello, utilizaron la siguiente relación constitutiva:

$$\theta(\psi, a, n, m) = \frac{C(\psi) * \theta_s}{(\ln[e + (\alpha\psi)^n])^m} \quad (10)$$

Donde a, n y m determinan con las siguientes expresiones:

$$a = \psi_i$$

$$m = 3.67 * \ln\left(\frac{\theta_s}{\theta_i}\right)$$

$$n = \frac{1.31^{m+1}}{m * \theta_s} 3.72 * s * \psi_i$$

Donde:

θ_s Contenido de agua volumétrico saturado.

θ_i Contenido de agua volumétrico en el punto de inflexión (Figura 3-11).

ψ_i Succión del contenido de agua donde ocurre el punto de inflexión en la curva.

s Pendiente de la línea tangente a la función que cruza el punto de inflexión (Figura 2-8).

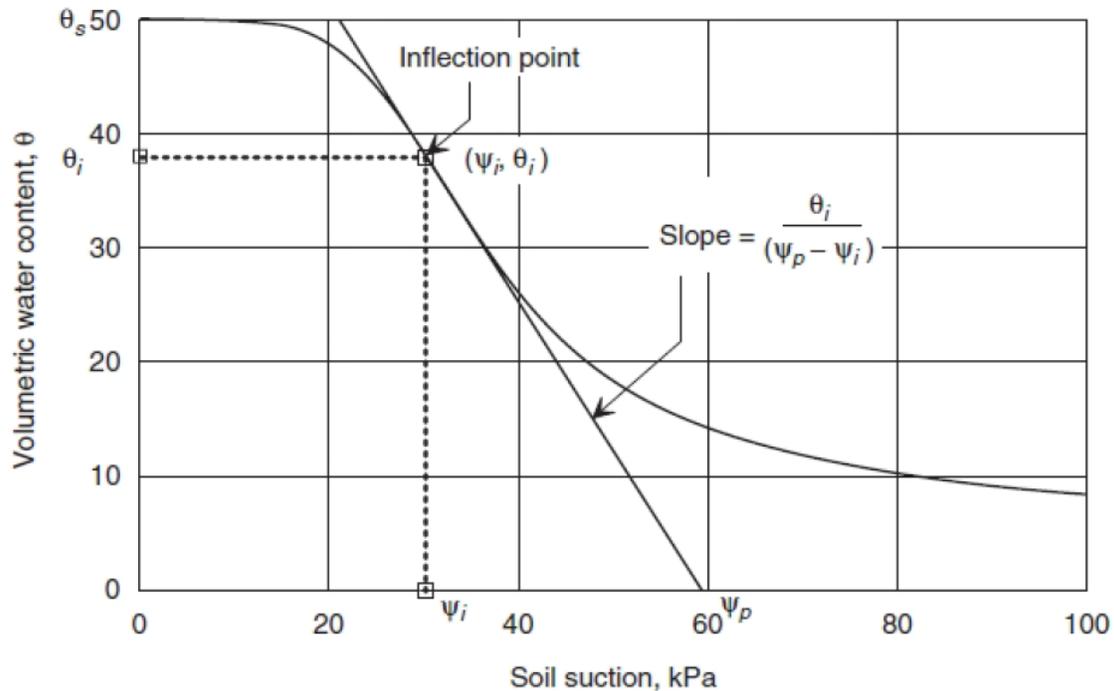


Figura 2-8 Determinación gráfica del punto de inflexión y succión residual (Fredlund & Xing, 1994).

$$s = \frac{\theta_i}{\ln\left(\frac{\psi_p}{\psi_i}\right)} \quad (11)$$

El punto de inflexión se determina de forma gráfica, tal como se muestra en la Figura 2-8.

Adicionalmente se define el factor de corrección, $C(\psi)$, mediante:

$$C(\psi) = 1 - \frac{\ln\left(1 + \frac{\psi}{\psi_r}\right)}{\ln\left(1 + \frac{10^6}{\psi_r}\right)} \quad (12)$$

Este factor, fuerza que la condición seca sea un valor de 1.000.000 [kPa] (Fredlund & Rahardjo, 1993).

En este modelo, tanto los parámetros de ajuste como la ecuación están definidos empíricamente. Finalmente, se puede mencionar que este modelo, es uno de los más empleados por los investigadores en la actualidad, debido a los buenos resultados observados que este ha obtenido.

3 CONCEPTOS BÁSICOS EN LA GEOQUÍMICA DE DESECHOS MINEROS SULFURADOS.

3.1 Tranques de relave

Bajo condiciones naturales todos los relaves poseen una determinada cantidad de agua, la cual es resultado de precipitaciones lluvias, aguas subterráneas y en una menor proporción, de la condensación de agua atmosférica. Debido a las variaciones de las condiciones climáticas, cambios en las precipitaciones y evaporación del agua contenida en el tranque, se producen cambios en el nivel freático de éste. El balance del contenido de agua es la variable más importante en la determinación de los riesgos asociados a los tranques de relaves, debido a su influencia directa en la dirección y la cinética de las reacciones químicas.

En la Figura 3-1 se muestra un esquema de los movimientos de agua más importantes dentro de un tranque de relaves.

Para el cálculo de la permeabilidad y evaporación existe numerosa literatura científica validada, la que ha sido presentada de forma somera en el epígrafe anterior.

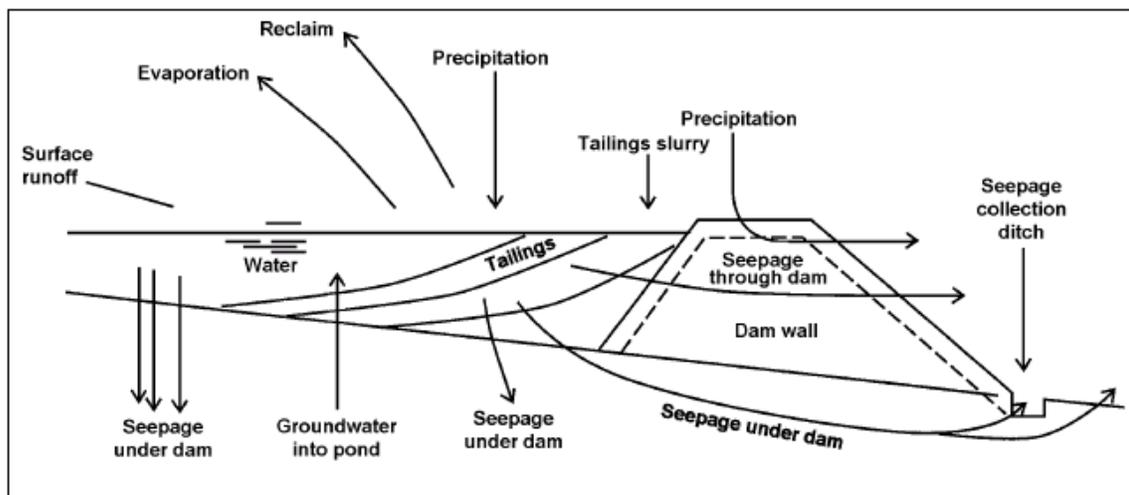


Figura 3-1 Conceptualización de un tranque de relaves y sus flujos de agua.

3.2 Estimación de la Cantidad de Agua en el Interior del Tranque

Para calcular el movimiento de agua dentro de un tranque de relaves se deben considerar las precipitaciones netas y también todas las otras fuentes que aportan agua al tranque. Los datos necesarios para realizar este cálculo son los siguientes:

- Precipitaciones diarias de los últimos años. En caso de que estos datos no estén disponibles, se pueden considerar periodos de tiempo más largos.

- Temperaturas medias diarias de los últimos años. Al igual que en el caso anterior, se pueden considerar periodos de tiempo más largos si no se cuenta con los registros diarios.

Cantidad de horas de sol diarias de los últimos años. En caso no estar disponible esta información se pueden utilizar datos de literatura.

Los datos enumerados anteriormente permiten determinar las precipitaciones y las tasas de evaporación reales en el tranque de relaves. Las variables que no se consideran son la velocidad del viento, la humedad del aire y la altura, debido a que usualmente estos datos no se encuentran disponibles y a que tienen poca incidencia en las variaciones de la cantidad de agua dentro del tranque.

También se estiman las cantidades adicionales de agua que ingresan al tranque de relaves a partir de los datos hidrológicos de la zona. Se consideran las vertientes en el interior del tranque, así como también todos los afluentes superficiales en los alrededores de éste. Si bien en Chile las normativas de diseño de tranques de relaves exigen normalmente que toda fuente de aguas superficiales y/o subterráneas deben ser encauzadas y/o captadas para evitar su interacción con un cuerpo de relaves. Es decir, el cuerpo de relaves debe ser aislado del sistema natural. De todas formas, los aportes externos de estas aguas al relave se deben a infiltraciones que son muchas veces inevitables. Por lo tanto, es necesario disponer de datos hidrológicos del área adyacente al tranque.

3.3 Segregación del relave en el tranque

Después del proceso de flotación, la cantidad de partículas sólidas contenidas en un relave fresco no supera el 15% en peso, lo cual es insuficiente para obtener una disposición estable del relave en el tranque. Para mejorar este aspecto y también para recuperar y re-utilizar el agua de proceso, se necesita la utilización de espesadores y floculantes para aumentar el contenido de sólidos a valores de hasta un ~60% en peso para relaves convencionales. Además, la estabilidad y consolidación del material depende de la granulometría y cantidad de arcilla.

Al descargar los relaves en el tranque se produce una segregación natural, donde las partículas más finas de arcilla son capaces de viajar más lejos desde el punto de descarga que aquellas más gruesas. En la Figura 3-2 se presenta un esquema donde se puede apreciar este fenómeno:

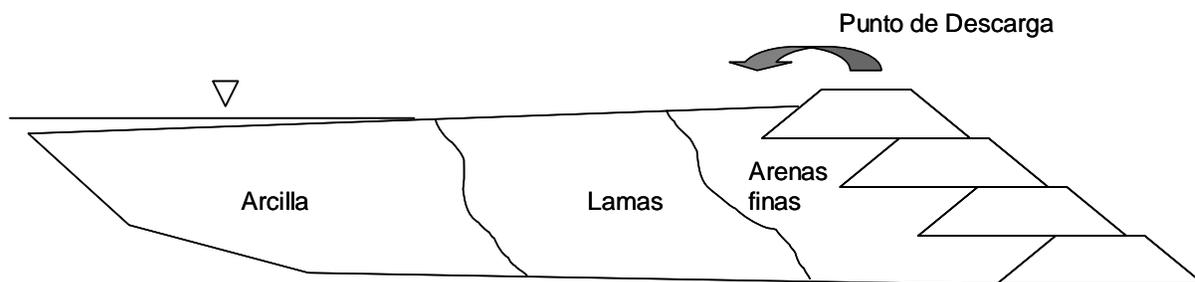


Figura 3-2 Segregación de material dentro de un tranque, según granulometría.

Debido a la disposición de la descarga, se forma una pendiente en la superficie del tranque de cerca de 1%. El reducido tamaño de las partículas y la poca permeabilidad del relave, normalmente saturado de agua, hacen que la cantidad de sólidos durante la sedimentación alcance valores de 40% a 50% en peso y aumente a 60% o 70% en las zonas consolidadas. Incluso se registran valores de 85% en las costras, originadas por la evaporación.

La tecnología utilizada para la disposición del relave al interior del tranque influye en la segregación de las partículas, desde el punto de descarga hasta la zona libre de agua. También influyen los parámetros geotécnicos e hidrológicos del material en cada punto. Un adecuado modelamiento matemático del proceso de segregación permitiría reducir a un mínimo el número de sondajes necesarios para describir el tranque de relaves. Este modelamiento matemático permitiría determinar la distribución granulométrica en todos los sectores del tranque de relaves.

3.4 Concepto de drenaje ácido

La formación de drenaje ácido minero como consecuencia de la oxidación de sulfuros es uno de los principales problemas ambientales que enfrenta la minería. Existen numerosos autores que definen el drenaje ácido de mina o de roca (Gobierno de Chile, 2002; Nordstrom, 2011b; Pabst et al., 2018; Shaw et al., 1998).

Resumiendo, el drenaje ácido de mina (DAM) se puede definir como:

“Drenaje contaminado que ocurre como resultado de la oxidación natural de minerales sulfurados contenidos en rocas, siendo uno de los principales la pirita, que han sido expuestas al aire y al agua, lo que genera una reducción del pH del agua de infiltración y lixiviación de metales. La acidez y elementos disueltos en el drenaje dependen de la naturaleza y reactividad de los sulfuros, de los elementos químicos de las rocas y de los controles físicos y químicos que limitan la razón de oxidación y lixiviación. La minería de sulfuros es una de las actividades que puede generar DAM, ya sea a partir de botaderos, relaves y estructuras como rajos y labores subterráneas, de acuerdo con la mineralogía

de la roca expuesta y con la disponibilidad de oxígeno y agua, pero no todas las operaciones que exponen rocas con contenidos de sulfuros generan drenaje ácido. La mineralogía es un factor importante en la predicción del DAM y es altamente variable de un sitio minero a otro, por lo cual la predicción del DAM es más problemática, costosa y de dudosa confiabilidad si no se tiene en cuenta la mineralogía del sistema considerado. El DAM puede no ocurrir en minerales sulfurados que no son reactivos o que contienen suficiente potencial base para neutralizar el ácido o si se implementan técnicas de remediación apropiadas.”

El proceso de generación de acidez ocurre de forma natural y se acelera con la exposición de la roca al oxígeno como por la acción catalizadora de algunas bacterias. Su desarrollo es un proceso que depende del tiempo, ya que la química de las soluciones cambia gradualmente, volviéndose más ácida, con concentraciones crecientes de metales. La generación de ácido es controlada por: el tipo de sulfuro, la distribución y exposición del mismo, el tipo y distribución de minerales con potencial base, las características de oxidación química y biológica, el flujo de oxígeno y agua, la temperatura, el pH y las concentraciones de los elementos (Broughton Robertson, 1992).

El drenaje ácido de roca (DAR) se divide, generalmente, en tres etapas, definidas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurados. La primera etapa, es un período de oxidación química, donde el oxígeno es el oxidante principal, produciendo acidez a partir de la oxidación de los sulfuros (pirita) en presencia de agua, mientras que los minerales carbonatados, presentes, neutralizan la acidez, manteniendo el pH del agua de neutro a alcalino ($\text{pH} > 7$). La oxidación libera hierro ferroso el cual, a pH superior a 7, se oxida rápidamente a hierro férrico y se hidroliza de tal manera que precipita de la solución como hidróxido de Fe (III) (ver Figura 3-3 de la estabilidad de las especies del hierro). De esta manera, la velocidad de oxidación química de la pirita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el hierro férrico no contribuye como oxidante. Lo indicado anteriormente depende de la actividad microbiana, las que aceleran el proceso de oxidación e hidrólisis de piritas y la generación de drenaje ácido.

A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa cuando el pH del microambiente disminuye progresivamente hasta 4,5, como consecuencia de reacciones de oxidación tanto química como biológica. Cuando el pH llega a un valor aproximado de 4,5, este valor se mantiene a pesar de seguir generándose acidez. Esto es debido al equilibrio con fases minerales cuya disolución o precipitación tampona los valores de pH al consumir o producir protones. Si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH por debajo de 3,5, pasando a la tercera etapa, donde predomina la oxidación de los sulfuros por parte del Fe^{3+} (notar en Figura 3-3 que la especie Fe^{3+}

aparece a pH ~4), que es un oxidante mucho más potente que el oxígeno. De las reacciones de oxidación de sulfuros, se produce hierro ferroso, que bajo la presencia de bacterias se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico, el cual reemplaza el oxígeno como el oxidante principal. En esta etapa, la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la Etapa I y el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas y el hierro disuelto se presenta como hierro férrico, principalmente.

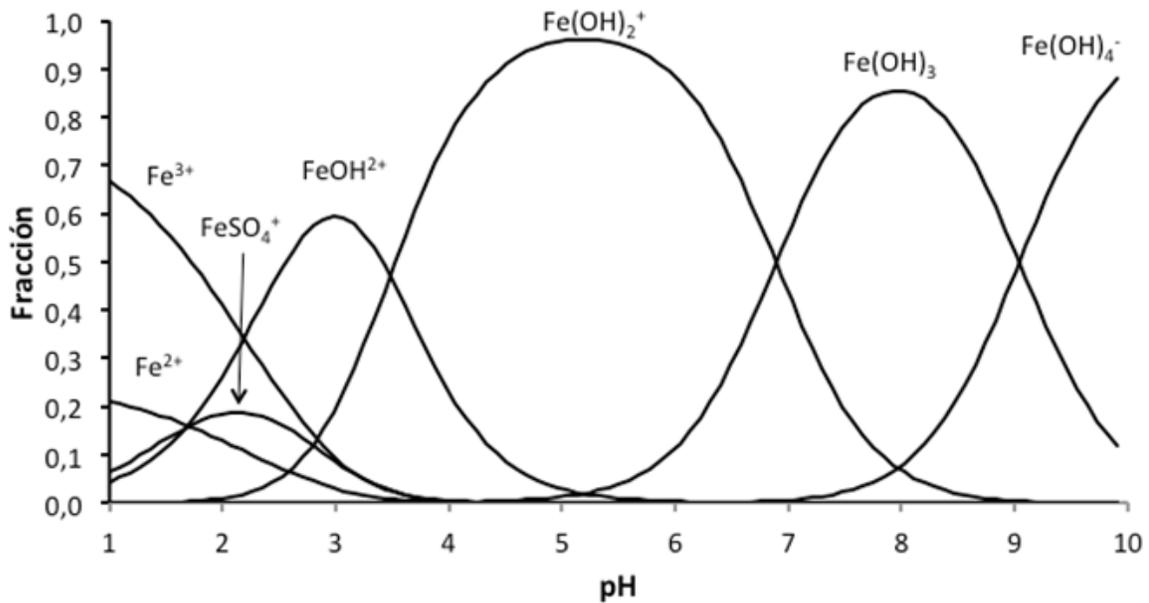


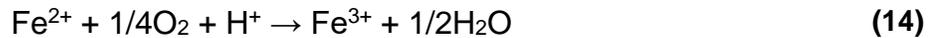
Figura 3-3 Especiación de hierro, considerando $[Fe] = [SO_4^{2-}] = 0,1$ mM. Se puede observar la especiación de hierro y notar que a partir de pH 4 el hierro férrico aparece, para luego ser dominante a menores valores de pH.

3.4.1 Reacciones principales del drenaje ácido

Entre los minerales generadores del drenaje ácido, los más comunes son los sulfuros de hierro, teniendo un lugar especial la pirita (FeS_2). Cuando los sulfuros son expuestos al oxígeno reaccionan para formar sulfatos, hierro ferroso y protones (ecuación(13) (Aduvire, 2006; Dold, 2003b, 2003a; Gobierno de Chile, 2002; Lapakko, 2002; Nordstrom, 1999; Younger et al., 2002).

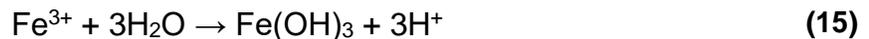


Posteriormente, el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico:



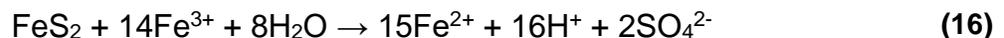
Las ecuaciones (13) y (14) se relacionan directamente con la primera etapa de la generación de drenaje ácido, expuesta en la sección previa.

Cuando el valor de pH es > 3,5, el hierro férrico se hidroliza y puede precipitar en forma de un hidróxido férrico conocido como ferrihidrita, generando un precipitado de color rojo que se observa en la mayoría de las minas en que se genera drenaje ácido. Durante la reacción se liberan iones hidrógeno adicional:



Hasta este punto corresponde la primera y segunda etapa del drenaje ácido expuesto en la sección anterior.

A medida que se va desarrollando la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, se pasa a la etapa tres del drenaje ácido, el hierro férrico no se hidroliza y sirve como oxidante promoviendo la oxidación química de los minerales sulfurosos. En el caso de la pirita ocurre:



La oxidación vía oxígeno de la pirita (13) es relativamente rápida a valores de pH > 4,5 y mucho más lenta a menor pH. Además, a medida que se va consumiendo el oxígeno, si no existe un contacto directo con la atmósfera, puede existir una ralentización adicional debido a la velocidad del suministro de oxígeno. A niveles de pH < 4,5, la oxidación por hierro férrico se convierte en el proceso de oxidación dominante, el cual puede atacar, sucesivamente, otros minerales sulfurados, incrementando la velocidad de oxidación del sulfuro y la generación de productos de oxidación. Además, la oxidación de la pirita es un proceso exotérmico y proporciona condiciones ideales para el desarrollo de bacterias, bajo cierto rango de pH (1,5 y 5) y temperatura (25° y 45°C), actuando como catalizadores (acelerando la velocidad de las reacciones) e incrementando la producción de ácido y, por ende, la lixiviación de metales pesados. La velocidad de la oxidación bacteriana depende de muchos factores, entre ellos: la temperatura, el pH, la disponibilidad de oxígeno, la disponibilidad de dióxido de carbono para la reproducción de las células, los nutrientes (nitrógeno y fósforo) y el área superficial del mineral sulfuroso.

3.4.2 Factores controladores en la oxidación de sulfuros de hierro

Los factores que controlan la velocidad y la magnitud de la generación de ácido, y la consiguiente calidad del agua de drenaje, han sido objeto de estudio durante los últimos 20 años. La comprensión de estos factores, así como de los procesos químicos de los reactantes involucrados, constituyen la clave para la predicción del potencial de generación de ácido en una muestra de roca; del mismo modo, es fundamental identificar la tecnología apropiada, que sirva para prevenir o controlar la generación de drenaje ácido.

Los componentes principales para la generación de ácido son:

Minerales de sulfuros reactivos: Como se mencionó anteriormente, los sulfuros más comunes considerados como fuente de DAR son los de hierro, tales como la pirita (FeS_2), muy presente en los depósitos de tipo pórfido cuprífero, pero otros minerales de hierro también pueden afectar la calidad del drenaje pues podrían tener una cinética de reacción más rápida, lo que acelera el proceso. Dependiendo de la forma, de la estructura cristalina y como este presente el mineral en el yacimiento, se observarán diferentes velocidades de oxidación, por ejemplo, la pirita framboidal se oxidará más rápidamente que los cristales de minerales con una superficie menor, como la pirita "euhedral" de grano grueso y, en general rocas con un alto porcentaje de pirita producirán acidez más rápido que rocas con bajos porcentajes (Aduvire, 2006; Dold, 2003b; Fey, 2003; Sánchez, 2000). Otros factores que afectan a la lixiviación de minerales son:

Microambiente: En el material no saturado, el agua llena pequeños poros y actúa como una película alrededor de las partículas; además, el agua es capaz de moverse rápidamente a través de poros interconectados, fracturas y diaclasas, e incluso ascender por estas, si la tensión superficial lo permite. Considerando que los contenidos y distribución de la pirita son variables de un material a otro y dentro de un mismo material, volúmenes con altos contenidos de pirita y una buena circulación de aire y agua, favorecerán una alta producción de acidez, a diferencia de materiales de igual volumen con menores concentraciones de pirita y/o completamente saturados en agua. Por otra parte, las bacterias, como por ejemplo *Acidithiobacillus ferrooxidans*, pueden atacar directamente la superficie de la pirita y crear su propio microambiente favorable, el cual también se verá afectado por la mineralogía circundante (Aduvire, 2006; Jamieson, 2004).

Oxidantes: El oxígeno es necesario para la oxidación de los sulfuros de hierro y la generación de Fe^{3+} (Aduvire, 2006; Jamieson, 2004). Esto significa que, si el material con sulfuros de hierro es aislado del aire (oxigenación) o de las soluciones ricas en Fe^{3+} , la oxidación puede ser inhibida o disminuida notablemente, impidiendo la generación de aguas ácidas (Rose, 1998). Por otra parte, el agua pura en equilibrio con el aire (a presiones de 1 atmósfera) posee bajas concentraciones de O_2 disuelto (Truesdale et al.,

1955 en Rose, 1998), siendo necesaria la adición externa de O₂, para generar cantidades significativas de aguas ácidas, ya sea desde el aire u otros oxidantes, tal como la oxidación generada por Fe³⁺(Truesdale et al., 1955 en Rose, 1998). Como la difusión de O₂ en agua es un proceso lento así como su solubilidad también lo es, aislar el material de la atmósfera, por medio de su inmersión permanente en agua, puede ser una buena alternativa para evitar el proceso de generación de aguas ácidas, siempre y cuando se mantenga el medio anóxico (Rose, 1998).

La velocidad y la magnitud de la generación de ácido son afectadas por los siguientes factores secundarios:

pH: A valores de pH entre 4 y 7, la oxidación sin oxígeno de la pirita es lenta y la concentración de Fe³⁺ está limitada por la baja solubilidad de Fe(OH)₃. En sistemas cada vez más ácidos, el hierro férrico es cada vez más soluble, oxidando rápidamente a la pirita, a valores de pH muy bajos. Sin embargo, a pH bajo 1,5-2, la efectividad de la bacteria *A. ferrooxidans* como un catalizador de la oxidación del Fe²⁺, decrece (Rose, 1998). Rose (1998) también sugiere que la generación del DAM puede ser dividido en tres etapas secuenciales. En la primera etapa, el pH es cercano a neutro y la oxidación de la pirita (Ecuación (13)) es principalmente abiótica, y cualquier oxidación biótica de la pirita, es dominada por bacterias adheridas a la superficie de los granos de pirita. En la Etapa II, el pH está, generalmente entre 3 y 4,5, la oxidación del hierro ferroso es catalizada por *T. ferrooxidans*, que ocurre a través de las ecuaciones (13) y (16), o sea la oxidación ocurre tanto por el oxígeno, como por el ion férrico. En la tercera etapa, el pH es menor o igual a 3, la concentración de Fe³⁺ es bastante alta y la ecuación (16) domina la generación de DAM, siendo esta fase la responsable de la mayor generación de acidez.

Temperatura: A temperaturas bajas, la velocidad de oxidación, tanto química como biológica, es mucho más reducida de lo que podría ser a temperaturas ambientales. Por debajo de 4°C, las velocidades de oxidación medidas se consideran insignificantes. En general, la generación de DAM aumenta con el incremento de la temperatura, así el DAM es formado más rápidamente si el material con pirita es calentado. Una excepción de este patrón es la oxidación del Fe por *A. ferrooxidans* cercana a los 35°C. La temperatura óptima para estas bacterias es entre 25 y 35°C, pero a mayor temperatura, cercana a los 55°C, se vuelven inactivas o mueren (Cathles, 1979, en Rose, 1998). Mediciones indican que la oxidación de material rico en sulfuros, puede elevar internamente la temperatura hasta 60°C, debido al carácter exotérmico de las reacciones de oxidación (Cathles y Apps, 1975, en Rose, 1998).

Bacterias: En muchas situaciones, el control más importante en la generación del drenaje ácido es la oxidación bacteriana del hierro ferroso a férrico (Ecuación (14)). A su vez la generación de hierro férrico puede oxidar la pirita a través de la ecuación (16) (Rose, 1998). Las bacterias que principalmente se desarrollan en este tipo de ambiente son las

denominadas *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Sulfobacillus acidophilus*, *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Sulfolobus metallicus*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Sulfolobus acidocaldarius* (Wakeman, et al, 2008; Johnson, 2006; Diaby et al, 2007), que a pH<4,5 son capaces de aumentar la velocidad de la oxidación de la pirita, oxidando el hierro ferroso a hierro férrico (Aduvire, 2006; Diaby N et al., 2003; Jamieson, 2004).

3.4.3 Formación de minerales secundarios

La oxidación de la pirita incluye la formación de productos secundarios metaestables, como la ferrihidrita, schwertmanita, jarosita y secundarios más estables, como goethita y hematita, dependiendo de las condiciones geoquímicas (Aduvire, 2006; Dold, 2003b; Dold and Fontboté, 2002, 2001; Schwertmann et al., 1995).

La oxidación de la pirita puede ser definida en tres pasos: (1) oxidación del sulfuro (Ecuación (13)), (2) oxidación de hierro ferroso (Fe^{2+}) (Ecuación (14)), e (3) hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales (ecuación (15)). La cinética de cada reacción es diferente y depende de las condiciones que prevalecen en los materiales. Cuando, el drenaje ácido de mina, rico en hierro férrico (Fe^{3+}), alcanza la superficie, es rápidamente oxidado, hidroliza y puede precipitar ferrihidrita, schwertmanita, goethita o jarosita, dependiendo de las condiciones de Eh-pH y de la disponibilidad de elementos claves, como potasio y azufre (Figura 3-4) (Schwertmann et al., 1995).

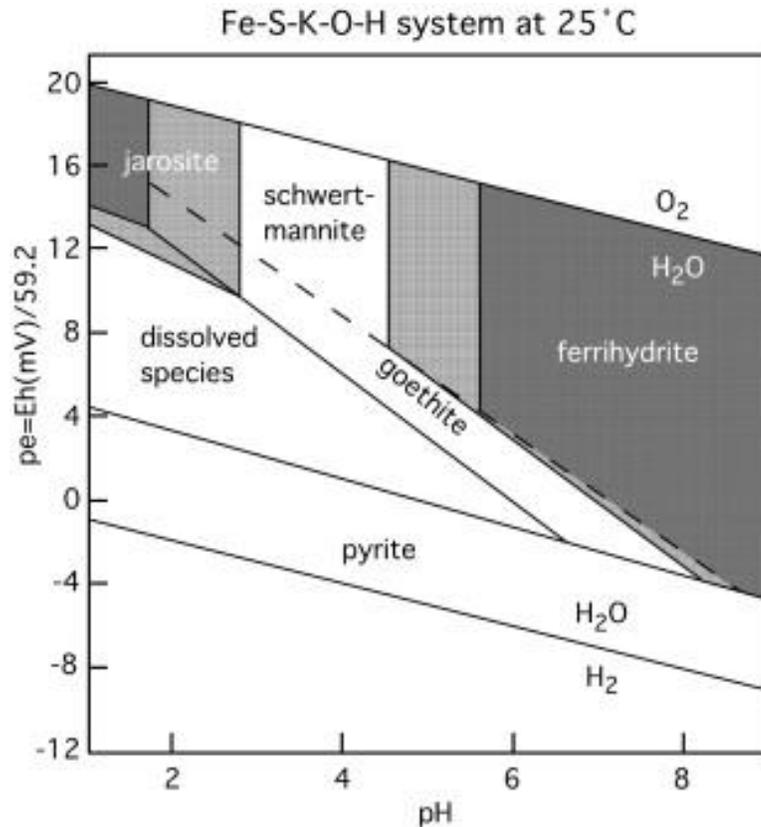
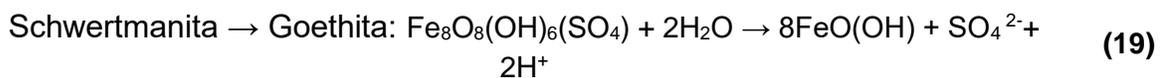
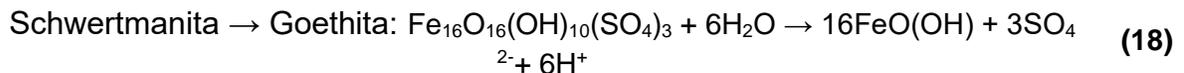
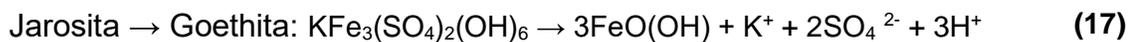


Figura 3-4. Diagrama Eh-pH de las fases estables resultado de la generación de drenaje ácido. Imagen extraída de Klauber, 2008.

La jarosita, schwertmanita y ferrihidrita son metaestables respecto a la goethita (Bigham et al., 1996), liberando una mayor acidez al transformarse mediante las siguientes ecuaciones:



Los minerales de sulfato de hierro son los minerales secundarios más comúnmente encontrados en la zona de oxidación de botaderos, debido a la amplia distribución de pirita y pirrotina como una fuente de azufre. Ellos también son comunes en las zonas de oxidación de algunos yacimientos (por ejemplo, gossans) y pueden estar compuestos por Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, o solo Fe^{3+} , ejemplos de estos minerales son melanterita, romerita y coquimbita, respectivamente (Dold, 2005). En general, ellos tienen una alta solubilidad,

mientras que la jarosita supérgena, muestra una cinética de disolución relativamente baja.

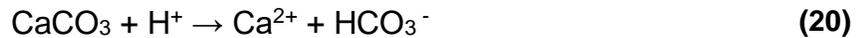
Por otra parte, existe, un amplio grupo de sulfatos, sumamente solubles en agua, como, por ejemplo, bonatita, chalcantita, pickeringita, magnesioaubertita, halotrichita, hexahydrita y yeso, formados bajo condiciones oxidantes y a altas tasas de evaporación, pudiendo liberar cantidades significativas de metales y acidez después de precipitaciones lluvia. Este grupo mineral es un factor importante que conduce a fluctuaciones estacionales en los niveles de contaminación de aguas subterráneas y superficiales, sobre todo en climas semiáridos y áridos (Dold, 2003a, 1999; Dold and Fontboté, 2002, 2001).

3.4.4 Procesos de neutralización

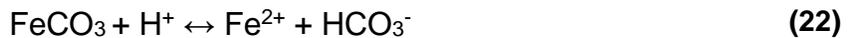
La acidez y el pH en si no son los factores más críticos con relación al drenaje ácido. La preocupación fundamental la constituyen los niveles de metales disueltos, que pueden alcanzar elevadas concentraciones, dependiendo del pH. Es así como el drenaje ácido puede contener niveles elevados de metales solubles a pH neutro o alcalino (tales como el zinc, el arsénico o el molibdeno) cuya solubilidad no disminuye linealmente con el pH. Entonces, es posible encontrar As, Mo, o Zn incluso en aguas con pH neutro, especialmente en aguas de relaves. Además, algunos metales pueden adsorberse en la superficie de fases minerales como hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Dold, 2006; Gobierno de Chile, 2002).

Las reacciones que permiten regular la acidez de las soluciones y la precipitación de metales se conocen como reacciones de neutralización. Después de la oxidación, los productos ácidos y los metales liberados pueden ser inmediatamente transportados por la infiltración de agua, o bien, pueden ser extraídos de la solución como resultado de la reacción con un mineral que consuma ácido, como, por ejemplo, calcita, hidróxidos, silicatos y arcillas (Aduvire, 2006; Fey, 2003; Jamieson, 2004). La tendencia de una roca de generar o no acidez depende del balance entre los minerales potencialmente productores de ácido y los minerales consumidores. El proceso mediante el cual se consume el ácido se denomina "Neutralización"; teóricamente, cuando el "Potencial de Neutralización" es mayor que el "Potencial de Acidificación", se consumirá toda la acidez de la solución, quedando con un pH neutro o cercano a este; pero a medida que se consuman los minerales consumidores de ácido o se vuelvan inaccesibles por la formación de cubiertas de minerales secundarios, la acidez de la solución aumentará.

El mineral más común que consume ácido es la calcita (CaCO_3), que consume ácido a través de la formación de bicarbonato (HCO_3^-) o ácido carbónico (H_2CO_3), neutralizando las soluciones entre un pH de 6,0 a 8,0.



La liberación de bicarbonato y carbonato a través de la disolución de la calcita puede resultar en la formación de minerales carbonatados secundarios. Esto ocurre, por ejemplo, con la siderita (FeCO_3), mediante:



Aunque la siderita puede estar presente en la roca, como mineral principal, es menos soluble que la calcita, tendiendo a amortiguar el pH en el rango de 4,5 a 6,0; sin embargo, el ion ferroso puede generar acidez anulando el efecto neutralizador de la siderita (Ecuaciones (14) y (15)). Los otros minerales que proporcionan neutralidad, luego del consumo de los carbonatos, generalmente son los hidróxidos, los que consumen acidez mediante la formación de un ion libre más agua:

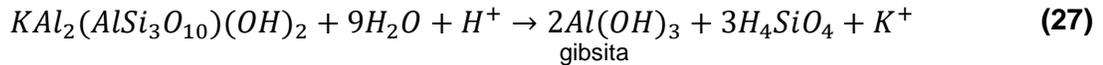
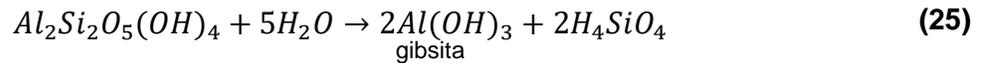
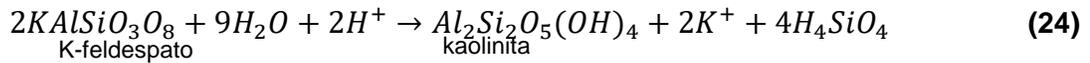


Pero, debido al bajo pH en que estas especies son estables, cuando el agua ya es ácida y se intenta remediar, los hidróxidos juegan el papel de generadores de acidez al precipitar (Ecuación (23) en sentido inverso).

Bajo condiciones de pH neutro, la mayoría de los metales presenta baja solubilidad y precipitan de la solución en forma de óxidos o hidróxidos metálicos, o precipitan adsorbidos en estos mismos minerales; aun así, existen elementos que siguen siendo solubles en pH alcalino, tales como zinc (Zn), arsénico (As), molibdeno (Mo) y sulfato (SO_4^{2-}), los cuales pueden seguir en la solución; por consiguiente, aunque el drenaje sea neutralizado, aún puede poseer elementos contaminantes.

3.4.5 Silicatos

La disolución de la mayoría de los aluminosilicatos consume protones, contribuyendo con la generación de cationes: Ca, Mg, Fe^{+2} y también elementos base: Na, K; además generan Si y Al (Moncur et al., 2009). Pero tal como se señaló anteriormente la tasa de reacción de estos minerales es mucho menor a la de los carbonatos e hidróxidos. Un posible camino de reacción es K-feldespató (24)→ kaolinita (25)→ gibsita. A altas concentraciones de K y pH alto se puede formar teóricamente sericita a partir de K-feldespató en vez de kaolinita (26), y la sericita, a su vez reacciona para generar gibsita (27) (Dold, 1999).



Un aspecto que destacar es la capacidad buffer del pH de los carbonatos y los hidróxidos, lo que significa que estos minerales son capaces de mantener el nivel de pH en un determinado valor en la medida que existan en el relave. Los carbonatos tienen un efecto buffer del pH cercano a la neutralidad. La oxidación de pirita implica una serie de pasos, cada uno de los cuales representa la disolución de una especie buffer específica presente a ese pH. Esta capacidad buffer permite que exista un perfil característico de pH; tal como se muestra en la Figura 3-5. En esta se aprecia el perfil durante las etapas iniciales, intermedias y finales en la oxidación de la pirita. La secuencia comienza con la calcita (pH entre 6.5 y 7.5), seguido de la siderita (pH entre 4.8 y 6.3). Dado que la generación de ácido continúa y los carbonatos disminuyen, el pH disminuye abruptamente hasta la disolución de gibbsite (pH entre 4.0 y 4.3), seguido de los de los hidróxidos de hierro, como la goetita (pH menor a 3.5) (Blowes et al., 1994).

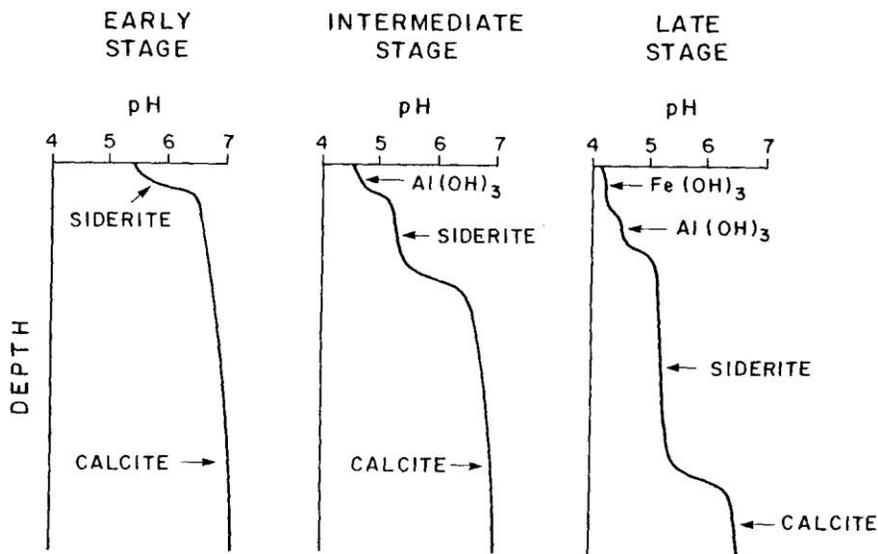


Figura 3-5: Desarrollo de zonas buffer de pH durante la etapa inicial, intermedia y final en la oxidación de pirita (Blowes y Ptacek,1994)

En la Tabla 3-1 se presenta un resumen con aquellos procesos en los cuales se genera y no se genera acidez; así como también el tipo de proceso, cinético o de equilibrio, en los cuales están involucrados. Como se puede notar los procesos de oxidación son procesos cinéticos (procesos lentos en relación con el transporte de flujo) y no así los procesos de precipitación/disolución que en general son reacciones de equilibrio (procesos rápidos); a excepción de la disolución de los aluminosilicatos cuya disolución no es lo suficientemente rápida como para alcanzar el equilibrio entre el agua de poro del relave y los sólidos (Blowes et al., 1994).

El proceso de oxidación de ion ferroso a ion férrico en condiciones abióticas es muy lento y depende del nivel de pH de la solución y la presencia de bacterias. La tasa de reacción de esta oxidación puede aumentar en un factor de 10^5 en relación con las condiciones abióticas (Dold, 1999). En algunos trabajos de modelación se ha llegado a establecer la oxidación de ion ferroso a ion férrico como un proceso de equilibrio, por el aumento en la tasa de reacción debido a la actividad bacteriana (Salmon and Malmström, 2006).

Tabla 3-1: Principales procesos que generan y neutralizan acidez

	Reacciones que generan protones (H⁺)	Reacciones de neutralización
Procesos cinéticos	Oxidación de minerales sulfurados.	Oxidación de Fe ⁺² a Fe ⁺³ Disolución de aluminosilicatos
Procesos de equilibrio	Hidrólisis de hierro y otros. Precipitación de oxi-hidróxidos e hidrosulfatos.	Disolución de carbonatos e hidróxidos.

Como se puede apreciar, el hecho que un relave presente problemas de contaminación de aguas ácidas significa que previamente ha pasado por una serie de procesos, tanto de oxidación como de neutralización y precipitación/disolución, que son complejos y muchas veces de difícil interpretación. La evolución de las aguas ácidas se produce en 3 etapas, tal como se aprecia en la Figura 3-6 (Price and Errington, 1998).

- La primera etapa se produce cuando los minerales primarios sulfurados metálicos se exponen al aire, se oxidan y se produce la precipitación de minerales secundarios. Debido a que los minerales primarios se encuentran lejos del equilibrio, las tasas de disolución cinéticas, velocidades de oxidación, son relativamente altas (tasa 1, primera etapa de la Figura 3-6). En este período las velocidades de oxidación exceden la solubilidad de varios minerales secundarios como sulfatos, carbonatos e hidróxidos causando la precipitación dentro del relave. Los metales y la acidez remanente en el drenaje después de la precipitación de minerales secundarios es la que crea la química del drenaje que fluye a través del relave (tasa 2 de la Figura 3-6).
- Después que los minerales primarios se disuelven, la acumulación de los minerales secundarios comienza a disolverse. Dado que los procesos de disolución/precipitación son reacciones de equilibrio, se espera que la tasa 2 permanezca relativamente constante y sea predecible para condiciones geoquímicas específicas. La etapa 1 y 2 pueden durar décadas o milenios.
- La tercera etapa involucra la disolución de sólo minerales primarios y secundarios de baja reactividad. Como consecuencia de esto la concentración del drenaje cae a bajos niveles y no hay drenaje ácido.

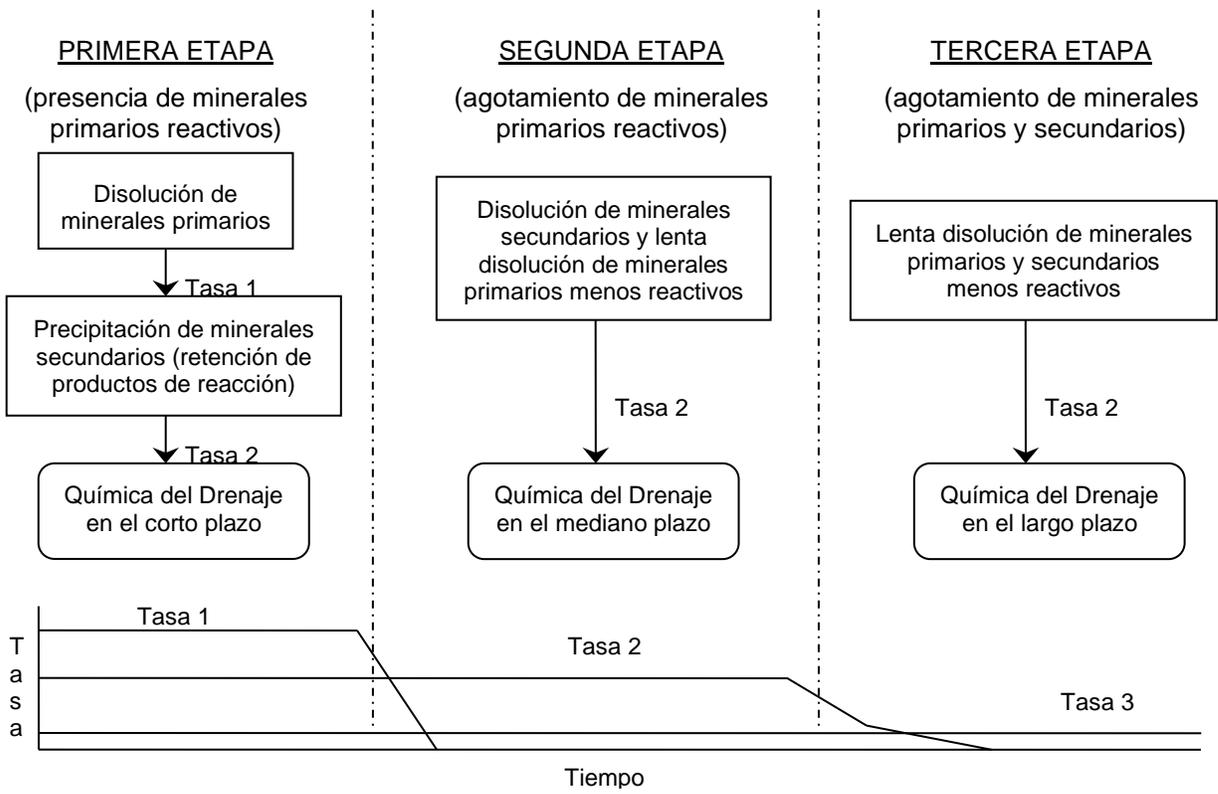


Figura 3-6: Etapas en la generación de aguas ácidas (Price & Errington, 1998)

4 MODELACION DE PROCESOS GEOQUÍMICOS

4.1 Difusión de oxígeno y oxidación de minerales sulfurados

El transporte de oxígeno a través del relave y su posterior reacción con los minerales sulfurados es el primer paso en el proceso de generación de aguas ácidas. Es generalmente aceptado que la tasa de producción de acidez es controlada por la disponibilidad de oxígeno en la superficie del sulfuro. El transporte de oxígeno tanto en la fase gaseosa como en la solución contribuye al movimiento de este elemento a través del relave. Sin embargo, la difusión molecular a través de los poros parcialmente llenos de gas (zona no saturada) es el mecanismo más importante para el transporte de oxígeno (Aachib et al., 2004; Elberling, et al., 1994).

Dado que el coeficiente de difusión del oxígeno en el medio poroso es altamente dependiente del grado de saturación del agua, con una menor difusividad (varios órdenes de magnitud) en zonas completamente saturadas que en zonas de menor grado de saturación, el oxígeno está más disponible sobre el nivel de agua subterránea (o sobre el nivel freático) (Salmon and Malmström, 2006). De aquí que, en una modelación, la difusión de oxígeno se deba considerar como una fase adicional, descrita a través de una ecuación de transporte independiente del modelo de transporte de los compuestos en solución; especialmente si el tranque presenta una zona no saturada significativa.

La difusión de oxígeno se puede asumir como un proceso unidimensional debido a que la extensión lateral del tranque está sobre los cientos a miles de metros cuadrados, mientras que la profundidad de la zona no saturada es usualmente de unos pocos metros (Wunderly et al., 1995). De aquí que el modelo de transporte adquiera la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial z^2} - G_i \quad (28)$$

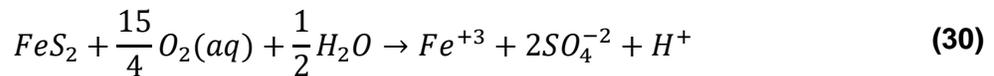
Donde C_{O_2} es la concentración de oxígeno en el espacio del poro lleno de aire (M/L^3), D_e es el coeficiente de difusión de oxígeno dentro del relave (L^2/T) y G_i es un término de reacción que representa el consumo de oxígeno debido a la oxidación de minerales sulfurados a través de un modelo de reacción cinético ($M/L^3/T$).

Se puede asumir que la difusión molecular de oxígeno en la fase gaseosa es el único proceso que contribuye al movimiento de oxígeno en el relave. El agua está presente para completar la reacción de oxidación, pero no es considerada para el movimiento de oxígeno (Elberling, et al., 1994). Dado que no existe contacto entre la fase gaseosa y los minerales, la reacción ocurriría con el oxígeno en fase acuosa. Se puede considerar que existe un equilibrio entre la concentración de oxígeno en la fase gaseosa y en la solución alrededor de la partícula de mineral. El equilibrio entre el oxígeno gaseoso y acuoso se

representa a través de la Ley de Henry, que para condiciones estándar a 1 bar y 25°C determina una constante que adquiere el siguiente valor (Langmuir, 1997):

$$K_H(M/bar) = \frac{[O_2(aq)]}{P_{O_2}} = 1.26 \times 10^{-3} \quad (29)$$

Para simplificar la comprensión del fenómeno, se puede despreciar la difusión de oxígeno a través de la película de agua alrededor del mineral y por lo tanto, en el lugar de reacción, se produce una oxidación con una cinética de reacción que está relacionada con las especies sulfuradas, como por ejemplo pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$) y esfalerita (ZnS). A modo de ejemplo, si se considerara que la pirita es el mineral reactivo dominante y, por lo tanto, la única especie consumidora de oxígeno, la oxidación puede ser representada de acuerdo a la siguiente expresión global:



De aquí se puede derivar una expresión para el consumo de oxígeno (término G_i de la reacción (28)) a partir de la oxidación de pirita según la estequiometría de la reacción (30), cuya relación sería la siguiente:

$$-\frac{d[FeS_2]}{dt} = -\frac{4}{15} \frac{d[O_2]}{dt} = f(k, C_{O_2}, \dots) \quad (31)$$

Donde k es la constante de reacción de la oxidación de pirita, la que generalmente es derivada de estudios experimentales. En este caso, dicha constante se multiplica por el factor $15/4$ para determinar una nueva constante, k' , que forma parte de la expresión que representa el consumo de oxígeno en el sistema.

4.2 Transporte Multicomponente Advectivo-Difusivo

El transporte de componentes dentro del relave abarca el transporte advectivo, movimiento de los componentes debido al movimiento de la solución dentro del tranque a una determinada velocidad; el transporte difusivo, o difusión molecular asociado a gradientes de concentración de las especies en la solución provocando un movimiento desde zonas de alta concentración a zonas de baja concentración; y el transporte dispersivo, o dispersión mecánica que no constituye un proceso de transporte en sí pero abarca los procesos mecánicos microscópicos que tienen lugar cuando el flujo fluye a través de un medio poroso: perfiles de velocidad en un poro individual, distintas

velocidades de flujo en poros de distintos tamaños y efectos relacionados con la tortuosidad y ramificación de los canales que conectan los poros (Petersen, 1998).

La ecuación de continuidad para el transporte de masa se muestra en la ecuación (32); considerando el transporte de N componentes acuosos por medio de los fenómenos de advección, dispersión y difusión (Mayer et al., 2002; Petersen, 1998)

$$\frac{\partial(\theta_A \cdot \varepsilon \cdot C_i)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\theta_A \cdot \varepsilon \cdot v \cdot C_i) + \nabla \cdot (\theta_A \cdot \varepsilon \cdot D \cdot \nabla C_i) + R_i \quad (32)$$

con i = 1 ... N

Donde C_i corresponde a la concentración del componente i en la solución [M/L³], t es el tiempo [T], v es la velocidad promedio del flujo [L/T], D representa el tensor de dispersión hidrodinámico [L²/T] y R_i corresponde a un término de reacción química [M/M/T] que representa los cambios en la concentración de los componentes. En medios porosos se debe multiplicar esta expresión por el valor de porosidad, ε , dado que algunas expresiones del lado derecho de la reacción (32) están expresados en términos de volumen total y la concentración en la acumulación (lado izquierdo) es sólo por unidad de volumen de fluido (Petersen, 1998). Además se multiplica por el grado de saturación del material, θ_A , para dar cuenta que no todos los poros están llenos de solución acuosa (Mayer et al., 2002).

Además de los cambios en la solución, se deben tener en cuenta los cambios en las cantidades de mineral a través del tiempo, lo que se describe también una serie de ecuaciones de conservación de masa (Molson et al., 1997):

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = R_i^S \quad (33)$$

Donde S_i es la concentración del mineral y R_i^S es la tasa de reacción que representa el cambio en la concentración del componente sólido debido a las reacciones de precipitación/dilución y/o adsorción/desorción.

En general en el estudio de los residuos mineros, como botaderos y tranques de relaves, los flujos verticales son los más significativos, por lo tanto, en muchos estudios la ecuación de transporte de masa se trabaja en forma unidireccional, tal como se presenta en la ecuación 30 considerando el valor de dispersión constante, D_z (Petersen, 1998).

$$\frac{\partial(\theta_A \cdot \varepsilon \cdot C_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(\theta_A \cdot \varepsilon \cdot v \cdot C_i)}{\partial z} + D_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_A \cdot \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + R_i \quad (34)$$

El tensor de dispersión hidrodinámico, D_z , de la reacción (34) es una función que depende de la velocidad del agua y el coeficiente de difusión molecular efectivo (D^*). En una dimensión la expresión para la dispersión se determina a través de la siguiente expresión:

$$D_z = \alpha_L \cdot v + D^* \quad (35)$$

donde α_L es la dispersividad longitudinal [L]. En tres dimensiones también se encuentra el componente de dispersividad horizontal transversal (α_{TH}) y el de dispersividad vertical transversal (α_{TV}). Estos parámetros están relacionados con la variabilidad espacial del material poroso y se obtiene por calibración de los modelos al observar datos de terreno. Valores típicos son: $\alpha_L = 1-10$ m, $\alpha_{TH} = 0.1-1$ m y $\alpha_{TV} = 0.01-0.001$ m (Frind y Molson, 1994).

El modelo hidrológico entrega los valores de velocidad del fluido a través de tranque y todos los parámetros físicos necesarios para la ecuación de transporte, en particular para el término de transporte advectivo, $\nabla(\theta_{A\varepsilon}vC_i)$.

4.3 Modelos de Reacción

El término R_i de la ecuación de transporte (32) representa a las reacciones físico-químicas que tienen lugar dentro del tranque; procesos que se explicaron detalladamente en la sección anterior, R_i es la sumatoria de estos procesos, denominados “j”, como por ejemplo disolución/precipitación de sólidos, adsorción o desorción desde una superficie sólida, reacciones químicas homogéneas o heterogéneas, etc. Por lo tanto, el tipo de reacción involucrado debe ser representado en forma individual en la ecuación de transporte (Petersen, 1998):

$$R_i = \sum_j R_i^j = R_i^{ads} + R_i^{rxn} + R_i^{dis} + \dots \quad (36)$$

Donde un valor positivo de R_i^j corresponde a la tasa de producción del componente i debido a la reacción j. Si i es consumido en una reacción particular, el valor R_i^j debe ser negativo.

A continuación, se describe en detalle 3 tipos de reacciones, que hacen referencia al caso de un tranque de relaves. Sin embargo, no se describen los procesos de adsorción/desorción ni la influencia de los microorganismos en la cinética de determinadas reacciones, procesos que son importantes, pero están fuera del alcance de este trabajo.

4.4 Reacciones Cinéticas

Corresponden a reacciones que están controladas por factores cinéticos, como por ejemplo disolución de ciertas especies sólidas debido a la presencia de determinados componentes en solución (lixiviación) y la oxidación de especies sulfuradas por la presencia de oxígeno. La expresión cinética toma la siguiente forma general:

$$\frac{dC_i}{dt} = f(k, C_i, C_x, \dots) \quad (37)$$

Donde k es la constante cinética y C_x representa las concentraciones de especies, distintas a la especie i, que participan en el modelo de reacción. La naturaleza de la expresión para la tasa de reacción y las constantes relevantes son usualmente establecidas de forma experimental (Petersen, 1998).

Para el caso específico de un tranque se puede considerar la oxidación de minerales sulfurados, como la pirita y la calcopirita, y la disolución de aluminosilicatos como reacciones cinéticas. En la Tabla 4-1 se muestran las reacciones estequiométricas de la oxidación de sulfuros y de la disolución de 3 aluminosilicatos. Estos, a pesar de su lenta cinética, son importantes a niveles de pH bajos (<3) cuando comienzan a diluirse debido a la acidez generada en el sistema y cuando los minerales de carbonatos ya han sido agotados. La disolución de los aluminosilicatos es dependiente del pH (Mayer et al., 2002).

Por otro lado, en la Tabla 4-1 se incluye la cinética de oxidación del ion ferroso a ion férrico. Esta reacción es una reacción homogénea que ocurre en fase acuosa, cuya cinética puede llegar a ser lenta bajo determinadas condiciones, como por ejemplo en ambientes de pH bajo. Pero la presencia de microorganismos aumenta su cinética, tanto que puede llegar a transformarse en una reacción de equilibrio.

Tabla 4-1: Procesos geoquímicos lentos, representados a través de cinéticas de reacción

Reacción estequiométrica
Sulfuros
Pirita : $\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 7/2 \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$
$\text{FeS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O} + 14\text{Fe}^{+3} \rightarrow 15\text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 16\text{H}^+$
Calcopirita : $\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 4\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2}$
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 16\text{Fe}^{+3} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 17\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 16\text{H}^+$

Oxidación Ion Ferroso
$Fe^{+2} + 1/4O_2(aq) + H^+ \rightarrow Fe^{+3} + 1/2H_2O$
Aluminosilicatos
Albita : $NaAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \rightarrow Na^+ + Al^{+3} + 3H_4SiO_4(aq)$
Biotita : $K(Mg_2Fe)(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 10H^+ \rightarrow K^+ + 2Mg^{+2} + Fe^{+2} + Al^{+3} + 3H_4SiO_4(aq)$
Moscovita: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 10H^+ \rightarrow K^+ + 3Al^{+3} + 3H_4SiO_4(aq)$

4.5 Tasas de reacción cinéticas

Tal como se señaló anteriormente, las expresiones cinéticas que describen a los procesos de cinética lenta varían dependiendo de los procesos experimentales sobre los cuales se basan. A continuación, se presenta una serie de expresiones recogidas de literatura, las cuales corresponden a aquellas desarrolladas en ambientes abióticos. La influencia de microorganismos en las tasas de reacción se puede estudiar cambiando el valor de la constante de reacción o constante cinética, k.

Oxidación de Pirita

En la literatura se han reportado una serie de tasas de reacción de la cinética de oxidación de pirita, en presencia de ion férrico y de oxígeno como agentes oxidantes. En general la tasa de oxidación de pirita aumenta con la concentración de iones férricos y disminuye con las concentraciones de iones ferrosos y protones, H⁺ (Holmes and Crundwell, 2000)

En el trabajo de Elberling, et al., (1994) y de Holmes & Crundwell (2000) así como en Langmuir (1997) se hace referencia al trabajo de Williamson y Rimstidt del año 1994, los que determinaron 3 expresiones empíricas para la oxidación de pirita.

- Para rangos de pH entre 2 a 10 cuando sólo el oxígeno es el oxidante principal (se podría utilizar sobre el nivel freático en material como relave), (Donald. Langmuir, 1997):

$$r_{FeS_2} = -\frac{d[FeS_2]}{dt} = 10^{-8.19} \frac{[O_2]^{0.5}}{[H^+]^{0.11}} \quad (38)$$

- Para un rango de pH de 0.5 a 3 cuando el ion férrico es el oxidante principal, tasa que varía dependiendo de la presencia o no de oxígeno en la solución:

$$\text{En ausencia de oxígeno } r_{FeS_2} = -\frac{dFeS_2}{dt} = 10^{-8.58} \frac{[Fe^{+3}]^{0.3}}{[Fe^{+2}]^{0.47}[H^+]^{0.32}} \quad (39)$$

$$\text{En presencia de oxígeno } r_{FeS_2} = -\frac{dFeS_2}{dt} = 10^{-6.07} \frac{[Fe^{+3}]^{0.93}}{[Fe^{+2}]^{0.4}} \quad (40)$$

Donde la tasa está en mol/m²/s y las concentraciones en mol/m³.

Oxidación de calcopirita

En el estudio desarrollado por Salmon & Malmström, 2006 se indican las tasas cinéticas de oxidación de calcopirita en condiciones abióticas, cuando el oxidante es el ion férrico y el oxígeno:

$$\text{Oxidación con ión férrico: } r_{cpy} = -\frac{d[CuFeS_2]}{dt} = k_1[Fe^{+3}]^{0.43} \quad (41)$$

$$\text{Oxidación con oxígeno: } r_{cpy} = -\frac{d[CuFeS_2]}{dt} = k_2[O_2]^{0.5} \quad (42)$$

Donde las tasas de oxidación de calcopirita están dadas en unidades de mol/m²/s y las constantes $k_1=1.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{0.57} \text{ m}^{-0.71} \text{ s}^{-1}$ y $k_2= 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^{0.5} \text{ m}^{-0.5} \text{ s}^{-1}$.

Oxidación de ion ferroso

En Langmuir (1997) se indica que trabajos recientes han derivado expresiones empíricas para la tasa de oxidación abiótica del ion ferroso, la cual es independiente del valor de pH cuando se está en condiciones de pH bajo 3.5. Por otro lado, sobre pH 3.5 a 4 la tasa de oxidación incrementa rápidamente con el pH:

$$\text{A } pH < 3.5 \quad r_{Fe^{+2}} = -\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_1[Fe^{+2}]P_{O_2} \quad (43)$$

$$\text{A } pH \geq 3.5 - 4 \quad r_{Fe^{+2}} = -\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k_2 \frac{[Fe^{+2}]P_{O_2}}{[H^+]^2} \quad (44)$$

Estas expresiones indican que la oxidación abiótica de Fe⁺² en soluciones ácidas es muy baja. A 20°C, $k_1=10^{-3.2} \text{ atm}^{-1} \text{ días}^{-1}$ y $k_2= 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ atm}^{-1} \text{ días}^{-1}$. La tasa reacción de oxidación de ferroso bajo pH 3.5 bajo condiciones abióticas es lenta, donde a $P_{O_2}=0.21 \text{ atm}$ el ferroso tiene un tiempo de vida media de 15 años; en cambio en presencia de microorganismos la tasa de oxidación puede llegar a ser 10⁶ veces más rápida, con un

tiempo de vida media para el ion ferroso de aproximadamente 8 minutos (Langmuir, 1997).

Por otro lado, en Parkhurst y Appelo (1999) se entrega la expresión cinética del trabajo desarrollado por Singer y Stumm en el año 1970:

$$r_{Fe^{+2}} = -\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = (2.91 \cdot 10^{-9} + 1.33 \cdot 10^{12} a_{OH^-}^2 P_{O_2}) [Fe^{+2}] \quad (45)$$

Donde a_{OH^-} es la actividad del ion OH^- , P_{O_2} está en atm y la concentración de ion ferroso está en unidades de molalidad.

Esta expresión es muy similar a las expresiones (43) y (44), cambian las constantes y, además, cuando el pH es bajo la tasa de oxidación del ion ferroso sólo depende de la concentración de esta especie y no de la presión parcial de oxígeno, como en el caso de las expresiones presentadas en Langmuir (1997). En la Figura 4-1 se presenta el gráfico de las expresiones (43) y (44) y de la expresión (45), determinadas a una presión constante de 0.2 atm y una concentración de ion ferroso también constante de 100 mg/L. Se destaca la discontinuidad de las expresiones (43) y (44) dado que son dos expresiones válidas en un rango de pH distinto; además, la expresión de Singer y Stumm arroja resultados que son varios órdenes de magnitud menores que los resultados de las expresiones presentadas en Langmuir (1997).

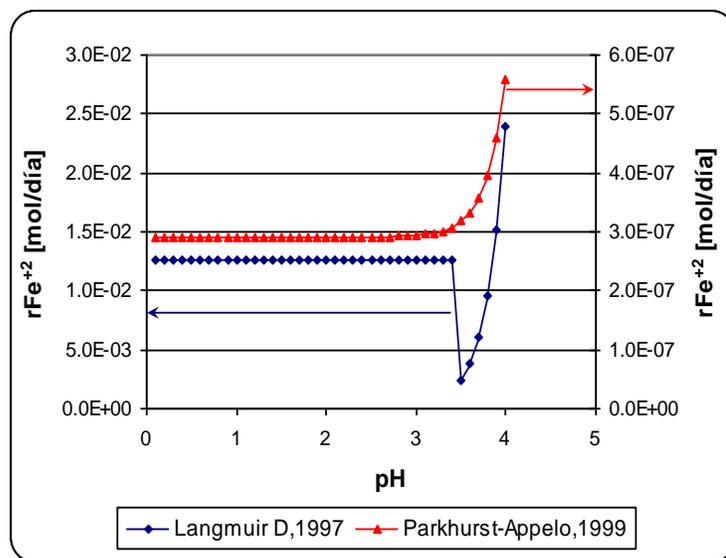


Figura 4-1: tasas de oxidación del ion ferroso, Fe^{+2} .

Disolución de aluminosilicatos

La disolución de minerales aluminosilicatos se asume que es pH dependiente (Mayer et al., 2002). En su forma más simple las reacciones de disolución sobre un rango dado de pH se pueden expresar como (Chen and Brantley, 1997):

$$r = k[H^+]^n \quad (46)$$

Donde k es la constante de reacción en unidades de M/L²/T, [H⁺] es la actividad del protón y n es una constante empírica.

ALBITA

En el trabajo desarrollado por Chen & Brantley (1997) se derivó una expresión empírica para la disolución de albita, a partir de la expresión (46). Esta expresión es válida entre valores de pH de 1 a 5 y en rangos de temperatura de 5° a 300°C.

$$\log r_{Albita} = -2.71 - \frac{3410}{T} - 0.5pH \quad (47)$$

Donde r está dado en mol/cm²/s y T en K. En este caso el valor de “n” es igual a 0.5.

En Mayer *et al.* (2001) se utiliza una expresión para la albita en uno de sus ejemplos, cuya referencia se encuentra en dicho trabajo, donde k=10^{-9.69}:

$$r_{Albita} = -\frac{d[Albita]}{dt} = k[H^+]^{1.12} \quad (48)$$

En la Figura 4-2 se comparan ambas tasas de reacción a 25°C y en un rango de pH de 1 a 5. Se puede notar que la expresión derivada del trabajo de Chen & Brantley (1997) es mayor que la derivada en Mayer *et al* (2001).

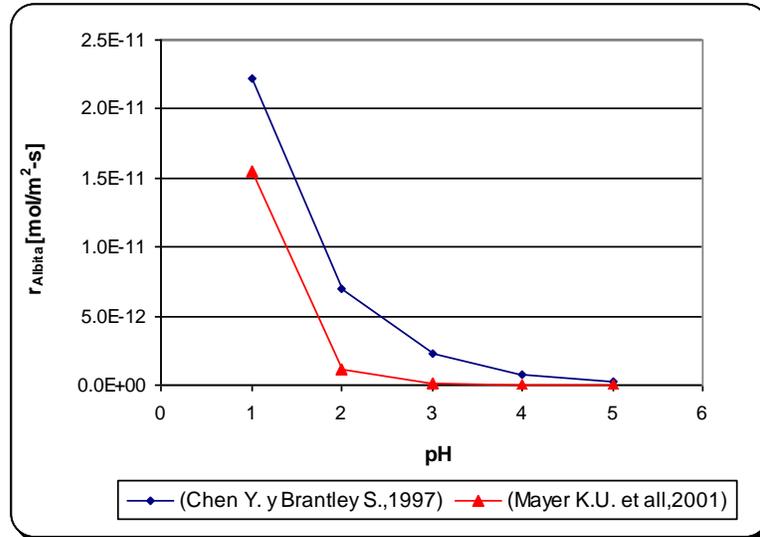


Figura 4-2: Comparación entre tasas de disolución de Albita.

BIOTITA

En el trabajo de Kalinowski y Schweda (1996), se determinaron las constantes de la disolución de biotita y por lo tanto la expresión de disolución de este mineral es la siguiente:

$$r_{Biotita} = -\frac{d[Biotita]}{dt} = k[H^+]^{0.61} \quad (49)$$

donde $k=3.2 \cdot 10^{-10}$

Por otro lado, en Mayer *et al* (2002) se utiliza una expresión para la biotita en uno de sus ejemplos, cuya referencia se encuentra en dicho trabajo.

Las constantes son las siguientes: $k=10^{-10.97}$ y $n= 0.25$.

MOSCOVITA

En el trabajo de Kalinowski y Schweda (1996), se determinaron las constantes para la expresión de la moscovita, cuya expresión es la siguiente:

$$r_{Moscovita} = -\frac{d[Moscovita]}{dt} = k[H^+]^{0.14} \quad (50)$$

donde $k=1.7 \cdot 10^{-12}$. La tasa de disolución está en mol/m²·s.

En el trabajo de Salmon y Malmström (2004), la expresión de disolución de moscovita difiere de la expresión general dada en (46) dado que se le suma una constante, quedando la siguiente expresión para la tasa de disolución de moscovita:

$$r_{Moscovita} = -\frac{d[Moscovita]}{dt} = k_1 + k_2[H^+]^{0.4} \quad (51)$$

Donde las constantes tienen los valores siguientes: $k_1=3.6 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $k_2=2.9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^{0.5} \cdot \text{m}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la Figura 4-3 se muestra la comparación entre ambas expresiones en un rango de pH de 1 a 5. Si bien ambas expresiones reflejan la disolución de moscovita a bajos niveles de pH, la velocidad de disolución es más lenta con la expresión dada en Salmon y Malmström (2004) cuando el pH es mayor a 2. Bajo este nivel de pH la disolución de moscovita dada en este trabajo aumenta rápidamente con la disminución del pH a una tasa mayor que en el trabajo de Kalinowski y Schweda.

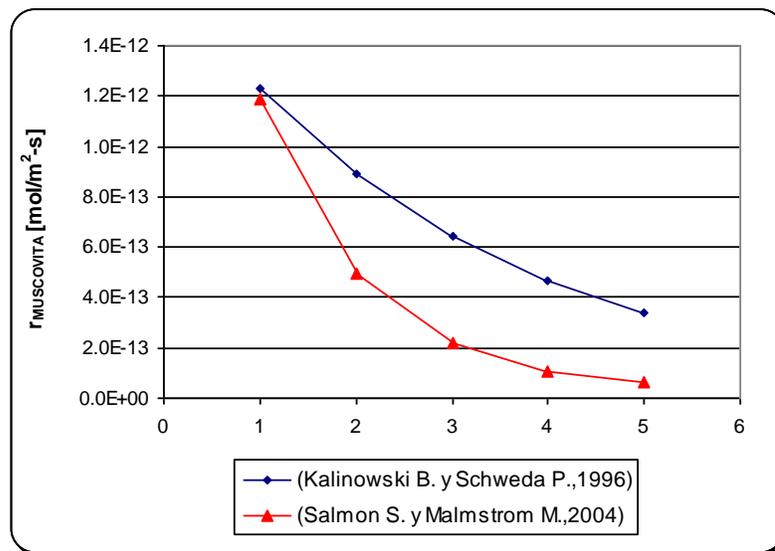


Figura 4-3: Comparación entre tasas de disolución de Moscovita.

4.6 Reacciones de disolución/precipitación en equilibrio

Corresponden a reacciones de disolución y precipitación de un sólido, en cuya reacción está involucrado el producto de solubilidad del compuesto sólido. Por ejemplo, si una sal S tiene una composición C_cD_d , el equilibrio es descrito por medio de su producto de solubilidad:

$$(C_c)^c(C_D)^d = K_{sol} \quad (52)$$

Donde K_{sol} representa una constante de equilibrio o producto de solubilidad.

Para el caso de un tranque de relaves, se pueden considerar minerales primarios que se disuelven y minerales secundarios que se forman de acuerdo con las reacciones de equilibrio que se presentan en la Tabla 4-2:

- Minerales primarios
 - Calcita ($CaCO_3$); Siderita ($FeCO_3$) y Ankerita-Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$)
- Minerales secundarios
 - Gibbsita ($Al(OH)_3$); Ferrihidrita ($Fe(OH)_3$); Sílice (SiO_2); Jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$); Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

4.7 Reacciones de equilibrio homogéneo

Es semejante a aquellas reacciones donde se involucra el producto de solubilidad, pero pueden ser aplicadas a cualquier tipo de reacción en solución. Su expresión está descrita por la ley de acción de masas.

$$\prod_i (a_i)^{v_i} = K_{eq} \quad (53)$$

Donde a_i corresponde a la actividad del compuesto i en la reacción, v_i es el coeficiente estequiométrico de i en dicha reacción y K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción. En este caso se incluyen las reacciones de óxido-reducción.

Para el caso de un tranque de relave se pueden considerar las especies y reacciones de equilibrio que se presentan en la Tabla 4-2, cuyos componentes se reducen a los siguientes: H^+ ; OH^- ; SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; Mg^{+2} ; Na^+ ; K^+ ; Ca^{+2} ; Cu^{+2} ; Fe^{+2} ; Fe^{+3} ; Al^{+3} ; $O_2(aq)$. Hay que hacer notar que se incluye el equilibrio de las fases gaseosas: oxígeno y dióxido de carbono con sus respectivos compuestos acuosos: oxígeno y carbonato.

Tabla 4-2: Reacciones y constantes de equilibrio

Reacción	LogK (a)
Fase Acuosa	
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.52
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1.81
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10.49
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	16.95
$\text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{MgSO}_4(\text{aq})$	2.26
$\text{Mg}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-21.24
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{NaSO}_4^-$	0.72
$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{KSO}_4^-$	0.87
$\text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{CaSO}_4(\text{aq})$	2.07
$\text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-13.53
$\text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq})$	2.26 ^(b)
$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-8.34
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-13.68 ^(c)
$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-9.79
$\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq})$	2.12 ^(b)
$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{+2} + \text{H}^+$	-2.56
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.33 ^(b)
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-13.52 ^(b)
$\text{Fe}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	1.73
$\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5.20 ^(b)
$\text{Al}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{+2} + \text{H}^+$	-5.47
$\text{Al}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-11.96
$\text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-18.45
$\text{Al}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{AlSO}_4^+$	3.41 ^(b)
$\text{Al}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	4.88 ^(b)
Fase Sólida	
Calcita: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.22
Siderita: $\text{FeCO}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-8.06
Ankerita-Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 2\text{CO}_3^{-2}$	-17.43
Gibbsita: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	11.66

Reacción	LogK (a)
Ferrihidrita: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.1
Goetita: $\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.44 ^(b)
Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-8.00 ^(b)
Yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.51
Sílice: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	-2.6
Fase Gas	
$\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{aq})$	-2.74
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + 2\text{H}^+$	-18.22

- (a): Determinada a 10°C con el software HSC Chemistry 5, Outokumpu Research.
- (b): Usando la base de datos PHREEQC o WATEQ4F (Parkhurst D. y Appelo C., 1999) y calculando el valor a 10°C con la ecuación de van't Hoff.
- (c): Sin corrección de temperatura por no contar con ΔH_r^0

5 ZONA DE ESTUDIO, CARACTERIZACIÓN Y CONCEPTUALIZACIÓN DEL PROBLEMA

El presente estudio se desarrolló dentro del marco del proyecto “*PROGRAMA 16PTECME-66524: CUANTIFICACIÓN TECNOLÓGICA Y EXTRACCIÓN (BIO) DE MINERALES/ELEMENTOS DE VALOR EN DEPÓSITOS DE RELAVES*”, que tiene por objetivo evaluar tranques de relave con el propósito de convertirlos en activos mineros y permitir su reprocesamiento, generando tanto un valor económico como ambiental.

En este contexto, este trabajo busca entregar una conceptualización y modelación numérica de los principales procesos geoquímicos y de transporte, los cuales dan cuenta de posibles fenómenos que impactan en la evolución mineral y su consecuente estrategia de reprocesamiento.

5.1 Zona de estudio

El tranque de relaves El Buitre es propiedad de la empresa minera Pucobre y está ubicado en la comuna de Copiapó, en la comuna de Tierra Amarilla. Esta región se caracteriza por un clima árido, con precipitaciones medias anuales de 22,5 mm/año desde el período 1998-2020. Los promedios de los valores de temperatura absoluta máxima y mínima en el período 1998-2020 fueron de -0,4 °C y 40 °C (“MOP,” 2020). La evaporación supera ampliamente la precipitación (Sistema de información integral de Riego, 2020).

El tranque El Buitre Buitre entró en funcionamiento en marzo de 2000, siendo construida por el método de crecimiento aguas abajo. El proyecto de muro volumétrico fue de 1,8 millones de m³, mientras que el cubo proyectó un volumen de lamas de 2,6 millones de m³. La pared tiene una membrana geosintética de polietileno de alta densidad (HDPE) que la separa de las lamas y cumple con el propósito de evitar infiltraciones de agua.

El tiempo operativo del embalse de relaves fue entre el año 2000 y 2005, y es resultado de la generación y acumulación de relaves desde un circuito de flotación alcalina (~ pH 10.5-11) para extraer minerales de cobre. La planta procesaba mineral principalmente de la faja de Punta del Cobre, sin embargo, no hay registros confiables sobre de qué minas provenía el mineral. Los relaves se depositaron con el método aguas abajo y no se trataron con enmiendas ni con ninguna tecnología de remediación. Sin embargo, tiene una capa de 20-30 cm de espesor de material más grueso en la superficie para evitar su dispersión por el viento.

Según la Compañía Contractual Minera Candelaria (2017 y 2013) empresas mineras cercanas, se determina que la represa El Buitre ha sido depositada sobre unidades volcánicas con muy baja permeabilidad. Además, el nivel freático se registra a profundidades superiores a 100 metros bajo superficie. De la misma manera, Pucobre

(2005) indica que el tranque tiene una cubierta de HDPE que separa los relaves del muro, evitando la interacción entre ambas estructuras. (Pucobre, 2005).

5.2 Campaña de caracterización de los tranques el Buitre y San Jose

Durante parte del 2018 y 2019 se realizaron una serie de campañas en los tranques de relave El Buitre y San José, que corresponden a tranques cerrados, propiedad de Pucobre. Estos tranques se encuentran unos 8 kilómetros al SE de Copiapó, en la región de Atacama.

En cada uno de los tranques se realizaron 24 pozos. Además, en el tranque El Buitre se realizaron 8 barrenos manuales de 4 metros de profundidad, mientras que en San José no se pudieron realizar ya que este tenía una cubierta de grava y bolones que impidió estos trabajos (Figura 5-1).

De los 48 pozos y 8 barrenos se perforaron un total de 1.306 metros (638 metros en El Buitre y 668 en San José), con un total de 1542 muestras.

Las muestras fueron tomadas realizando un compósito a cada metro, mientras que de los barrenos manuales se obtuvo una muestra cada 20-25 cm. En el caso del tranque San José, no se realizaron barrenos manuales por lo que se eligieron 8 pozos a los que se extrajo muestra cada 20 cms hasta la profundidad de 4 metros, y luego se continuó compositando cada 1 metro. Esto con el objetivo de realizar un muestreo de mayor detalle en los primeros 4 metros de profundidad.

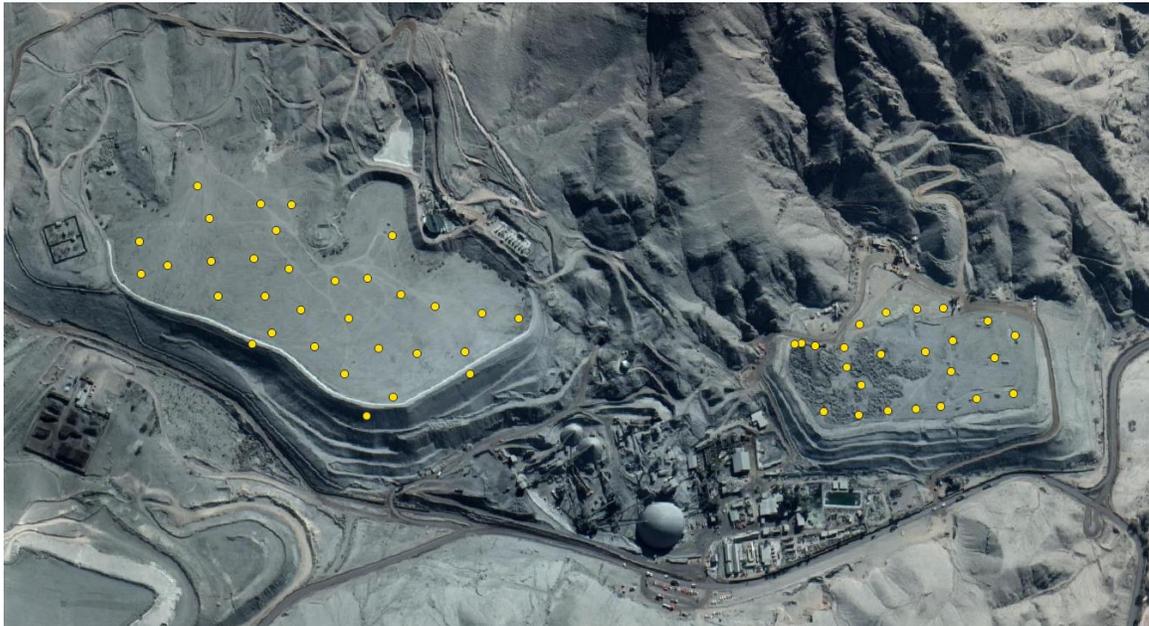


Figura 5-1 Ubicación de los tranques de relave y los pozos realizados.

Al total de muestras tomadas se les ha realizado análisis ICP-MS/OES con digestión por 4 ácidos para la determinación de las concentraciones de los elementos mayoritarios, traza y ultra traza en los materiales del relave.

En función de estos resultados se realizaron los análisis indicados en la Tabla 5-1. Que han permitido determinar las características geoquímicas de los tranques de relave, identificando la abundancia de los minerales y en qué minerales se encuentran los metales pesados y tierras raras de interés.

Tabla 5-1 Análisis de laboratorio realizados

Análisis	El Buitre	San José	N° de muestras
ICP	755	786	1542
XRD Arcillas	84	217	301
XRD	166	135	301
XRF	166	135	301
SEM-EDS	49	26	75
QEMSCAN	49	26	75
Microscopía Petrográfica	75	75	150

Para la caracterización del material de relave se han realizado análisis de curvas de succión para 20 muestras con el fin de poder estimar el comportamiento esperado para las zonas de flujo no saturado. Con estos resultados y una interpolación con la distribución granulométrica se estimaron las curvas de succión para todo el modelo.

Lo detalles técnicos y metodológicos se encuentran descritos en el trabajo de González-Díaz et al. (2022) y se adjunta en el Anexo A del presente informe.

5.3 Modelo conceptual del tranque de relaves El Buitre

El tranque El Buitre tiene una superficie aproximada de 0,25 km² y una profundidad máxima cercana a los 43 m. En González-Díaz et al. (2022) se presenta un modelo conceptual generado a partir de 755 muestras en un total de 32 perforaciones. Con base en el análisis de esta información, se ha propuesto un modelo conceptual que consta de 3 capas con propiedades físicas y mineralógicas distintivas.

La capa superior se define como "Zona de oxidación" y es la más superficial, con un espesor promedio de 2 m y un máximo de 5 m, tiene una menor concentración relativa de minerales como pirita, calcopirita, dolomita-ankerita y calcita que las capas más profundas. Por otro lado, presenta concentraciones relativamente altas de yeso que en capas más profundas. Se atribuye que esta capa tuvo la misma composición que la capa

subyacente, pero los procesos de oxidación en interacción con la atmósfera han generado los cambios indicados.

La siguiente capa se ha identificado como "Zona primaria" y, como su nombre indica, representa una zona de preservación de minerales primarios. Muestra un aumento de las concentraciones con respecto a la capa superior, de pirita calcopirita, dolomita-ankerita y calcita, así como una disminución de la concentración de yeso. Esta unidad se reconoce en profundidades entre 2 y 17 m.

La última capa se denomina "Zona primaria enriquecida" y se reconoce a una profundidad superior a 17 m. Según González-Díaz et al. (2022) las dos capas superiores tienen un tamaño de grano de arena fina, mientras que esta unidad presenta un material diferente con un tamaño de grano de limo. En cuanto a su mineralogía, presenta las mayores concentraciones de pirita, calcopirita y calcita. Según González-Díaz et al. (2022), se propone que esta unidad representa un material diferente que fue procesado y sus diferencias se deben a que se trata de otra unidad geológica.

El propósito de este trabajo es replicar el proceso de oxidación de la capa superior y confirmar la hipótesis de que se debe a la interacción con la atmósfera. Para esto se utilizará el software de transporte reactivo MIN3P (Mayer et al., 2002).

Se asumirá que el sistema de relaves está compuesto inicialmente por dos materiales homogéneos: capas superiores de tamaño de arena (SAL), la cual está compuesta por las unidades "Zona de oxidación" y Zona primaria". A esta unidad, le subyace un limo inferior (SIL), que corresponde a la unidad "Zona primaria enriquecida" (Figura 5-2). Este modelo conceptual se adopta de González-Díaz et al. (2022) para centrarse específicamente en la mineralogía y las diferencias texturales.

El modelo conceptual utilizado en este estudio se basa en una sección transversal cartesiana vertical 2D de un tranque de relaves no saturado de ~300 m de ancho y 38 m de altura máxima (Figura 5-2). La superficie superior está expuesta a concentraciones atmosféricas de oxígeno y a la precipitación; el agua puede drenar libremente desde el fondo.

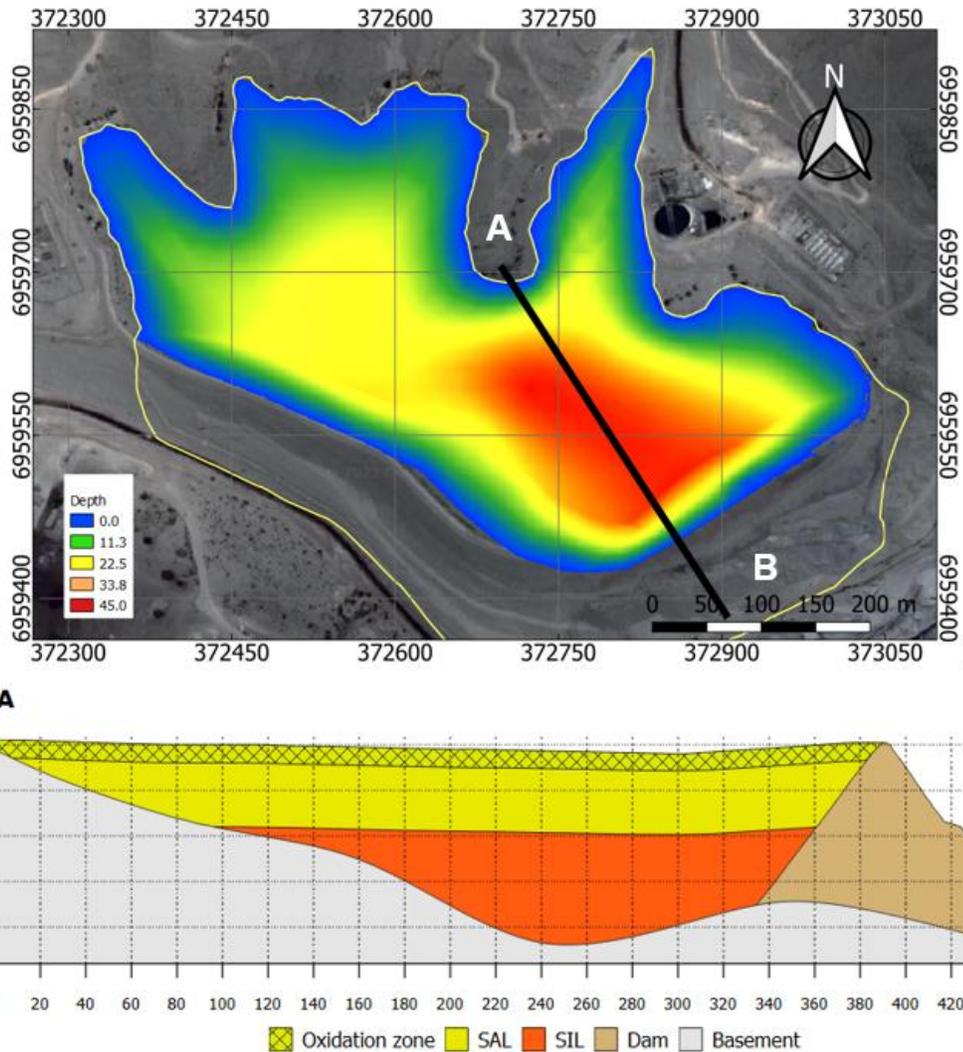


Figura 5-2 Sección esquemática del modelo conceptual desarrollado para el tranque de relaves El Buitre. Datum: WGS84 19S.

Este modelo conceptual asume las siguientes condiciones: (1) el sistema de flujo es transiente, (2) el agua de poro tiene densidad y temperatura uniformes (25 °C), (3) la oxidación de la pirita se rige por el modelo de núcleo de contracción cinética con granos esféricos, (4) las otras reacciones de especiación geoquímica son rápidas (controladas por equilibrio) en relación con el campo de flujo, (5) la porosidad y la permeabilidad no se ven afectadas por la consolidación del tranque, o por precipitación/disolución mineral, (6) la evaporación no afecta la geoquímica, (7) el transporte de gas está dominado por la difusión, y (8) el material de relave se deposita rápidamente en relación con la velocidad de oxidación del tranque en superficie.

En la realidad, el campo de flujo y las temperaturas de ambiente son estacionalmente variables, la oxidación del sulfuro es exotérmica y un tranque de relaves puede tardar años en construirse, tiempo durante el cual el estado oxidado interno puede variar considerablemente debido al crecimiento del mismo. Además, la amortiguación del pH

por minerales de silicato (que puede ser cinéticamente limitada) ha sido reemplazada por una gibbsita genérica y un tampón de sílice. También se supone que las tasas de oxidación de sulfuros son independientes de las reacciones microbianas en condiciones limitantes de oxígeno (Ritchie, 1994).

Las limitaciones anteriores se consideran aceptables para el presente estudio, ya que el objetivo es obtener información sobre la sensibilidad relativa de la variación mineralógica a los parámetros del sistema. El tranque estará saturado a un nivel constante durante el período activo (5 años desde el período operativo del año 2000 al 2005). Después del cierre (2005), se eliminará la condición de nivel constante, permitiendo que toda la columna de relaves drene y de paso a un flujo transiente sometido a recarga por precipitación y entrada de oxígeno a mayores profundidades.

El modelo conceptual para el sistema geoquímico reactivo se basa en la especiación de equilibrio y la amortiguación del pH por precipitación/disolución mineral (Blowes et al., 1991). En el presente estudio, el modelo incluye el transporte reactivo de 12 componentes acuosos (Ca, Mg, Na, K, Cl, CO₃, SO₄, Mn, Fe(II), Fe(III), H₄SiO₄ y Al), junto con cinco minerales existentes o potenciales (calcita, gibbsita, ferrihidrita, yeso y sílice amorfa) y oxígeno. Excepto por la oxidación limitada por velocidad de piritita, todas las reacciones se asumen controladas en equilibrio. Aunque la precipitación y disolución de algunos minerales (por ejemplo, silicatos) puede ocurrir relativamente lento y violar el supuesto de equilibrio, esto no se considera una limitación significativa en este estudio conceptual.

Jurjovec et al. (2002) desarrollaron un modelo conceptual geoquímico similar basado en experimentos de columna de laboratorio en los que los relaves frescos no oxidados se enjuagaron con una solución de ácido sulfúrico. Sus observaciones apoyan el concepto de amortiguación secuencial por minerales de carbonato (calcita), así como por gibbsita y aluminosilicatos. Se demostró que la movilidad del metal dependía del pH del agua efluente. Aunque la ferrihidrita no estaba presente en su material, se han observado casos previos de amortiguación del pH por ferrihidrita secundaria (Blowes et al., 1994).

5.4 Estrategia de modelación

Con la información reunida en este proyecto se podrán generar los elementos de entrada en MIN3P necesarios para determinar las condiciones iniciales del problema, tanto geoquímicas como físicas para definir las características del flujo no saturado, como para las características geoquímicas del material de relaves.

Se propone la construcción de al menos un modelo en una grilla 2D correspondiente a una sección transversal del tranque de relaves, donde se puedan apreciar las diferentes distribuciones granulométricas, contenido mineral y variaciones de flujo.

5.4.1 MIN3P

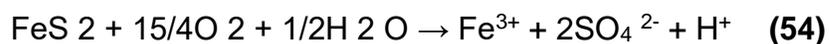
MIN3P (Mayer et al., 2002) es un código de transporte reactivo multicomponente, diseñado específicamente para simular procesos de flujo y transporte reactivo en medios saturados de forma variable. Los flujos de materiales no saturados / saturados se describen mediante la ecuación de Richards y el código utiliza el enfoque implícito global implementado utilizando sustitución directa (DSA) para la solución de la ecuación de advección-dispersión multicomponente y reacciones biogeoquímicas. La discretización espacial se realiza en base al método de volumen finito, lo que facilita las simulaciones en una, dos y tres dimensiones espaciales. Los términos de transporte advectivo se pueden describir mediante la ponderación aguas arriba, la ponderación espacial centrada o el uso de una técnica de limitador de flujo para minimizar la dispersión numérica. Se utiliza la ponderación de tiempo implícita, que permite utilizar pasos de tiempo grandes para problemas que se ven fuertemente afectados por la interacción agua-roca, sin pérdida de precisión. Las ecuaciones de transporte reactivo altamente no lineales y acopladas se linealizan utilizando el método de Newton.

El código MIN3P original desarrollado por Mayer et al. (2002) incluye un marco generalizado para reacciones controladas cinéticamente, que puede especificarse a través de una base de datos junto con procesos de equilibrio. La formulación cinética general incluye reacciones intra-acuosas y de disolución-precipitación, además de expresiones de equilibrio geoquímico para hidrólisis, complejación acuosa, oxidación-reducción, intercambio iónico, complejación de superficie y reacciones de disolución-exolución de gases. El enfoque generalizado permite la consideración de términos de orden fraccional con respecto a cualquier especie disuelta y fases minerales, lo que facilita la incorporación de una variedad de expresiones de velocidad derivadas experimentalmente. Las reacciones de disolución-precipitación pueden describirse como controladas por superficie o por transporte. La formulación también facilita la consideración de cualquier número de vías de reacción paralelas, y las reacciones pueden tratarse como procesos irreversibles o reversibles.

Se han realizado varios desarrollos de código durante la última década para mejorar aún más las capacidades de MIN3P. Específicamente, MIN3P se ha mejorado para incluir una formulación de doble porosidad (MIN3P-DUAL; Cheng, 2006), que permite simulaciones de transporte reactivo que involucran regiones móviles e inmóviles. Este código se utilizó en la evaluación del abatimiento y transporte de derivados del petróleo en un acuífero inmerso en material de tiza (Cheng et al., 2011). Para describir el atrapamiento y la liberación de gas debido a las fluctuaciones de la capa freática, así como a la formación y migración de una fase gaseosa discontinua, se desarrolló el modelo MIN3P-BUBBLE (Amos and Mayer, 2006) . Las simulaciones realizadas con esta versión del código se relacionaron con problemas asociados con la producción o consumo de gas in situ en sitios de derrames de hidrocarburos en condiciones de atenuación natural. Las investigaciones se centraron en la transferencia de oxígeno y carbono a través de la franja capilar y el efecto de estos procesos en la degradación de contaminantes y la migración de la columna de agua subterránea. Además, el MIN3P se amplió mediante la implementación del modelo de gas polvoriento (DGM), que describe el transporte de gas multicomponente por advección y difusión en la zona vadosa (MIN3P-DUSTY; Molins & Mayer, 2007). El código se utilizó para simular la atenuación de gases en los suelos de los vertederos (Molins et al., 2008), la producción de metano y la oxidación en acuíferos contaminados por compuestos orgánicos (por ejemplo, un sitio de derrame de petróleo) y la oxidación de sulfuro en los relaves de las minas (Molins et al., 2010; Molins & Mayer, 2007). MIN3P también se mejoró implementando el acoplamiento de densidad entre el flujo y el transporte reactivo (MIN3P-DENS; Henderson et al., 2009) y se usó para simular la remediación basada en permanganato de solventes clorados en condiciones de convección libre.

5.5 Conceptualización geoquímica

Las principales reacciones geoquímicas están representadas en la Figura 5-3 donde el agente principal que proporciona acidez al sistema corresponde a la pirita y su reacción con oxígeno disuelto (Stumm y Morgan, 1981):



La velocidad de estas reacciones de oxidación está controlada por la disponibilidad de oxígeno en la superficie y dentro del borde oxidado de los granos que contienen sulfuro. Estas reacciones se simulan aquí utilizando el modelo “shrinking core model” (Levenspiel, 1972) que asume que los minerales de sulfuro se distribuyen uniformemente dentro de los granos esféricos de la roca huésped, y que la oxidación es rápida en relación con la difusión de oxígeno dentro de los granos.

Como resultado de la oxidación de sulfuros, se liberan iones de sulfatos, hierro y protones. El hierro y los protones liberados son asimilados por la solución, ya que tienden

a formar minerales del tipo oxi-hidroxilo de hierro (Ec. 55), consumiendo parte del hierro liberado a la solución.

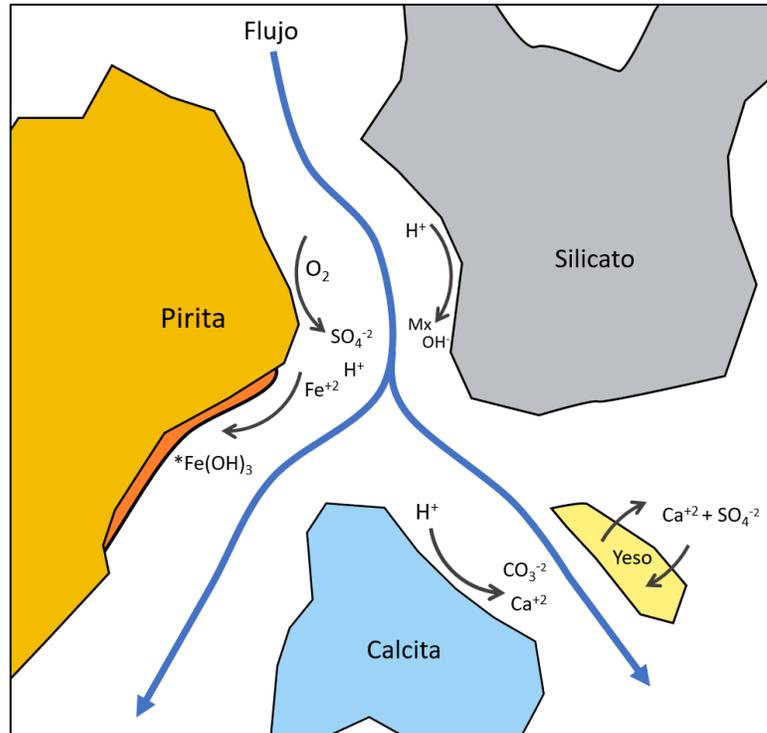
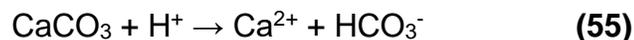


Figura 5-3 Reacción mineral principal que controla el modelo conceptual geoquímico.

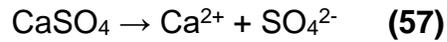
Del mismo modo, la acidez generada es amortiguada por minerales como los carbonatos (por ejemplo, calcita) que consumen ácido a través de la formación de bicarbonato (HCO₃⁻) o ácido carbónico (H₂CO₃), neutralizando las soluciones entre un pH de 6.0 a 8.0 (Eq. 55 y 56)



Por otro lado, los silicatos también proporcionan un control de la acidez, aunque con una cinética mucho más lenta y que muestran su efecto en escalas de tiempo mayores, con flujos lentos, y/o cuando los carbonatos se han agotado.

Finalmente, la concentración de sulfato en solución tiende a ser controlada por especies minerales como el yeso, la anhidrita u otro de sus polimorfos. En general, la cinética

relativamente rápida de estas especies tiende a regular la concentración de sulfatos hacia el equilibrio del mineral presente (Ec. 57).



5.6 Definición del caso de estudio

El modelo propone un estado inicial sin la "zona de oxidación" descrita González-Díaz et al., (2022). Este modelo busca de replicar el proceso de oxidación atmosférica generando esta capa de "zona de oxidación" mediante el modelo numérico propuesto.

Para esto, los primeros cinco años de operación del tranque se considerarán como un sistema saturado (2000-2005). Luego, después del cierre del tranque, se permitirá drenar libremente, creando zonas no saturadas y permitiendo que el oxígeno ingrese al sistema y los resultados se compararán con el modelo conceptual. González-Díaz et al. (2022), el cual indica que la capa superior SAL corresponde a arenas finas y tiene un espesor medio de 14 m. Por otro lado, la capa inferior SIL corresponde a una unidad limosa con un espesor medio de 13 m.

La estrategia de modelado contempla una sección 2D representativa que se verá afectada por las precipitaciones históricas disponibles hasta 2020. Como el modelo considera su inicio en el año 2000, los primeros 20 años representarán la precipitación real captada por las estaciones meteorológicas cercanas (DGA, 2020). Adicionalmente, se considerarán treinta años con una precipitación estimada como el promedio mensual de lluvia. Del mismo modo, los relaves estarán saturados de forma constante durante el periodo activo (2000 a 2005). Después del cierre, se eliminará la condición de nivel constante, permitiendo que la columna de relaves drene y permita que el oxígeno se ingrese al sistema.

La situación se esquematiza en la Figura 5-4 donde se presenta un régimen saturado en profundidad, en que la parte menos profunda está parcialmente saturada y permite que el oxígeno ingrese al sistema. Asimismo, cuando se retira la altura de nivel constante en el momento del cierre del tranque, el régimen de no saturación incluirá toda la columna.

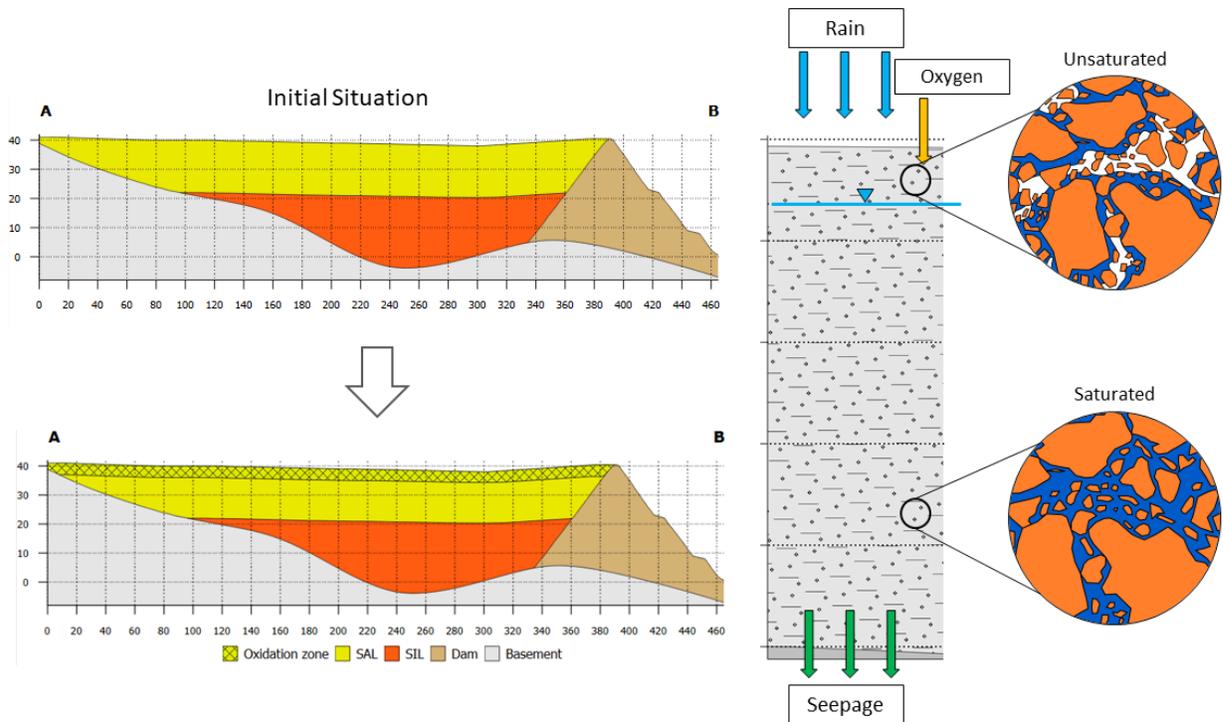


Figura 5-4 Consideraciones del modelo conceptual y evolución esperada.

5.6.1 Especificaciones físicas para flujo no saturado

Como se indicó en el capítulo anterior, el modelo contempla un período saturado de 5 años y luego continúa parcialmente saturado. De acuerdo con la caracterización de los materiales, la conductividad hidráulica saturada es de $4.0 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ y $1.5 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ para el material de relaves SAL y SIL, respectivamente (González-Díaz et al., 2022). La Tabla 5-2 resume todos los parámetros de entrada de flujo, incluidos los parámetros de función hidráulica del suelo necesarios para la parametrización de las ecuaciones de flujo saturado y no saturado descritas por Van Genuchten (1980).

Tabla 5-2 Valores de las propiedades físicas y parámetros de van Genuchten (1980). Θ_r : Porosidad residual, Θ_s : Porosidad saturada, K_s : Permeabilidad, D_{S_eq} : diámetro superficial equivalente. α , l y n corresponden a los parámetros de van genuchten.

Material	Unidad	SAL	SIL
Θ_r	-	0.07	0.05
Θ_s	-	0.5	0.44
α	m	0.75	0.02
l	-	1	1
n	-	1.3	1.55
K_s	$m s^{-1}$	4.0E-06	1.5E-08
$D_{S_eq}^*$	m	2.1E-04	3.2E-04

5.6.2 Especificaciones geoquímicas

La conceptualización de los procesos geoquímicos considera la entrada de oxígeno atmosférico en el dominio de la solución parcialmente saturada, lo que conduce a la oxidación de la pirita, una disminución del pH y el transporte descendente de Fe y SO_4^{2-} . Los procesos considerados son el transporte de soluto advectivo-dispersivo, el transporte de gas difusivo, la solución mineral oxidativa controlada cinéticamente, la complejación acuosa, el equilibrio redox y las reacciones de intercambio de gases.

De esta manera, se hace necesario definir las características geoquímicas de las fases minerales consideradas, que se indican en la Tabla 5-3 donde se presentan sus concentraciones promedio. Del mismo modo, se indican los valores de las constantes y/o el área específica para las reacciones químicas.

Tabla 5-3 Composición mineralógica característica.

Mineral	Unidad	SAL	SIL	Factor de escala, superficie o coeficiente de tasa	Valor	Unidad
Pirita	wt%	0.036	0.052	Sk	4.8E+00	m ² /L
Yeso	wt%	0.010	0.007	Constant rate	1.0E-07	mol/m ³ s
Calcita	wt%	0.047	0.056	Constant rate	5.0E-08	mol/m ³ s
Gibbsita*	wt%	1E-10	1E-10	Constant rate	1.0E-08	mol/m ³ s
Ferrihidrita*	wt%	1E-10	1E-10	Constant rate	1.0E-07	mol/m ³ s
Silice	wt%	0.036	0.052	Constant rate	1.0E-08	mol/m ³ s

Sobre la composición hidroquímica del agua, para representar el agua de poros contenida en el relave, se utilizó la composición del agua de proceso actual de la planta San José, que se equilibró con los minerales de yeso y calcita, identificados en González-Díaz et al., (2022). En cuanto al agua de lluvia, se utilizó la concentración indicada en la estación de registro más cercana (DGA, 2020). La Tabla 5-4 indica las composiciones hidroquímicas de cada una de las condiciones anteriores.

Tabla 5-4 Composición química del agua para condiciones iniciales y fronterizas.

Parameter	Unit	Pore water/ Process water	Rainwater
pH	-	6.5	7.3
Alkalinity	mg/l	2.7	9
SO ₄	mg/l	1818.9	2
Cl	mg/l	50.8	1.1
SiO ₂	mg/l	-	0.1
Ca	mg/l	542.1	2.5
Mg	mg/l	9.7	0.2
K	mg/l	84.7	0.4
Na	mg/l	212.0	0.7
Al	mg/l	-	0.0160
Cu	mg/l	-	0.0088
Fe	mg/l	4.15E-05	0.0390
Mn	mg/l	0.07	0.0189

6 SIMULACIÓN NUMÉRICA

El enfoque de simulación numérica para el tranque de relaves se desarrolló para ser consistente con el modelo conceptual definido anteriormente. Las simulaciones se ejecutaron en MIN3P (Mayer et al., 2002) y se construyeron utilizando cuadrículas de elementos finitos idénticas basadas en elementos rectangulares lineales de 2,5x0,25 m.

6.1 Definición del modelo de caso base

La geometría del modelo consiste en dos materiales sólidos que contienen sulfuro: un material de tipo arena de grano relativamente más grueso (SAL) que forma la capa superior, y un material del tamaño del limo de grano más fino (SIL), que forma la capa inferior. La capa SAL superior se extiende desde 0-14 m de profundidad, mientras que la capa SIL inferior se extiende desde 14-32 m de profundidad. Cada capa varía su anchura representando la variación espacial según el modelo conceptual descrito en el capítulo anterior y se muestra en la Figura 6-1. Se considera que la unidad de basamento tiene una permeabilidad muy baja (10^{-9} m/s) pero es capaz de drenar las unidades de relaves con el tiempo.

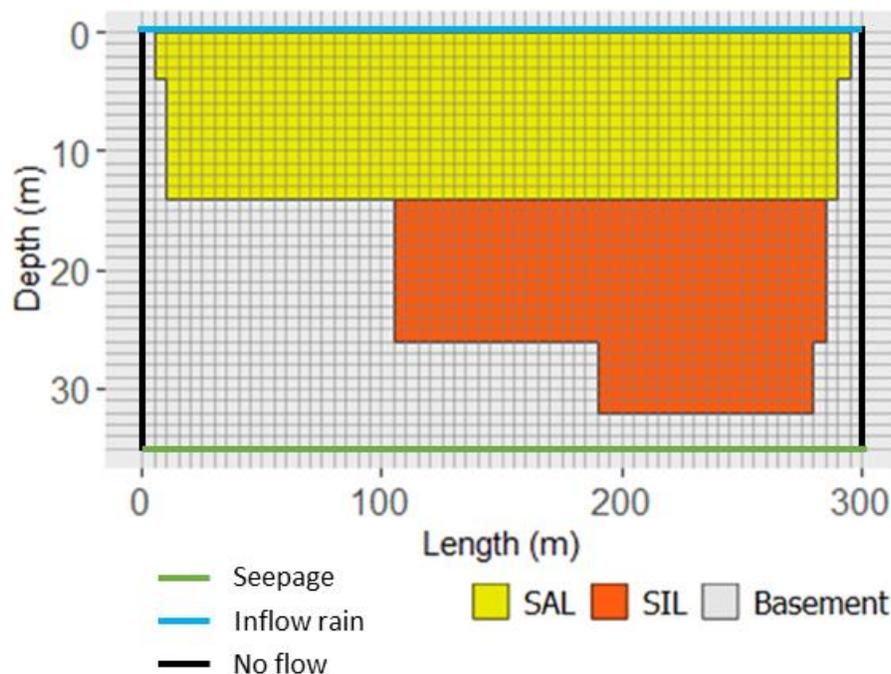


Figura 6-1 Modelo numérico 2D y sus condiciones de frontera.

El sistema de flujo de entrada utilizado aquí se basa en un nivel constante de 5 años en la superficie (período de relaves activo) y una recarga transitoria posterior por precipitación durante 45 años (período de cierre). Las tasas de precipitación se basaron en los datos observados en la estación Elibor durante los primeros veinte años (DGA, 2020), se proyectaron treinta años adicionales como la precipitación mensual promedio

de la misma estación. El límite inferior del flujo es la filtración de drenaje libre. El límite derecho e izquierdo representa un límite sin flujo.

6.2 Predicción de flujo y evolución geoquímica

Con base en el modelo conceptual y la condición inicial del relave se espera que los flujos sean principalmente verticales, excepto en situaciones donde ocurren cambios de unidades con diferentes propiedades físicas. En este caso, la unidad SAL es más permeable que las unidades SIL y basamento, por lo que se generarán flujos horizontales en la interfaz, donde el flujo migrará lateralmente debido al cambio en sus permeabilidades.

Del mismo modo, el basamento es más impermeable que la unidad SIL, por lo que se va a generar un flujo preferencial a través de la zona más profunda del tranque, donde el caudal se producirá a través de unidades más permeables que el basamento.

Respecto a los procesos geoquímicos, a medida que el sistema permite la entrada de oxígeno, comenzará la lixiviación de pirita, liberando acidez, sulfatos y hierro. La acidez liberada reaccionará con la calcita, provocando la liberación de calcio y carbonatos, que amortiguarán la acidez provocada por la pirita.

Finalmente, la liberación de calcio y sulfatos, producto de la lixiviación de calcita y pirita, comienza a saturar el sistema y provoca la precipitación de yeso.

Estos procesos se presentan esquematizados en la Figura 6-2.

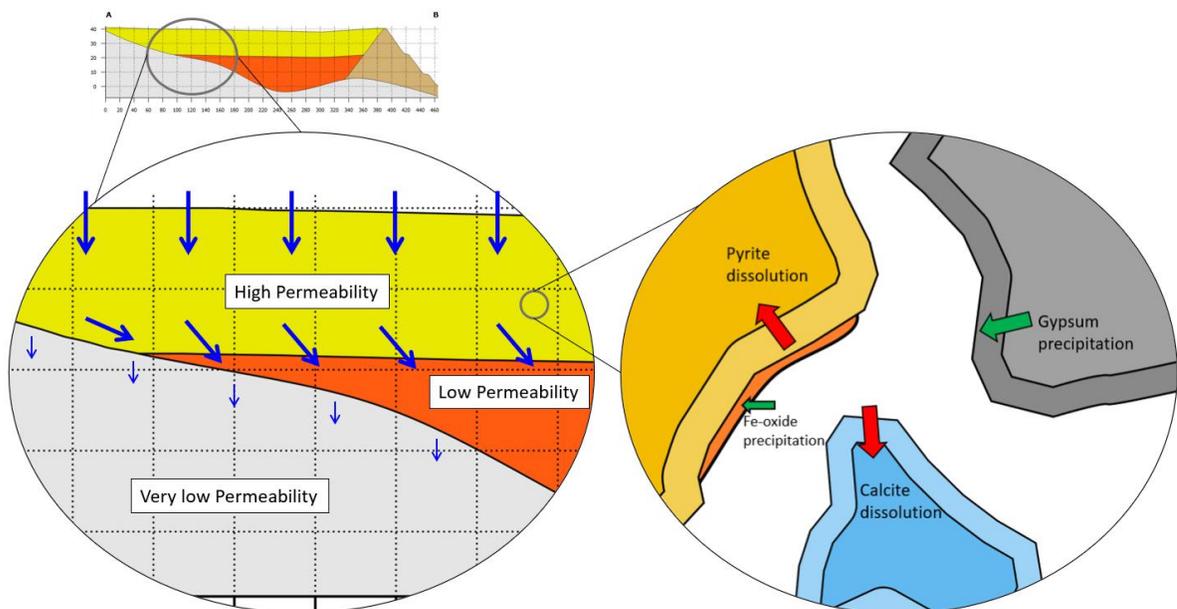


Figura 6-2 Predicción geoquímica y comportamiento de flujo.

6.3 Distribución de la saturación y velocidad de flujo

La simulación de flujo se muestra en la Figura 6-3, donde las trazas de flujo son mucho mayores durante el período activo del tranque. Más tarde, cuando el tranque comienza a drenar (años > 5), se reconoce un flujo lateral de izquierda a derecha. Esto se debe a que el flujo en las zonas más delgadas llega primero al basamento y debe migrar lateralmente. Después del quinto año (al comienzo del cierre), se reconoce una disminución significativa en la velocidad del flujo, que es cuando el sistema comienza a moverse a un régimen no saturado. De la misma manera, la saturación de los relaves disminuye en profundidad lenta pero progresivamente a lo largo del período de modelado.

Después del año 20, el nivel de zona saturada ha disminuido alcanzando profundidades cercanas a los 10 m. Se reconoce una variación lateral del nivel de saturación, siendo más profundo en la zona derecha, debido al mayor espesor del relave en dicho sector. Es decir, que el caudal fluye lateralmente al toparse con una barrera poco permeable como el basamento.

A partir del año 20, el nivel de saturación se profundiza y para el año 40 llega a la capa SIL que, al ser limosa, tiene una mayor capacidad para retener humedad y su grado de saturación disminuye más lentamente.

Finalmente, la geometría de los relaves y la disposición de las unidades provocan que las zonas más delgadas muestren una zona saturada a menor profundidad. Esto es consistente con lo presentado en el modelo de González-Díaz et al. (2022) donde se muestra una disminución en la zona saturada en los sectores más gruesos del tranque. En cualquier caso, existen mayores diferencias de nivel en la zona saturada, lo que puede deberse a la heterogeneidad del sistema y a una geometría mucho más compleja del tranque. Dado que la variabilidad del material a escala de poro no se puede simular a escala de un tranque de relaves, incluso una conductividad heterogénea o una distribución del tamaño de grano a escala de elemento de cuadrícula no reproduciría los verdaderos mecanismos físicos.

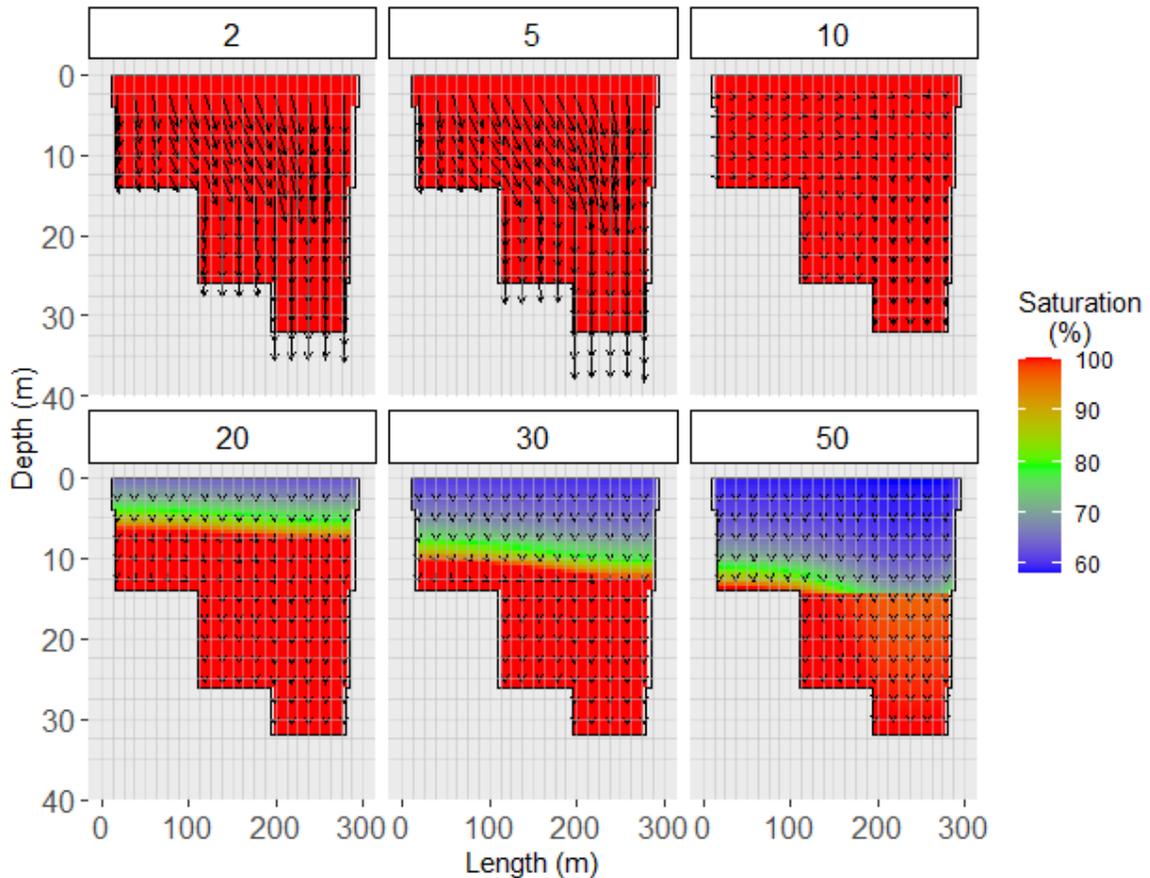


Figura 6-3 Resultados de saturación y flujo de agua. Las etiquetas superiores indican el año modelado.

De forma complementaria, la Figura 6-4 muestra la variación en la concentración de cloruro en el tranque. Como situación inicial, el sistema se consideró una concentración de ~50 mg/l, mientras que la recarga debida a la lluvia consideró una concentración de 1,1 mg/l. Como elemento conservativo y al no haber minerales que aporten/capturen cloruro, este elemento es reconocido como un buen trazador del avance de la pluma como consecuencia de la infiltración por lluvia, al mismo tiempo que representa los procesos de dilución.

En el año 5, se reconoce una disminución en las concentraciones en la parte superior del tranque. A medida que pasa el tiempo, este frente avanza de manera heterogénea, llegando a adentrarse más en la zona más gruesa del tranque. Como ya se mencionó en el caso de los caudales, esto se debe a que el basamento no es muy permeable y en las zonas más delgadas del tranque los caudales deben migrar lateralmente porque encuentran la barrera que supone el basamento.

En resumen, se reconoce que la disminución de las concentraciones como consecuencia de la infiltración de lluvia se produce de forma gradual, pero continua, y que a los 50 años

ya ha logrado avanzar hasta unos 30 metros de profundidad en zonas preferentes, acercándose a la base del tranque.

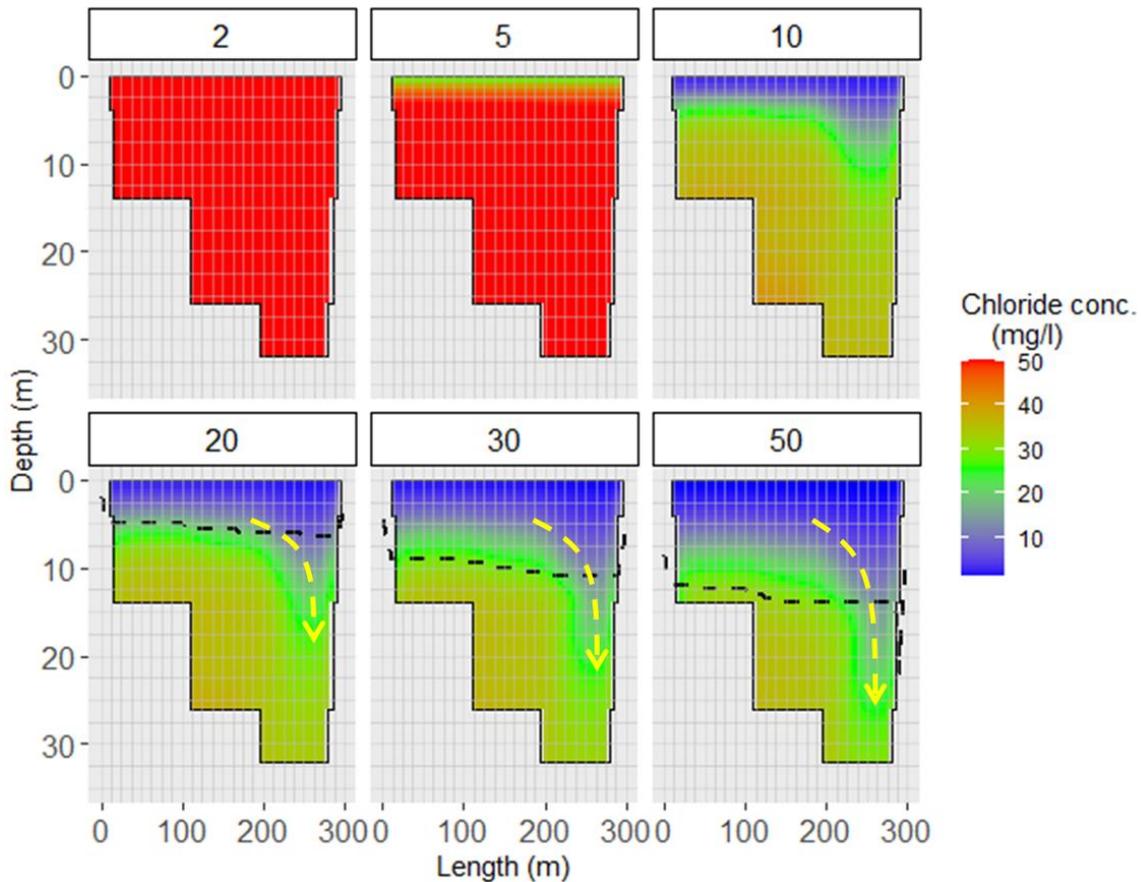


Figura 6-4 Concentración de cloruro y su distribución 2D. Las líneas discontinuas indican zonas de flujo preferenciales.

6.4 Evolución en la concentración mineral

En la Figura 6-5 se indican las concentraciones de pirita, calcita y yeso. Como se mostró, la pirita disminuye en concentraciones en la superficie a medida que pasa el tiempo. Esto ocurre muy lentamente durante el período activo del tranque de relaves (ver Anexo B) ya que está saturada. Sin embargo, una vez que comienza su período de cierre, se reconoce un frente de avance donde las concentraciones disminuyen. Como se sabe, el proceso de lixiviación de pirita consume oxígeno y libera sulfatos y acidez (Eq 54).

Como contrapartida a la liberación de acidez resultante de la lixiviación de la pirita, genera la disolución de la calcita debido a su efecto amortiguador en el sistema (Eq 55 y 56). Así, se reconoce la calcita que muestra un patrón similar a la pirita, donde ambas especies se disolverán con el fin de controlar la acidez liberada, hasta que se consuma una de estas especies.

Finalmente, la disolución de pirita y calcita, además del control de la acidez, resulta en la liberación de sulfatos y calcio. Esto provoca una saturación del yeso y su consiguiente

precipitación (Eq. 57). La Figura 6-5 muestra un valor inicial de 0,1% para la unidad SAL y que después de 20 años de simulación alcanza concentraciones cercanas al 6% en las zonas más superficiales del tranque (<2,5m). Para el año 50 del modelo, se proyectan concentraciones máximas cercanas al 7% y alcanzarían profundidades cercanas a los 3 m.

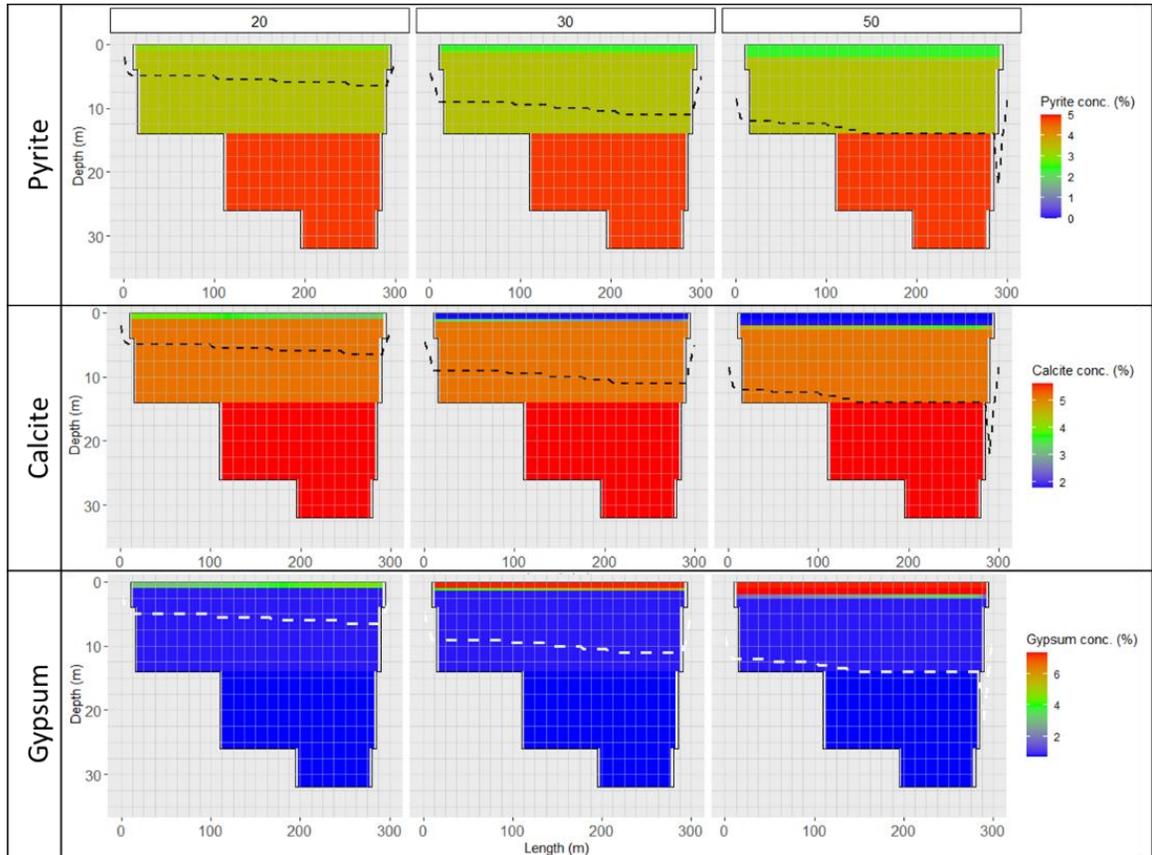


Figura 6-5 Concentración de minerales y su distribución 2D. La línea discontinua representa un frente no saturado.

7 COMPARACIÓN CON EL MODELO CONCEPTUAL

Para evaluar y comparar la evolución de los minerales de interés en el tranque, se presenta la Figura 7-1 que muestra la variación en la concentración de calcita, pirita y yeso en los primeros 10 metros, donde ocurren los principales cambios.

Como se puede observar en la figura, durante los primeros 5 años no hay cambios significativos. Esto se debe a que el tranque se encuentra saturado y limita la entrada de oxígeno al interior del tranque, sin embargo, a partir del año 10 se reconoce una ligera disminución en las concentraciones de calcita y pirita, al mismo tiempo que aumenta la concentración de yeso.

Esta variación en las concentraciones minerales es constante hasta aproximadamente el año 20, cuando la calcita y la pirita comienzan a agotarse en la superficie, causando la precipitación de yeso. Sin embargo, la precipitación de yeso no es continua ya que la concentración del agua de entrada (simulando lluvia) tiene concentraciones muy bajas, provocando que el yeso comience a disolverse y sus concentraciones en superficie nuevamente disminuyan. De todos modos, este es un proceso que ocurre muy lentamente ya que la recarga debido a las lluvias es escasa.

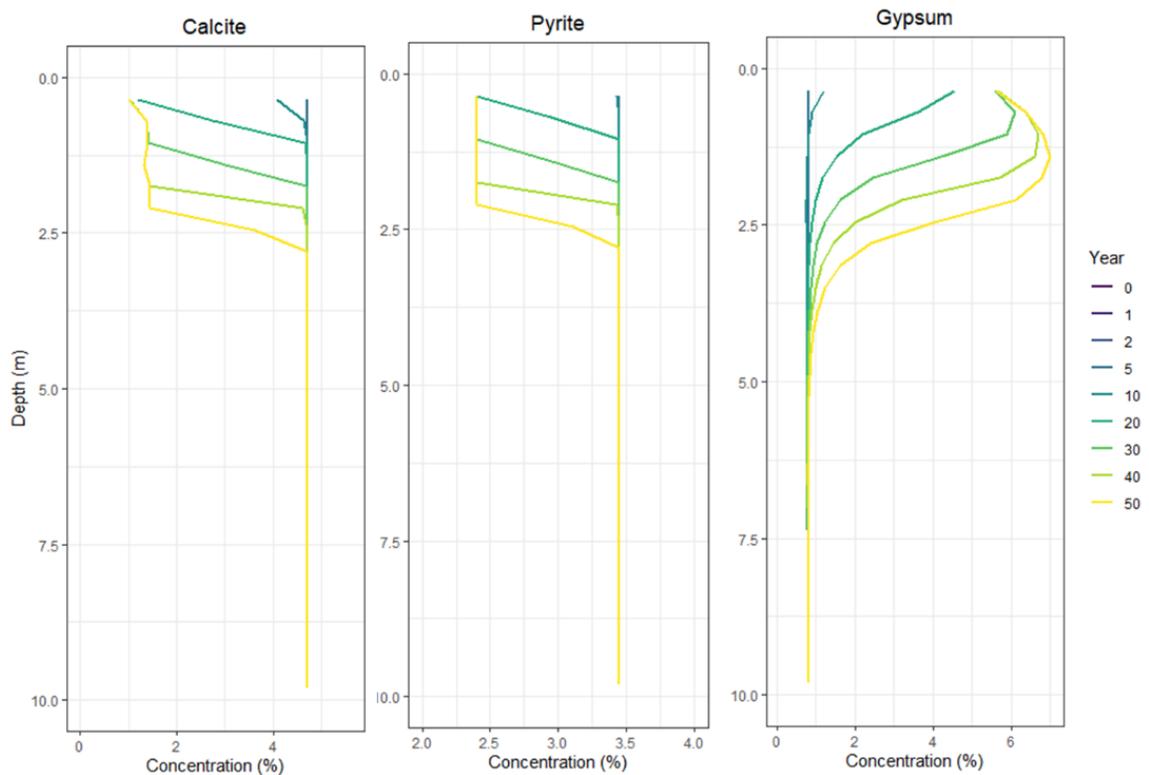


Figura 7-1 Evolución de los minerales en los primeros 10 metros de los relaves.

Para la calibración del sistema se ha realizado una comparación de la simulación del año 20 con las muestras tomadas durante la campaña de caracterización (González-Díaz et

al., 2022), realizada a finales de 2019. Esta comparación de resultado se presenta en la Figura 7-2, donde se reconoce una dispersión significativa en los datos, que se atribuye a la heterogeneidad que posee el sistema. En cualquier caso, es posible reconocer una disminución en las concentraciones de pirita y calcita en los primeros metros, que aumenta en profundidad. Del mismo modo, para el yeso, se reconocen concentraciones ligeramente superiores en la superficie, aunque no con las concentraciones sugeridas por el modelo, que pueden deberse a que los ajustes de precipitación de yeso no solo están condicionados por una saturación del sistema.

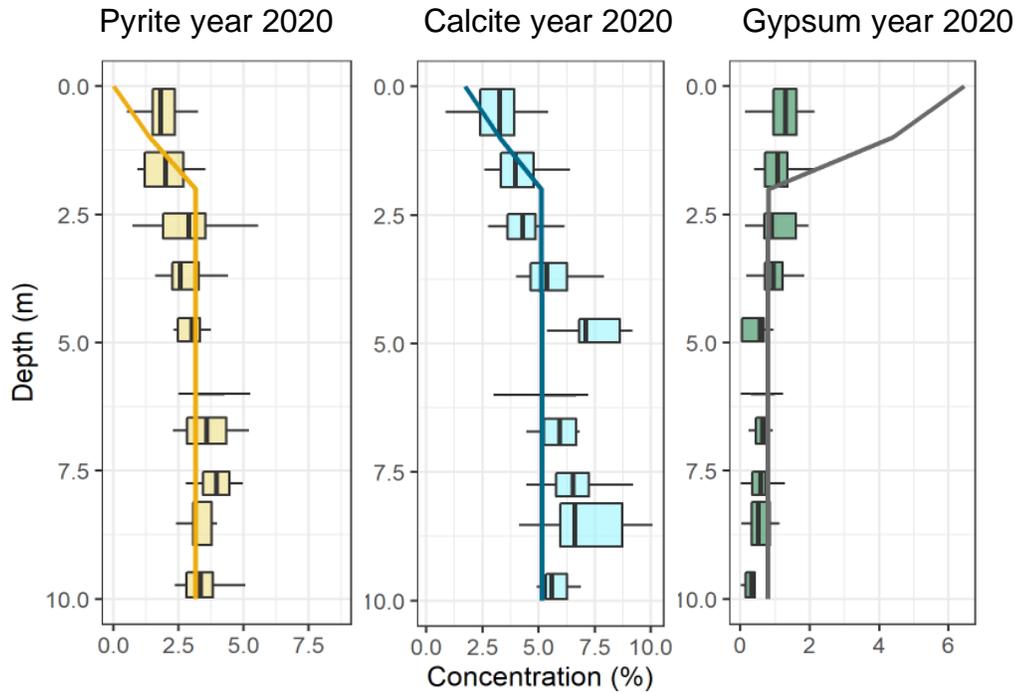


Figura 7-2 Comparación entre la medición de minerales y el modelo en el año 20. El punto rojo corresponde al análisis QEMSCAN y el punto azul al análisis XRD. Las líneas corresponden a la concentración del modelo.

En general, se reconoce que la modelación numérica se adapta a las concentraciones mineralógicas observadas, y que las diferencias están principalmente asociadas con fenómenos locales y/o heterogeneidades del sistema que no es posible modelar a dicha escala.

8 SINTESIS Y CONCLUSIONES

El comportamiento de la mineralogía del tranque de relaves depende fuertemente de si se encuentra en un periodo activo o ya corresponde a una fase de cierre, ya que durante su período activo se mantiene saturado y dificulta el acceso al oxígeno al sistema, impidiendo procesos de oxidación.

Por otro lado, cuando el tranque comienza su período de cierre y deja de recargarse con material saturado, este comienza a drenar y permite que el oxígeno ingrese al sistema, permitiendo la oxidación de minerales como la pirita. En respuesta a la acidez generada por la oxidación de la pirita, la calcita empieza a disolverse para amortiguar el sistema. Posteriormente, la lixiviación de minerales aumenta la concentración de elementos en el agua, y se genera la precipitación de minerales secundarios, como el yeso.

Finalmente, después del cierre la recarga corresponde principalmente a la precipitación, la cual también puede afectar la mineralogía del tranque, ya que presenta una concentración química diferente y obliga al sistema a alcanzar un nuevo equilibrio, que dependerá de las características del tranque, la química del agua de lluvia, así como la tasa de recarga.

El modelo conceptual del tranque corresponde a una simplificación de 2 capas, donde cada una presenta heterogeneidades que se simplifican física y mineralógicamente. En cuanto al movimiento del flujo, se reconocen patrones de movimiento horizontal asociados a contrastes de permeabilidad entre las capas del tranque y de las capas con el basamento, generando migraciones laterales de flujo en cada contacto de capas con diferentes permeabilidades.

Del mismo modo, el efecto del oxígeno se reconoce claramente cuando el sistema comienza a drenarse y permite la lixiviación de minerales. En consecuencia, se dan procesos de disolución/precipitación de minerales, que se han simplificado para evaluar los principales minerales identificados en las campañas de caracterización. Es decir, en función de los objetivos del estudio, los minerales considerados podrían variar para considerar efectos que puedan generar un impacto económico y/o ambiental.

En resumen, los resultados de esta investigación demuestran que el modelo de transporte reactivo aplicado a relaves, junto con el uso del software MIN3P, puede ser una herramienta muy útil para la simulación y predicción del comportamiento de estos materiales. Además, este enfoque puede permitir la identificación de los procesos y las condiciones que contribuyen a la liberación de sustancias contaminantes, así como la evaluación de la efectividad de las estrategias de mitigación.

A través de la aplicación de este modelo a un caso de estudio específico, se pudo observar que la incorporación de fenómenos de transporte reactivo en la simulación de relaves puede mejorar significativamente la precisión de los resultados obtenidos. En

particular, se identificaron los procesos de lixiviación, precipitación y adsorción como los más importantes en la movilidad de los metales y otros contaminantes en los relaves.

Asimismo, el uso del software MIN3P permitió la generación de modelos en dos dimensiones, lo que resultó en una mayor resolución espacial y una mejor representación de la heterogeneidad de los relaves.

En conclusión, el modelo de transporte reactivo aplicado a relaves junto con el software MIN3P pueden ser herramientas muy valiosas para la evaluación y el manejo de estos materiales. Los resultados obtenidos en esta investigación pueden ser de utilidad para la implementación de estrategias de gestión de relaves más eficaces y sostenibles en la industria minera.

Finalmente, aunque no ha sido el objetivo de este trabajo, se puede evaluar la concentración de las soluciones dentro del tranque, así como las que se infiltran. Esto permitiría determinar la calidad química de los flujos que se infiltran en el suelo y potencialmente ingresan a un acuífero, generando herramientas para el manejo operacional del tranque de relaves durante su período operativo, como su posterior cierre.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Aachib, M., Mbonimpa, M., Aubertin, M., 2004. Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers. *Water, Air, Soil Pollut.* 156, 163–193. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000036803.84061.e5>
- Aduvire, O., 2006. Plan de cierre y tratamiento de aguas ácidas mina, in: *Curso “Plan de Cierre y Tratamiento de Aguas Ácidas Mina.”* Instituto de Capacitación Minera del Perú, Dirección Nacional, Lima, Peru.
- Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *J. Geochemical Explor.* 102, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.02.005>
- Amos, R., Mayer, K., 2006. Investigating Ebullition in a Sand Column Using Dissolved Gas Analysis and Reactive Transport Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5361–5367. <https://doi.org/10.1021/es0602501>
- Amos, R.T., Blowes, D.W., Bailey, B.L., Segó, D.C., Smith, L., Ritchie, A.I.M., 2015. Waste-rock hydrogeology and geochemistry. *Appl. Geochemistry* 57, 140–156. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2014.06.020>
- Ardau, C., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2009. Comparison of laboratory testing protocols to field observations of the weathering of sulfide-bearing mine tailings. *J. Geochemical Explor.* 100, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.06.005>
- Blowes, D.W., Frind, E.O., Johnson, R.H., Robertson, W.D., Molson, J.W., Ptacek, C.J., 1994. Acid-neutralization reactions in inactive mine tailings impoundments and their effect on the transport of dissolved metals. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 965–978. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90155-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90155-X)
- Broughton, L. M. y Robertson, A.M., 1992. Acid rock drainage from mines: where we are now. IMM Minerals, Metals and Environment Conference.
- Candelaria, C.C.M., 2017. No Expediente de Evaluación de Impacto Ambiental Proyecto Continuidad Operacional Mina Alcaparrosa.
- Candelaria, C.C.M., 2013. Expediente de Evaluación de Impacto Ambiental proyecto Candelaria 2030-Continuidad Operacional. Región de Atacama, Chile.
- Chen, Y., Brantley, S.L., 1997. Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chem. Geol.* 135, 275–290. <https://doi.org/10.1016/S0009->

2541(96)00126-X

- Cheng, L., 2006. Dual porosity reactive transport modeling. University of Sheffield.
- Cheng, L., Lerner, D., Thornton, S., Mayer, K.U., 2011. MTBE attenuation in a dual porosity chalk aquifer - Field observations and modelling results. IAHS-AISH Publ. 341, 159–165.
- Cheong, Y.W., Ji, S.W., Ahn, J.S., Yim, G.J., Min, D.S., McDonald, L.M., 2012. Seasonal effects of rainwater infiltration on volumetric water Content and water quality in mine wastes at the Gyopung mine, South Korea. J. Geochemical Explor. 116–117, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.05.003>
- Cleaver, A.E., Jamieson, H.E., Rickwood, C.J., Huntsman, P., 2021. Tailings dust characterization and impacts on surface water chemistry at an abandoned Zn-Pb-Cu-Au-Ag deposit. Appl. Geochemistry 128, 104927. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2021.104927>
- DGA, 2020. Elibor station, BNA code:03431004-1. Tierra Amarilla, Province of Copiapó. Atacama. Chile. [WWW Document]. URL <https://snia.mop.gob.cl/BNAConsultas/reportes>
- Diaby, N., Dold, B., Buselli, E., Vicetti, R., 2016. Effects on element mobility by the construction of a wetland on the marine shore porphyry copper tailings deposit, Bahía de Ite, Peru. J. Am. Soc. Min. Reclam. <https://doi.org/10.21000/jasmr06020498>
- Diaby N, Dold B, Johnson DB, Hallberg KB, Holliger C, Pfeifer HR, 2003. CHARACTERIZATION OF MICROBIOLOGICAL POPULATION IN A PORPHYRY COPPER TAILINGS IMPOUNDMENT: PIUQUENES AT THE LA ANDINA MINE, CHILE.
- Dold, B., 2006. Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. Environ. Sci. Technol. <https://doi.org/10.1021/es051475z>
- Dold, B., 2003a. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J. Geochemical Explor. 80, 55–68. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00182-1)
- Dold, B., 2003b. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). Appl. Geochemistry. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00015-5)
- Dold, B., 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting; implications for acid mine drainage and element mobility, Terre & Environnement. <https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:98275>
- Dold, B., Fontboté, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility

- in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu - Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00044-X)
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochemical Explor.* 74, 3–55. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00174-1)
- Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D.M., Moran, C.J., 2014. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches. *J. Clean. Prod.* 84, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.079>
- Elberling, B., Nicholson, R.V., Scharer, J.M., 1994. A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. *J. Hydrol.* 157, 47–60. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90098-1)
- Fala, O., Aubertin, M., Molson, J., Bussière, B., Wilson, G., Chapuis, R., Martin, V., 2003. Numerical Modelling of Unsaturated Flow in Uniform and Heterogeneous Waste Rock Piles. *Proceedings, Sixth Int. Conf. Acid Rock Drain.*
- Fey, D.L., 2003. Acid-Base Accounting Billings Symposium / ASMR Annual Meeting Assessing the Toxicity Potential of Mine-Waste Piles Workshop.
- Franks, D.M., Stringer, M., Torres-Cruz, L.A., Baker, E., Valenta, R., Thygesen, K., Matthews, A., Howchin, J., Barrie, S., 2021. Tailings facility disclosures reveal stability risks. *Sci. Reports* 2021 111 11, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84897-0>
- Fredlund D., M.N., 1977. Stress State Variables for Unsaturated Soils. *J. Geotech. Eng. Div.* 103, 447–466.
- Fredlund, D., Pham, H., 2006. A Volume-Mass Constitutive Model for Unsaturated Soils in Terms of Two Independent Stress State Variables, *Geotechnical Special Publication.* [https://doi.org/10.1061/40802\(189\)4](https://doi.org/10.1061/40802(189)4)
- Fredlund, D., Rahardjo, H., 1993. An overview of unsaturated soil behaviour. *ASCE Spec. Ser. Unsaturated Soil Prop.*
- Fredlund, D.G., 2000. The implementation of unsaturated soil mechanics into geotechnical engineering. *Can. Geotech. J.* 37, 963–986. <https://doi.org/10.1139/t00-026>
- Fredlund, D.G., Rahardjo, H., 1993. *Soil Mechanics for Unsaturated Soils.* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <https://doi.org/10.1002/9780470172759>
- Fredlund, D.G., Xing, A., 1994. Equations for the soil-water characteristic curve. *Can. Geotech. J.* 31, 521–532. <https://doi.org/10.1139/t94-061>
- Gerding, J., Novoselov, A.A., Morales, J., 2021. Climate and pyrite: Two factors to control

- the evolution of abandoned tailings in Northern Chile. *J. Geochemical Explor.* 221, 106686. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2020.106686>
- Gobierno de Chile, 2002. Guía Metodológica sobre Drenaje en f a Industria Minera CONSE 76.
- González-Díaz, E., García, S., Soto, F., Navarro, F., Townley, B., Caraballo, M.A., 2022. Geochemical, mineralogical and geostatistical modelling of an IOCG tailings deposit (El Buitre, Chile): Implications for environmental safety and economic potential. *J. Geochemical Explor.* 239, 106997. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2022.106997>
- Goumih, A., El Adnani, M., Hakkou, R., Benzaazoua, M., 2013. Geochemical Behavior of Mine Tailings and Waste Rock at the Abandoned Cu–Mo–W Azegour Mine (Occidental High Atlas, Morocco) Geochemisches Verhalten der Grube Rückstände und des überschüssigen Felsens an der verlassenen Cu-MO-W Azegour Grube (abendländische. *Mine Water Environ.* <https://doi.org/10.1007/s10230-013-0221-0>
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: Recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.053>
- Henderson, T.H., Mayer, K.U., Parker, B.L., Al, T.A., 2009. Three-dimensional density-dependent flow and multicomponent reactive transport modeling of chlorinated solvent oxidation by potassium permanganate. *J. Contam. Hydrol.* 106, 195–211. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.02.009>
- Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 263–274. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00296-3)
- Holtz, R., Kovacs, W., 2011. Introduction to Geotechnical Engineering, An, 2nd Edition | Pearson.
- Holtz, R.D., Kovacs, W.D., 1981. An introduction to geotechnical engineering. Prentice-Hall.
- Jamieson, H., 2004. Water and mining. ENSC 407 Global Water issues. Lecture 6-october.
- Javadi, M., 2019. Reactive transport modeling of unsaturated hydrology and geochemistry of neutral and acid rock drainage in highly heterogeneous mine waste rock at the Antamina Mine, Peru. <https://doi.org/10.14288/1.0378324>
- Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L., 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contam. Hydrol.* 41, 49–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00068-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00068-6)

- Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00874-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00874-2)
- Kandji, E.H.B., Plante, B., Bussière, B., Beaudoin, G., Dupont, P.P., 2017. Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. *Appl. Geochemistry.* <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.005>
- Khorasanipour, M., Tangestani, M.H., Naseh, R., Hajmohammadi, H., 2011. Hydrochemistry, mineralogy and chemical fractionation of mine and processing wastes associated with porphyry copper mines: A case study from the Sarcheshmeh mine, SE Iran. *Appl. Geochemistry* 26, 714–730. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2011.01.030>
- Kinnunen, P.H.M., Kaksonen, A.H., 2019. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *J. Clean. Prod.* 228, 153–160.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry.* Prantice-Hall 600.
- Langmuir, Donald., 1997. *Aqueous environmental geochemistry.* Prentice Hall.
- Lapakko, K., 2002. *Mining, Minerals and Sustainable Development Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview.*
- Lim, J.B., 2011. *Controlling Clay Behaviour in Suspension: Developing a New Paradigm for the Minerals Industry.*
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochemistry* 57, 157–177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Lu, N., Likos, W.J., 2004. *Unsaturated soil mechanics.* J. Wiley.
- Lutandula, M.S., Maloba, B., 2013. Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025>
- Mayer, K.U., Amos, R.T., Molins, S., Gérard, F., 2012. Reactive transport modeling in variably saturated media with MIN3P: Basic model formulation and model enhancements. *Groundw. React. Transp. Model.* 186–211. <https://doi.org/10.2174/978160805306311201010186>
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38, 13-1-13–21. <https://doi.org/10.1029/2001wr000862>
- Mendez, M.O., Maier, R.M., 2008. *Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid*

- Environments—An Emerging Remediation Technology. *Environ. Health Perspect.* 116, 278–283. <https://doi.org/10.1289/EHP.10608>
- Modabberi, S., Alizadegan, A., Mirnejad, H., Esmaeilzadeh, E., 2013. Prediction of AMD generation potential in mining waste piles, in the sarcheshmeh porphyry copper deposit, Iran. *Environ. Monit. Assess.* <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3237-9>
- Molins, S., Mayer, K., Scheutz, C., Kjeldsen, P., 2008. Transport and Reaction Processes Affecting the Attenuation of Landfill Gas in Cover Soils. *J. Environ. Qual.* 37, 459–468. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0250>
- Molins, S., Mayer, K.U., 2007. Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media: A reactive transport modeling study. *Water Resour. Res.* 43. <https://doi.org/10.1029/2006WR005206>
- Molins, S., Mayer, K.U., Amos, R.T., Bekins, B.A., 2010. Vadose zone attenuation of organic compounds at a crude oil spill site - Interactions between biogeochemical reactions and multicomponent gas transport. *J. Contam. Hydrol.* 112, 15–29. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.09.002>
- Molson, J., Blowes, D., Frind, E., Bain, J.G., 1997. METAL TRANSPORT AND IMMOBILIZATION AT MINE TAILINGS IMPOUNDMENTS MEND Associate Project PA-2 This work was done on behalf of MEND and sponsored by the Waterloo Centre for Groundwater Research, and Ontario Mineral Development Agreement (MDA), and Placer Do.
- Moncur, M.C., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2009. Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Appl. Geochemistry* 24, 2362–2373. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2009.09.013>
- MOP [WWW Document], 2020. . Gen. Dir. Water. URL <https://snia.mop.gob.cl/BNAConsultas/reportes>
- Muller, S., Lassin, A., Lai, F., Thiéry, D., Guignot, S., 2022. Modelling releases from tailings in life cycle assessments of the mining sector: From generic models to reactive transport modelling. *Miner. Eng.* 180, 107481. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2022.107481>
- Nordstrom, D.K., 2011a. Mine Waters: Acidic to Circmneutral. *Elements* 7, 393–398. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.7.6.393>
- Nordstrom, D.K., 2011b. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters, *Applied Geochemistry*. Pergamon.
- Nordstrom, D.K., 1999. Geochemistry of acid mine waters Sulfate Minerals View project Arsenic Geochemistry, Mineralogy, and Bioavailability in Mine Waste View project

THE ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF MINERAL DEPOSITS Part A:
Processes, Techniques, and Health Issues.

- Olyphant, G.A., Randall Bayless, E., Harper, D., 1991. Seasonal and weather-related controls on solute concentrations and acid drainage from a pyritic coal-refuse deposit in southwestern Indiana, U.S.A. *J. Contam. Hydrol.* 7, 219–236. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(91\)90029-Z](https://doi.org/10.1016/0169-7722(91)90029-Z)
- Pabst, T., Bussière, B., Aubertin, M., Molson, J., 2018. Comparative performance of cover systems to prevent acid mine drainage from pre-oxidized tailings: A numerical hydro-geochemical assessment. *J. Contam. Hydrol.* 214, 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.05.006>
- Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., 2017. Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Appl. Geochemistry* 78, 219–233. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.003>
- Parviainen, A., Soto, F., Caraballo, M.A., 2020. Revalorization of Haveri Au-Cu mine tailings (SW Finland) for potential reprocessing. *J. Geochemical Explor.* 218, 106614. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2020.106614>
- Petersen, J., 1998. Assessment and Modelling of Chromium Release in Minerals Processing Waste Deposits.
- Price, W.A., Errington, J.C., 1998. GUIDELINES FOR METAL LEACHING AND ACID ROCK DRAINAGE AT MINESITES IN BRITISH COLUMBIA.
- Pucobre, 2005. Resolution 1050 Plan for the closure of the El Buitre tailings dam. Tierra Amarilla, Province of Copiapo, III Region of Atacama.
- Redwan, M., Rammlair, D., 2012. Influence of climate, mineralogy and mineral processing on the weathering behaviour within two, low-sulfide, high-carbonate, gold mine tailings in the Eastern Desert of Egypt. *Environ. Earth Sci.* <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1460-7>
- Root, R.A., Hayes, S.M., Hammond, C.M., Maier, R.M., Chorover, J., 2015. Toxic metal(loid) speciation during weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Appl. Geochemistry* 62, 131–149. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2015.01.005>
- Rose, A.W., 1998. Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania (Ch.1).
- Salmon, S.U., Malmström, M.E., 2006. Quantification of mineral dissolution rates and applicability of rate laws: Laboratory studies of mill tailings. *Appl. Geochemistry* 21, 269–288. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2005.09.014>

- Sánchez, L.E., 2000. II CURSO INTERNACIONAL DE ASPECTOS GEOLÓGICOS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DRENAJE DE MINAS A CIELO ABIERTO *.
- Santander, M., Valderrama, L., 2019. Recovery of pyrite from copper tailings by flotation. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 4312–4317. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.041>
- Schneider, P., Osenbrück, K., Neitzel, P.L., Nindel, K., 2002. In-Situ Mitigation of Effluents from Acid Waste Rock Dumps Using Reactive Surface Barriers — a Feasibility Study. *Mine Water Environ.* 21, 36–44. <https://doi.org/10.1007/s102300200005>
- Schwertmann, U., Bigham, J.M., Murad, E., 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *Eur. J. Mineral.* <https://doi.org/10.1127/ejm/7/3/0547>
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J., Stuparyk, R.A., 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environ. Geol.* <https://doi.org/10.1007/s002540050239>
- Si, M., Chen, Y., Li, C., Lin, Y., Huang, J., Zhu, F., Tian, S., Zhao, Q., 2022. Recent Advances and Future Prospects on the Tailing Covering Technology for Oxidation Prevention of Sulfide Tailings. *Toxics* 2023, Vol. 11, Page 11 11, 11. <https://doi.org/10.3390/TOXICS11010011>
- Simate, G.S., Ndlovu, S., 2014. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1785–1803. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.07.021>
- Singh, S., Sukla, L.B., Goyal, S.K., 2020. Mine waste & circular economy. *Mater. Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.616>
- Sistema de información integral de Riego, 2020. Sistema de Información Integral de Riego - ESIRR. Mapa de Evapotranspiración. [WWW Document]. URL <https://esiir.cnr.gob.cl/exp/ficha.php>
- Smuda, J., Morgenstern, P., Glaesser, W., 2007. Mineralogical and geochemical study of element mobility at the sulfide-rich Excelsior waste rock dump from the polymetallic Zn–Pb–(Ag–Bi–Cu) deposit, Cerro de Pasco, Peru. *J. Geochemical Explor.* 92, 97–110. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2006.08.001>
- Terzaghi, K., 1943. *Theoretical Soil Mechanics*. pp. i–xvii. <https://doi.org/10.1002/9780470172766.fmatter>
- Toubri, Y., Demers, I., Beier, N., 2022. Integrating 3D geological modeling and kinetic modeling to alleviate acid mine drainage through upstream mine waste classification. *Environ. Pollut.* 313. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120125>
- Van Genuchten, M., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>

- Vanapalli, S., Fredlund, D.G., Pufahl, D.E., Clifton, A.W., 1996. Model for the prediction of shear strength with respect to soil suction. *Can. Geotech. J. - CAN GEOTECH J* 33, 379–392. <https://doi.org/10.1139/t96-060>
- Vereecken, H., MAES, J., Feyen, J., DARIUS, P., 1989. Estimating the Soil Moisture Retention Characteristic From Texture, Bulk Density, and Carbon Content. *Soil Sci.* 148. <https://doi.org/10.1097/00010694-198912000-00001>
- Whitworth, A.J., Forbes, E., Verster, I., Jokovic, V., Awatey, B., Parbhakar-Fox, A., 2022. Review on advances in mineral processing technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes. *Clean. Eng. Technol.* 7, 100451. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2022.100451>
- Wunderly et al., 1995. The treatment of acid rock drainage: A preliminary study of enhanced lime treatment by the co-application of soluble sodium silicate, in: *SUDBURY '95 - MINING AND THE ENVIRONMENT, CONFERENCE PROCEEDINGS, VOLS 1-3.*
- Yi, X., Su, D., Bussière, B., Mayer, K.U., 2021. Thermal-Hydrological-Chemical Modeling of a Covered Waste Rock Pile in a Permafrost Region. *Miner.* 2021, Vol. 11, Page 565 11, 565. <https://doi.org/10.3390/MIN11060565>
- Younger, P., Banwart, S., Hedin, R., 2002. *Mine water: hydrology, pollution, remediation.*