



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO CIENCIAS DE LA TIERRA



# CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LAS SUPERFICIES DE LOS TRANQUES DOMEYKO Y DELIRIO EXPUESTAS A LA EROSIÓN EÓLICA EN CLIMAS ÁRIDOS Y SEMIÁRIDOS, REGIONES DE ATACAMA Y COQUIMBO, CHILE

Memoria para optar al Título de Geóloga

**Bianca Teresa Guggiana Nilo**

**Profesor Patrocinante:** Dr. Alexey A. Novoselov

**Profesores Comisión:** Dra. Verónica Oliveros Clavijo

Dr. Jorge Raschid Osman Naoum

Concepción, 2021

# ÍNDICE

	Página
RESUMEN .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. OBJETIVOS .....	2
1.1.1. Objetivo General .....	2
1.1.2. Objetivos Específicos .....	2
1.2. UBICACIÓN Y ACCESOS .....	2
1.3. CLIMA .....	4
1.4. ASPECTOS SOCIOAMBIENTALES.....	6
1.5. TRABAJOS ANTERIORES .....	8
1.6. AGRADECIMIENTOS .....	9
2. MARCO TEÓRICO, GEOLÓGICO E HISTÓRICO .....	10
2.1. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL .....	10
2.2. GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO .....	14
2.3. ALTERACIÓN Y MINERALIZACIÓN .....	15
2.4. CARACTERIZACIÓN TRANQUES DE RELAVES .....	16
3. METODOLOGÍA .....	17
3.1 ETAPA DE GABINETE I .....	17
3.1.1 Selección de muestras .....	17
3.2 ETAPA DE LABORATORIO .....	22
3.2.1 Preparación de muestras .....	22
3.2.2 Análisis .....	23
3.3 ETAPA DE GABINETE II .....	28
3.3.1 Método BET (Brunauer, Emmett y Teller) .....	28
3.3.2 Método HK (Horvath - Kawazoe) .....	30
3.3.3 Método DFT (Density Functional Theory) .....	31
3.3.4 Método BJH (Barret, Jayner y Halenda) .....	31
3.3.5 Método FHH (Frendel – Halsey - Hill) .....	32
3.3.6 Método NK (Neimark - Kiseley) .....	33
3.3.7 Estimación de porosidad en base a pérdidas de peso por desgasificación.....	34
3.4 ETAPA DE GABINETE III .....	37
3.4.1 Matriz de correlación.....	37
3.4.2 Análisis de componentes principales.....	38
3.4.3 Clusterización jerárquica.....	38
4. RESULTADOS .....	40
4.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	40
4.1.1 Estadística general .....	40
4.2 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES .....	42

<b>4.2.1</b> Análisis de componentes principales de parámetros BET .....	42
<b>4.2.2</b> Análisis de componentes principales de parámetros químicos, <b>mineralógicos, granulométricos y BET</b> .....	51
<b>4.3</b> DESCRIPCIÓN GENERAL DE CLÚSTERES POR LOS ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES .....	58
<b>5. DISCUSIÓN</b> .....	60
<b>5.1</b> ANÁLISIS PRINCIPAL.....	60
<b>5.2</b> CARACTERÍSTICAS BET .....	63
<b>5.2.1</b> BET .....	63
<b>5.2.2</b> HK .....	64
<b>5.2.3</b> Área y volumen DFT .....	64
<b>5.2.2</b> Área y volumen BJH .....	64
<b>5.2.2</b> NK fractal y FHH fractal .....	65
<b>5.3</b> COMPARACIÓN DE LOS ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES .....	66
<b>5.4</b> RELACIÓN DE DESGASIFICACIÓN CON NIVELES SUPERFICIALES .....	70
<b>5.5</b> EFECTO DE LA PIRITA .....	71
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	75
<b>7. REFERENCIAS</b> .....	77
<b>ANEXOS</b> .....	82



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1.	1. Mapa ubicación de los tranques de relaves Delirio y Domeyko.....	3
1.	2. Diferencia de precipitaciones en los tranques de relaves.....	5
1.	3. Diferencia valores de humedad relativa entre relaves .....	5
1.	4. Dirección del viento en los relaves Delirio y Domeyko.....	6
1.	5. Vecinos de Punitaqui.....	8
2.	1. Mapa geológico regional de Delirio.....	11
2.	2. Mapa geológico regional de Domeyko.....	12
3.	1. Tranque de relave Delirio y la ubicación de las muestras .....	18
3.	2. Tranque de relave Delirio y la ubicación de los sulfatos.....	18
3.	3. Tranque de relave Domeyko y la ubicación de las muestras .....	19
3.	4. Diagrama del análisis estadístico de la composición mineralógica y composicional representativa de los tres clústeres.....	20
3.	5. Equipo Quantachrome (serie NOVAtouch).....	23
3.	6. Resumen formación de isoterma y llenado de poros.....	24
3.	7. Clasificación de las isotermas.....	25
3.	8. Tipos de histéresis.....	27
3.	9. Isotherma tipo IV.....	28
3.	10. Representación de los distintos tamaños de poros.....	35
4.	1. Matriz de correlación entre las variables .....	43
4.	2. Gráfico de barras ACP1 .....	44
4.	3. Gráfico de barras de <i>inertia gain</i> ACP1 .....	44
4.	4. Dendrograma o árbol jerárquico .....	45
4.	5. Mapa de factores ACP1 .....	47
4.	6. Gráfico de barras valores de v.test/variables ACP1 .....	49
4.	7. Matriz de correlación de las principales variables químicas, mineralógicas, granulométricas y físicas .....	51
4.	8. Gráfico de barras ACP2 .....	53
4.	9. Gráfico de barras de <i>inertia gain</i> ACP2 .....	54
4.	10. Dendrograma o árbol jerárquico con las principales variables químicas, mineralógicas, granulométricas y físicas .....	54
4.	11. Mapa de factores ACP2 .....	56
4.	12. Gráfico de barras valores de v.test/variables ACP2 .....	57
5.	1. Gráfico BET v/s ln Degas .....	61
5.	2. Gráfico BET área v/s contenido de Pirita .....	73
5.	3. Gráfico FHH fractal v/s contenido de Pirita .....	73
5.	4. Gráfico FHH fractal v/s ln Degas .....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
2. 1. Resumen de las litologías del área de estudio del relave Delirio .....	10
2. 2. Resumen de las litologías del área de estudio del relave Domeyko .....	13
2. 3. Resumen de los clavos efectuados en Delirio.....	15
3. 1. Resumen de los límites que abarcan las distintas metodologías.....	34
4. 1. Valores de promedio, mediana, desviación estándar, error, valor máximo y mínimo para las distintas profundidades del relave Delirio .....	41
4. 2. Valores de promedio, mediana, desviación estándar, error, valor máximo y mínimo para las distintas profundidades del relave Domeyko .....	42
4. 3. Valores de FHH fractal, BET, SBJHa, HK y NK fractal para las muestras que tienen alta variabilidad entre la misma columna .....	48
5. 1. Resumen de variables del ACP1 v/s sus valores promedios para cada clúster .....	68
5. 2. Resumen de variables del ACP2 v/s sus valores promedios para cada clúster.....	69

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo</b>	<b>Página</b>
A. Isotermas tipo de cada clúster.....	83
B. Código de programación.....	86
C. Datos para el APC1.....	87
D. Datos para el APC2.....	90

## RESUMEN

En las regiones de Atacama y Coquimbo se centran gran parte de los relaves abandonados en el país, los cuales no han sido fiscalizados y muchos se encuentran en mal estado, liberando material particulado al medio ambiente. En climas áridos y semi-áridos, el principal factor que interviene en la meteorización y erosión es el viento. Frente a esta situación se decide estudiar y analizar las características microestructurales de los tranques Domeyko y Delirio, ambos abandonados desde hace más de 30 años y localizados aledaños a sectores urbanos.

Este estudio consiste en la selección de 41 muestras de distintas profundidades (0 – 2 cm y 50 cm), y tiene por objetivo analizarlas por la isoterma de fisiorción con nitrógeno. A partir de esto, se aplican los métodos para medir las características microestructurales: área superficial, volumen de poros y rugosidad de la partícula, y se propone estudiar la desgasificación de la muestra. Posterior a las mediciones, se efectúan análisis estadísticos en conjunto con las composiciones elementales, mineralógicas y granulométricas. A esto lo sigue un análisis de componentes principales y clusterización, el cuyo propósito es observar y comprender los comportamientos de los relaves frente a la erosión eólica.

Las propiedades reactivas y estructurales registradas están correlacionadas con las tendencias de alteración en las superficies de relaves. Según investigaciones previas, existen tres tipos de transformaciones mineralógicas denominadas por sus minerales predominantes como los clústeres de Plagioclasa, Goetita y Jarosita. El primero es un clúster dominado por mineralogía estable, principalmente plagioclasa, y granulometría gruesa; el segundo es un grupo controlado mayoritariamente por las variables físicas, y en su mineralogía destaca la goetita, cuarzo y grandes cantidades de As. Finalmente, Jarosita es un clúster con alta reactividad química, ácido y con minerales estables a esas condiciones como jarosita, piritita y yeso.

La piritita y otros sulfuros comunes en los residuos mineros son los que desencadenan la acidificación del sistema y la activación de los procesos de disolución de los minerales silicatados. El principal clúster afectado es Jarosita, ya que en él ocurren la mayoría de reacciones químicas en donde se destruyen microporos y se forman macroporos. Estos últimos pueden ser registrados con un valor elevado de la desgasificación, frente a esto, se propone aplicar este valor como un equivalente a la porosidad, ya que incluye el volumen de aire perdido en microporos, mesoporos y macroporos. La elevada porosidad coincide con la disminución de la densidad, y por lo tanto, que el material particulado generado desde este clúster este más expuesto a ser transportado por el viento.

Un segundo clúster estudiado es el de Goetita, este contiene gran cantidad de As, ya que la goetita es un mineral que por sus defectos cristalinos puede almacenar metales tóxicos como As, Pb, Cr y Zn. La principal diferencia en los relaves con esta tendencia de alteración en comparación con el clúster de Jarosita, es el área reactiva elevada que está relacionado directamente con el volumen de micro- y mesoporos.

Finalmente, el clúster de Plagioclasa se presenta con el que tiene menor grado de alteración química debido a la falta de fluidos ácidos, pero también, el que presenta mayor erosión eólica.

En resumen, el principal factor que controla las transformaciones químicas y las características microestructurales es el pH del fluido y la interacción con el material particulado. El conjunto de propiedades físicas, obtenidas por la técnica BET, con los parámetros químicos, mineralógicos y granulométricos ayudan al entendimiento de los procesos que afectan a los relaves en climas desérticos. Por esta razón, es necesario destacar la importancia de realizar estudios que integren diversas metodologías para la caracterización de relaves mineros.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los tranques de relaves Domeyko y Delirio están ubicados en las regiones de Atacama y Coquimbo, y pertenecen a desechos provenientes de la producción de minas de Cu y Au de las empresas mineras ENAMI y Delirio. Se encuentran abandonados desde hace más de 30 años, y están ubicados aledaños a asentamientos urbanos como lo son las localidades de Domeyko y Punitaqui. La pérdida de interés y la escasa fiscalización en estos relaves abandonados hacen que su erosión y posterior emisión de material particulado en suspensión sea difícil de medir, estudiar y controlar. El tiempo y la meteorización son evidentes en los relaves a través de la erosión, el desgaste y la formación de costras. Estas últimas se forman a partir de la exposición de soluciones minerales por largos periodos de evaporación en la superficie del relave.

La erosión eólica es el proceso principal por el cual se transportan las partículas en climas áridos y semi-áridos, esto debido a que las precipitaciones y/o agentes biológicos son escasos o nulos bajo estas condiciones climáticas. Las características físicas de las partículas tienen una estrecha relación con su facilidad a ser transportadas: las que tienen densidad menor se desplazarán más lejos de las que tienen un peso mayor.

Para determinar las propiedades microestructurales del polvo existe el análisis de fisisorción de gases, en el que se pone en contacto un gas (adsorbato) con la superficie del sólido (adsorbente). Este contacto produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que están en fase gaseosa. El equilibrio depende de la presión del gas y de la temperatura, el cual queda representado en una isoterma de adsorción, y es la que finalmente permite obtener el volumen adsorbido, el área superficial del sólido, el tamaño, la forma y la distribución del poro. Para la interpretación de la isoterma, es requerido utilizar distintos métodos que se aplican según las características que se desean obtener. Para el cálculo de la superficie específica se utiliza el método BET (Brunauer, Emmet y Teller), y según el tamaño de poros se necesitan ocupar los siguientes métodos: HK (Horvath - Kawazoe) en microporos, DFT (Density Functional Theory) y BJH (Barret, Jayner y Halenda) para mesoporos y macroporos.

El presente trabajo estudia los tranques de relaves Delirio y Domeyko mediante el análisis de fisisorción de gases y posterior análisis de componentes principales de los métodos BET, HK, DFT,

BJH, fractales y pérdidas de peso por desgasificación con granulometría, mineralogía y química. Para ello se utilizan 41 muestras representativas que provienen de los 0 – 2 cm y 50 cm de profundidad. Esto permite obtener datos para comprender el comportamiento y el posible desplazamiento de estas partículas al ser removidas y erosionadas por el viento en climas áridos y semi-áridos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo general

Caracterizar la reactividad y la microestructura de las partículas de costras y relaves a las distintas profundidades (0 – 2 cm y a los 50 cm de profundidad) a partir de las muestras obtenidas en los tranques Delirio y Domeyko, dos sitios con características climáticas particulares.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- 1- Correlacionar el comportamiento químico, mineralógico y granulométrico con el obtenido a partir de las variables BET.
- 2- Interpretar la estructura de las partículas mediante análisis estadístico.
- 3- Comparar la resistencia de los relaves con y sin costras para su erosión y posterior producción de partículas.

## 1.2 UBICACIÓN Y ACCESOS

El tranque Delirio está ubicado a 6 km al sur de Punitaqui, Región de Coquimbo, a una altitud promedio de 449 msnm. Sus coordenadas geográficas son 30°52'44,56" latitud S y 71°14'26,71" longitud W. En la Figura 1.1 se observa el mapa de ubicación para ambas localidades.

Para llegar al tranque desde Ovalle, se debe tomar la ruta 45 hacia el sur por 3,0 km y luego mantenerse a la izquierda para integrarse a la carretera D – 605 y continuar por ella durante 26 km. Finalmente el camino se divide en 3, para llegar al tranque se debe escoger el de la derecha e incorporarse a la ruta D – 671 en dirección a Minera Punitaqui. El destino se encuentra a 4 km.

El tranque Domeyko está localizado en el pueblo de Domeyko a 45 km al sur de Vallenar, Región de Atacama, que se encuentra a 760 msnm. Sus coordenadas geográficas son: 28°57'23,81"S latitud S y 70°53'16,79" longitud W.

Desde Vallenar se debe tomar la salida sur de la ciudad y acceder a la ruta 5 Norte hasta la localidad de Domeyko (60,5 km). Una vez en la ciudad ingresar a la calle Pedro Cuadra y recorrer 2 km hasta llegar al relave abandonado.

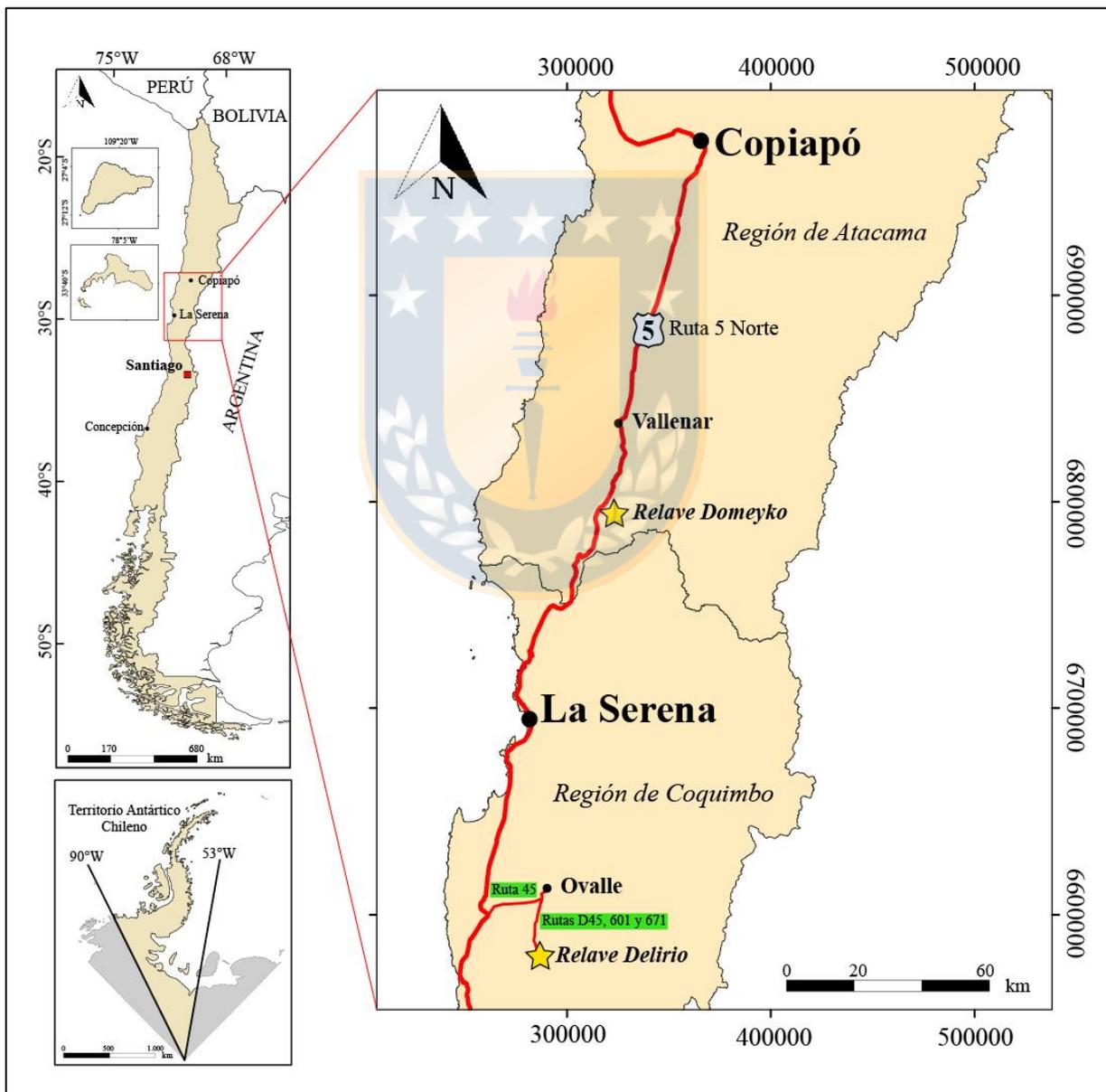


Figura 1.1. Mapa de ubicación de los tranques de relaves Delirio y Domeyko.

### 1.3 CLIMA

Al estar las partículas sometidas a distintos agentes erosivos, tienen una reacción mineralógica y química diferente en los relaves en estudio. Por lo mismo, es importante destacar las características climáticas de ambas áreas de estudio.

El tranque Delirio posee un clima semi-árido con nublados abundantes, en donde las precipitaciones y la temperatura promedio son 156 mm y 15,5°C, respectivamente. El mes más seco es enero, con 0 mm de caída de agua, y el más lluvioso es junio con 45 mm. Su humedad relativa es del 72% ([www.climate – data.org](http://www.climate-data.org)).

En la localidad de Domeyko el clima característico es de tipo estepárico interior ([www.meteoblue.cl](http://www.meteoblue.cl)), la temperatura media es aproximadamente 17°C y su precipitación promedio es 44mm ([www.ceazamet.cl](http://www.ceazamet.cl)). Finalmente, su humedad relativa es del 44%.

Existe una distancia de 215 km (en línea recta) entre ambos relaves, lo que hace posible distinguir los valores de precipitaciones y humedad (Figuras 1.2 y 1.3).

El viento en la zona deja en evidencia estructuras sedimentarias llamadas ripples. La Figura 1.4 muestra las rosetas de viento para los relaves Domeyko y Delirio. Como se menciona anteriormente, debido a la escasa precipitación, este es el principal agente de transporte de material en estas zonas.

En ambas zonas, el clima se caracteriza por tener la dirección de procedencia del viento Este con velocidades entre los 12 y 28 km/h, además existen algunas corrientes hacia el Oeste que son inferiores a 5 km/h.

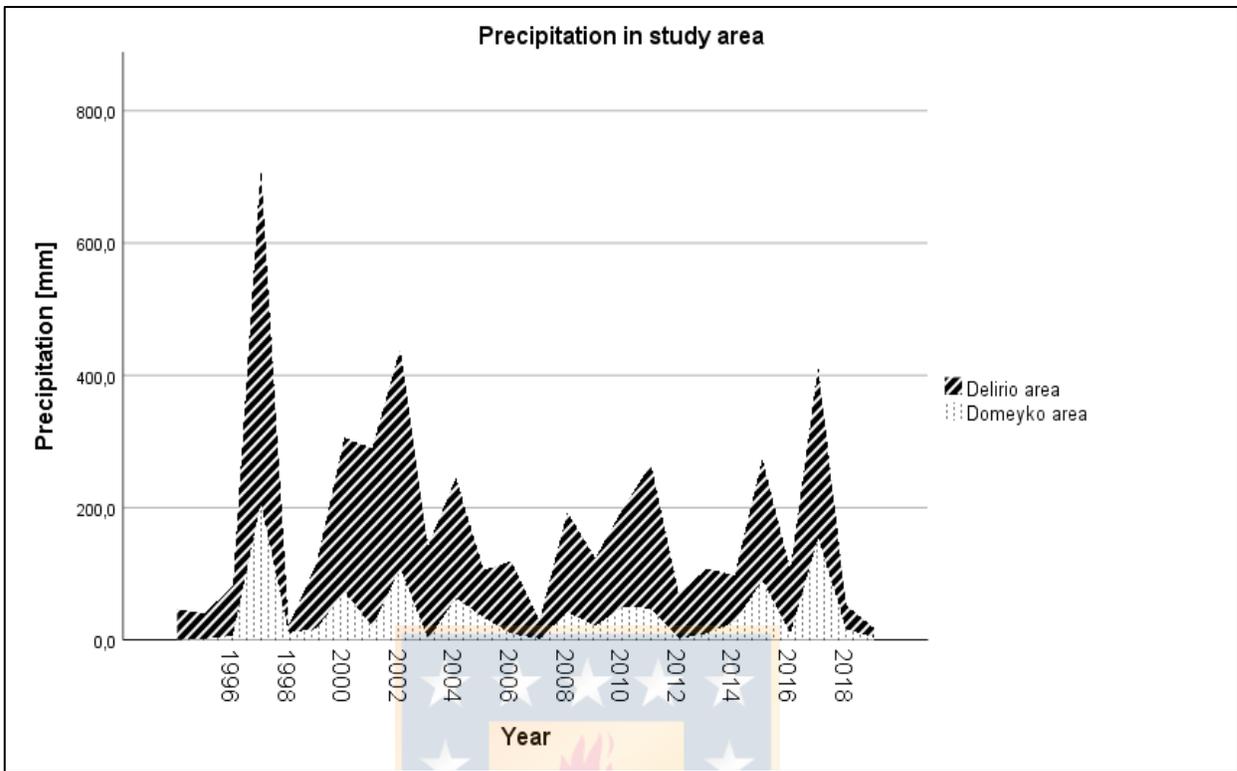


Figura 1.2. Diferencia de precipitaciones en los tranques de relaves. Datos: [www.cr2.cl](http://www.cr2.cl) y [www.ceazamet.cl](http://www.ceazamet.cl)

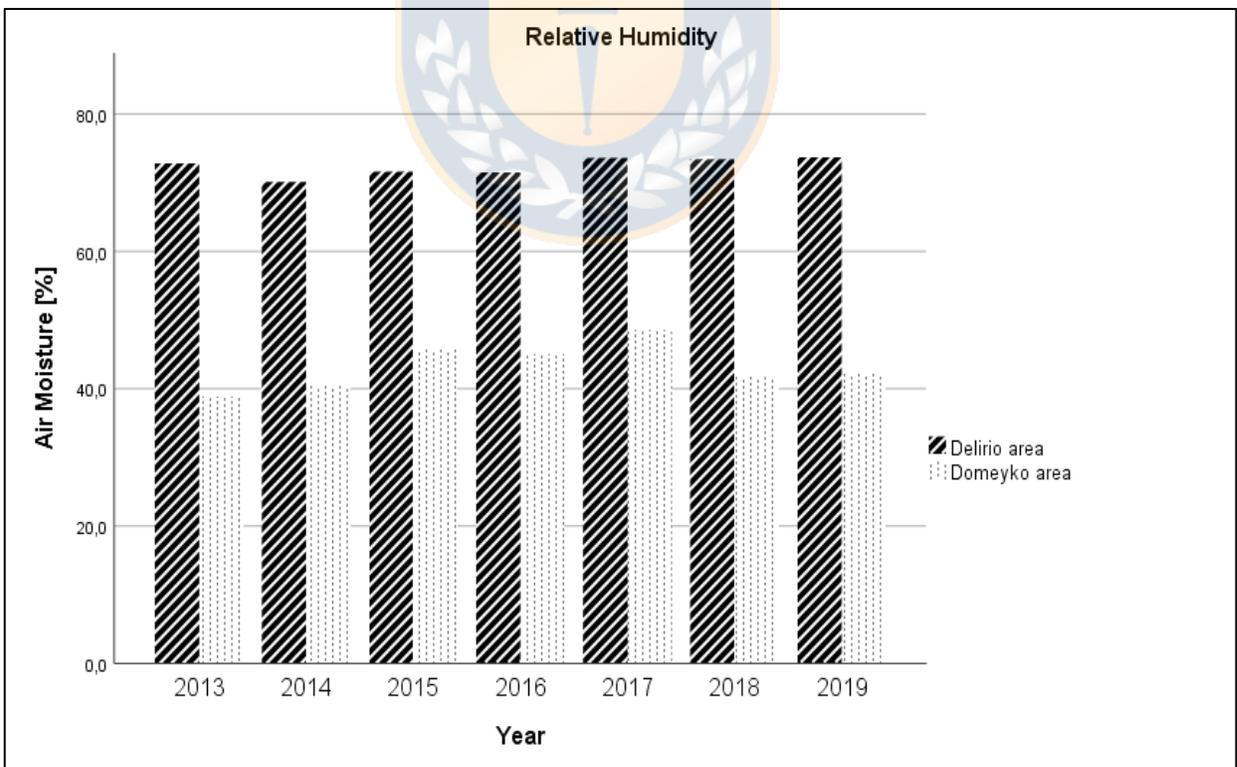


Figura 1.3. Diferencia valores de humedad relativa entre relaves. Datos: [www.cr2.cl](http://www.cr2.cl) y [www.ceazamet.cl](http://www.ceazamet.cl)

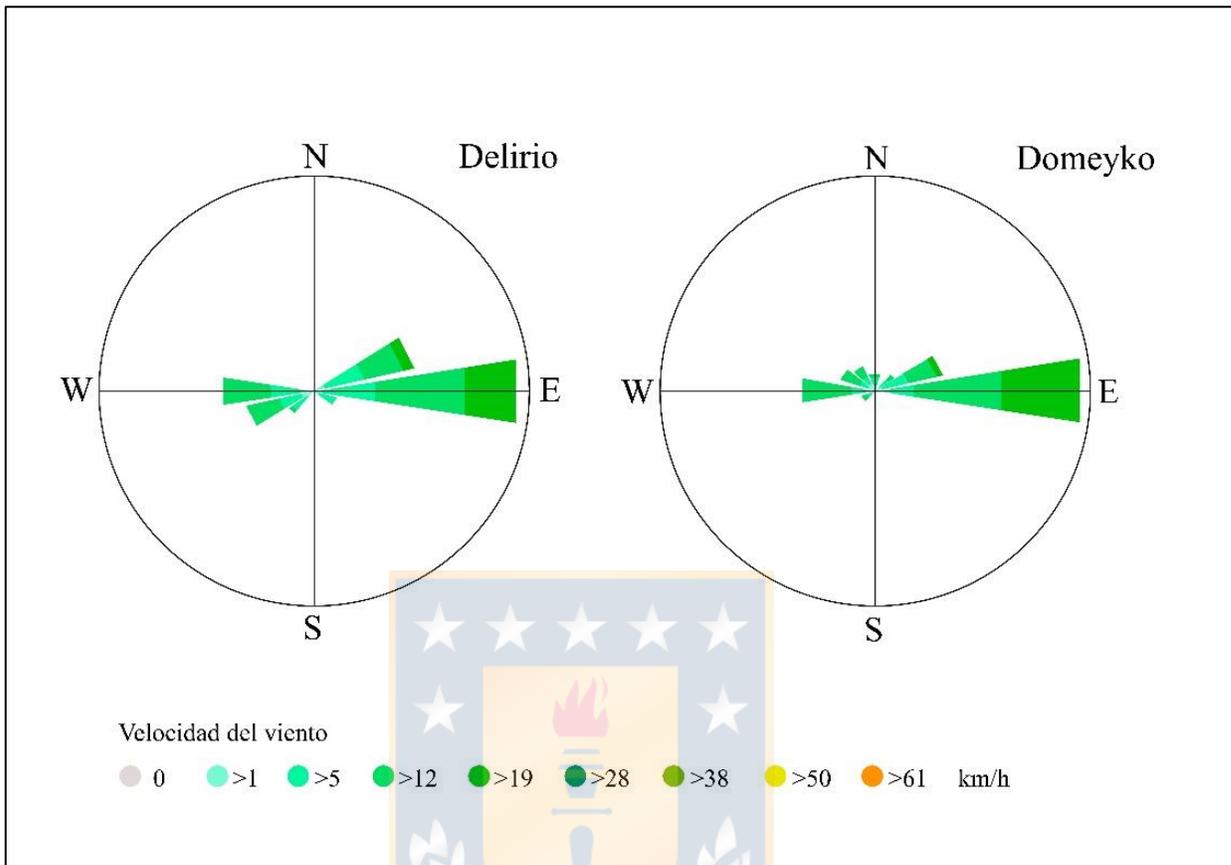


Figura 1.4. Dirección del viento en los relaves Delirio y Domeyko. Datos: [www.ceazamet.cl](http://www.ceazamet.cl)

#### 1.4 ASPECTOS SOCIOAMBIENTALES

El Servicio Nacional de Geología y Minería señala que hay más de 740 relaves, de los cuales el 80% están ubicados en condiciones áridas y semi-áridas (regiones Atacama y Coquimbo) y que el 77% de los mismos se encuentran abandonados o inactivos (SERNAGEOMIN, 2018).

El norte de Chile, principalmente las regiones de Atacama y Coquimbo, se caracterizan por su larga historia relacionada con la minería y sus residuos. La contaminación provocada por la erosión y el transporte de las partículas de polvo es un tema que preocupa a las personas de las localidades aledañas desde hace años. Por lo tanto, es común encontrar noticias aludiendo a cortes de caminos y protestas por la escasa fiscalización que se tiene sobre temáticas relacionadas con los relaves, tanto actuales como abandonados, que afectan a la salud de la población y al medio ambiente.

Stephanie Mosalve, ingeniera ambiental de la Universidad De Chile, publica un estudio titulado “Trace element contents in fine particulate matter (PM<sub>2,5</sub>) in urban school microenvironments near a contaminated beach with mine tailings, Chañaral, Chile” en donde señala las consecuencias de la exposición de material particulado proveniente de los relaves de la ciudad de Chañaral. Entre sus conclusiones, indica que el material contiene partículas de cadmio, cobre, arsénico, níquel, cromo, mercurio, manganeso, plomo y vanadio, donde algunos de ellos superan la norma diaria internacional. Entre los posibles efectos se encuentran daños en la función pulmonar, específicamente en la capacidad vital. Además, explica que el polvo está en los patios de las casas, jardines, oficinas, escuelas y calles por donde circula la población. Por último, destaca la importancia de realizar un estudio interdisciplinario y crear la normativa para suelos inexistente en el país (Monsalve y otros, 2018)

En el año 2015, las regiones de Atacama y Coquimbo fueron afectadas por aluviones que causaron muertes y grandes daños en varios pueblos y ciudades. Muchos relaves abandonados fueron arrastrados por estos flujos y depositados en sectores urbanos, provocando daños en pies, ojos, manos y labios debido a los residuos ([www.terram.cl](http://www.terram.cl)).

En las regiones de Atacama y Coquimbo, Domeyko y Punitaqui son pueblos que se encuentran expuestos a los efectos de la erosión de estos polvos. Los locatarios presentan su preocupación a través de carteles y señaléticas en las entradas de sus casas (Figura 1.5). Durante años, han estado expuestos al material particulado proveniente de los relaves, sin considerar los peligros ante posibles aluviones. La solución aún no aparece, y a diario se enfrentan a la contaminación, se cierran escuelas y las enfermedades pulmonares son frecuentes.

Debido a estas razones, nace la intención de realizar el presente estudio y así poder aportar con información científica relevante sobre la contaminación causada por la erosión de los tranques de relaves, que sin duda es un tema en el cual se deben tomar iniciativas para los pueblos mineros. La situación presente en Domeyko y Punitaqui es el reflejo de lo que sucede en gran parte del norte chico del país, y que no debe seguir siendo ignorado.



*Figura 1.5. Vecinos de Punitaqui. Foto: Javiera Gerding.*

## 1.5 TRABAJOS ANTERIORES

Como se mencionó previamente, los relaves se encuentran abandonados por más de 30 años, y por lo tanto no existe una fuente bibliográfica muy amplia. Las informaciones provienen principalmente de la Empresa Nacional de Minería (ENAMI), del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), y de la geóloga Javiera Gerding que publicó su artículo recientemente (Gerding y otros, 2021).

La Empresa Nacional de Minería (ENAMI, 1945-1970) redacta una serie de informes técnicos y geológicos de la minera Delirio, en los cuales se detallan las visitas realizadas por trabajadores que describen año a año la geología, las reservas, los procesos de explotación y los costos asociados. En 1974, ENAMI efectúa un informe llamado “Evaluación de relaves aurífero Planta Ignacio Domeyko”, en donde se evaluaron las leyes de mineral, los recursos y las zonas más enriquecidas en los relaves para volver a extraer mineral, y así poder solucionar los problemas de abastecimiento.

Almonacid (2007) realiza su tesis de magister en la zona de Domeyko. Este trabajo entrega un informe detallado sobre la geología regional y local del sector, además hace una descripción de las alteraciones y los procesos de mineralización de los pórfidos “Dos amigos” y “Tricolor”, ambos en sitios adyacentes a la ubicación del tranque de relave en Domeyko.

SERNAGEOMIN (2018) elabora un informe titulado “Geoquímica de superficie de depósitos de relaves en Chile”, en el cual se señala que en el relave de la minera Delirio existen altos contenidos

de Hg, Cu, Pb y As. En el mismo texto, informa sobre cantidades importantes de Cu, Zn, Pb y As en el relave de la planta Domeyko.

Recientemente, Gerding y otros (2021) publican un estudio sobre los tranques de relaves Domeyko y Delirio. En este se indican que el clima y la piritita influyen negativamente en estos relaves. Además, estudian la granulometría, química y mineralogía de los distintos sectores, caracterizándolos en 3 clústeres diferentes.

## 1.6 AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Instituto de Geología Aplicada, en especial al Dr. Alexey Novoselov por el apoyo y darme la oportunidad de trabajar en esta memoria. A Carolina Rojas por su eterno cariño y Javiera Gerding por incluirme en su proyecto y siempre mostrarse dispuesta a colaborar.

A mi familia, especialmente a mi hermano Drago, porque sin él todavía estaría pegada en la introducción.

A mis amigos que llenaron mi corazón a pesar de estar separados a la distancia (para ti Camilita y Katy). Por último, quiero agradecer a Edu por su apoyo incondicional, por siempre escucharme, apoyarme y motivarme.

Y también, a cada uno de mis amigos que me apoyaron durante estos años de carrera, tanto en la UDA como en la UDEC. Gracias por estar conmigo, llenarme de recuerdos y creer en mi.

## 2. MARCO TEÓRICO, GEOLÓGICO E HISTÓRICO

### 2.1 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

El tranque de relave Delirio está formado por los desechos de la actividad de extracción minera de la mina Delirio, que perteneció a la Compañía Minera de Punitaqui. El tiempo de operación de la explotación del depósito ocurrió durante la segunda mitad del siglo XX. Este depósito de Cu, Au y Hg, junto a Los Mantos y Milagros, forman parte del distrito minero Punitaqui. La mineralización de este es de carácter vetiforme, y está controlada por la zona de cizalle de la falla Los Mantos. Al no ser el propósito de este trabajo un estudio geológico, a continuación se presenta el mapa geológico (Figura 2.1) y una tabla resumen de las litologías de la zona de estudio descritas por distintos autores (Thomas, 1967; Emparán y Pineda, en edición), las que están ordenadas en un orden decreciente de edad (Tabla 2.1.).

**Tabla 2.1. Resumen de las litologías del área de estudio del relave Delirio.**

<b>Edad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Tipo de roca/ Información</b>
Cuaternario	Sedimentos continentales	Gravas y depósitos aluviales
Albiano	Fm. Viñita	Lavas y brechas andesíticas
Aptiano – Albiano	Fm. Quebrada Marquesa	Secuencia volcánica con niveles marinos
114 ± 3 Ma	Intrusivos graníticos a dioríticos	Rocas intrusivas de composición granítica a diorítica
Barremiano – Aptiano	Fm. Arqueros	Calizas, brechas y andesitas
Hauteriviano – Barremiano	Estratos del reloj	Calizas con lavas y brechas andesíticas.

De acuerdo a lo anterior, y a lo que se indica en la Hoja Ovalle realizada por Thomas (1967), las unidades base de la mina Delirio corresponden a Estratos del reloj y rocas graníticas. Emparán y Pineda (2006), realizan un nuevo mapeo en la zona y eliminan la unidad Estratos del reloj para incluirla en la Formación Arqueros de edad Barremiano – Aptiano. Esta unidad es definida por Aguirre y Egert (1962) como una secuencia volcánica con andesitas (“ocoitas”), basaltos, brechas y tobas. Además, existen niveles sedimentarios compuestos principalmente de calizas y areniscas con fósiles de *trigonias* que le otorgan la edad. (Emparán y Pineda, 1999).

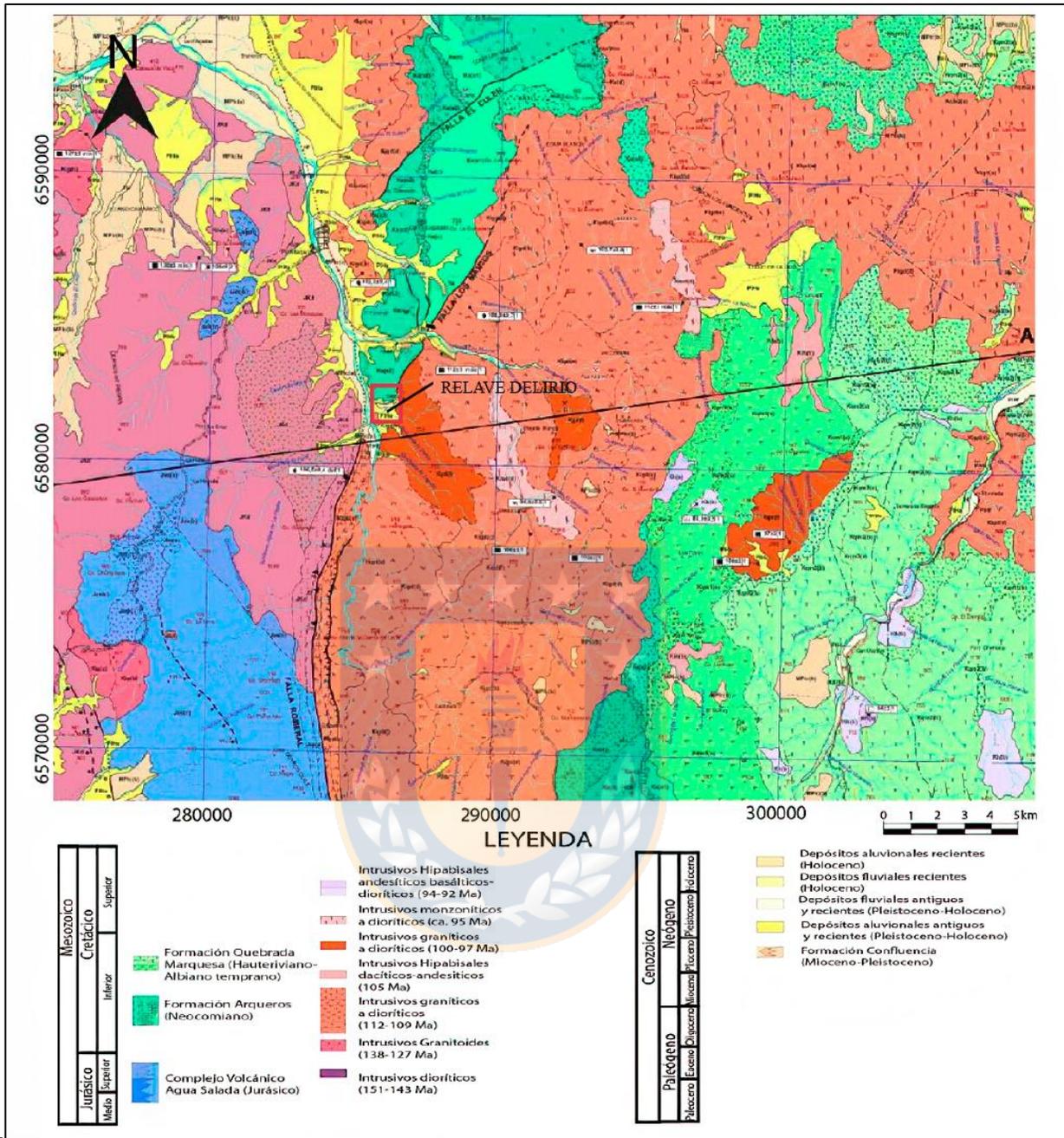


Figura 2.1. Mapa geológico regional de Delirio. Modificado de Emparán y Pineda (en edición).

Las rocas intrusivas son sólo mencionadas como “rocas graníticas” en la Hoja Ovalle (Thomas, 1967). Adriazola (1997), por medio de datación radiométrica, determina una edad de  $114 \pm 3$  Ma, y posteriormente, Emparán y Pineda (en edición) lo incluyen en el grupo “Intrusivos graníticos a dioríticos”, que son definidos como plutones de grandes dimensiones y de diferentes composiciones que varían entre dioritas y monzogranitos. El contacto entre las unidades coincide con la zona de cizalle de la falla Los Mantos, que tiene con una potencia de 200 a 400 m, de rumbo

NE y manto que oscila entre 50 – 80° (González y Rebolledo, 2014). Esta estructura es la que controla la mineralización de cobre, oro y mercurio en la zona.

El tranque de relave en Domeyko están formados por los desechos de la actividad minera realizada en la década de 1930. En base a la escasa información existente, se concluye que este depósito es aurífero de carácter vetiforme (Millan, 2001). A continuación, se presenta el mapa (Figura 2.2) y la tabla (Tabla 2.2) de la geología regional:

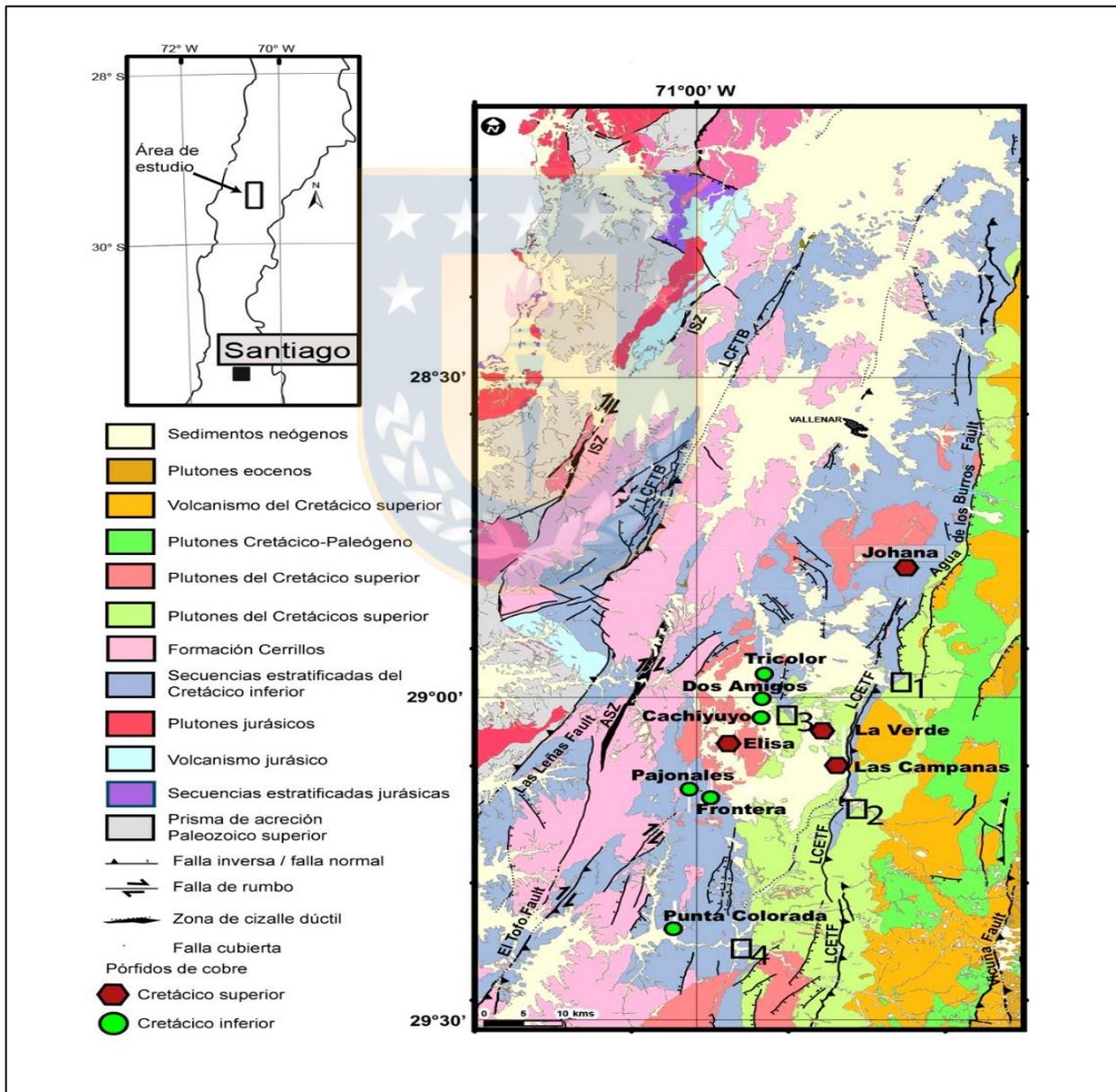


Figura 2.1. Mapa geológico regional de Domeyko. Modificado de Creixell y otros (2020)

**Tabla 2.2. Resumen de las litologías del área de estudio del relave Domeyko.**

<b>Edad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Tipo de roca/información</b>
Pleistoceno – Holoceno	Depósitos aluvionales	Depósitos inactivos, semiconsolidados de gravas y arenas gruesas.
Mioceno medio	Gravas de Domeyko	Gravas rojizas, polimícticas y matriz soportadas.
100 – 97 Ma	Monzodiorita Domeyko	Monzodiorita de anfíbol, biotita y piroxeno.
109 – 104 Ma	Pórfidos hipabisales microgranodioríticos	Pórfidos microgranodioríticos o microtonalíticos
Jurásico Superior – Cretácico Inferior	Formación Punta del Cobre	Lavas andesíticas de piroxeno y brechas estratificadas

La unidad más antigua corresponde a Formación Punta del Cobre (Segerstrom y Ruiz, 1962) que es una secuencia volcánica y sedimentaria heterogénea, principalmente de rocas andesíticas con intercalación de capas de calizas (Arévalo, 2009). La edad de esta Formación se determinó por medio de fósiles de ammonites del género *Crioceratites* sp.

Intruyendo a la secuencia anterior están las rocas de la unidad Pórfidos hipabisales microgranodioríticos, datada con Ar/Ar en biotitas con edad de 109 – 104 Ma (Almonacid, 2007). Principalmente, son cuerpos micrograníticos - granodioríticos a tonalíticos porfídicos con fenocristales de plagioclasa, cuarzo y relictos de biotita. En sus núcleos se encuentran stockworks de cuarzo, calcopirita y pirita (Arévalo, 2009).

Al oeste de Domeyko aflora la Monzodiorita Domeyko, que corresponde a un plutón monzodiorítico de biotita y anfíbol que intruye a las lavas andesíticas de la Formación Punta del Cobre. Su datación fue realizada con Ar/Ar y U-Pb en biotitas por Almonacid (2007) y entregan la edad entre 100 – 97 Ma (Arévalo, 2009).

Sobreyaciendo lo anterior están las Gravas de Domeyko, que pertenecen a una serie de depósitos aterrazados de gravas y arenas con intercalaciones de limonitas. Su sustrato lo constituyen rocas volcánicas y sedimentarias mesozoicas de la Formaciones Punta del Cobre, Totoralillo, Pabellón y

Cerrillos. Son gravas marrones, matriz soportadas y macizas que se intercalan con limonitas blanquecinas (Arévalo, 2009). No hay estudios cronoestratigráficos ni geocronológicos, aunque se puede correlacionar con las Gravas de Atacama del mioceno medio (Arévalo, 2009).

## 2.2 GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO

El yacimiento de Delirio se encuentra en la Formación Arqueros, específicamente en áreas metamorfizadas por la intrusión de las rocas granodioríticas. Esta formación de edad Neocomiana se caracteriza por tener rocas color gris oscuro, afaníticas y con fenocristales de plagioclasa (aproximadamente 1 cm). A nivel microscópico, se observa la masa fundamental completamente recrystalizada, y la presencia de cristales de anfíbol, biotita y magnetita. Entre las rocas metamorfizadas es posible reconocer pizarras y migmatitas. (ENAMI, 1945).

Las rocas granodioríticas son de color claro, holocristalinas y de textura hipidiomórfica de grano medio. En microscopio es posible distinguir ortoclasa, biotita, anfíbol, cuarzo y magnetita (ENAMI, 1945). Su emplazamiento está relacionado a la Falla Los Mantos, que causa el metamorfismo nombrado anteriormente. Además, se encuentran intruyendo la Formación Arqueros por medio de diques aplíticos.

El origen de los relaves en Domeyko es desconocido, pero el estudio de Millan (2001) señala que se extraía material de 100 venas de Au. Posteriormente, Almonacid (2007) describe dos yacimientos mineros aledaños a la zona donde se encuentran los relaves. De esta información se puede inferir que la mineralización proviene de los pórfidos hipabisales descritos por Arévalo (2009). Son granodioritas a tonalitas porfídicas con fenocristales subeuhedrales de cuarzo, plagioclasa que está albitizada a sericitizada, y relictos de biotita. La masa fundamental es microcristalina con máficos reemplazados por biotita secundaria, plagioclasa reemplazada por agregados amorfos de feldespato potásico, clorita y epidota (Arévalo, 2009).

De acuerdo con el estudio de Almonacid (2007), se define una falla principal de rumbo N10°E y manteo 80°W y un sistema de vetillas N – S con manteo 88°E. Mediante al análisis que realiza, se infiere que la falla principal pertenece a un sistema de fallas de carácter regional, que se denomina Sistema de Falla Dos Amigos.

## 2.3 ALTERACIÓN Y MINERALIZACIÓN

El distrito Punitaqui pertenece a la Franja del Cretácico temprano, está conformado por pórfidos cupríferos, depósitos de óxido de Fe-Cu-Au (IOCG's), depósitos de óxido de Fe-apatito y estratoligados entre los 22° y 34° en la Cordillera de la Costa (Maksaev y otros, 2007). La historia geológica es compleja, y está relacionada con distintos eventos deformativos y reactivaciones de fallas. Esto hace difícil determinar el tipo de depósito de la mina Delirio.

A través de los años ha sido posible establecer distintos pulsos de mineralización (Oyarzún y otros, 2001): El primero tiene una paragénesis con magnetita, cuarzo, calcita, pirita y tetraedrita. El segundo pulso se relaciona con la presencia de hematita, calcopirita, oro nativo, bornita y cinabrio. Finalmente, existe enriquecimiento supérgeno asociado a covelina, calcosina, cuprita y cobre nativo. Además, en el mismo documento señalan que la mineralización no viene acompañada de una notoria alteración hidrotermal, siendo la clorita el mineral más característico. También hay abundante arcilla (esmectita) probablemente proveniente de sericita generada en la mineralización. Esta es por vetas de distintas dimensiones, en la que es difícil conocer su temporalidad u orden. La mayoría tiene disposición W – E y se encuentra separadas por niveles de bajo interés económico (ENAMI, 1945). Durante los años de explotación de la mina fueron trabajados 2 vetas o “clavos”. En la Tabla 2.3 los clavos N° 1 y 3 corresponden a los de la mina Delirio, mientras que los N° 2 y 4 son clavos que fueron trabajados por los antiguos mineros.

**Tabla 2.3. Resumen de los clavos efectuados en Delirio.**

<b>N° del clavo</b>	<b>Potencia (m)</b>	<b>Longitud (m)</b>	<b>Mineralogía principal</b>
1	8 m	120 m	Qz, limonita, pirita y malaquita
2	-	-	Cu – Au
3	5 m	30 m	Cu, cinabrio, sulfuros y carbonatos de Cu
4	2 – 3 m	100 m	Cu – Au

En relación a la alteración presente en los yacimientos que forman los tranques de Domeyko, no se tiene mayor información que lo indicado en la Carta Geológica Vallenar – Domeyko. En esta se menciona que en los pórfidos hipabisales hay biotita secundaria en vetillas y diseminada, agregados amorfos de feldespato potásico, magnetita diseminada, andalucita y vetillas de minerales arcillosos.

En los cuerpos se observan stockworks de cuarzo con calcopirita y pirita con alteración potásica que, hacia la periferia, grada a cuarzo – sercita (Arévalo, 2009).

## 2.4 CARACTERIZACIÓN TRANQUES DE RELAVES

Los depósitos de Delirio son ocasionados por la extracción de Au presentes en piritas. Las minas se dedicaban principalmente a la explotación de este elemento, y en menor medida a la obtención de Cu, que estaba asociado a los minerales de calcopirita y malaquita. Según Forster y otros (1947), el material para este relave proviene de la flotación y posterior cianuración de los relaves que habían sido creados por la extracción de Au.

Gerding y otros (2021) describen 2 zonas con diferencias mineralógicas y mecánicas del material: Una zona con gran consolidación y colores ocres llamada “Delirio Este”, y el sector opuesto que muestra una baja consolidación y tonalidades grises llamada “Delirio Oeste”. Además, menciona que en el primer sector se encuentran costras o sales eflorescentes y en el segundo se visualizan estructuras sedimentarias causadas por el viento como riples.

Como se menciona anteriormente, el origen del material para los relaves de Domeyko es desconocido, pero la planta de flotación y cianuración fue instalada en la década de 1930 y finalizó sus operaciones en 1990 (Millan, 2001). A partir de esta planta se originan 2 tipos de relaves: El primero de ellos incluye todos los desechos producto de la extracción de Au hasta 1970, y el segundo está formado por los desperdicios de la obtención de Cu hasta el año 1990 (Gerding y otros, 2021). Villagrán (1974) realiza un estudio por la crisis de abastecimiento mineral de la época. En él se efectúa un mapeo de los relaves para obtener los sectores más enriquecidos de mineral, y posteriormente, volver a trabajarlos. Luego de hacer distintos sondajes, concluye que la mineralogía es homogénea y que el cuarzo y las arcillas son los principales minerales, mientras que en menores cantidades se encuentran sulfuros como calcopirita y pirita.

### 3. METODOLOGÍA

Este trabajo se divide en tres etapas de gabinete y una de laboratorio, todas realizadas en las dependencias de la Universidad de Concepción. La etapa de terreno no es considerada debido a que la recolección de muestras fue efectuada previa a esta investigación.

#### 3.1 ETAPA GABINETE I

En esta etapa inicial se recopila bibliografía de distintos tópicos como, por ejemplo: trabajos anteriores de los relaves en la zona de estudio, aclaración de conceptos claves de la estructura y porosidad de partículas, e investigaciones previas en análisis BET para entender su procedimiento e interpretación. Además, se estudian las características de los tranques de relaves como su composición mineralógica y granulometría para poder realizar una adecuada selección, clasificación y análisis de muestras.

##### 3.1.1 Selección de muestras

Para la realización de este trabajo se analizaron 41 muestras de un total de 98 recolectadas para el proyecto de doctorado “Erosion and wind transport of particulate material in mine tailings: Impact of arid and semi-arid climatic conditions”, llevado a cabo por Javiera Gerding González, el cual se centra en los procesos de erosión eólica que actúan sobre tranques de relaves abandonados en climas áridos y semi-áridos. El muestreo se realizó durante el primer semestre del 2019 a 0-2, 20 y 50 cm de profundidad, que corresponden respectivamente a los horizontes A, B y C de ambos relaves.

La división de muestras se basó en la ubicación geográfica y se realizó en 3 niveles: El primero corresponde al tranque de relaves al que pertenecen: Delirio o Domeyko; el segundo está determinado según el relave de origen: “este” u “oeste” para Delirio y “nuevo” o “antiguo” para Domeyko; y, finalmente el último nivel está marcado según el horizonte del cual fue extraída la muestra: A, B o C. Con esta clasificación, es posible nombrarlas según la siguiente nomenclatura: “DK” o “DR” (Domeyko o Delirio) – “N° de muestra” seguido del horizonte al que pertenece “A, B o C”, ej: DK – 1A. Además, se debe mencionar que las costras encontradas en Delirio están nombradas con una nomenclatura distinta, que consiste en el sufijo “DRC” y su numeración no

tiene relación con las muestras de polvo. En las siguientes Figuras (3.1, 3.2 y 3.3) se detallan las ubicaciones de las muestras, además destacar que ambos tranques están conformados por 2 relaves.



**Figura 3.1.** *Tranque de relave Delirio y la ubicación de las muestras. Además, en color gris se encuentra el relave Oeste y en color ocre el relave Este.*



**Figura 3.2.** *Tranque de relave Delirio y la ubicación de las muestras de la superficie (Sulfato). Además, en color gris se encuentra el relave Oeste y en color amarillo el relave Este*



**Figura 3.3** Tranque de relave Domeyko y la ubicación de las muestras.

El conjunto de muestras no pasó por procesos de tamizaje, y fue analizado con fluorescencia de rayos X (XRF, Rigaku ZSX Primus II, Tokyo, Japón), difracción de rayos X (XRD, Bruker D4 Endeavor, Estados Unidos) y granulometría (Fritsch Analysette 22 Microtec Plus, Alemania) por el Instituto de Geología Económica Aplicada con el fin de obtener la composición elemental, mineralogía y distribución de tamaños de granos. Los datos obtenidos fueron procesados mediante un análisis estadístico de agrupación jerárquica, en el que cada clúster tiene una mineralogía, granulometría y química característica.

Gerding y otros (2021) realizan un análisis estadístico con el paquete FactoMineR del *software* RStudio, con el cual es posible distinguir 3 núcleos: Jarosita (JAR), Goetita (GOETH) y Feldespato (FELD), presentados en la Figura 3.4, en la cual se visualizan las principales constituyentes mineralógicas y composicionales de cada uno de ellos. Esto se efectúa mediante el agrupamiento de las 6 primeras variables que componen el 77% de toda la variación del *dataset*.

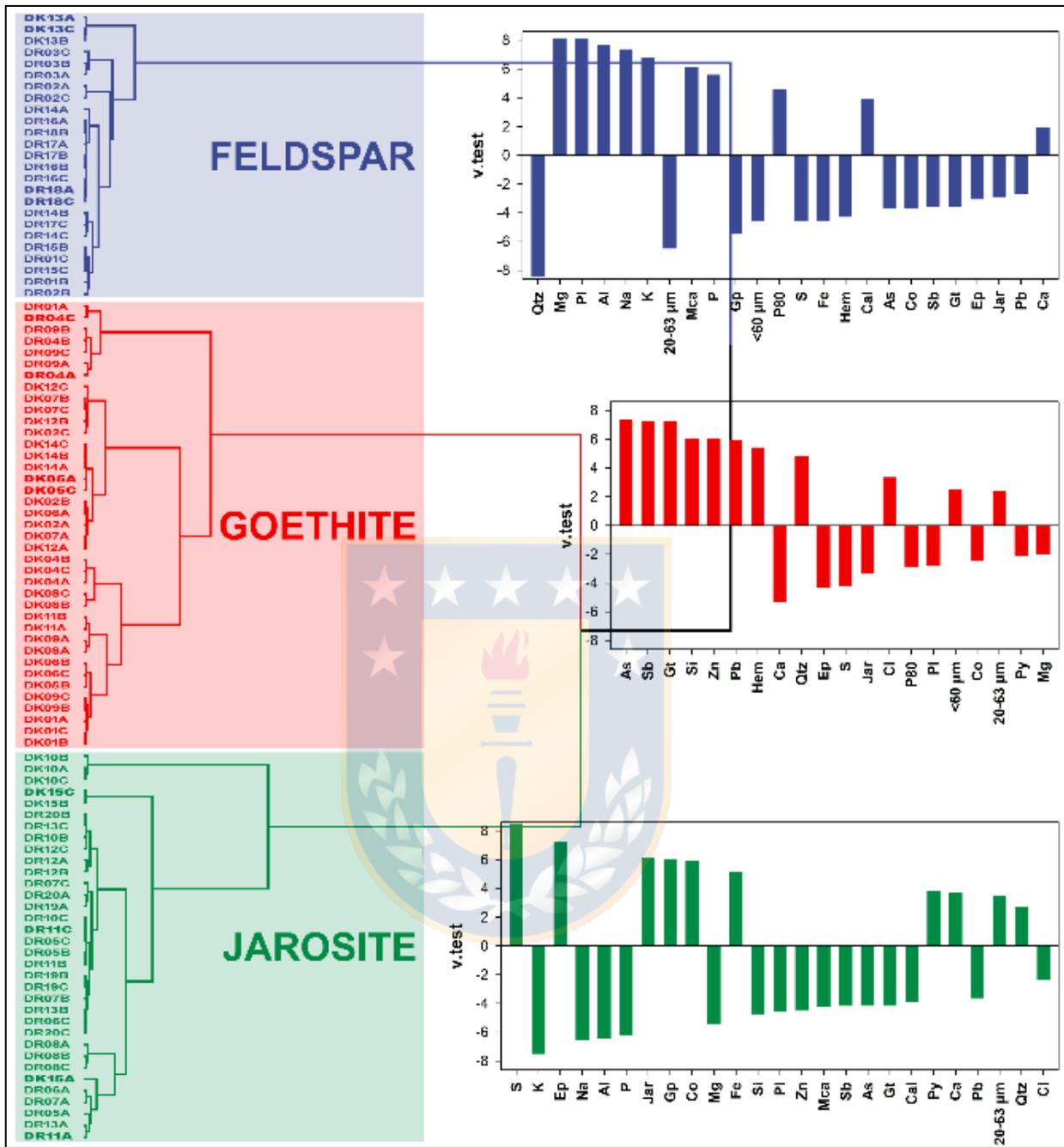


Figura 3.4. Diagrama del análisis estadístico de la composición mineralógica y composicional representativa de los tres clústeres.

Según v.test de FactoMinerR, los clústeres se diferencian entre ellos de la siguiente manera:

Feldespato (FELD): tiene muy bajos valores de cuarzo y pocas cantidades de yeso, azufre, hierro, hematita, antimonio, cobalto, arsénico, goetita, epidota, jarosita y plomo. Altos contenidos de micas, fósforo, calcio y se destacan los valores de magnesio, plagioclasa, aluminio, sodio y potasio.

En cuanto al tamaño de las partículas, está representado por el P80, y tiene cantidades que son menos representativas de 20 – 30  $\mu\text{m}$  y <60  $\mu\text{m}$ . El tranque de relave Delirio es el principal representante de este clúster. En este trabajo las muestras analizadas son: DR01C, DR02 (A – C), DR03 (A – C), DR04C, DR14 (A – C), DR17 (A – C), DR18 (A – C) y DK13A.

Goetita (GOETH): se distingue por tener cantidades poco significativas de calcio, epidota, azufre, jarosita, cloro, plagioclasa, cobalto, pirita y magnesio. Tiene grandes proporciones de goetita, silicio, hematita, cuarzo, cloro y elementos tóxicos como arsénico, antimonio, plomo y zinc. Está representado por las fracciones de partículas <60  $\mu\text{m}$  y 20 – 63  $\mu\text{m}$ . Las muestras que se utilizan en esta investigación, que en su mayoría pertenecen a Domeyko, son: DR01A, DR04A, DK01A, DK02(A – C), DK04(A – C), DK05(A – C), DK11A, DK12(A – C) y DK13A.

Jarosita (JAR): se destacan sus bajos valores de potasio, sodio, aluminio, fósforo, magnesio, silicio, plagioclasa, zinc, micas, antimonio, arsénico, goetita, calcita, plomo y cloro. Valores considerables y altos de azufre, epidota, jarosita, yeso, cobalto, hierro, pirita, cuarzo y calcio. Mayoritariamente se encuentran en la porción entre 20 – 63  $\mu\text{m}$ . Al igual que en el clúster de Feldespato, esta asociación es más probable encontrarla en Delirio. Las muestras analizadas son: DR05(A – C), DR06(A – C), DR07(A – C), DR08(A – C), DR11(A – C), DK10C, DK15(A – C). También se agregan los sulfatos DK00s, DR10s, DR12s, DR13s y DR14s que pertenecen a este grupo.

Además de las composiciones principales, también se puede establecer una diferencia en la granulometría de las partículas: el grupo Feldespato tiene una dominancia de las partículas tamaño arena, mientras que Goetita y Jarosita corresponden a tamaño limo – arcilla.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la estructura y porosidad de las partículas en las profundidades 0 – 2 cm y 50 cm, con el fin de entender el comportamiento de las muestras de los distintos niveles frente a la meteorización física y química.

## 3.2 ETAPA DE LABORATORIO

La etapa de laboratorio consta de 2 partes: la preparación de las muestras y la fisisorción de gases. Ambas se realizaron en el Instituto de Geología de Economía Aplicada de la Universidad de Concepción (UdeC).

### 3.2.1 Preparación de las muestras

En primer lugar, las muestras deben ser secadas en un horno por 24 horas a 40° C, debido a que el agua es perjudicial para el experimento y causa errores en la medición. En caso de no poder realizar los análisis de inmediato, las muestras pueden ser aisladas en desecadores con sílice para evitar la humedad.

Se utilizan 2 tubos de ensayos que deben estar limpios y secos, y se pesan en la balanza, siendo esta la primera medición que hay que considerar. Luego, se pesan los tubos con la muestra (la que también debe ser anotada). No olvidar registrar el número de tubo con el código de la muestra.

Se ingresan en la zona de desgasificación del analizador de fisisorción marca Quantachrome (serie NOVA 2200e) (Figura 3.5), y se deja la muestra desgasificando durante 18 horas a 50° C (temperatura óptima para evitar alterar las propiedades de los minerales). Este proceso es necesario para extraer las moléculas de aire que están físicamente adsorbidas.

El equipo Quantachrome mide el área superficial desde 0,01 m<sup>2</sup>/g y la distribución de tamaño de poros entre los rangos 3,5 a 5000 Å. Puede utilizar nitrógeno y gases no corrosivos como argón, metano, kriptón y xenón. La temperatura puede aplicarse entre la ambiente y los 450 °C. Además, el mismo equipo realiza la desgasificación y mantiene el vacío.

Una vez transcurrido el tiempo, se debe pesar la muestra para obtener el valor final (cada uno de los pesajes se debe realizar por lo menos 5 veces para evitar errores).



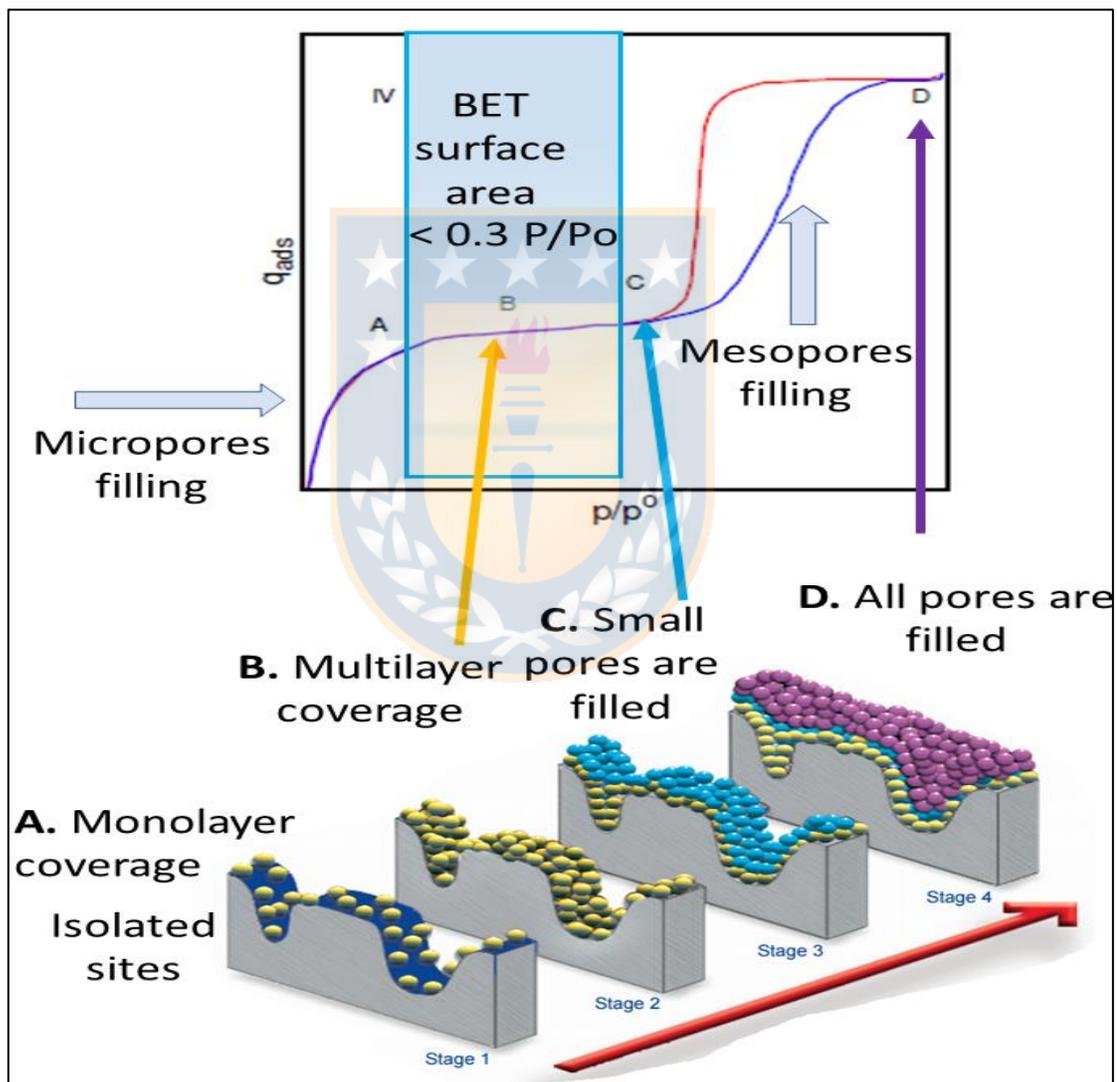
*Figura 3.5. Equipo Quantachrome (serie NOVA 2200e). Utilizado para la fisisorción de gases. Tomado de [www.quantachrome.com](http://www.quantachrome.com)*

### **3.2.2 Análisis**

La fisisorción de gases se hace mediante el analizador de nombre homónimo, marca Quantachrome, en el que se dejan los 2 tubos de ensayos con las muestras durante 8 horas. Los datos de los gramajes, la configuración y el control del analizador se efectúan mediante el *software* NovaWin.

El proceso de fisisorción es un mecanismo reversible, donde las fuerzas gobernantes de van der Waals requieren de poca energía y no se involucran enlaces químicos. Consiste en dos etapas: la adsorción y la desorción. Ambas se realizan a temperatura constante (77 K), en una cámara al vacío

y están controladas por la evaporación del nitrógeno líquido. La primera es el proceso en donde las moléculas de nitrógeno son adsorbidas por la superficie del sólido, formando una monocapa (ocupando toda la superficie disponible del sólido) y luego multicapas (Figura 3.6). La cantidad de moléculas de nitrógeno adsorbidas es calculada en cada aumento de un 5% de la presión relativa hasta llegar a la presión de saturación del vapor. El segundo proceso es inverso al de la adsorción, y el objetivo es medir la desorción de las moléculas de nitrógeno a medida que la presión relativa disminuye en incrementos de un 5%.



**Figura 3.6.** Resumen formación de isoterma y llenado de poros. En la etapa A se produce el llenado de microporos y la formación de la monocapa, luego en la fase B se forma la multicapa y además es en donde se mide el área BET; ya en la etapa C se provoca el llenado de los poros pequeños y medianos para luego finalizar con el llenado completo en la fase D. La histeresis (diferencia entre adsorción y desorción) queda en evidencia por la línea roja en la isoterma. Tomado de [www.mri.psu.edu](http://www.mri.psu.edu)

Los datos medidos anteriormente permiten al *software* obtener las isothermas de adsorción y desorción, que hacen posible la determinación de las características superficiales: área superficial del sólido, número de fractal, el tamaño, la distribución y la forma del poro. Las isothermas pueden ser clasificadas según su forma en 6 tipos que ayudan a una rápida interpretación del comportamiento del sólido (Figura 3.7).

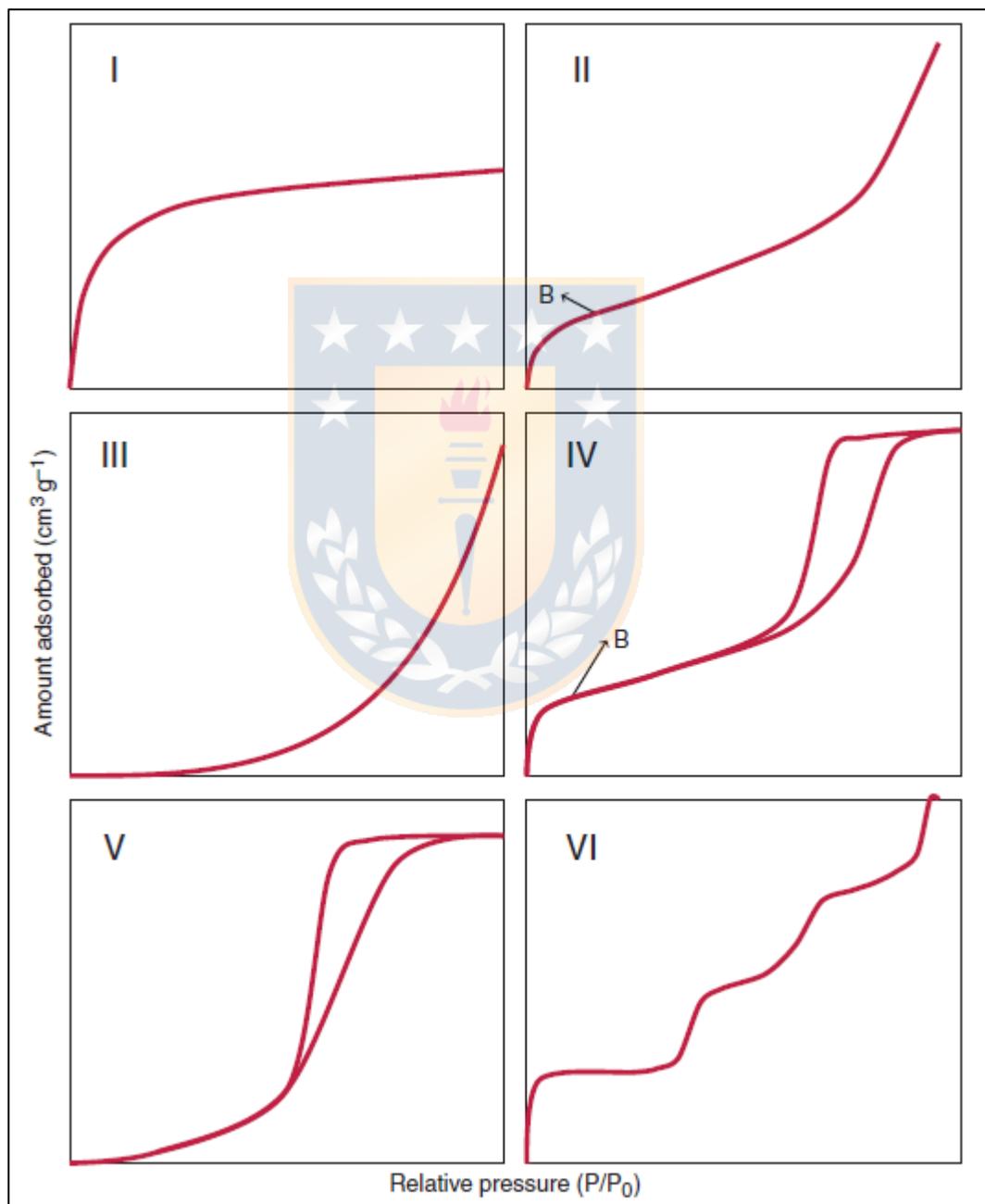


Figura 3.7. Clasificación de las isothermas. Tomado de Bardestani y otros (2019).

El tipo I son materiales con microporos angostos típicos de zeolitas y algunos carbones activados. La forma ocurre debido a que el llenado de poros se produce a baja presión. La cantidad de gas adsorbida está limitada por la accesibilidad al volumen de microporos en vez de sus superficies internas. Es por esto que después de su llenado la curva se aplana.

El tipo II son materiales principalmente macroporosos, en donde las moléculas de nitrógeno son adsorbidas en la mono y multicapas con restricción. El punto B en la Figura 3.7 marca la transición entre la formación de la monocapa a la multicapa.

El tipo III ocurre cuando la interacción entre las moléculas adsorbidas – adsorbentes es débil en relación a la interacción entre las moléculas adsorbidas – adsorbidas. Por esta razón es necesario tener un valor significativo de la presión parcial de adsorbancia para que comience el proceso. Una vez que la superficie está cubierta, las interacciones son más favorables.

El tipo IV es propio de los sólidos con microporos y mesoporos, en donde las interacciones entre las moléculas del gas y la superficie mesoporosa del adsorbente son seguidas por la condensación capilar, que es la fase final del proceso y en donde la adsorción de la multicapa avanza hasta que los espacios mesoporosos se llenan por completo antes de alcanzar la presión de saturación. La característica principal de esta isoterma es que en ella se observa la formación de la monocapa que permite la aplicación de los distintos métodos de estudio.

El tipo V tiene el mismo comportamiento inicial que el III, pero a mayor presión sucede el fenómeno de condensación capilar. Es una isoterma típica en materiales adsorbentes microporosos y mesoporos hidrofóbicos. Los tipos III y V no permiten la estimación de la capacidad de la monocapa y su área superficial.

El tipo VI corresponde a una isoterma con forma de escalera debido a la adsorción de la multicapa en una superficie no porosa uniforme. Es posible observarlas en la adsorción con Ar o Kr en carbón grafitizado.

Cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción, se utiliza el término histéresis. Esta diferencia se produce debido a la condensación capilar en los mesoporos, y se relaciona con la forma del poro. El tipo H1 corresponde a materiales con distribución uniforme de mesoporos esféricos y cilíndricos; H2 es común en óxidos inorgánicos con una red compleja de interconexión de poros angostos; H3 es encontrada en sólidos formados a partir de agregados no rígidos con partículas planas (arcillas); por último, H4 es característica de los materiales microporosos con isothermas del tipo I que tienen poros angostos y abiertos (Figura 3.8) (Bardestani y otros, 2019).

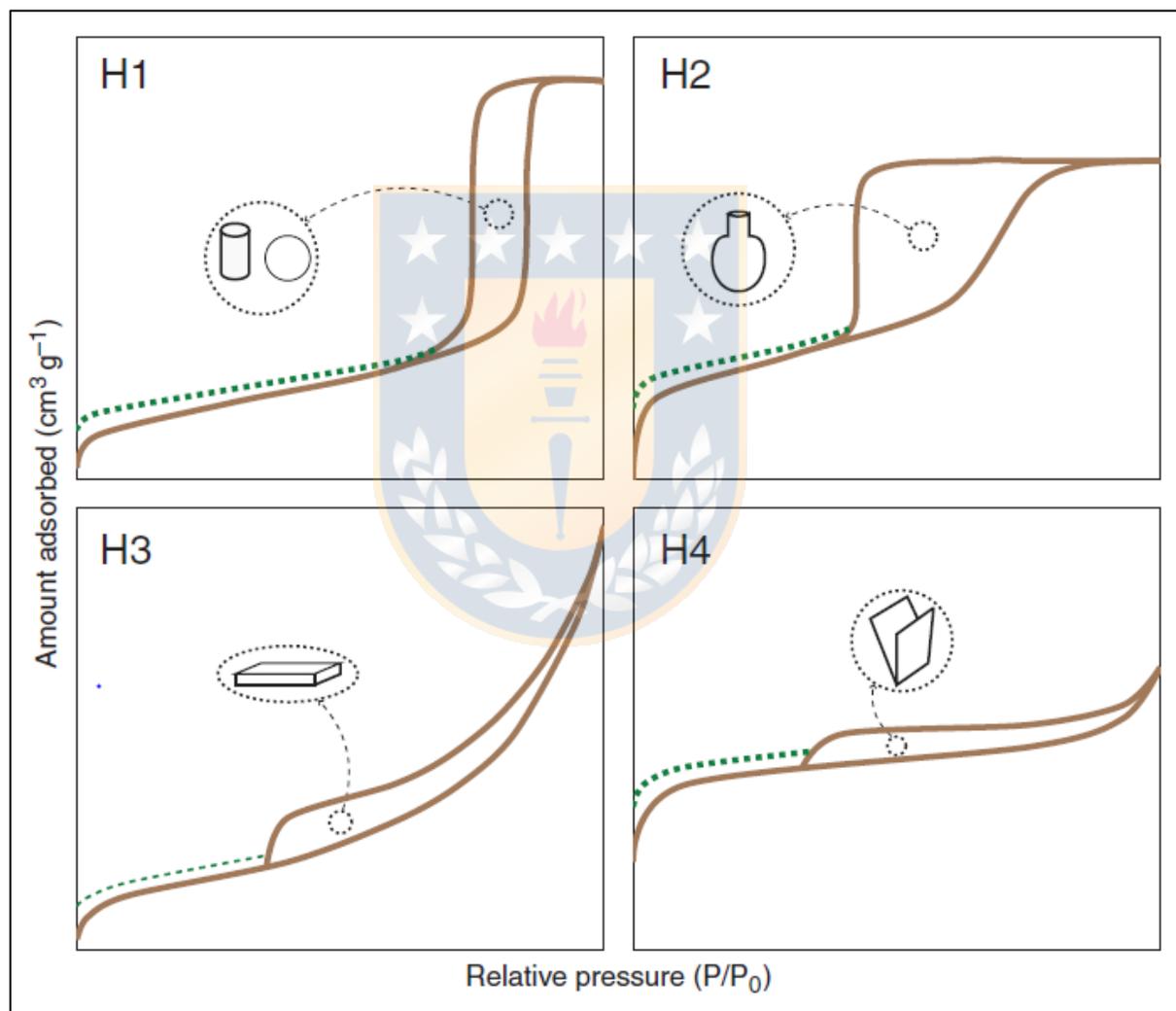
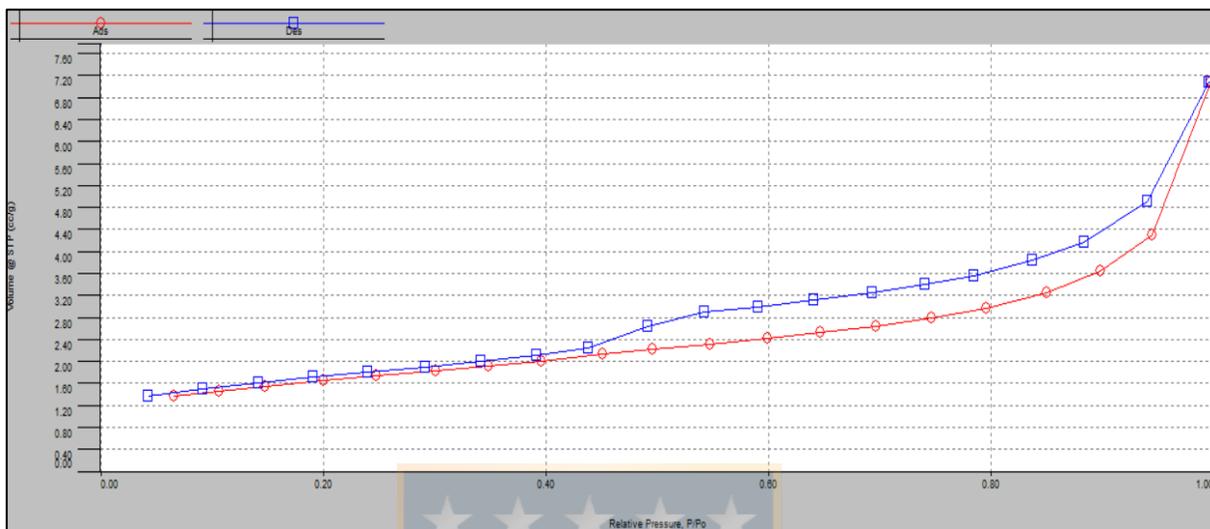


Figura 3.8. Tipos de histéresis. Tomado de Bardestani y otros (2019).

En este trabajo las isothermas pertenecen al tipo II y IV, la principal diferencia entre estas isothermas es que en el tipo IV hay histéresis (Figura 3.9). Para poder estimar los valores de áreas superficiales,

BET, distribución de tamaño de poros y fractales, es necesario que las isotermas estén dentro de la clasificación tipo II o tipo IV. Las isotermas tipo de cada clúster se encuentran en el Anexo A.



**Figura 3.9. Isoterma tipo IV.** La imagen tomada del software NovaWin pertenece a la muestra DR04A y es el modelo típico de las muestras. En ella es posible observar la histéresis que es la diferencia entre curva roja (adsorción) y curva azul (desorción).

### 3.3 ETAPA DE GABINETE II

A partir de la isoterma tipo II y IV es posible aplicar distintos métodos para obtener las propiedades mencionadas anteriormente.

#### 3.3.1. Método BET (Brunauer, Emmett y Teller)

La superficie del área específica es una propiedad de los sólidos determinada por el método BET, que consiste en establecer el área superficial total por unidad de masa que va a reaccionar físicamente con un líquido o gas, y se expresa en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Valores muy altos alcanzan los  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , como por ejemplo algunos tipos de carbón activado. El rango normal de esta propiedad es aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se puede aplicar en suelos, rocas, polvos y otros sólidos.

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron en 1938 la isoterma BET, que permite modelar la adsorción – desorción del agua, nitrógeno, argón, kriptón o xenón para la medición cuantitativa del área superficial (Brunauer y otros, 1938). El gas a utilizar depende del material a estudiar y sus características superficiales. De esta forma, si el sólido tiene un gran volumen de poros y el tamaño de sus mesoporos es lo bastante grande, se recomienda usar nitrógeno o argón; por otro lado, si el

área superficial del sólido es muy pequeña es adecuado aplicar kriptón o xenón. Estos últimos no suelen ser muy utilizados debido a su elevado precio, mientras que el nitrógeno es más económico y, además, la mayoría de los experimentos para los métodos son realizados con este gas, por lo que su comportamiento está más estudiado.

Para este trabajo se escoge nitrógeno, porque además de lo mencionado anteriormente, es una molécula pequeña que se adsorbe en materiales con microporosidades – mesoporosidades, y por lo tanto permite un estudio más detallado.

La isoterma BET está basada en el modelo simple de adsorción, que asume un estado de equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y desorbidas desde la superficie. La fisisorción de la primera capa adsorbida es calculada a partir de la Ecuación 3.1:

$$\frac{p/p_0}{W_{ml}(1-p/p_0)} = \frac{1}{W_{ml}C} + \frac{C-1}{W_{ml}C} (p/p_0) \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde  $p$  = presión del gas actual,  $p_0$  = presión de vapor saturado del adsorbato,  $W_{ml}$  = masa requerida para que el adsorbato complete una monocapa adsorbida de una muestra,  $C$  = es una constante que expresa las diferencias en el calor de adsorción.

La teoría BET puede ser aplicada en el rango de 0,05 – 0,35 de la presión relativa en la isoterma, que justamente es donde ocurre la adsorción de la monocapa. De hecho, el valor del área específica reactiva o el área BET corresponde a la observada a los 0,25 de presión relativa (Bardestani y otros, 2019).

De la ecuación 3.1, se puede graficar la expresión “ $(p/p_0)/W (1 - p/p_0)$  vs  $p/p_0$ ” que permite obtener la intercepción “ $1/C*W_{ml}$ ” y pendiente “ $C-1/C*W_{ml}$ ”. Finalmente, el área específica superficial (área/gramo) se calcula a partir de la Ecuación 3.2:

$$SSA = \frac{W_{ml}}{M*m} N * A \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

El valor “ $M$ ” es la masa molar del nitrógeno, “ $m$ ” es la masa de la muestra, “ $A$ ” el área de la sección transversal de la molécula de nitrógeno ( $0,162 \text{ nm}^2$ ) y “ $N$ ” es el número de Avogadro.

La medida del área específica superficial presenta variaciones en su valor según las distintas densidades, fracturas, clivajes y la presencia o ausencia de porosidad interna (Brantley, 1999).

### 3.3.2. Método HK (Horvath – Kawazoe)

Horvath – Kawazoe en 1983 describen un modelo semi-empírico y analítico para la distribución del tamaño y volumen de poros. Utilizan la isoterma de nitrógeno en materiales microporosos, y a partir de las presiones relativamente bajas, calculan de manera precisa la distribución en microporos.

El llenado de microporos se realiza en dos momentos: el primario ocurre a bajas presiones de  $p/p_0$  (presión relativa) e involucra poros con diámetros comparables con los del gas usado. Mientras que el rellenado secundario ocurre en zonas de  $p/p_0$  entre 0,01 – 0,2 y suelen ser los microporos más grandes (Lowell y otros, 2004).

La distribución de volumen de poros se obtiene a partir de la función:  $J(x) = dV/dx$  en donde “ $x$ ” es ancho del poro y “ $V$ ” es la cantidad absorbida expresada en  $\text{cm}^3$  del gas absorbato por gramo del absorbente. El ancho de la molécula adsorbente que permite calcular la distribución se expresa en la Ecuación 3.3:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{N_A}{RT} * \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (1 - 2d_0)} * \left( \frac{\sigma^4}{3(l-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right) \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Dónde: “ $A_a$ ” y “ $A_s$ ” son las constantes Kirkwood – Mueller de adsorbente y adsorbtivo, “ $d_0$ ” es la distancia entre las moléculas adsorbentes y adsorbtivas, “ $d_a$ ” es el diámetro de una molécula adsorbente, “ $N_a$ ” es el número de átomos por unidad de área ( $\text{m}^2$ ) del adsorbente, “ $N_s$ ” es el número de moléculas adsorbentes por unidad de área ( $\text{m}^2$ ) del adsorbente, “ $N_A$ ” es la constante de Avogadro, “ $l$ ” es la presión de llenado y “ $\sigma$ ” es la distancia entre 2 moléculas en la interacción de energía.

La ecuación asume que el promedio del potencial puede estar relacionado a la energía libre de adsorción, formando la relación entre la presión de llenado de poros y el ancho efectivo de poros (Lowell y otros, 2004). En este trabajo se utiliza el valor modal del volumen, que se obtiene a partir de la distribución del tamaño de poros.

### 3.3.3. Método DFT (*Density Functional Theory*)

Esta teoría fue desarrollada por Kohn y Sham en 1964 para demostrar la equivalencia de una onda polielectrónica y la densidad electrónica, especificando la completa estructura electrónica y energía  $E_0$  de cualquier sistema químico (Toulhoat, 2016).

DFT es un modelo microscópico de la adsorción, y una descripción realista de las propiedades termodinámicas del fluido dentro del poro. Conecta las propiedades macroscópicas al comportamiento molecular mediante la mecánica estadística. Este modelo calcula perfiles de densidad de un fluido adsorbido en equilibrio en poros y superficies (Lastoskie y Gubbins, 1993).

En relación a la distribución de tamaño de poros, esta teoría realiza una descripción teórica de la isoterma de adsorción experimental, que se observa en la Ecuación 3.4:

$$N_{exp}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{D_m}^{D_M} N_{DFT}\left(\frac{p}{p_0}, D\right) * f(D) dD \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Donde “ $f(D)$ ” es la función de la distribución del diámetro de poro desconocido, “ $D_m$ ” y “ $D_M$ ” son el tamaño del poro mínimo y máximo, respectivamente.

El método DFT calcula la distribución en un amplio rango de poros, desde los 2 nm hasta los 180 nm, aunque es más preciso en el rango de los mesoporos (2 – 50 nm) (Bardestani y otros, 2019). Con la información de la distribución se puede obtener el volumen de poros y la superficie específica.

### 3.3.4. Método BJH (Barret, Jayner y Halenda)

El método BJH fue desarrollado en 1951 por Barret, Jayner y Halenda para calcular la distribución del tamaño de poros, y a diferencia de DFT, utiliza la ecuación de Kelvin para su estimación (Ecuación 3.5).

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_M}{rRT} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde “ $\gamma$ ” = es la tensión superficial del adsorbato en el líquido, “ $V_m$ ” = es el volumen molar del líquido, “ $r$ ” = es el radio del menisco formado en el mesoporo y “ $T$ ” es la temperatura.

BJH calcula el cambio en el espesor de la película adsorbida desde el aumento o descenso de la presión relativa en la adsorción o desorción. Para la desorción, cada disminución es considerada como el resultado de la evacuación de los poros de mayor tamaño desde la condensación capilar, y también como la reducción del espesor de la capa adsorbida (Bardestani y otros, 2019).

Tanto su superficie como volumen son calculados para mesoporos y macroporos, pero no es aplicable al diámetro de microporos debido a que el modelo falla en la adsorción (Bardestani y otros, 2019).

### 3.3.5. Método FHH (Frenkel – Halsey – Hill)

La teoría fractal es utilizada para interpretar los sistemas a través de la dimensión fractal, que describe el grado de irregularidad. Los valores en general varían entre 2 y 3, siendo el primero equivalente a superficies lisas y el segundo a superficies rugosas.

Es un modelo desarrollado por Frenkel, Halsey y Hill en 1952 y describe la adsorción de la multicapa. La ecuación general para calcular superficies fractales asume que el valor para caracterizar la isoterma “ $s$ ” = 3, lo que implica que las interacciones de van der Waals no son retardadas (Ecuación 3.6 y Ecuación 3.7) (Zhang y otros, 2014).

$$\theta \propto \left(\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)^{-\frac{1}{m}} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde “ $\theta$ ” = es la cantidad adsorbida, “ $m$ ” =  $s/3 - D_s$  y “ $s$ ” = es un parámetro que caracteriza la forma de la isoterma de adsorción en la zona de la multicapa.

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = C + A \left(\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)\right) \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Donde “C” = es una constante, “V” = es el volumen adsorbido del gas en el equilibrio a la presión P, “V<sub>m</sub>” = es el volumen de la monocapa, “A” = es el exponente que depende de la dimensión fractal y “D<sub>s</sub>” el mecanismo de adsorción.

### 3.3.6. Método NK (Neimark – Kiselev)

Es un método termodinámico realizado por Neimark en 1993, y se utiliza para calcular la dimensión de la superficie fractal desde la adsorción o desorción de la isoterma en la región de la condensación capilar. Utiliza el promedio del radio de curvatura “a<sub>c</sub>” del menisco en la interface entre el adsorbato condensado y el gas obtenido a partir de la ecuación de Kelvin. Se puede interpretar el área superficial de la película adsorbida como la del adsorbente que podría ser medida por esferas con radios “a<sub>c</sub>” (Lowell y otros, 2004). La obtención del fractal se presenta en la Ecuación 3.8.

$$S_{ig} = K a_c^{2-D} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Donde “S<sub>ig</sub>” = es el área interfacial del vapor adsorbato y “D” = es la dimensión fractal.

Finalmente, al graficar ln(S<sub>ig</sub>) vs ln(a<sub>c</sub>) se obtiene una línea recta, que permite calcular la dimensión fractal “D”. Este método también puede ser aplicado en sílica, carbón, apatitos, vidrios porosos y materiales de la industria entre los rangos 10 – 1000 Å (Neimark y Unger, 1993).

Ambos métodos, FHH y NK, son aplicados para mesoporos, esto quiere decir rangos entre 2 y 50 nm. Los distintos valores de los fractales calculados por los métodos FHH y NK radican en su forma de medición: mientras que FHH utiliza la superficie cubierta por la presión de saturación, NK relaciona el área de la curvatura y el promedio del radio de la interfase. Además, el primer método está diseñado para medir a partir desde p/p<sub>0</sub> ≥ 0,4, que es en donde comienza a predominar la condensación capilar. Esto se diferencia del NK, ya que mide solo entre 0,7320 a 0,9826 de p/p<sub>0</sub>. La desigualdad en los rangos de medición (uno es más acotado) disminuye los valores para NK, ya que la curva se dispara cuando la p/p<sub>0</sub> es superior a 0,98 y por lo tanto se pierde información para este método (Bao y otros, 2014).

### 3.3.7 Estimación de porosidad en base de pérdidas de peso por desgasificación

Los distintos métodos explicados anteriormente tienen limitaciones en las mediciones de porosidad, pudiendo calcular solo valores entre microporos y mesoporos (Tabla 3.1). La isoterma BET se basa en la adsorción de la multicapa que ocurre en los mesoporos. No es posible aplicarla en materiales macroporosos, ya que cuando se produce el llenado de los macroporos, el valor de la presión relativa es demasiado cercano a 1 y no es posible distinguir el valor de las mediciones.

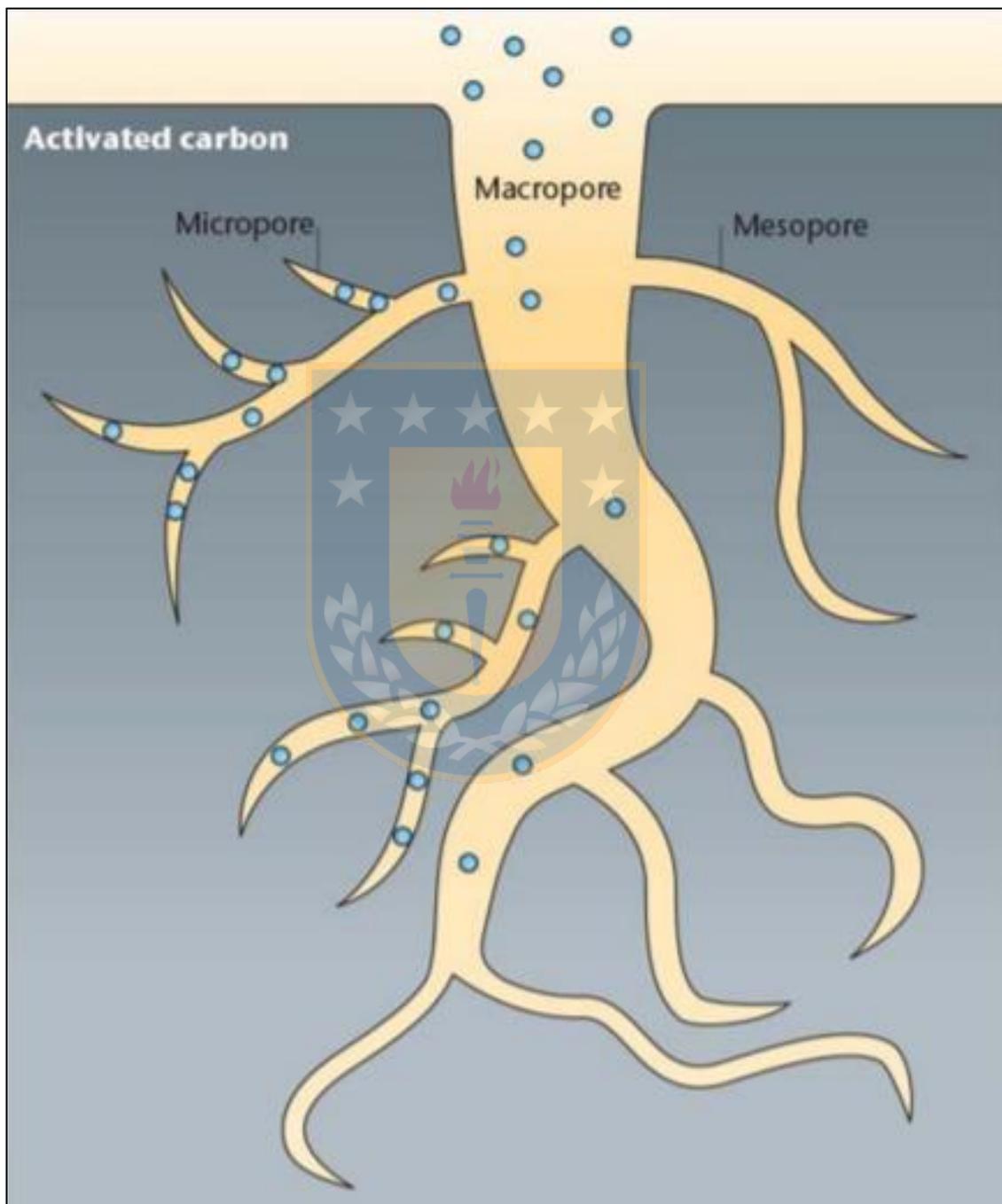
**Tabla 3.1. Resumen de los límites que abarcan las distintas metodologías.**

	Microporos (< 2nm)	Mesoporos (2 – 50 nm)	Macroporos (> 50 nm)
BET	—————		
HK	—————		
BJH		—————	
DFT	—————		
FHH	—————		
NK		—————	
Degas	—————		

El transporte de masa está controlado por las características del sólido, tales como: la forma y diámetro del poro, volumen y porosidad. (Castañeda, 2012). Gobin (2006) determina que la difusión en sílice porosa (mecanismo de transporte) aumenta cuando la porosidad y el tamaño de poros son mayores, ya que las moléculas de gas pueden ingresar con facilidad al tener más disponibilidad de espacio. Además, Castañeda (2012) realiza un estudio de las propiedades de transporte en materiales porosos, en el que se comparan sílice SB16 particulada y disgregada con una pastilla compactada. En sus conclusiones señala un aumento de la difusión de  $5,5 \times 10^{-14}$  a  $8,4 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s cuando se utiliza la sílice no compactada.

Según lo anterior los métodos utilizados en este trabajo pueden medir el tamaño, volumen y forma del poro en microporos y mesoporos, pero no pueden ser aplicados para medir la porosidad total de la muestra, que también es un parámetro que controla el transporte de masa. Además, la macroporosidad representa una mayor proporción de porosidad en comparación a los poros más

pequeños (Figura 3.10) y se forma en ambientes de disolución química, proceso presente en los relaves del estudio. Por consiguiente, medir este factor es fundamental para el trabajo y se propone utilizar el valor de la desgasificación, o parámetro degas, como un estimador de la porosidad.



**Figura 3.10.** *Representación de los distintos tamaños de poros. La magnitud de los macroporos hace que sea fundamental su estudio. Tomado de [www.neiwpc.org/Fox\\_Winner](http://www.neiwpc.org/Fox_Winner)*

En geología de suelos, la porosidad está definida como la cantidad de espacios vacíos o libres que tiene la roca, estos espacios (poros) pueden estar llenos de volátiles y agua. Las áreas y volúmenes de BJH, DFT y BET tienen un límite de tamaño de poros inferior a 300 nm, esto con un gran porcentaje de error (Brantley y otros, 1999). En general, son métodos diseñados para medir la microporosidad, mesoporosidad y los valores más bajos de la macroporosidad. Es por esto que el valor de la desgasificación puede ser un gran referente para observar la macroporosidad en las muestras.

Uno de los factores que influye en la capacidad de las partículas para ser transportadas por el viento es la densidad - a mayor densidad, menor será su transporte. La porosidad es inversamente proporcional a esta variable, y por lo mismo hay que observar el comportamiento de la desgasificación en los niveles más superficiales, ya que es el único parámetro referente de macroporosidad.

El proceso de desgasificación en la cámara de vacío consiste en provocar la desorción de las moléculas de aire que se encuentran adsorbidas en las muestras, y existen 4 maneras para sacarlas del sistema:

1. Vaporización: Liberar las moléculas desde la superficie del material
2. Desorción: Extraer las moléculas adsorbidas.
3. Difusión: Las moléculas de gas que están dentro del material son movilizadas hacia las aperturas.
4. Penetración: Las moléculas de aire son sacadas del sistema.

La cámara de vacío no está libre de filtraciones, y la readsorción del aire depende de la naturaleza del material, la temperatura y presión del sistema. Por ejemplo, a presión atmosférica el aire es el principal gas en entrar nuevamente.

La desgasificación es un parámetro adimensional que expresa la masa extraída después de la desgasificación por 1 g de material. Si bien no hay estudios previos que señalen a este valor como un símil de porosidad, si existen publicaciones que recalcan sobre la importancia de este parámetro

para poder realizar un estudio adecuado. Wang y otros (2015) explican que una desgasificación errónea puede provocar errores en las isothermas de adsorción, debido a que quedan moléculas de agua y volátiles que disminuyen el valor del volumen de poros. Sigmund (2006) destaca un proceso similar al no utilizar la temperatura adecuada, y por lo tanto no producir la completa evaporación. Thommes y otros (2015) indican la importancia de desgasificar bajo condiciones controladas de presión y temperatura según la naturaleza del material. No utilizar los parámetros adecuados puede traer consigo una subestimación del área específica, ya que no se produce la extracción total del aire en los poros, especialmente de los microporos.

La temperatura para desgasificar está estrechamente relacionada con el tiempo: a una mayor temperatura, se necesita menos tiempo. En óxidos de Fe se utilizan temperaturas inferiores a 100°C (50 – 60° C) por un tiempo entre 18 – 19 horas con el fin de no producir cambios irreversibles en las fases de los minerales (Clausen y Fabricius, 2000). En este trabajo, se determinó que la temperatura y tiempo óptimos para trabajar con las muestras según su naturaleza son de 50°C durante 18 horas.

### 3.4 ETAPA DE GABINETE III

El objetivo de esta última etapa es realizar un análisis estadístico de los datos obtenidos en la etapa experimental, comparando las muestras con su granulometría, química y mineralogía estudiadas previamente. Con estos resultados fue posible determinar las diferencias entre los tranques de relaves Delirio y Domeyko, y establecer la importancia de la componente climática. Además, entre las muestras que pertenecen a los mismos relaves, la comparación permite ver las diferencias entre las profundidades y relacionarlas con las características hidrodinámicas de cada uno.

#### 3.4.1. Matriz de correlación

Con la información obtenida a partir de los análisis del laboratorio, se realizan 2 matrices de correlación: (I) La que utiliza sólo los 11 parámetros BET y (II) Variables BET con la granulometría, química y mineralogía de las muestras, considerando un total de 25 factores. La cantidad de muestras usadas para ambas matrices es de 41.

La matriz de correlación se calcula mediante el *software R 3.6.2* y su paquete “*corrplot*”, que permite graficar intervalos de confianza. El método para realizar la correlación es el de Pearson: consiste en una prueba que mide la relación estadística entre dos variables continuas. El resultado es un coeficiente que puede tomar valores desde -1,0 a + 1,0: el valor cero indica que no hay relación entre las variables; cifras <0 significan correlaciones opuestas y valores 0< señalan una relación positiva. La visualización de la matriz de correlación es por medio de un correlograma

El fin de esta primera parte es establecer correlaciones tanto negativas como positivas entre los métodos, y así poder filtrar aquellas que tengan un elevado número de correlación, de modo de evitar que al momento de realizar el análisis de componentes principales exista un error en la agrupación de muestras.

### **3.4.2. Análisis de componentes principales**

Para esta parte se utilizan los paquetes “*Factextra*” y “*FactorMineR*” en el *software R*. El análisis de componente principales (ACP) es un método estadístico que permite simplificar los escenarios con múltiples dimensiones, conservando el valor de la información (varianza). Consiste en escoger combinaciones lineales de las variables originales que representan de la mejor manera la variabilidad que existe en los datos. Cada dimensión o componente principal originado es una combinación lineal creada por el análisis. Entre sus características más importantes está la ortogonalidad entre ellas, es decir, son independientes entre sí. Los códigos de programación del estudio se encuentran en el Anexo B.

Antes de aplicar este método, se debe estandarizar las variables para que tengan media = 0 y desviación estándar = 1. En caso de no cumplir esta condición, el análisis no será equivalente y habrá dominancia de algunas variables sobre otras.

La cantidad de componentes principales que se forman es equivalente al número de variables que se ingresen al sistema. En este estudio, la cantidad de componentes a utilizar para clusterización jerárquica fue determinada a través de la fórmula de Formann (1984) (Ecuación 3.9).

$$n > 2^m$$

(Ecuación 3.9)

Donde  $n$  = es el número de muestras y  $m$  = el número de variables. De esta manera, para el análisis de 41 muestras la mayor cantidad de componentes a aplicar es 5.

Las dimensiones que se forman son un conjunto de las variables iniciales. Esto implica que cada una de ellas es creada con una “carga” o “peso” distinto de los parámetros originales (Ecuación 3.10).

$$Z_m = \sum_{j=1}^p \varphi_{jm} X_j \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

Donde  $X_1, \dots, X_p$  son las variables originales,  $Z_1, \dots, Z_p$  son las combinaciones lineales,  $p$  es el número de las variables,  $\varphi_1, \dots, \varphi_p$  son las cargas de cada componente principal.

La primera componente principal es aquella donde su dirección contiene la mayor variabilidad de la información. Y está dada por la siguiente relación  $Z_1 = \varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \dots + \varphi_p x_p$ . La importancia de las componentes va decayendo a medida que se avanza en número. De esta manera, los mejores representantes de la información son los primeros 2 componentes principales.

### 3.4.3. Clusterización jerárquica

La agrupación es una técnica utilizada para crear clústeres con información similar y separarlos de otros basado en sus características. Esta parte del análisis se realiza con la función HCPC (Husson y otros, 2010) del universo R, que ejecuta una clusterización aglomerativa y permite visualizar los clústeres en dendrogramas y biplots.

En este trabajo se usa el criterio de Ward para definir los grupos, el cual está basado en el teorema de Huygens. El objetivo de este razonamiento es descomponer la inercia total (varianza total) en 2 grupos: varianza entre los grupos y varianza en los grupos (Ecuación 3.11).

$$\sum_{k=1}^K \sum_{q=1}^Q \sum_{i=1}^{I_q} (x_{iqk} - \bar{x}_k)^2 = \sum_{k=1}^K \sum_{q=1}^Q I_q (\bar{x}_{qk} - \bar{x}_k)^2 + \sum_{k=1}^K \sum_{q=1}^Q \sum_{i=0}^{I_q} (x_{iqk} - \bar{x}_{qk})^2$$

*Inercia total* = *Inercia entre los grupos* + *Inercia en los grupos* (Ecuación 3.11)

Con  $x_{ik}$  = a el valor de la variable  $k$  para el individuo  $i$  del clúster  $q$ ;  $\bar{x}_{qk}$  = a el promedio de la variable  $k$  para el clúster  $q$ ;  $\bar{x}_k$  = a la media general de la variable  $k$  y  $I_q$  = al número de individuos en el clúster  $q$ .

El método Ward consiste en ir añadiendo 2 clústeres a la vez, de tal manera que el crecimiento de la inercia en los grupos sea mínimo en cada paso del algoritmo (para que la inercia entre los grupos no disminuya). Por lo tanto, a medida que disminuye la inercia entre los grupos, el número de clústeres aumenta. Es por esto que para encontrar el equilibrio de representatividad se utiliza la regla del codo: en el gráfico de *inertia gain* se debe buscar en donde está el punto de inflexión de la pendiente, ya que después de esto el valor de la inercia no es significativo y por consiguiente no hay diferencias entre los clústeres (Husson y otros, 2010).

Los dendrogramas permiten una observación simple de la clasificación de los clústeres, en ellos las muestras están en el “eje x” y la distancia euclidiana en el “eje y”. Mientras más alejadas estén las unas con las otras, más diferentes son.

La forma más útil para visualizar la información son los mapas de factores. En estos gráficos se diagraman las 2 primeras componentes principales, es decir, las 2 combinaciones lineales que representan la mayor cantidad de varianza en los datos. También se observan la relación entre las variables originales: mientras más distantes estén entre sí, más negativa es su relación. Por último, están las muestras representadas alrededor de las variables iniciales, indicando con cuales tienen mayor correlación. Es un gráfico interpretativo y fácil de entender que entrega la información clusterizada.

Finalmente están los gráficos y la información obtenida a partir de los  $v$  test, que corresponden a un test estadístico que entrega la composición de cada clúster según la proporción de las variables. Con ellos es posible observar de qué manera aportan las variables a los componentes principales (positiva o negativa).

## 4. RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

#### 4.1.1 Estadística general

El análisis estadístico comienza con la descripción básica de algunos parámetros, como la mediana y la media, para los rasgos principales del estudio como lo son BET, FHH fractal y degas. En las siguientes tablas se puede observar el resumen para las distintas profundidades de los tranques de relaves Delirio y Domeyko.

**Tabla 4.1.** *Valores de promedio, mediana, desviación estándar, valor máximo y mínimo para las distintas profundidades del relave Delirio.*

SULFATOS (n = 3)	PROMEDIO	MEDIANA	DESVIACIÓN ESTANDAR	Desv stand /mediana	VALOR MÁX	VALOR MIN
BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1,893	2,068	0,826	0,41	2,591	0,845
DEGAS (g g <sup>-1</sup> )	0,0573	0,0545	0,0308	0,02	0,096	0,024
FHH fractal	2,615	2,616	0,019	0,01	2,637	2,592
NIVEL 2 cm (n = 12)	PROMEDIO	MEDIANA	DESVIACIÓN ESTANDAR	Desv stand /mediana	VALOR MÁX	VALOR MIN
BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3,461	2,577	1,768	0,50	6,462	1,502
DEGAS(g g <sup>-1</sup> )	0,0148	0,007	0,0139	0,004	0,039	0,003
FHH fractal	2,631	2,625	0,0923	0,03	2,760	2,507
NIVEL 50 cm (n = 12)	PROMEDIO	MEDIANA	DESVIACIÓN ESTANDAR	Desv stand /mediana	VALOR MÁX	VALOR MIN
BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	5,873	4,832	3,432	1,0	12,864	2,003
DEGAS(g g <sup>-1</sup> )	0,0163	0,0105	0,0120	0,003	0,042	0,006
FHH fractal	2,647	2,662	0,0751	0,02	2,738	2,494

**Tabla 4.2. Valores de promedio, mediana, desviación estándar, error, valor máximo y mínimo para las distintas profundidades del relave Domeyko.**

NIVEL 2 cm (n = 8)	PROMEDIO	MEDIANA	DESVIACIÓN ESTANDAR	Desv stand /mediana	VALOR MÁX	VALOR MIN
BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	5,020	4,074	3,006	1,06	11,156	2,152
DEGAS(g g <sup>-1</sup> )	0,011	0,011	0,00342	0,001	0,017	0,005
FHH fractal	2,624	2,635	0,0383	0,01	2,661	2,534
NIVEL 50 cm (n = 6)	PROMEDIO	MEDIANA	DESVIACIÓN ESTANDAR	Desv stand /mediana	VALOR MÁX	VALOR MIN
BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	8,764	4,024	8,185	3,09	24,521	2,292
DEGAS(g g <sup>-1</sup> )	0,0146	0,014	0,007	0,003	0,027	0,005
FHH fractal	2,655	2,682	0,0896	0,03	2,746	2,488

En Delirio, BET y FHH fractal aumentan su promedio y mediana desde el nivel somero al más profundo. La desviación estándar es >1 en BET, mientras que para las otras variables la dispersión de datos no es tan elevada. Los valores máximos para BET, degas y FHH fractal los presentan las muestras DR07C, DR13s y DR04A, respectivamente.

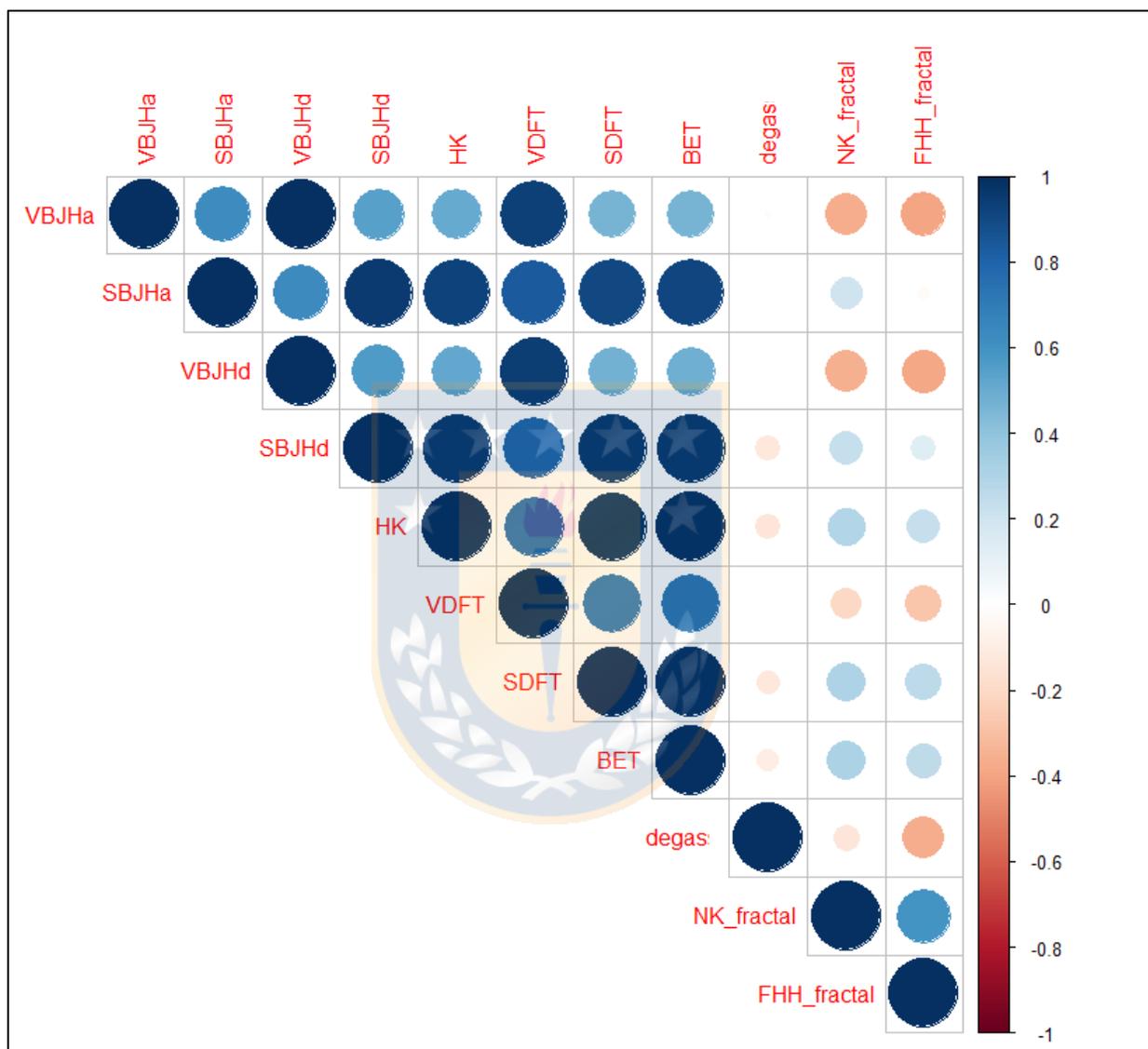
Para Domeyko también se observa un aumento en BET y FHH fractal a medida que se hace más profundo el sistema. La desviación estándar en FHH fractal y degas es baja, mientras que en BET es alta, con números >3. DK11C, DK15C y DK10C son las muestras con valores más altos para BET, degas y FHH fractal.

## 4.2 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

### 4.2.1 Análisis de componentes principales de parámetros BET

El correlograma (Figura 4.1) es una visualización de la correlación de Pearson. En él se comparan las correlaciones que tienen los parámetros aplicados al momento de medir volumen, superficie y fractal. Para el método BJH, su adsorción y desorción están altamente correlacionados, alcanzando valores superiores a 0,95 en volumen y superficie, lo que señala la similitud en sus mediciones. Todas las mediciones volumétricas están estrechamente relacionadas entre sí y negativamente correlacionadas con los fractales. Sus similitudes llegan a valores de 0,95 y - 0,40, respectivamente. Además, las variables superficiales también se encuentran muy relacionadas entre sí (>0,90 para SBJHa, SBJHd, SDFT y BET). Por último, indicar que degas no tiene correlaciones

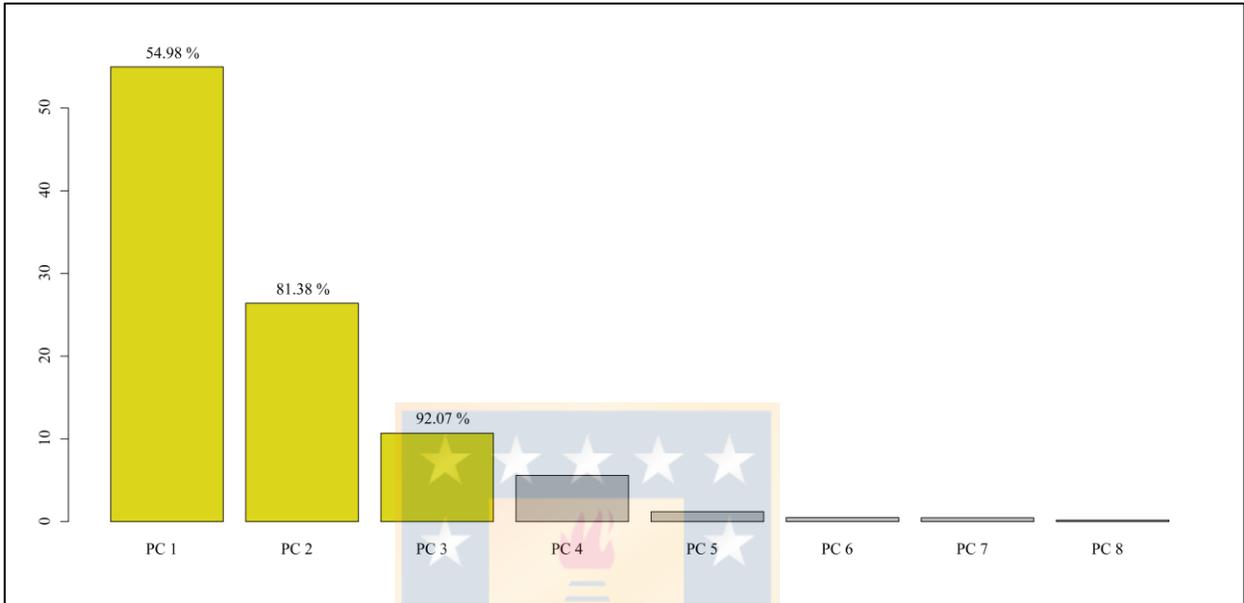
significativas, solo tiene una intermedia negativa con FHH\_fractal (valores cercanos a  $\sim 0,36$ ). En el Anexo C se encuentran los datos ingresados obtenidos a partir de las mediciones del estudio, y además se observan los valores resultantes del correlograma.



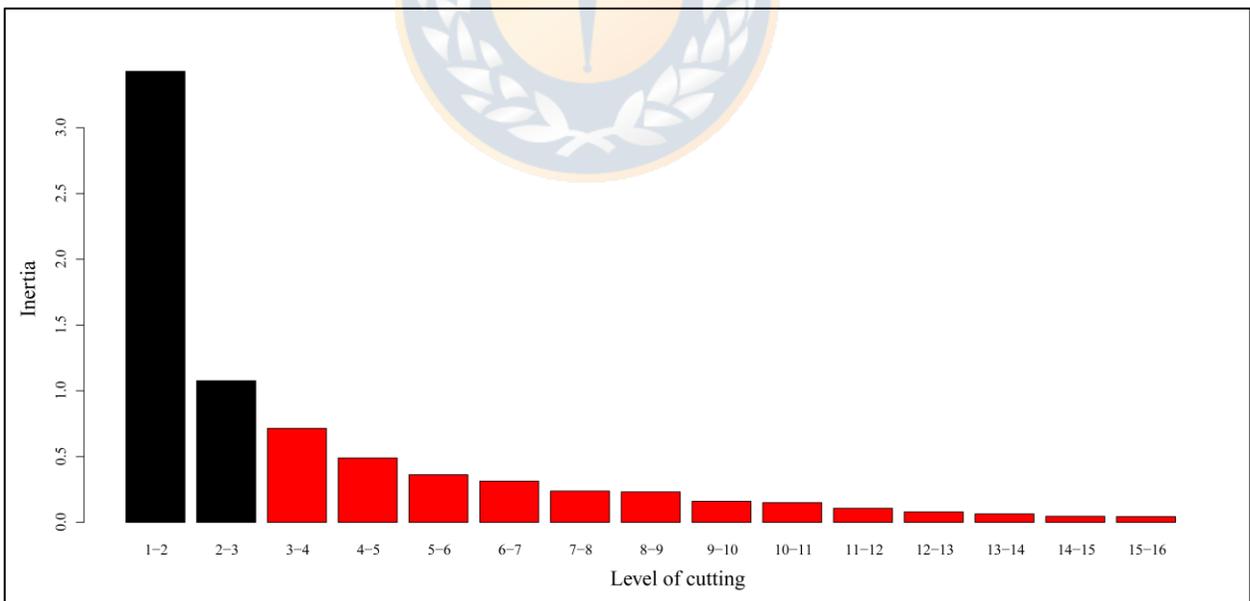
**Figura 4.1.** Matriz de correlación entre las variables. Mientras más intenso el color, más alta es su relación. VBJH: Volumen obtenido del método BJH, SBJH: Superficie determinada del método BJH (a: adsorción y d: desorción), VDFT: volumen del método DFT, degas: pérdida de volumen calculada después de la desgasificación, NK y FHH: métodos para calcular el número de fractales.

El análisis de componentes principales se realiza con las variables VBJHa, SBJHa, HK, VDFT, BET, degas, FHH y NK fractal, ya que no tienen valores de correlación  $>95\%$ , y, por lo tanto, se consideran determinantes. A pesar de que HK y BET tienen una relación muy estrecha, se mantienen ambas debido a que miden variables distintas. El resultado de este análisis (Figura 4.2)

indica que los 3 primeros componentes principales permiten explicar más del 90% de las varianzas de la información, lo que es una extensiva representación de los datos. Además, con el gráfico de *inertia gain* se determina la cantidad de 3 grupos para la jerarquización y clusterización (Figura 4.3).



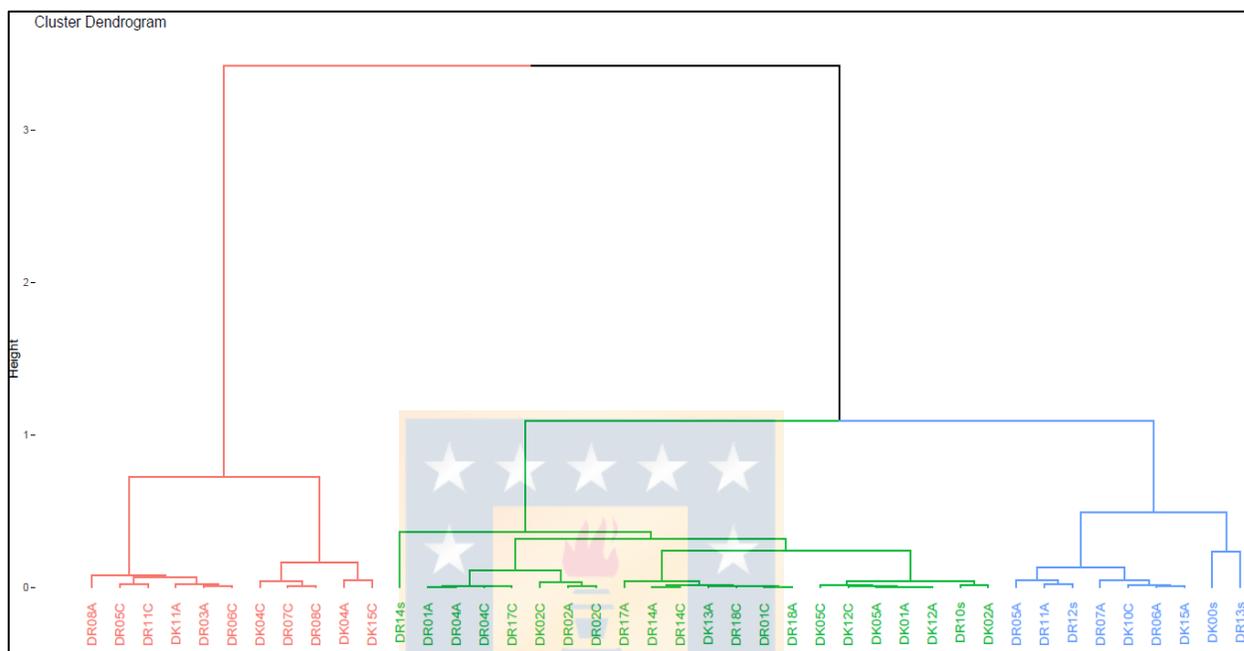
**Figura 4.2.** Gráfico de barras ACPI. Indica los componentes principales en el eje “x” y el porcentaje de la varianza explicada por cada una de ellos en el eje “y”.



**Figura 4.3.** Gráfico de barras de *inertia gain* ACPI. En el eje “y” se indica el grado de *inertia gain* y en el eje “x” la cantidad de clústeres necesarios.

De la clusterización jerárquica se obtiene un dendrograma o árbol jerárquico (Figura 4.4), que para este caso permite graficar los datos en 3 clústeres o grupos distintos. Como primera observación,

no existe diferencia entre los tranques Delirio y Domeyko, a pesar de que entre ellos hay una distancia geográfica superior a los 200 km. Esto es debido a que en estos análisis no está considerada la composición mineralógica, sino que sólo las propiedades microestructurales.



**Figura 4.4.** Dendrograma o árbol jerárquico. Se divide en 3 grupos o clústeres indicados con color rojo, verde y azul. Por el análisis de componentes principales se nombraron como los clústeres BET, Fractal y Degas.

Para describir los clústeres, se considera el orden de izquierda a derecha (rojo – verde – azul). El primero de ellos – rojo - está compuesto por 11 muestras: 7 de Delirio y 4 de Domeyko. En cuanto a la profundidad, son 4 muestras de 2 cm y el resto de 50 cm. En este grupo no se encuentran costras o sulfatos.

El verde es el más numeroso, abarcando 20 muestras que corresponden a más de la mitad del total. De esta cantidad pertenecen 12 a Delirio y 8 a Domeyko. En general, las muestras que son de la misma columna están en este grupo: DR01A – DR01C, DR02A – DR02C, DR04A – DR04C, DR14A – DR14C, DR17A – DR17C, DR18A – DR18C, DK02A – DK02C, DK05A – DK05C y DK12A – DK12C. Finalmente, 2 de los sulfatos se encuentran en esta división: DR10s y DR14s.

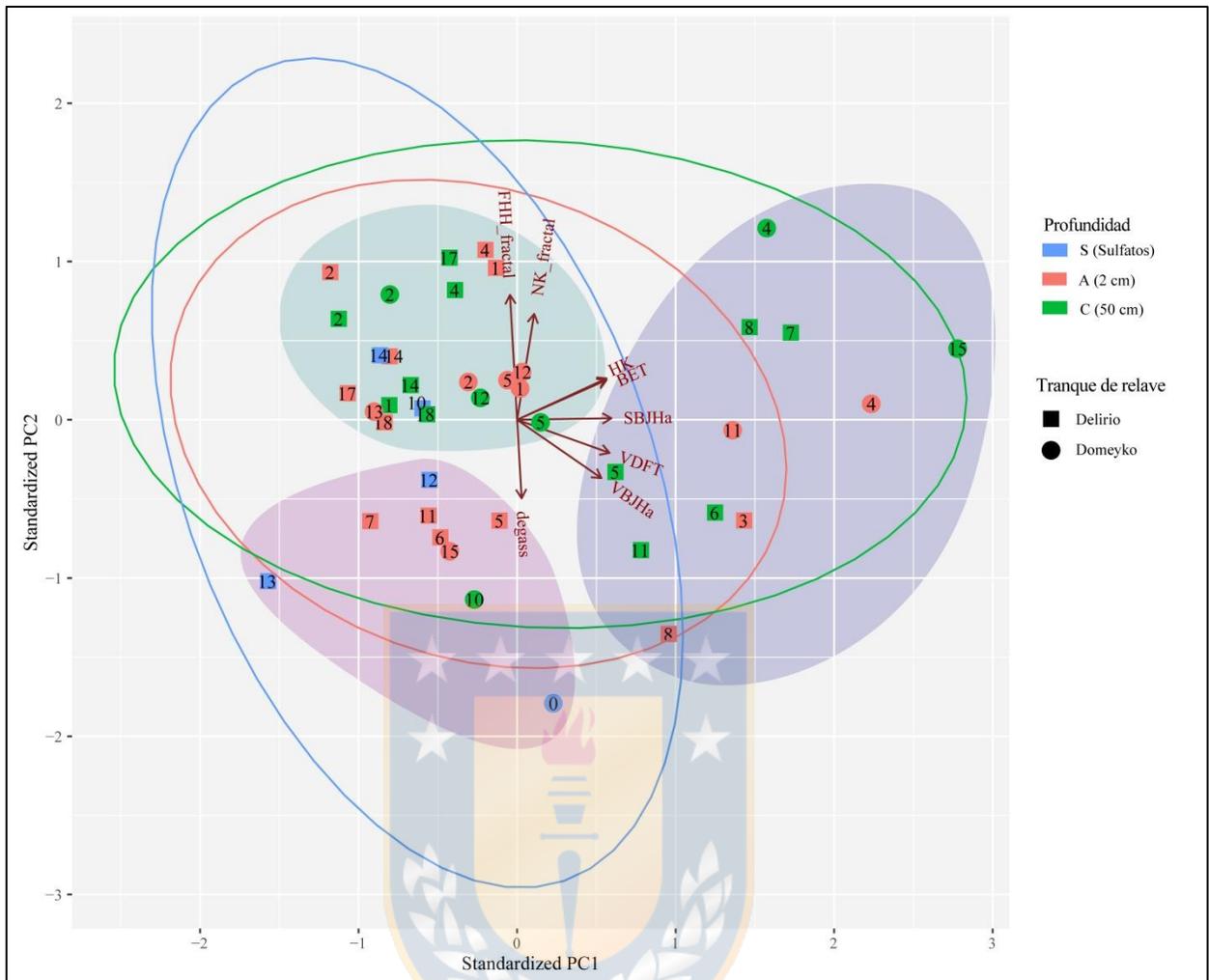
El último, azul, está conformado por 10 muestras, que en su mayoría corresponden a Delirio y solo 2 a Domeyko. Aquí están agrupados la mayoría de los sulfatos: DR03s, DR12s, DR13s, DK00s.

El hecho de que las costras no estén separadas en un grupo aparte se condice con que se forman a partir de otros relaves y no es material nuevo. Cabe mencionar que en este grupo, 9 muestras pertenecen al nivel de 2 cm (ya que los sulfatos también pueden ser considerados como una extensión de este sector).

No hay cambios significativos entre las muestras de la misma columna que se encuentran en el clúster verde, pero si los hay en las que están en el grupo rojo y azul. Las más someras están en el primero (A) y las profundas (C) en el último (DR05A – DR05C, DR06A – DR06C, DR07A – DR07C, DR11A – DR11C y DK15A – DK15C).

El análisis de componentes principales y la clusterización revelan 3 clústeres definidos y visualizados en el mapa de factores (Figura 4.5). Los ejes “x” e “y” corresponden a los componentes principales 1 y 2 estandarizados. Ellos 2 contienen la mayoría de la información de los datos. En el PC1 (componente principal 1) tienen mayor relevancia las variables que están paralelas al eje, es decir, HK y BET. Mientras que para la PC2, las que tienen más importancia son FHH\_fractal y degas. Las otras variables restantes tienen mayor o menor representatividad en cada componente según su ángulo de inclinación.

Con respecto a las variables, es posible observar su grado de correlación según el ángulo que formen entre ellas. De esta manera, ángulos menores a 90° indican una relación positiva y su importancia va en aumento a medida que el ángulo entre las flechas es menor. Por consiguiente, en la Figura 4.5 se visualiza la fuerte correlación entre BET y HK, la que se evidencia por sus flechas sobreimpuestas. Valores igual a 90° señalan que no existe relación entre las variables, como es el caso de SBJHa y degas. Por último, valores mayores a 90° muestran correlaciones negativas que van en aumento a medida que el ángulo es mayor, por lo tanto, se observa la menor relación entre VDFT y NK\_fractal y la estrecha correlación entre FHH\_fractal y degas.



**Figura 4.5. Mapa de factores ACPI.** Las flechas representan variables escogidas: VBJHa, SBJHa, VDFt, HK, BET, degas, NK y FHH fractal (para abreviaciones consultar la Figura 4.2). El cuadrado simboliza a Delirio y el triángulo a Domeyko. Los números representan a cada muestra. En color azul son sulfatos, rojo y verde para 2 cm y 50 cm de profundidad, respectivamente. Por último, los polígonos violetas, verde oscuro y azul son los clústeres determinados por el análisis de componentes principales (es decir Degas, Fractal y BET).

Las muestras se encuentran dispersas según sus mediciones alrededor de los ejes. Como primera observación, es necesario mencionar que ninguna pareja está localizada en el mismo sitio, por lo tanto, existe un cambio en sus propiedades físicas desde un nivel a otro. En general, el comportamiento de las muestras se puede dividir en 3 patrones diferentes:

Una parte de ellas indica una predominancia de movimiento en el componente vertical, la que está relacionada con una disminución en el número fractal, valor que tiene interpretación como la rugosidad de la partícula, y un aumento en el degas como lo son DR02A – DR02C, DR14A –

DR14C y DK05A – DK05C. También existe el proceso inverso, es decir, un aumento en la rugosidad y una disminución en el degas, comportamiento que queda registrado por DK04A – DK04C.

El segundo comportamiento está representado por un importante componente horizontal, esto es, un aumento en las variables de área y volumen. En general, DR05A – DR05C, DR06A – DR06C, DR11A – DR11C, DR18A – DR18C y DK12A – DK12C tienen incrementos promedios en VBJHa, VDFT, BET, HK y SBJHa y menores variaciones en FHH\_fractal, NK\_fractal y degas.

Por último, se encuentran las muestras DR01A – DR01C, DR04A – DR04C y DR17A – DR17C que tienen variaciones en ambas componentes, esto quiere decir que tanto el aumento o la disminución de las variables de volumen y superficie como las de rugosidad, tienen relevancia similar.

La información de las muestras DR07A – DR07C, DR08A – DR08C y DK15A – DK15C indica grandes cambios en las variables desde un nivel de profundidad a otro, y como se observa en la Figura 4.5, todas ellas presentan un incremento importante en las variables de volumen y área, especialmente las de BET y HK (y fractal en el caso de las DR8) el que está descrito en la Tabla 4.3.

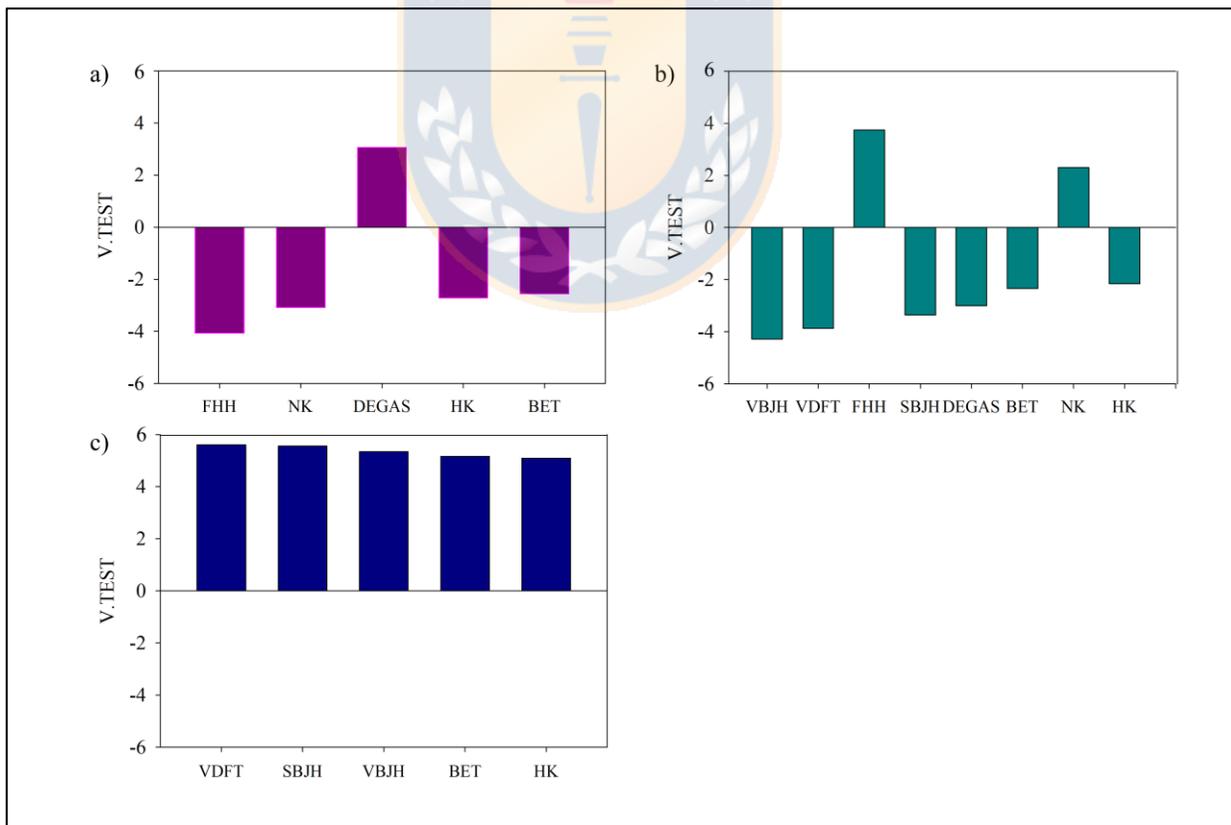
**Tabla 4.3. Valores de FHH fractal, BET, SBJHa, HK y NK fractal para las muestras que tienen alta variabilidad entre la misma columna.**

Muestra	FHH fractal	BET	SBJHa	HK	NK fractal
DR07A	2,558	1,502	0,899	0,001	2,400
DR07C	2,665	12,864	4,712	0,004	2,790
DR08A	2,538	5,081	3,202	0,002	2,419
DR08C	2,669	9,394	4,712	0,004	2,764
DK15A	2,534	2,481	1,873	0,001	2,760
DK15C	2,682	13,621	6,563	0,006	2,702

La población de sulfatos está controlada principalmente por la segunda componente, es decir, varía de forma vertical según su contenido en degas y FHH\_fractal. Con valores altos de degasificación están DK00s DR13s y DR12s, mientras que los superiores en FHH\_fractal son DR10s y DR14s.

Las elipses estadísticas que se observan están caracterizadas según su ubicación en el relave, de esta manera la azul corresponde a los sulfatos, la roja y la verde pertenecen a 2 cm y 50 cm de profundidad, respectivamente. Estas formas indican un cambio de comportamiento frente a las distintas variables del estudio, por consiguiente, se visualiza el avance desde la elipse azul, que está distribuida según degas y fractales, hasta la de color verde, nivel que está influenciado por las variables superficiales y volumétricas. Entre los dos extremos se encuentra la elipse roja, que marca la transición a profundidad. El cambio de un nivel a otro en ambos tranques de relaves está relacionado con los distintos procesos que predominan en cada uno de ellos.

Los clústeres dividen a la Figura 4.5 en 3 campos: El violeta, el verde oscuro y el azul, que agrupan a la totalidad de las muestras. La división se realiza según la influencia, tanto positiva o negativa, de las distintas variables ingresadas al análisis de componentes principales (Figura 4.6). Inicialmente se caracterizan por sus valores de degas, fractal y BET, y son nombrados por estas mismas.



**Figura 4.6.** Gráfico de barras valores de v.test/variables ACPI. Se grafican los 3 clústeres indicados en el mapa y las distintas variables que los caracterizan. FHH y NK = fractales, degas = desgasificación de la muestra, HK = microporosidad. Violeta = Degas, verde oscuro = Fractal, y azul = BET.

El clúster Degas está conformado por 5 variables que corresponden a FHH fractal, NK fractal, HK y BET, sus valores oscilan entre -4 a -2 de izquierda a derecha. Las muestras de este grupo tienen valores altos en desgasificación y bajos en volumen, área y fractal. Por lo tanto, se ubican en el sector positivo de la PC1 y negativo de la PC2 (parte inferior de la Figura 4.5). En este clúster es donde se encuentra la mayoría de la población de sulfatos, ya que 3 de los 4 están en él. Los valores de desgasificación que tienen DK00s y DR03s permiten que sean los límites del polígono, y corresponde al clúster del dendrograma que contiene gran cantidad de muestras del nivel de 2 cm.

En el análisis del clúster Fractal (el más numeroso) se utilizan 7 variables: VBJHa, VDFT, SBJHa, degas, BET y HK, con valores negativos que van desde -4,5 a -2,5 de izquierda a derecha. FHH y NK fractal son ambas positivas y varían desde 3,9 a 2,1. La relación entre las mediciones hace que su posición en el mapa de factores sea en el cuadrante donde PC1 es negativo y PC2 es positivo (izquierda superior). Este grupo representa la mayoría de las muestras con valores bajos en mediciones volumétricas, superficiales y degas, pero altas en su rugosidad. Las muestras pareadas que no presentan grandes cambios en sus propiedades horizontales ni verticales se centran en este grupo: DR01A – DR01C, DR02A – DR02C, DR04A – DR04C, DR14A – DR14C, DR17A – DR17C, DR18A – DR18C, DK02A – DK02C, DK05A – DK05C y DK12A – DK12C. Por último, mencionar que en este grupo está la muestra de sulfato restante DR14s con valores intermedios de fractal.

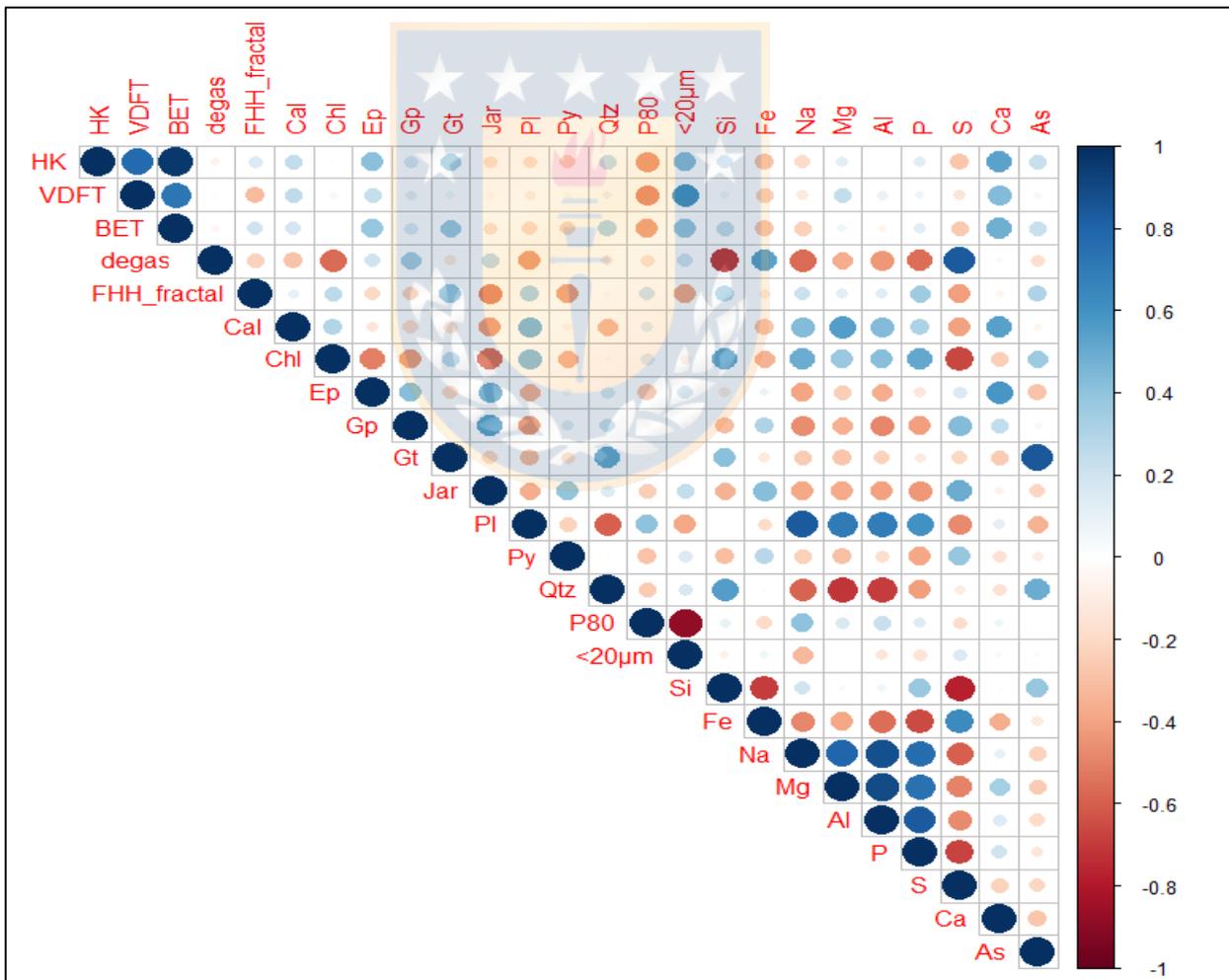
En el tercer y último clúster BET, las 5 variables principales son: BET, HK, SBJHa, VDFT, VBJHa todas positivas y con valores que disminuyen desde 6 a 5, es decir, todas influyen de manera similar. Estas características indican su ubicación en el lado derecho del mapa, donde PC1 es positivo y PC2 puede ser positivo o negativo. Las muestras de este sector tienen altos valores en sus mediciones volumétricas y superficiales, mientras que fractal y degas no tienen influencia en la clusterización. Es el símil del dendrograma que está caracterizado por el gran número de muestras pertenecientes al nivel de 50 cm. Las columnas que presentan mayores desplazamientos en el mapa de factores migran desde el clúster violeta hasta el clúster BET.

Los clústeres Degas y Fractal difieren entre sí por los valores de las variables por los cuales reciben sus nombres, por lo tanto, se encuentran extendidos a lo largo del eje “Y”. Se diferencian del clúster

BET por sus valores en las mediciones volumétricas y superficiales, por lo que está emplazado a lo largo del eje “X”.

#### 4.2.2 Análisis de componentes principales de parámetros químicos, mineralógicos, granulométricos y BET.

Con el fin de obtener una mejor comprensión y visualización de la información, se seleccionaron variables para una caracterización adecuada. Como resultado de esto, se presenta un correlograma (Figura 4.7) con las principales variables químicas, mineralógicas, granulométricas y microestructurales. Los datos ingresados en el correlograma y el resultado de la correlación se encuentran en el Anexo D.



**Figura 4.7.** Matriz de correlación de las principales variables químicas, mineralógicas, granulométricas y físicas. Variables mineralógicas: cal = calcita, chl = clorita, ep = epidota, gp = yeso, gt = goetita, jar = jarosita, pl = plagioclasa, py = pirita, qt = cuarzo. Variables granulométricas: P80 = fracción que se queda en el tamiz 80, <20µm = partículas inferiores a 20 micrones.

HK y BET son variables físicas muy correlacionadas entre sí ( $\sim 1$ ), y además tienen relaciones positivas de rango intermedio (0,30 – 0,50) con epidota, goetita,  $<20 \mu\text{m}$  y Ca, y negativas con la granulometría P80, Fe y S. Se debe mencionar que tienen correlaciones bajas (0,10 – 0,20) con FHH\_fractal, calcita, yeso, cuarzo y As, todas estas de carácter positivo. Por otro lado, presenta correlaciones negativas bajas con jarosita, plagioclasa, pirita y Na. VDFT tiene valores similares a los mencionados anteriormente, con la diferencia de que es inversamente proporcional al FHH\_fractal.

Degas tiene rangos de correlación entre 0,6 y 0,8 con la clorita, Si, Na, P, Fe, y S, donde sólo los últimos dos son de carácter positivo. Con valores intermedios que oscilan entre 0,20 – 0,4, se encuentran FHH\_fractal, calcita, Mg, plagioclasa, Al y yeso, todas negativas a excepción de la última. Por último, con números inferiores a 0,20, están la epidota, cuarzo,  $<20\mu\text{m}$ , jarosita, goetita, P80 y As, donde sólo los cuatro primeros tienen signo positivo.

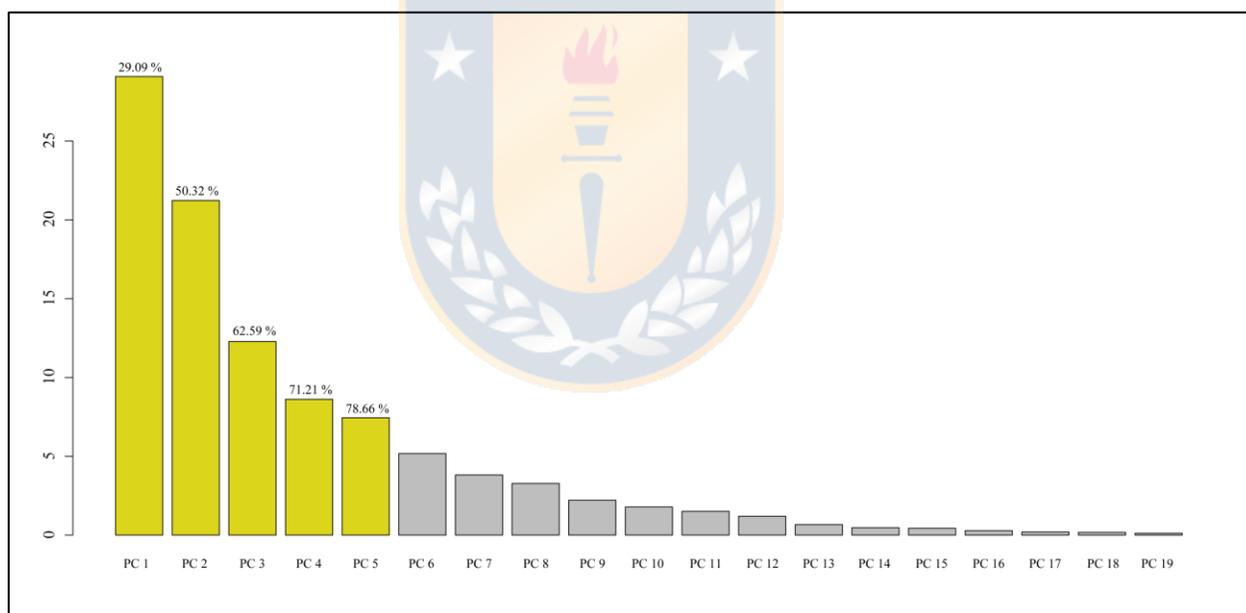
Con respecto al FHH\_fractal y sus correlaciones, se observan valores intermedios entre 0,30 y 0,50 con goetita, fósforo, jarosita, pirita, azufre y  $<20\mu\text{m}$ , que con excepción de las dos primeras, todas son negativas. En rangos de 0,10 – 0,30 están presentes las variables yeso, plagioclasa, epidota, P80, Si y As, todas de manera positiva menos la primera.

Las relaciones mineralógicas y químicas tienen comportamientos similares cuando el elemento es parte de los componentes del mineral. De esta manera, se tiene que elementos como el Na, Al y Ca tienen lazos muy estrechos con la plagioclasa (0,70); el Ca con la calcita (0,60); el Mg, Al y Si con la clorita (0,40 – 0,60); el S y Fe con la jarosita y pirita (0,40 – 0,60); el Si con el cuarzo (0,50).

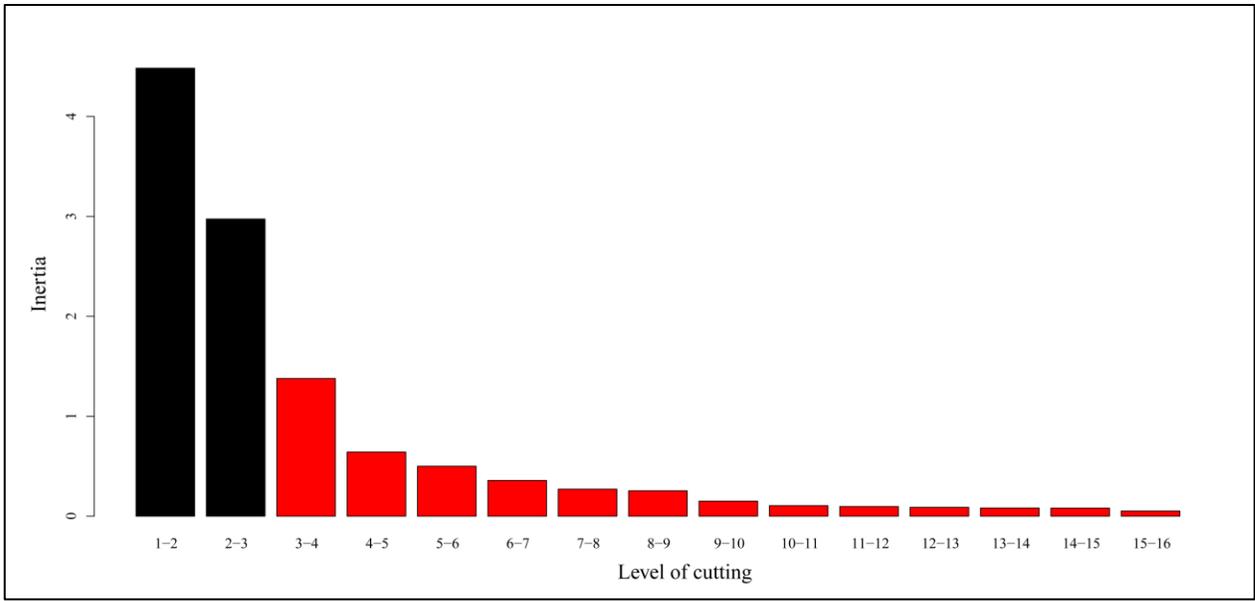
Las correlaciones positivas o negativas entre minerales pueden ser explicadas por el origen en común y su crecimiento en conjunto, por ejemplo, la plagioclasa, la calcita y la clorita son minerales primarios y suelen pertenecer a una misma asociación. Mientras que el yeso y la jarosita son minerales secundarios, formados a partir de reacciones químicas ocurridas en el mismo relave. Importante destacar el comportamiento de la epidota con la pirita, que son minerales primarios pero que tienen una relación positiva con los minerales secundarios y negativa con los primarios, y, por lo tanto, comportamientos inversos.

Las variables granulométricas tienen comportamientos contrarios entre ellas, y se correlacionan de la siguiente manera: P80 con la mineralogía primaria y  $<20\ \mu\text{m}$  con la secundaria. La mayor actividad eólica sucede en la fracción P80, donde las partículas se encuentran más erodadas, pero no están disueltas y tienen menor porosidad, por lo que el valor de desgasificación es bajo. Mientras, para  $<20\ \mu\text{m}$  son en general partículas más arcillosas y más expuestas a reacciones químicas que aumentan su porosidad, provocando altos valores en su desgasificación.

El análisis de componentes principales se realiza con las 19 variables con correlación  $<95\%$ , a excepción de HK y BET (explicado en el análisis anterior), y de la pirita con el S ya que no todo el S se corresponde con la pirita. El gráfico de este análisis (Figura 4.8) indica que los primeros 5 componentes principales abarcan más del 78 % de las varianzas de toda la información. Finalmente, el gráfico de barras de *inertia gain* recomienda dividir la jerarquización en 3 clústeres (Figura 4.9).

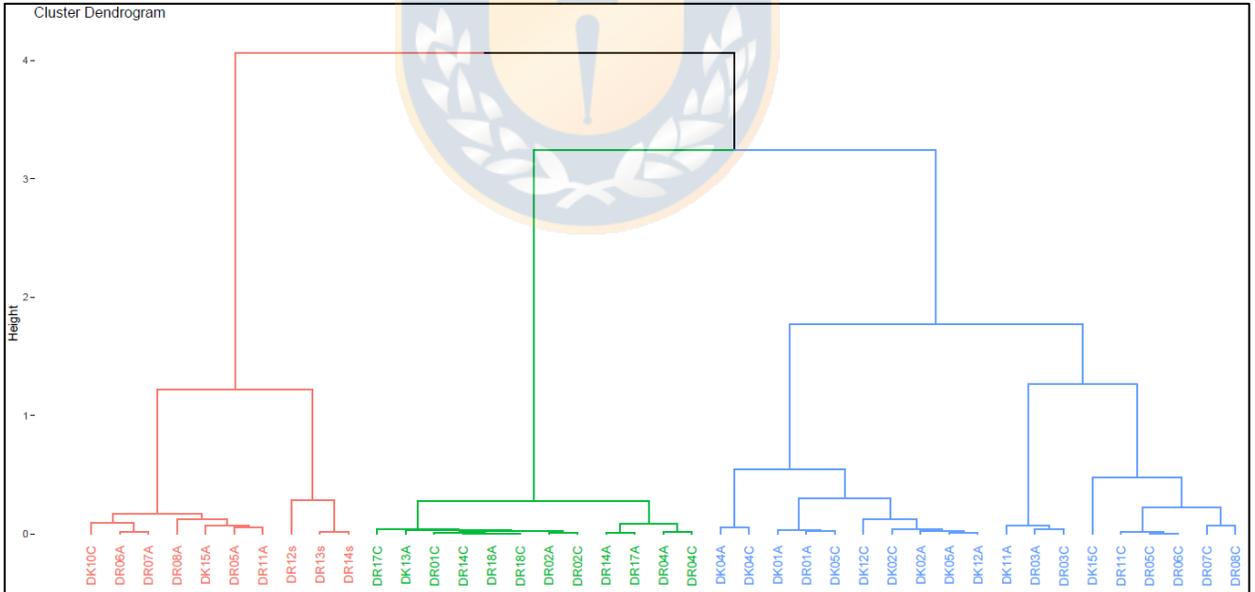


**Figura 4.8.** Gráfico de barras ACP 2. Indica los componentes principales en el eje “x” y la varianza explicada por cada una de ellos en el eje “y”.



**Figura 4.9.** Gráfico de barras de inercia gain ACP2. En el eje “y” se indica el grado de inercia gain y en el eje “x” la cantidad de clústeres necesarios

La clusterización está representada en el siguiente dendrograma (Figura 4.10), el cual señala 3 clústeres de izquierda a derecha: rojo, verde y azul.



**Figura 4.10.** Dendrograma o árbol jerárquico con las principales variables químicas, mineralógicas, granulométricas y físicas. Se divide en 3 grupos o clústeres indicados con color rojo, verde y azul.

El clúster rojo está compuesto por 10 muestras: 8 de Delirio y sólo 2 de Domeyko. Este grupo, con excepción de una muestra (DK10C), contiene solo información de los niveles más superficiales, es decir, de la capa 2 cm y los sulfatos.

El clúster verde tiene 12 muestras, 11 de Delirio y 1 de Domeyko. No existe una diferenciación entre los horizontes (hay 6 de cada uno), de hecho, casi todas las muestras tienen a su par en este grupo menos DR01C y DK13A.

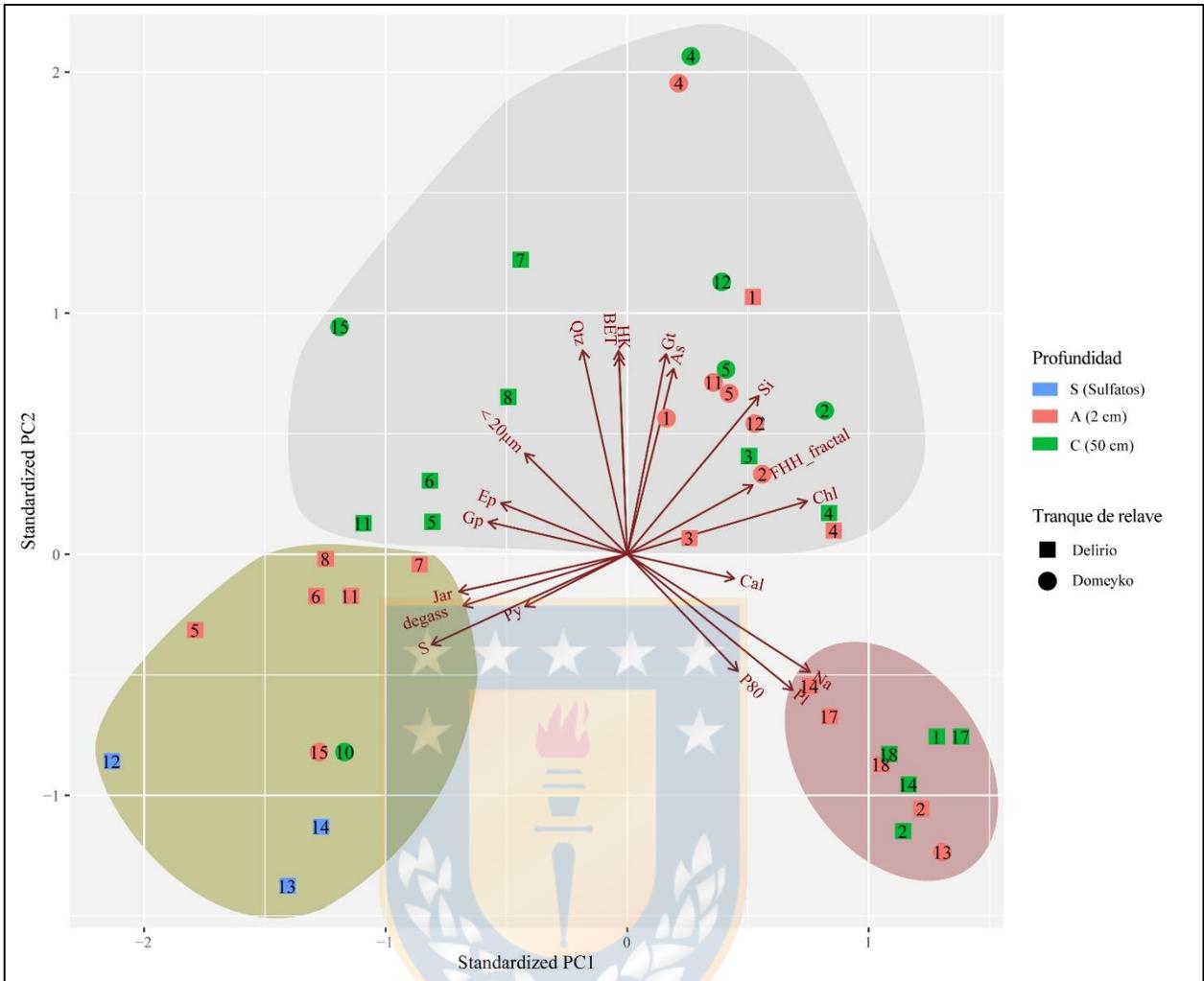
El último grupo es el más numeroso, con 19 muestras: 8 de Delirio y 11 de Domeyko. Es un clúster que almacena la principal cantidad de información del relave Domeyko y la minoría de Delirio, caso contrario que con los otros anteriormente descritos.

Esta clusterización logra separar un clúster formado solamente con muestras superficiales y otros dos con la mezcla de ambos. Además, divide a Delirio y Domeyko, siendo rojo y verde para el primero y azul para el último.

En el mapa de factores se visualiza el resultado del análisis de componentes principales (Figura 4.11). La longitud de las flechas indica la cantidad de información explicada por cada variable (en términos de varianza), por consiguiente, las variables microestructurales y granulométricas explican menos información que las mineralógicas y químicas.

Las variables se encuentran separadas en 3 grupos: El primero es el superior y está conformado por los parámetros físicos de BET y FHH fractal, que a su vez se correlacionan con cuarzo, goetita, As, Si y clorita, todas de forma positiva. El segundo es el inferior izquierdo, y en él se encuentran <20 µm, yeso, epidota, jarosita, azufre y piritita. Con las últimas tres, la correlación es elevada.

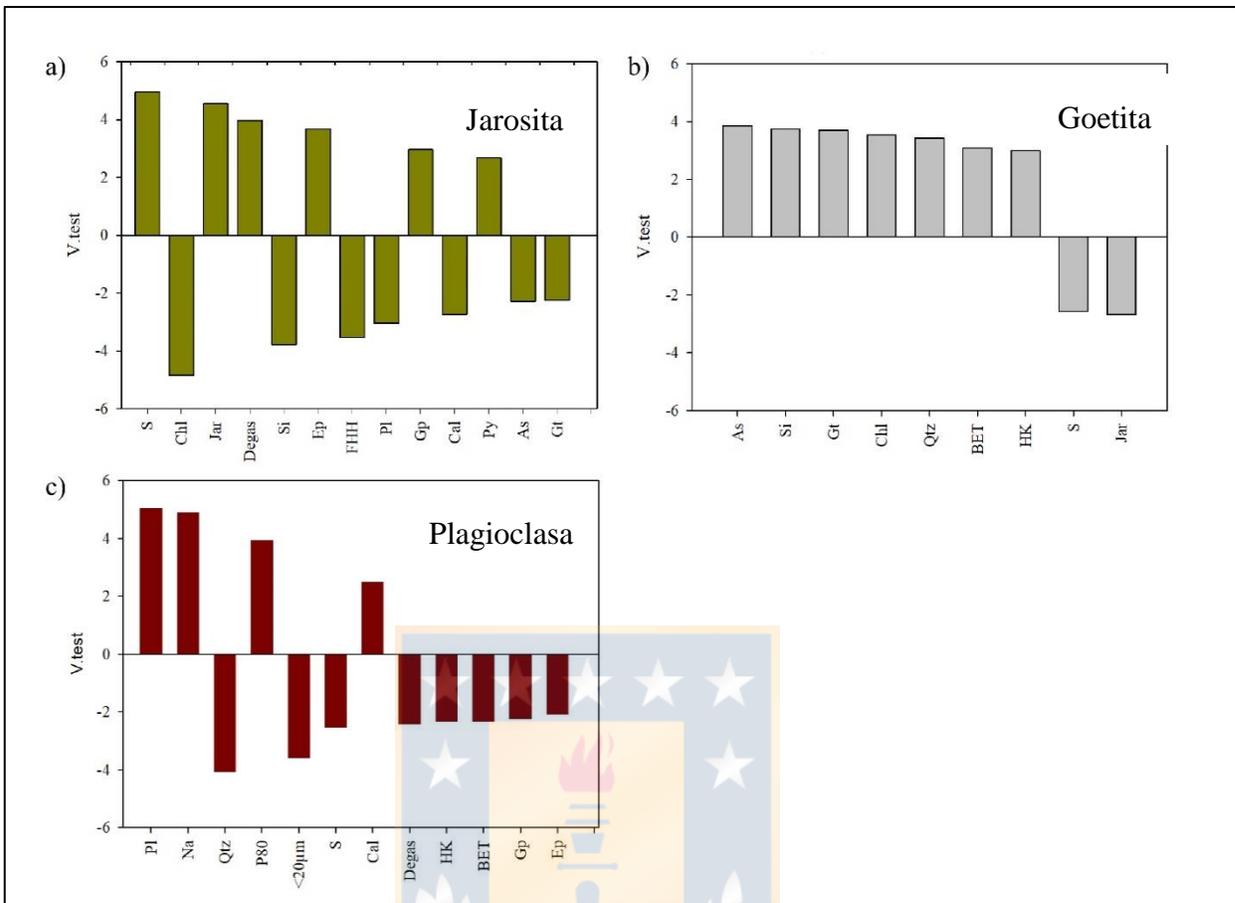
Si bien el comportamiento mineralógico y químico de las muestras de una misma columna es similar, existe un cambio en sus propiedades físicas que se expresa en un desplazamiento de las mismas en el eje BET, FHH fractal y degas. Esto produce que algunas muestras se encuentren muy separadas de su par. De esta manera, se puede ver como las distintas columnas cambian a lo largo del eje de la variable correspondiente: Para FHH fractal hay un aumento en DR03A – DR03C y DK02A – DK02C; en el caso de BET y HK las muestras DR07A – DR07C, DR11A – DR11C y DK15A – DK15C incrementan sus valores; por último en degas hay una disminución de esta variable hacia profundidad, esto queda evidenciado con las series DR05A – DR05C, DR06A – DR06C y DR08A – DR08C.



**Figura 4.11. Mapa de factores ACP2.** Las flechas representan variables escogidas (para abreviación consultar Figura 4.5). El cuadrado simboliza a Delirio y el triángulo a Domeyko. Los números representan a cada muestra. En color azul son sulfatos, rojo y verde para 2 cm y 50 cm de profundidad, respectivamente. Por último, los polígonos amarillo, gris y rojo son los clústeres determinados por el análisis de componentes principales (es decir de Jarosita, Goetita y Plagioclasa).

En comparación con el mapa de factores anterior, FHH\_fractal conserva su relación inversa con degas y se agregan a esta tendencia jarosita, azufre, pirita y en menor grado el yeso con la epidota. El primer y segundo clúster están relacionados con una variable BET, mientras que para el tercero no hay ninguna que se pueda ligar con plagioclasa, Na, P80 y calcita.

Para complementar la figura anterior, se tienen los gráficos de valores v.test de cada clúster (Fig. 4.12), además de la descripción para los grupos.



**Figura 4.12. Gráfico de barras valores de v.test/variables ACP2.** Se grafican los 3 clústeres indicados en el mapa y las distintas variables que los caracterizan. FHH y NK = fractales, degas = desgasificación de la muestra, HK = microporosidad, S = azufre, chl = clorita, jar = jarosita, Si = silicio, ep = epidota, pl = plagioclasa, gp = yeso, cal = calcita, py = pirita, As = arsénica, gt = goetita, qtz = cuarzo, Na = sodio.

El clúster amarillo o de Jarosita (Figura 4.12a) está formado por 13 variables, de las cuales 6 son positivas y 8 negativas. Están ordenadas de izquierda a derecha según su relevancia y los valores van desde  $\pm 5$  a  $\pm 2$ . La ubicación del grupo es en el sector de la esquina inferior izquierda, que se caracteriza por tener las muestras con altos valores en S, jarosita, degas y muy bajos valores de clorita, Na y Si. Este clúster corresponde al que contiene la mayor parte de los sulfatos y muestras del nivel 2 cm. Además, como se aprecia en la Figura 4.12, hay un aumento de la desgasificación a medida que la profundidad disminuye.

El segundo grupo (4.12b) corresponde al clúster gris o de Goetita, y está basado en la interacción de 7 variables, las que van disminuyendo sus valores v.test desde 4 a -3. El clúster está ubicado en la parte superior del mapa, y en él se encuentran las muestras con altos valores de goetita, As,

cuarzo, FHH\_fractal, BET y HK, y bajos valores en jarosita y plagioclasa. Es el grupo que está más influenciado por las variables BET, y en donde están la mayoría de las muestras provenientes del tranque de Domeyko. Es importante destacar que en este grupo están los valores más altos de As, mineral que es tóxico.

Por último, el grupo de color rojo (el clúster de Plagioclasa (Figura 4.12c) está identificado por 12 variables, que a pesar de que en su mayoría son negativas (-4 a -2), las positivas son las que tienen mayor importancia (plagioclasa y Na con valores de ~5). En este clúster, que está localizado al lado derecho de la figura 4.11, están las muestras con valores altos en plagioclasa y Na, y bajos de cuarzo.

#### 4.4 DESCRIPCIÓN GENERAL DE CLÚSTERES POR LOS ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Del primer análisis de componentes con las variables de BET (fractal, volumen, área y degas) se obtienen 3 clústeres:

- 1- Degas: La principal característica son sus valores altos en degas, es decir masa perdida después de la desgasificación de la muestra. Por otro lado, actúan negativamente las variables fractal y BET. Por lo tanto, las muestras de este clúster tienen baja área superficial y rugosidad. Este grupo está compuesto principalmente por muestras de los niveles superficiales (2 cm y sulfatos), a excepción de una profunda (DK10C).
- 2- Fractal: Caracterizado por la fuerte influencia positiva de los métodos FHH y NK fractal, que indica gran rugosidad en la partícula. Por otro lado, el resto de variables BET son negativas y señalan baja reactividad y porosidad. Finalmente, en este clúster se encuentran la mayor cantidad de muestras, y está concentrada la mayoría que pertenecen a la misma columna
- 3- BET: Su principal rasgo es el gran control que ejercen las variables volumétricas y superficiales: VDFT, SBJH, VBJH, BET y HK, siendo esta la principal diferencia con los

otros 2 clústeres. Este grupo está principalmente formado por muestras del nivel profundo de los relaves (50 cm).

Con el fin de realizar una investigación más completa y acabada del área de estudio, se efectúa un segundo análisis de componentes principales con variables químicas, mineralógicas, granulométricas y BET más importantes. Como resultado se tienen 3 clústeres:

- 1- Jarosita: Los valores que influyen de manera positiva son el degas, el S y los minerales secundarios como epidota, jarosita y yeso. De forma contraria actúan el fractal, los minerales primarios y sus elementos formadores. Es un clúster que está compuesto principalmente por las muestras más superficiales, las cuales tienen gran porosidad y baja rugosidad.
- 2- Goetita: Es un clúster con mineralogía estable como cuarzo y goetita, pero que contiene a los elementos tóxicos como As. Este grupo está conformado en su mayoría por las muestras del nivel profundo (50 cm) y las provenientes del tranque de Domeyko.
- 3- Plagioclasa: Caracterizado por su contenido de partículas gruesas, minerales primarios y sus elementos formadores, y además por ser el único que no está influenciado por alguna de las variables BET. Sus partículas son gruesas y además tiene baja área reactiva, lo que produce estabilidad y que no haya mayores modificaciones en su composición química. En este grupo están las muestras que pertenecen a la misma columna.

## 5. DISCUSIÓN

### 5.1 ANÁLISIS PRINCIPAL

Para comprender de mejor manera la clusterización formada y el comportamiento de las variables BET, hay ciertos factores a considerar: la mineralogía, el tamaño de partículas, la influencia del viento y la química son temas a incluir en la descripción de cada clúster.

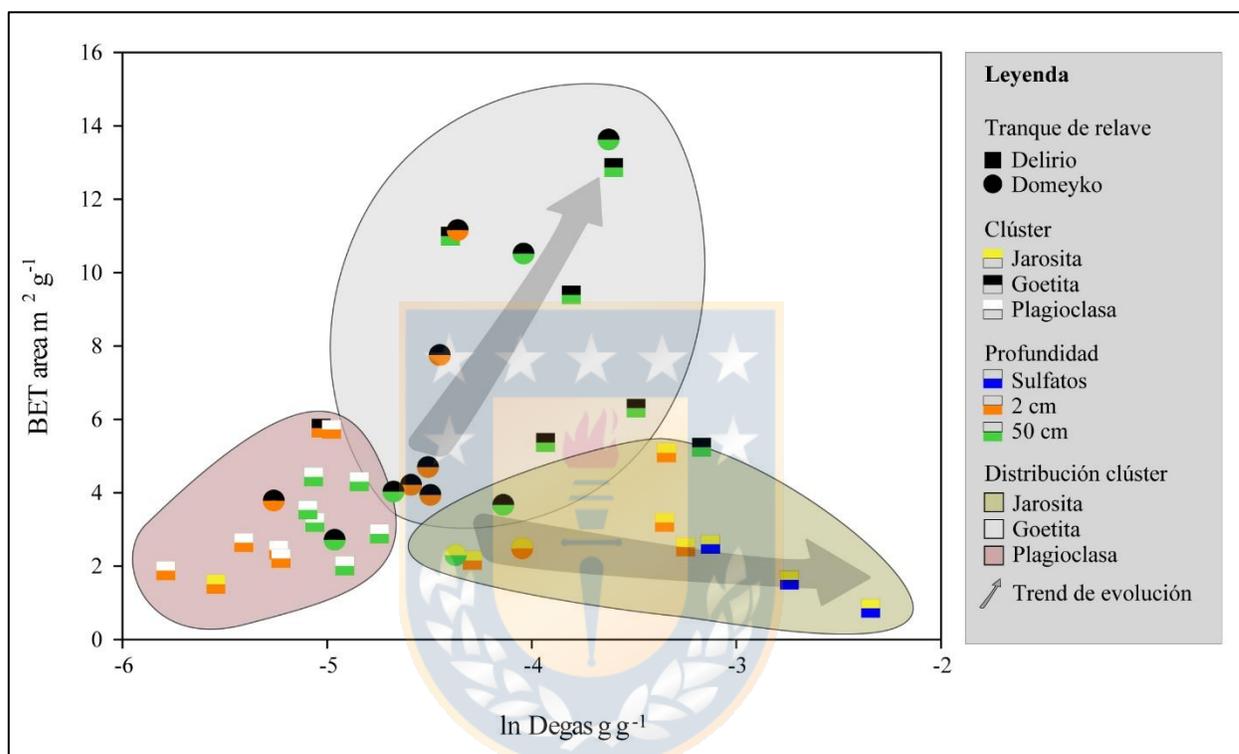
White y Brantley (2003) realizan un estudio para comprender los efectos de la meteorización en silicatos primarios, e indican un aumento en la superficie específica a causa del incremento de la porosidad interna, y un aumento de la macroporosidad por las marcas de corrosión que son causadas por la meteorización química.

La goetita es uno de los hidróxidos de Fe más estudiados por su estructura cristalina, su capacidad de adsorción de cationes, y su potencial como agente de protector medio ambiental (Liu y otros, 2014). Cuando este mineral es formado a partir de la meteorización, es pobremente cristalino y rico en defectos e impurezas, lo que provoca que tenga una muy elevada superficie. El tamaño y forma de sus partículas de ancho nanométrico y largo de varios micrones hacen que tenga altos valores de área específica ( $<132 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Liu y otros, 2014). La existencia de grupos hidroxilos, enlaces Fe – O, Fe – OH, Fe – O – Fe en su estructura y configuraciones específicas permiten que las áreas BET de la goetita sean grandes (Ghose y otros, 2010; Boily, 2012; Villalobos y otros, 2013).

La jarosita es un mineral secundario común en los relaves mineros, que se forma a partir de la oxidación de la pirita y de la meteorización de minerales alcalinos. El grupo al que pertenece se caracteriza por retener elementos tóxicos como As, Pb y Cr (Gasharova y otros, 2005). A pesar de sus similitudes con la goetita, difieren en sus valores de BET. Esta diferencia podría estar dada por sus arreglos moleculares, la ausencia de grupos acuosos y la presencia de  $\text{K}^+$  con  $\text{SO}_4^{2-}$ , que producen una nueva combinación sin los defectos e imperfecciones que aumentan el área específica del hidróxido de Fe.

Anbeek y otros (1994) señalan que la macroporosidad, grietas de corrosión y los revestimientos cristalinos influyen de manera insignificante a los valores del área rugosa. También, indican que la medición de BET es en su mayoría causada por la microporosidad y mesoporosidad de las

partículas. Por lo tanto, en niveles donde la disolución es alta, se forman macroporosidades que no serán incluidas en los valores de BET, pero sí en los de la desgasificación. El comportamiento contrario se produce cuando la cantidad de microporos es mayor debido a las imperfecciones y defectos presentes. Estos escenarios son posibles de observar en los clústeres de Jarosita y Goetita en la Figura 4.11, y marcan las distintas tendencias evolutivas de las Figura 5.1.



**Figura 5.1. Gráfico BET v/s ln Degas.** Los símbolos cuadrados corresponden a muestras del tranque de Delirio y los circulares a muestras del tranque de Domeyko. El color de la mitad superior de cada símbolo indica el clúster a la que pertenece la muestra: amarillo = Jarosita, blanco = Plagioclasa y negro = Goetita. El color de la mitad inferior permite distinguir la profundidad de la muestra: azul = superficial, naranja = 2 cm y verde = 50 cm. Los polígonos y flechas permiten entender los trend de evolución.

El tamaño de las partículas también es un factor determinante en estos tranques. El clúster Plagioclasa tiene granulometrías más gruesas (P80). Gerding y otros (2021) también indican que en este sector hay ripples, señal de la importante actividad del viento. Este grupo, debido a su baja superficie específica y su mineralogía estable, establece que los procesos químicos no son los dominantes, sino los físicos, específicamente eólicos. El hecho de que la fracción principal sea la más gruesa, sugiere una selección y clasificación por el viento, en donde las partículas más livianas ya fueron transportadas y sólo queda la fracción P80.

El grupo Jarosita presenta granulometrías más livianas (tamaño arena y arcilla). En la Figura 5.1 se observan sus altos valores de desgasificación, que, si se asume como porosidad, implica que la superficie es muy porosa y por ende de baja densidad. Además, el aumento de la desertificación y, por lo tanto, el cambio de los sectores semi-áridos, provoca que los relaves y sus costras se erosionen con mayor facilidad y sean transportadas causando un mayor impacto en el ambiente. Estas características señalan al clúster de Jarosita como de alto riesgo para ser transportado por el viento.

El As es un elemento tóxico que se obtiene a partir de la oxidación de pirita o arsenopirita, es uno de los principales contaminantes para el medio ambiente y se encuentra en la mayoría de los relaves. El resultado es As (III), que rápidamente se oxida y forma As (V), por lo que es un tema de bastante importancia. La goetita y la jarosita son minerales que ejercen un control natural de este problema, en virtud de que tienen gran capacidad absorbente (Asta y otros, 2009). El hidroxisulfato es el que presenta mayor afinidad para secuestrar el Cu y As (V), esto debido a la afinidad que tienen con el ion sulfato (Gräfe y otros, 2008). Sin embargo, la mayor cantidad de As se encuentra relacionada con el clúster Goetita y no con el de Jarosita, lo que podría indicar que este mineral, junto con el arsénico asimilado, ya habría sido erosionado y transportado por el viento - o en el caso de Delirio, que el mineral en el relave no presenta grandes concentraciones.

En el escenario donde prima la evaporación, Dolt y Fontboté (2001) describen que a medida que suben los fluidos por capilaridad, la parte acuosa se evapora provocando la formación de sales en los niveles superficiales por la sobresaturación del sistema. En Delirio, Gerding y otros (2020) encuentran sales o costras que pertenecen a los grupos de Copiapita, Coquimbita y Alunogeno, que son ricas en Al y Mg, además de acumular concentraciones importantes de Cu, Ni y Co.

El comportamiento de las costras es posible observarlo en las figuras del estudio bajo el nombre de “sulfatos”. Tienen altos valores de desgasificación, que indica gran porosidad y presencia de macroporos. Sus bajas cifras de BET y fractal se interpretan como la ausencia de microporos y de estructura cristalina, ambos asociados al escaso tiempo para cristalizar y la alta disolución de minerales en un ambiente ácido. La costra o capa que forman sobre la superficie, y su fino tamaño

de grano, hacen que este grupo sea más susceptible a ser erosionado y transportado por el viento (Meza – Figueroa y otros, 2007).

Finalmente, las siguientes secciones de la discusión están enfocadas en explicar a detalle lo descrito en este apartado.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS BET

### 5.2.1 BET

En este trabajo, se determinan grandes diferencias en los valores de superficies específicas, que varían desde 0,845 hasta 24,521 m<sup>2</sup>/g. Estas variaciones son causadas por las distintas características mineralógicas, químicas y granulométricas de las muestras.

En relación al tamaño de las partículas, diversos autores señalan la relación inversa entre el tamaño y la superficie específica (Clausen y Frabicius, 2000; Dubois y otros, 2009; Lowell, 2012). El tener muestras de 2 fracciones distintas es un factor a tener en cuenta al analizar los clústeres, dado que el clúster Plagioclasa está relacionado con la fracción P80 y, Goetita y Jarosita con las partículas más finas.

El parámetro BET puede ser tan variable en sus valores, que las muestras obtenidas con la misma composición y tamaño de grano, pero de distinta localidad, son muy diferentes entre sí. Incluso en muestras replicadas puede alcanzar un error de 10 a 20%. El grado de variación es amplio debido a la sensibilidad que tienen los factores mineralógicos, climáticos y físicos a los que están expuestas las muestras. A pesar de lo anterior, Brantley y otros (1999) realizan una recopilación de distintas mediciones de superficies específicas para diversos minerales: olivino (0,34 m<sup>2</sup>/g), cuarzo (0,40 m<sup>2</sup>/g), feldespato alcalino (0,9 m<sup>2</sup>/g) y anortita (7,6 m<sup>2</sup>/g).

Por último, Acevedo y Novoselov (2018) indican la relación entre el aumento de la superficie específica y el grado de disolución del mineral. Los niveles superficiales de sulfatos y 2 cm se encuentran propensos a sufrir procesos de disolución, debido a que están más expuestos a la meteorización y, por ende, a la alteración de la pirita.

### 5.2.2 HK

Los valores de las muestras entre los que oscila el volumen de microporos son 0,001 y 0,010 cm<sup>3</sup>/g, y además tiene una correlación positiva muy estrecha con el área BET, que es cercana a 1 (Figura 4.1).

Orolínová (2008) realiza un estudio estructural en bentonitas y su contenido en hidróxidos de Fe, entre ellos goetita, y en sus conclusiones señala que mientras se incrementa el contenido en óxidos, también lo hace BET y el volumen de microporos entre los rangos 0.8-2 nm. Esto es debido a que la medición de BET está fuertemente relacionada con la cantidad de microporos y mesoporos.

Esta particularidad se observa en el clúster Goetita: a medida que aumenta la proporción de este hidróxido, también se elevan los valores de BET y microporos, alcanzando las cifras más altas del análisis (ver Tabla 5.1). Entre los factores con influencia están los defectos e imperfecciones estructurales.

### 5.2.3 Área y volumen DFT

La superficie del método DFT no es utilizada en ninguno de los análisis de componentes principales, debido a que tiene una correlación muy alta con otros parámetros (HK y SBJHa) y por ello no se considera como influyente en los resultados.

Por otra parte, el volumen de este método es aplicado en microporos y mesoporos, ya que tiene un amplio rango de medición de 1-100 nm (Heo y otros, 2019). La diferencia en la correlación que tiene con BET y microporos, a pesar de medir las mismas características, puede ser consecuencia de la mayor amplitud que utiliza DFT.

### 5.2.4 Área y volumen BJH

Dada la similitud que tienen los valores de área y volumen calculados en la adsorción y desorción, se sugiere escoger uno de ellos para evitar la ejecución de un análisis de componentes principales erróneo. La diferencia principal entre las ramas de adsorción y desorción radica en la mesoporosidad y la histéresis de la muestra. Por esta razón, se acostumbra utilizar la adsorción (Thommes, 2004).

La superficie se encuentra correlacionada con la medida realizada con el método DFT y el área BET (ver Figura 4.1). No obstante, en esta relación, los valores de este método están subestimados en comparación a los otros: la diferencia es causada por los distintos rangos de medición que se utilizan. Si bien al igual que los otros métodos considera mesoporos y una parte de macroporos, no incorpora la medición de microporos, disminuyendo el valor de su superficie. Además, este método presenta problemas para la medición de microporos y poros de forma angosta, ya que asume la forma cilíndrica para sus cálculos, lo que también podría contribuir a la subestimación de su valor (Joewondo, 2018).

Las variables que miden el volumen y la superficie conforman el clúster BET en el primer análisis de componentes principales. Las muestras que se encuentran en él son principalmente del nivel más profundo (50 cm), y que posteriormente forman parte del clúster Goetita en el segundo análisis de componentes principales. Por lo tanto, en este grupo están las partículas con mayores superficies y volúmenes de microporos y mesoporos.

### **5.2.5 NK fractal y FHH fractal.**

La geometría fractal ha sido utilizada por estudios tanto teóricos como experimentales de adsorción de materiales para describir las irregularidades y la rugosidad de las superficies (Pfeifer, 1984).

Los valores para ambos métodos poseen mínimas discrepancias entre sí. Debido a la poca incidencia de estas diferencias es que se prefiere omitirlas.

Las muestras con valores más altos de fractal en el primer análisis de componentes principales son las que pertenecen al clúster homónimo, y en el segundo, al clúster Goetita (ver Figura 4.5 y 4.12). Los números menores pertenecen al clúster Degas y Jarosita (2,55 y 2,63), respectivamente.

El método Frenkel – Halsey – Hill fractal provee información sobre las estructuras de los poros, difusión y permeabilidad que ayuda a comprender mejor el comportamiento de los gases (Zhang y otros, 2014). En la Figura 5.4 se puede visualizar el comportamiento de esta variable con degas. En ella se aprecia que las partículas más rugosas son aquellas que pertenecen al clúster Plagioclasa y las más lisas son del grupo Jarosita. Esto es consecuencia de la relación positiva entre la disolución y los procesos químicos, ya que al producirse un incremento de estos, se destruyen las

estructuras y se eliminan los microporos (Sandoval – Díaz y otros, 2017). La tendencia negativa entre las variables degas y fractal es clara: comienza con baja desgasificación (0,006) y elevado fractal (2,69) en el clúster Plagioclasa, luego en sus valores intermedios con Goetita, y finalmente las cifras más bajas para fractal y altas para desgasificación pertenecen a Jarosita (2,56 y 0,036 respectivamente). El avance comprende desde que domina la meteorización eólica hasta donde lideran los procesos químicos y disolución.

Zhao y otros (2017) mencionan la correlación positiva entre el tamaño de grano y el valor del fractal, es decir, en muestras con grano más grueso, el tamaño de la rugosidad es mayor y por lo tanto el del fractal. Este factor también puede contribuir a lo observado en la Figura 5.4, en donde el clúster Plagioclasa, que tiene la granulometría más gruesa, posee los valores más altos de fractal en comparación con los de Jarosita y Goetita (que tienen afinidad por tamaños más finos).

### 5.3 COMPARACIÓN DE LOS ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El primer análisis de componentes principales (ACP) es realizado únicamente con las variables de BET, con el objetivo de observar el comportamiento de las muestras frente a ellas. Así es como se obtuvieron 3 clústeres: BET, Fractal y Degas. El primero de ellos está conformado por las muestras con valores altos en volumen y superficie de los métodos BET, BJH, DFT y HK; en el segundo se encuentran las muestras con números altos en los métodos FHH y NK fractal y bajos en BET, BJH, DFT y degas; por último, el clúster Degas tiene valores altos en desgasificación y bajos en FHH, BET y HK (ver tabla 5.1). Estas clasificaciones permiten establecer distintos comportamientos en las muestras: (I) Aquellas que tienen mayor rugosidad son bajas en desgasificación, (II) Las que poseen grandes superficies y volúmenes también tienen alta microporosidad, (III) Las muestras con alta desgasificación tienen baja microporosidad, rugosidad, volúmenes y áreas.

Posterior a esto, se seleccionaron las variables BET, HK, FHH fractal y degas, que son las más relevantes y representativas. Esta selección tiene como fin el esclarecer los comportamientos señalados anteriormente mediante el segundo análisis. Con este mismo objetivo se eligieron las principales variables de granulometría, química y mineralógica:

1. Para la granulometría se escogieron los tamaños P80 y la fracción  $<20 \mu\text{m}$ , ya que estos tienen gran afinidad con algunos minerales y cubren ambas aristas de los tamaños de partículas. Según literatura, la superficie de BET está vinculada con los tamaños de granos obtenidos por molienda: a mayor tamaño es menor la superficie (Hodson, 1998). Además, las partículas finas son más livianas y pueden ser transportadas por el viento.
2. Los elementos Na, Si y S se encuentran en mayor proporción, y por ello puede que tengan mayor influencia en el estudio. Además, se espera encontrar comportamientos poco comunes en estos elementos. El As es seleccionado por ser uno de los principales contaminantes, y que puede alcanzar cientos de mg/L producto de la oxidación de sulfuros ricos en él (Nordstrom y otros, 1999).
3. La mineralogía es seleccionada según los clústeres realizados por Gerding y otros (2021), en donde señalan a la plagioclasa, jarosita y goetita como los minerales principales, y al cuarzo, epidota, clorita y yeso como secundarios. Además, se agrega la pirita por su relevancia en la reactividad y contaminación de relaves (Evangelou y otros, 1995).

Los 3 clústeres formados tienen los nombres de su mineralogía principal: Goetita, Jarosita y Plagioclasa. Las diferencias entre los grupos formados por los dos ACP están controladas por las nuevas conexiones entre la mineralogía, granulometría y química con las variables BET.

El clúster Jarosita está conformado por todas las muestras presentes en la clasificación de Degas. Tiene las cifras más elevadas de pirita y minerales secundarios como jarosita y yeso, y al igual que el anterior, tiene bajos valores en rugosidad.

En el clúster Goetita se unen las variables de BET, HK y una parte de FHH fractal, esto causa que todas las muestras del grupo BET se sumen con las que tienen valores muy bajos en los parámetros BET del grupo Fractal. Este clúster contiene a las muestras del nivel más profundo del tranque Delirio y a la mayoría de Domeyko. Las singularidades de este grupo son su elevada rugosidad, microporosidad, área BET y elementos tóxicos como As.

Finalmente, el grupo Plagioclasa incluye a las muestras restantes del clúster Fractal, que tienen números bajos en desgasificación, BET y HK. La granulometría gruesa y la estabilidad de la plagioclasa son las razones para su baja superficie específica y microporosidad (Hodson, 1998). Además, los valores inferiores de los minerales secundarios indican que este es un grupo con bajo grado de alteración, y por ende, no priman los procesos químicos. Lo anterior está evidenciado por las muestras del tranque Delirio que pertenecen a la misma columna y no presentan grandes cambios en ellas.

Desde el primer al segundo ACP, las muestras presentan un reordenamiento debido a la compaginación entre los métodos BET y las variables químicas, mineralógicas y granulométricas. El clúster de Jarosita no es modificado, siendo el grado de desgasificación propio de la superficie y de los sulfatos. Mientras que el clúster Goetita es el que tiene los valores altos más de volúmenes y superficies, caracterizándose por ser el más controlado por las variables BET (Tabla 5.1). Por último, el grupo Plagioclasa está representado por la ausencia de variables BET, y por tener los valores más altos en rugosidad (Tabla 5.2).

**Tabla 5.1. Resumen de variables del ACP1 v/s sus valores promedios para cada clúster.**

	Degas	Fractal	BET
VBJH (cc/g)	0,015	0,009	0,028
SBJH(m <sup>2</sup> /g)	1,81	1,77	4,877
NK	2,51	2,71	2,67
FHH	2,55	2,67	2,63
HK(cc/g)	0,0009	0,001	0,003
BET(m <sup>2</sup> /g)	1,75	3,38	8,52
VDFT(cc/g)	0,009	0,008	0,02
Degas(g/g)	0,04	0,011	0,02

Posterior al segundo análisis, se determina que los minerales como el cuarzo, clorita y epidota no tienen propiedades BET relevantes. El primero de ellos es un silicato primario, considerado como uno de los minerales más estables y distinguido por su baja área específica, que según Parks (1990) equivale a ~0,4 m<sup>2</sup>/g. También su estabilidad le otorga la resistencia a la meteorización química y por lo tanto, no genera macroporosidades.

**Tabla 5.2. Resumen de variables del ACP2 v/s sus valores promedios para cada clúster.**—Abreviaciones de minerales: chl = clorita, jar = jarosita, ep = epidota, pl = plagioclasa, gp = yeso, cal = calcita, py = pirita, gt = goetita, qtz = cuarzo

	Jarosita	Goetita	Plagioclasa
FHH	2,56	2,65	2,69
HK(cc/g)	0,0010	0,0030	0,0011
BET(m <sup>2</sup> /g)	2,43	6,78	2,73
VDFT(cc/g)	0,0092	0,0170	0,0060
Degas(g/g)	0,036	0,016	0,006
Cal (wt%)	0,4	1,6	3,0
Chl (wt%)	0	6,0	6,1
Ep (wt%)	5,3	4,3	0
Gp (wt%)	5,6	3,7	0,3
Gt (wt%)	0	0,6	0
Jar (wt%)	4,7	0,7	0
Pl (wt%)	0	3,7	23,9
Py (wt%)	15,9	2,5	2,6
Qtz (wt%)	42,9	63,4	17,8
P80	84,5	114,1	229,1
<20µm	53,7	48,5	22,9
Si (%)	23,4	45,9	38,1
Na (%)	0,4	0,9	2,6
As (%)	0,04	0,6	0,03
S (%)	22,4	4,6	1,1

La clorita es un mineral con baja área superficial a causa de su estructura molecular (0,25 m<sup>2</sup>/g) (Kohut y otros, 2002). Este silicato se encuentra tanto en los clústeres Goetita como Plagioclasa, que tienen valores muy distintos de BET, lo que sugiere que la clorita no es un mineral que cause impacto en la modificación de estos parámetros. La ausencia en Jarosita puede estar condicionada por la combinación de dos factores: (I) es un mineral tamaño arcilla, los cuales son los primeros en ser transportados por el viento (Csavina, 2012) y (II) está controlada por su baja inestabilidad en ambientes sulfurados ácidos. Kohut y otros (2002) señalan que sus capas trigonales y octogonales son atacadas con la misma potencia frente a estos agentes químicos, por lo que tiende a disminuir en cantidad hacia niveles más superficiales.

La epidota, a diferencia de los otros minerales mencionados anteriormente, está concentrada en mayor cantidad en el clúster Jarosita, es decir, es uno de los pocos minerales que son estables en condiciones ácidas. A pesar de lo anterior, con menor pH comienza la formación de marcas de corrosión y, por ende, la formación de macroporosidades (Rose, 1991). Estas propiedades contribuyen con otros factores a interpretar los altos valores en desgasificación que tiene este clúster.

El yeso es uno de los precipitados estables en superficie según Dolt y Fontboté (2001). Esto se debe a que, una vez que por capilaridad los fluidos ácidos llegan a la superficie, la evaporación provoca sobresaturación y posterior precipitación de sales. En estudios realizados por Danielik y otros (2019) determinan que este mineral no tiene una relación predecible con su área reactiva, es decir, no se puede descifrar aún su comportamiento. Por otro lado, las áreas superficiales que midieron tienen valores bajos, desde 0,37 a 0,99 m<sup>2</sup>/g, lo que es congruente con los resultados del yeso y con los bajos números del clúster Jarosita.

#### 5.4 RELACIÓN DE DESGASIFICACIÓN CON NIVELES SUPERFICIALES

La influencia de la desgasificación es variada en los distintos clústeres (Figura 4.12). En Plagioclasa, tanto el área BET como la desgasificación no tienen valores altos. En Goetita, degas aumenta de igual manera que las propiedades microestructurales. Por último, Jarosita tiene un comportamiento distinto al de los anteriores: la desgasificación se eleva a medida que el sistema se hace más superficial, y es uno de los principales factores que controla este clúster.

La formación y la estabilidad de la jarosita, que es el principal mineral del cluster Jarosita, se produce en ambientes con pH ácidos ~ 2,8, condiciones en las que solo son estables minerales del grupo sulfato, como yeso y otras sales sulfatadas (Hayes y otros, 2014; Dolt y Fontboté, 2001). Además, en este ambiente se facilita la formación de procesos de disolución de minerales, que a su vez causan el crecimiento de cavidades y oquedades de gran tamaño (1,5 μm). Estos nuevos relieves formados aumentan la macroporosidad y, por lo tanto, la desgasificación de las muestras (Anbeek y otros, 1994).

La baja densidad y la granulometría fina de las muestras hacen que el clúster Jarosita esté propenso a ser transportado por el viento. El tamaño fino de partículas se moviliza mediante el mecanismo de suspensión, el que permite al polvo viajar por largas distancias (de escalas locales, regionales y continentales), y por tiempos que van entre horas y días (Castillo y otros, 2013; Csavina, 2012).

Es posible observar el comportamiento de la desgasificación en la Figura 5.1 en donde el grupo Plagioclasa no muestra un avance en el gráfico debido a que no es reactivo ni poroso, y por lo tanto no ocurren procesos químicos. Para los otros 2 clústeres hay 2 caminos distintos: (I) Goetita aumenta su desgasificación y área superficial de forma proporcional, y (II) en Jarosita solo se aprecia un incremento en degas. Lo anterior puede ser explicado por la presencia de microporos que aumentan el área superficial de las muestras y, por lo tanto, sus valores de BET. En cambio, la desgasificación, como se mencionó anteriormente, es un valor aproximado de la porosidad de la muestra. Por ende, en él influyen el volumen de los microporos, mesoporos y macroporos.

## 5.5 EFECTO DE LA PIRITA

La meteorización de los relaves comienza con la oxidación de la pirita, mineral muy abundante y formador de drenajes ácidos de mina (ACD), soluciones que son altamente contaminantes para el medio ambiente (Evangelou y otros, 1995).

La mineralogía, la química y los tamaños de las partículas en los relaves están asociados a los distintos comportamientos que tiene la pirita y sus productos de la oxidación (Gerding y otros, 2021).

Dolt y Fontboté (2001) describen dos escenarios climáticos para el comportamiento de soluciones ácidas formadas a partir de la disolución de la pirita: (I) Uno dominado por la precipitación de minerales secundarios producto del movimiento de las aguas ácidas hacia los niveles más profundos; (II) y otro dominado por la evaporación y precipitación de sulfatos, óxidos y sales solubles, debido al ascenso capilar de soluciones ácidas hacia la superficie. Posteriormente, Gerding y otros (2021) indican que el escenario presente en la zona de Delirio y Domeyko es el segundo comportamiento de soluciones ácidas, y que las mismas condiciones climáticas

proporcionan las características para realizar la alteración en la superficie de los relaves, formando los clústeres Jarosita, Plagioclasa y Goetita.

La cantidad de pirita en la superficie (o a 2 cm profundidad) se explica por el escenario descrito por Dolt y Fontboté (2001), en el que señalan como la movilización de elementos ocurre en profundidad por presencia de agua. Después, el fluido mineralizado asciende hacia la superficie del relave, en donde ocurre precipitación por la sobresaturación del sistema.

La disolución de la pirita implica la liberación de los iones  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{H}^+$  (Nordstrom y Alpers, 1999), que promueven la disolución de los minerales primarios, causando la formación de minerales secundarios (Blowes y Jambor, 1990). De esta manera, se explica la ausencia de minerales primarios y gran cantidad de sulfatos en el clúster Jarosita.

La disolución de minerales en un ambiente ácido ejerce un fuerte control en la relación positiva entre la desgasificación y la cantidad de pirita, ya que causa la formación de cavidades macroporosas, lo que a su vez aumenta la porosidad de la muestra. De esta manera es que la disolución de la pirita acidifica el sistema, causando la ocurrencia de más procesos químicos que en los ambientes neutros.

A pesar de que las muestras del clúster de Plagioclasa tiene escasas cantidades de sulfuro, imágenes a escala microscópica realizadas en el trabajo de Gerding y otros (2021) revelan que la pirita perteneciente a este grupo se encuentra levemente corroída y, por consiguiente, podría aumentar el tamaño del grano individual y disminuir su superficie específica. La escasa cantidad de pirita hace que la reactividad y disolución sea insignificante. Por lo tanto, no hay formación de microporos, mesoporos o macroporosidad que aumenten la desgasificación del clúster. Estas condiciones podrían ayudar a aclarar por qué este clúster no tiene ninguna relación con las variables BET.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se observa el contenido de pirita versus las variables BET y fractal. Se debe mencionar que las muestras con contenido de pirita van en incremento a medida que el pH disminuye en el sistema: Plagioclasa (de 13 muestras sólo 3 tienen pirita), Goetita (9/18) y Jarosita (7/9). Al igual que en la Figura 5.1, se observan 2 tendencias distintas de evolución para los

clústeres Goetita y Jarosita. Esto es debido a la disolución de pirita, que provoca la formación de oquedades en el clúster Jarosita que no son medidas por BET.

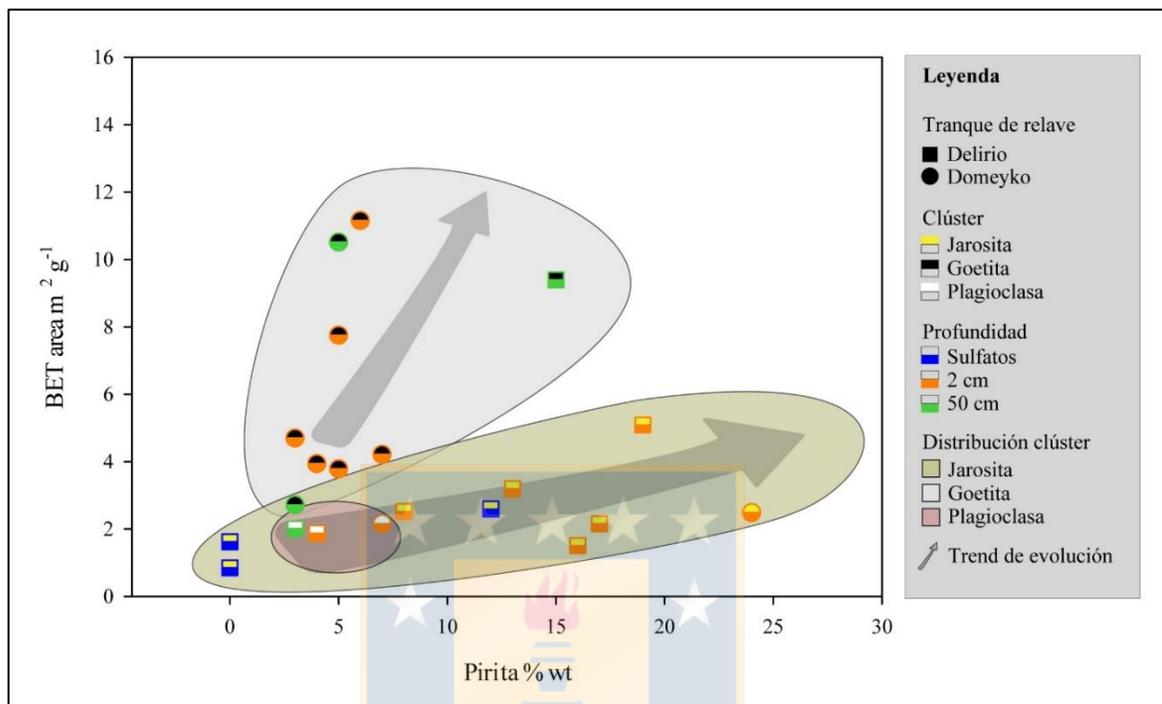


Figura 5.2. Gráfico BET área v/s contenido de Pirita. La explicación de la leyenda es la misma que en la Figura 5.1.

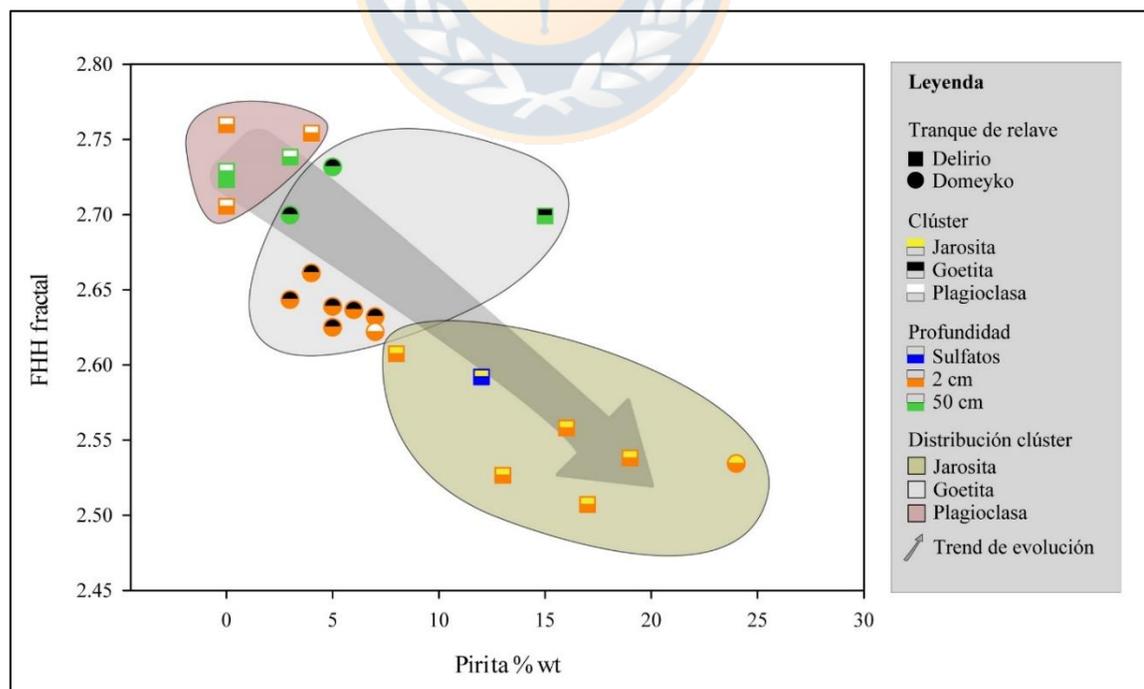


Figura 5.3. Gráfico FHH fractal v/s contenido de Pirita. Para leyenda leer la Figura 5.1.

La Figura 5.3 presenta un escenario distinto. En él se aprecia una evolución de los 3 clústeres - a medida que disminuye el fractal (o aumenta el degas), la pirita se incrementa, ordenándolos de la siguiente manera: Plagioclasa, Goetita y Jarosita. La evolución indica que a medida que aumenta el contenido de pirita en las muestras, también hay un aumento en las reacciones químicas y en la desgasificación.

En la Figura 5.4 se grafican el fractal versus el degas con el fin de ver el comportamiento entre estas variables opuestas. De igual forma que en las imágenes anteriores, hay una tendencia evolutiva a medida que disminuye el número de fractal y aumenta el valor de desgasificación: Plagioclasa, Goetita y Jarosita.

Finalmente, se determina que el pH del fluido, y su interacción con el material poroso, es uno de los principales factores de control en la evolución del proceso, ya que las reacciones químicas en el sistema y sus propiedades microestructurales (tamaño de poros, rugosidades, área reactiva, etc) dependen de él.

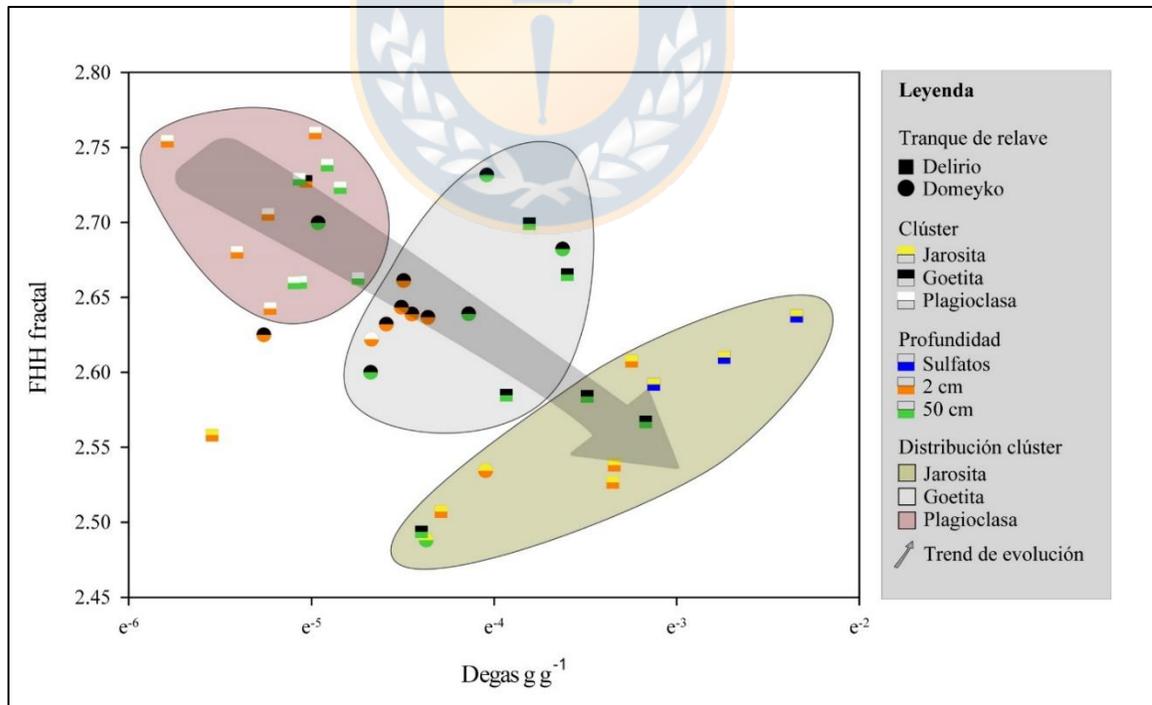


Figura 5.4. Gráfico FHH fractal v/s ln Degas. Para leyenda leer la Figura 5.1.

## 6. CONCLUSIONES

La integración de variables microestructurales (BET, HK, FHH, degas) con las variables tradicionalmente aplicadas en la caracterización geológica ayudan a clasificar las muestras de los tranques Delirio y Domeyko. La granulometría, la estructura mineralógica, la composición, defectos e impurezas son determinantes para el control de la microporosidad, mesoporosidad y macroporosidad, que a su vez son un factor directo frente a la erosión y transporte por medio del viento.

La goetita y jarosita son minerales de Fe originados a partir de la oxidación de la pirita. Son importantes debido a su abundancia y a su capacidad para secuestrar una serie de elementos pesados y tóxicos como Cu, Zn, As, Pb, Ni y Co, que causan gran parte de la contaminación ambiental. En este trabajo se comprueba que la goetita y la jarosita logran captar As.

Las tendencias evolutivas permiten establecer dos caminos de avances en el sistema: Goetita y Jarosita. El primero de ellos está vinculado a un ascenso proporcional entre BET y degas, indicando que cuando aumenta la cantidad de microporos y mesoporos también lo hace el valor de la desgasificación, es decir la porosidad. Mientras que en el del clúster Jarosita existe sólo un aumento de la variable degas, lo que se explica porque es un ambiente controlado por la disolución, proceso que elimina los microporos y forma oquedades y grietas de corrosión. Estas aumentan la macroporosidad y, por lo tanto, se reduce la densidad del material particulado y favorece su propagación por el viento.

La mesoporosidad y microporosidad son medidas a través de DFT, BJH, HK y BET. Sin embargo, existe un amplio rango de poros que se forman por la disolución de minerales que afecta a la porosidad total de las muestras, y que no es considerado en los estudios. Se concluye que, en ambientes dominados por la disolución de minerales, es necesario utilizar un método capaz de medir las macroporosidad y oquedades. La desgasificación es un método que complementa los anteriores, y se interpreta como el equivalente a la porosidad total de la muestra.

Además, la desgasificación permite determinar los clústeres más riesgosos para ser erosionados por los vientos, dado que se entiende como porosidad. El grupo plagioclasa es afectado

directamente por la erosión mecánica. Por lo tanto, sólo quedan partículas gruesas con baja porosidad y poco reactivas. Por otro lado, está el clúster Jarosita, que en virtud del degas fue posible interpretar como un nivel muy poroso. Por lo tanto, este puede ser fácilmente transportado por el viento, lo que es justificado por su baja rugosidad. Por último, Goetita es un grupo estable, debido a que la mayoría de las muestras están en profundidad, pero son minerales con áreas específicas altas que capturan los elementos tóxicos. En caso de que esté en superficie, es un clúster que está propenso a transportarse por el viento, dado que sus partículas son finas y por lo tanto fáciles de erosionar.

Delirio es un relave compuesto por los 3 clústeres, pero en la superficie principalmente se encuentran muestras del grupo Jarosita, que según los análisis de este estudio es más propenso a ser transportado por el viento. Por otro lado, Domeyko está conformado por Goetita, un grupo que alberga minerales tóxicos pero con mineralogía menos expuesta a la erosión eólica.

Finalmente, la pirita es uno de los minerales más abundantes en relaves, y su oxidación causa una serie de procesos que desestabilizan y acidifican al sistema. El pH del fluido y su interacción con los materiales particulares son los que controlan el sistema, modificando sus características microestructurales, químicas, granulométricas y mineralógicas.

En ambientes áridos y semi-áridos, el viento es el principal agente de movilización de partículas. Por esta razón, es necesario comprender las características reactivas, microestructurales y químicas de las superficies con distintas tendencias de alteración mineralógica. La relación entre estas propiedades y su correcta interpretación es de suma importancia para poder entender su comportamiento, y así evitar la desestabilización del sistema e impedir aún más contaminación en los sitios receptores de estas partículas.

## 7. REFERENCIAS

- ADRIAZOLA, A. 1997. Relación entre estructura y mineralización en el distrito minero Los Mantos de Punitaqui. Memoria de Título, Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 149pp., Santiago.
- AGUIRRE, L. Y EGERT, E. 1962. Las formaciones manganesíferas de la región de Quebrada Marquesa, Provincia de Coquimbo. *Revista Minerale*s. N°. **76**,: 25 – 37. Santiago.
- ANBEEK, C.; VAN BREEMEN, N. Y VAN DER PLAS, L. 1994. The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **58**,: 4601 – 4613.
- ASTA, M.P.; CAMA, J.; MARTÍNEZ, M. Y GIMÉNEZ, J. 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.**171**,: 965 – 972.
- ALMONACID, T. 2007. Geología de la zona de alteración hidrotermal de Domeyko y del yacimiento de cobre dos amigos, región de Atacama, Chile. Memoria para optar al Grado de Magister en Ciencias, mención Geología. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 163p. Santiago.
- ARÉVALO, C.; MOURGUES, F.A. Y CHÁVEZ, R. 2009. Carta Vallenar-Domeyko. *Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica*. Vol. **120**, 64p.
- BAO, LI.; MA, J.; LONG, W.; HE, P.; ZHANG, T.A. y NGUYEM, A.V. 2014. Fractal analysis in particle dissolution: a review. *Reviews in Chemical Engineering*. Vol. **30**, N° **3**,: 261-287.
- BARDESTANI, R; PATIENCE, G.S. Y KALIAGUINE, S. 2019. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. **97**,: 2781 – 2791.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L. Y WOLF, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **60**,: 2111 – 2121.
- BLOWES, D.W.; JAMBOR, J.L. 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied geochemistry*. Vol. **5**, N° **3**,: 327 – 346.
- BOILY, J.F. 2012. Water structure and hydrogen bonding at goethite/water interfaces: implications for proton affinities. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. **116**,: 4714 – 4724.
- BRANTLEY, S.L.; WHITE, A.F. Y HODSON, M.E. 1999. Surface area of primary silicate minerals. *En Growth, dissolution and pattern formation in geosystems*. Springer. p. 291 – 326.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. Y TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*. Vol. **60**,:309 – 319.
- CASTAÑEDA, J. 2012. Estudio de las propiedades de transporte en materiales porosos mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Memoria para optar al Grado de Magíster en Ciencias, mención Química. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ciencias (Inédito): 85p. Medellín.

- CASTILLO, S.; DE LA ROSA, J.D.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A.M.; GONZÁLEZ – CASTANEDO, Y.; FERNÁNDEZ CALIANI, J.C.; GONZALEZ, I. Y ROMERO, A. 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.* Vol. **449**: 363 – 372.
- CLAUSEN, L.Y FRABRICIUS, I. 2000. BET measurements: outgassing of minerals. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. **227**,: 7 – 15.
- CREIXELL, C.; FUENTES, J.; BIERMA, H. Y SALAZAR, E. 2020. Tectonic setting of Cretaceous porphyry copper deposits of northern Chile (28° - 30° S) and its relations with magmatic evolution and metallogeny. *Andean Geology.* Vol. **47**,: 469-507.
- CSAVINA, J.; FIELD, J.; TAYLOR, M.P.; GAO, S.; LANDÁZURI, A.; BETTERTON, E.A. Y SÁEZ, A.E. 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment.* Vol. **433**,: 58 – 73.
- DOLD, B. Y FONTBOTÉ, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of geochemical exploration.* Vol. **74**,: 3 – 55.
- DUBOIS, I.; HOLGERSSON, S.; ALLARS, S. Y MALMSTROM, M.E. 2011. Dependency of BET surface area on particle size for some granitic minerals. *Proceedings in Radiochemistry.* Vol **1**,: 75 – 82.
- EMPARÁN, C. Y PINEDA, G. 1999. Área Condoriaco – Rivadavia, Región de Coquimbo. *Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica. Mapas geológicos, N° 12.* Santiago.
- EMPARÁN, C. Y PINEDA, G. 2006. Geología del Área Andacollo–Puerto Aldea, Región de Coquimbo. *Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica.* Vol. **96**.
- EMPARÁN, C. Y PINEDA, G., en edición. Geología del área Ovalle-Peña Blanca, Región de Coquimbo. *Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica.* mapa escala 1:100.000, Santiago.
- EVANGELOU, V.P. Y ZHANG, Y.L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* Vol. **25**,: 141 – 199.
- FLORES, H., 1945. Informe geológico sobre las minas Republicana y Delirio de la Cia Minera Delirio de Punitaqui, *Departamento de Fomento (Archivo Técnico).* ENAMI. Coquimbo.
- FORMANN, A.K. 1984. *Die latent-class-analyse: Einführung in Theorie und Anwendung.* Beltz.
- FORSTER, C. Y FLORES, H. 1947. Costo planta flotación Oro y Cobre, Minea Delirio Punitaqui. *Memorandum técnico.* N° **317**, Ovalle.
- GASHAROVA, B.; GÖTTLICHER, J. Y BECKER, U. 2005. Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study. *Chemical Geology.* Vol. **215**,: 499 – 516.

- GERDING, J.; NOVOSELOV, A.A. Y MORALES, J. 2021. Climate and Pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **221**,
- GHOSE, S.K.; WAYCHUNAS, G.A.; TRAINOR T.P. Y ENG, P.J. 2010. Hydrated goethite ( $\alpha$ -FeOOH) (1 0 0) interface structure: Ordered water and surface functional groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **74**,: 1943 – 1953.
- GOBIN, O. Y KALIAGUINE, S. 2006. SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties. Memoria para optar al Grado de Magister en Ciencias, mención Química. Universidad de Laval (Inédito): 80p. Quebec.
- GONZÁLEZ, G. Y REBOLLEDO, A. 2014. Informe de asesoría geológica estructural en Mantos de Oro, Distrito Punitaqui, Chile. *Documento Interno HMC Gold*. p. 21- 26.
- GRÄFE, M.; BEATTIE, D.A.; SMITH, E.; SKINNER, W.M. Y SINGH, B. 2008. Copper and arsenate co-sorption at the mineral–water interfaces of goethite and jarosite. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. **322**,: 399 – 413.
- HAYES, S.M.; ROOT, R.A.; PERDRIAL, N.; MAIER, R.M. Y CHOROVER, J. 2014. Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et cosmochimica acta* Vol. **141**,: 240 – 257.
- HEO, Y.J.; YEON, S.H.; PARK, S.J. 2019. Defining contribution of micropore size to hydrogen physisorption behaviors: A new approach based on DFT pore volumes. *Carbon*. Vol. **143**,: 288 – 293.
- HODSON, M.E. 1998. Micropore surface area variation with grain size in unweathered alkali feldspars: Implications for surface roughness and dissolution studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **62**,: 3429 – 3435.
- HUSSON, F.; JOSSE, J. Y PAGES, J. 2010. Principal component methods-hierarchical clustering-partitional clustering: why would we need to choose for visualizing data. *Applied Mathematics Department*. :1-17.
- KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, M.; KLINKENBERG, S. Y SIESGESMUND, K. 2010. N<sub>2</sub>-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol **349**,: 275 – 282.
- KHORASANIPOUR, M. 2015. Environmental mineralogy of Cu-porphyry mine tailings, a case study of semi-arid climate conditions, Sarcheshmeh mine, SE Iran. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **153**,: 40 – 52.
- KOHUT, C.K. Y WARREN, C. J. 2002. Chlorites. *Soil mineralogy with environmental applications*. Vol. **7**,: 531 – 553.
- JOEWONDO, N. 2018. Pore structure of micro- and mesoporous mudrocks based on nitrogen and carbon dioxide sorption. Memoria para optar al Grado de Magister en Ciencias, mención Ingeniería en Petróleo. Escuela de minas (Inédito): 101p. Colorado.
- KRUK, M.; JARONIEC, M. Y CHOMA, J. 1997. Critical discussion of simple adsorption methods used to evaluate the micropore size distribution. *Adsorption*. Vol. **3**,: 209 – 219. }

- LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K.E. Y QUIRKE, N. 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry*. Vol. **97**,: 4786 – 4796.
- LIU, H.; CHEN, T. Y FROST, R.L. 2014. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*. Vol. **103**,: 1 – 11.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M.A. Y THOMMES, M. 2012. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Springer Science & Business Media*. Vol. **16**.
- MAKSAEV, V.; TOWNLEY, B.; PALACIOS, C. Y CAMUS, F. 2007. Metallic ore deposits. *En Geology of Chile*. N°4: 179 – 1999. Londres.
- MEZA-FIGUEROA, D.; MAIER, R.M.; DE LA O – VILLANUEVA, M.; GÓMEZ – ALVAREZ, A.; MORENO – ZAZUETA, A.; RIBERA, J. Y PALAFO – REYES, J. 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*. Vol. **77**,: 140 – 147.
- MILLAN, A. 2001. Historia Minera del oro en Chile. Editorial Universitaria. :144pp. Santiago.
- MONSALVE, S.; MARTÍNEZ, L.; YOHANNESSEN, K.; ALVARADO, S.; KLARIÁN, J.; MARTÍN, M.; COSTILLA, R.; FUENTES, M. Y CÁCERES, D. 2018. Trace element contents in fine particulate matter (PM 2.5) in urban school microenvironments near a contaminated beach with mine tailings, Chañaral, Chile. *Environmental geochemistry and health*. Vol. **40**, N°3: 1077-1091.
- NEIMARK, A.V.; UNGER, K.K. 1993. Method of discrimination of surface fractality. *Journal of colloid and interface science*. Vol. **158**,: 412 – 419.
- NORDSTROM, D.K. Y ALPERS, C.N. 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. **96**,: 3455 – 3462.
- OROLÍNOVÁ, Z. Y MOCKOVČIAKOVÁ, A. 2009. Structural study of bentonite/iron oxide composites. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. **114**,: 956 – 961.
- OYARZÚN, J.; OYARZÚN, R. Y PAVICIC, S. 2001. Estudio geoquímico prospectivo en un distrito de Cu-Au-Hg asociado a zona de cizalla: Punitaqui, Chile. *Boletín Geológico y Minero*. N° 2, Vol. 112: 75 – 84.
- PFEIFER, P. 1984 Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems. *Applications of Surface Science*. Vol. **18**,:146 – 164.
- ROSE, N. M. 1991. Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **55**,: 3273 – 3286.
- SAEIDI, N. Y PARVINI, M. 2016. Accuracy of Dubinin-Astakhov and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm models in evaluating micropore volume of bentonite. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. Vol. **60**,: 123-129.
- SANDOVAL – DÍAZ, L.E.; ARAGON – QUIROZ, J.A.; RUIZ – CARDONA, Y.S.; DOMÍNGUEZ – MONTERROZA, A.R. Y TRUJILLO, C.A. 2017. Fractal analysis at mesopore

scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. *Microporous and mesoporous materials*. Vol. **237**,: 260 – 267.

SEGERSTROM, K.; RUIZ, C. 1992. Geología del Cuadrángulo Copiapó, Provincia de Atacama. *Carta Geológica de Chile*. N° **3**.

SERNAGEOMIN. 2018. Análisis del Catastro de Depósitos de Relave en Chile y guía de estructura de datos, 2018, 13p.

THOMAS, H. 1967. Geología de la Hoja Ovalle y Carta Geológica (1:250.000). Instituto de Investigaciones Geológicas, Boletín N°**23**, 58p. Santiago.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ – REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.Y SING, K.S. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 87,: 1051 – 1069.

TOULHOAT, H. 2016. Heterogeneous Catalysis: Use of Density Functional Theory.

VILLAGRAN, J. 1974. Evaluación Relave Aurífero Planta Ignacio Domeyko. *Empresa Nacional de Minería*. N° **337**, Copiapó.

VILLALOBOS, M.; TROTZ, M. Y LECKIE, J.O. 2003. Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. **268**,: 273 – 287.

WANG, G.Y JU, Y. 2015 Organic shale micropore and mesopore structure characterization by ultra-low pressure N<sub>2</sub> physisorption: Experimental procedure and interpretation model. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. **27**,: 452 – 465.

WHITE, A.F.Y BRANTLEY, S.L. 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field?. *Chemical Geology*. Vol. **202**, N° **3-4**,: 479 – 506.

ZHANG, S.; TANG, D.; HUANG, W. Y PAN, Z. 2014. Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: Problems and effects. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vol. **21**,: 929 – 939.

ZHAO, W.; CUI, Z. Y MA, H. 2017. Fractal features of soil particle-size distributions and their relationships with soil properties in gravel-mulched fields. *Arabian Journal of Geosciences*. Vol. **10**, 202p.



## ANEXO A: Isotermas tipo de cada clúster

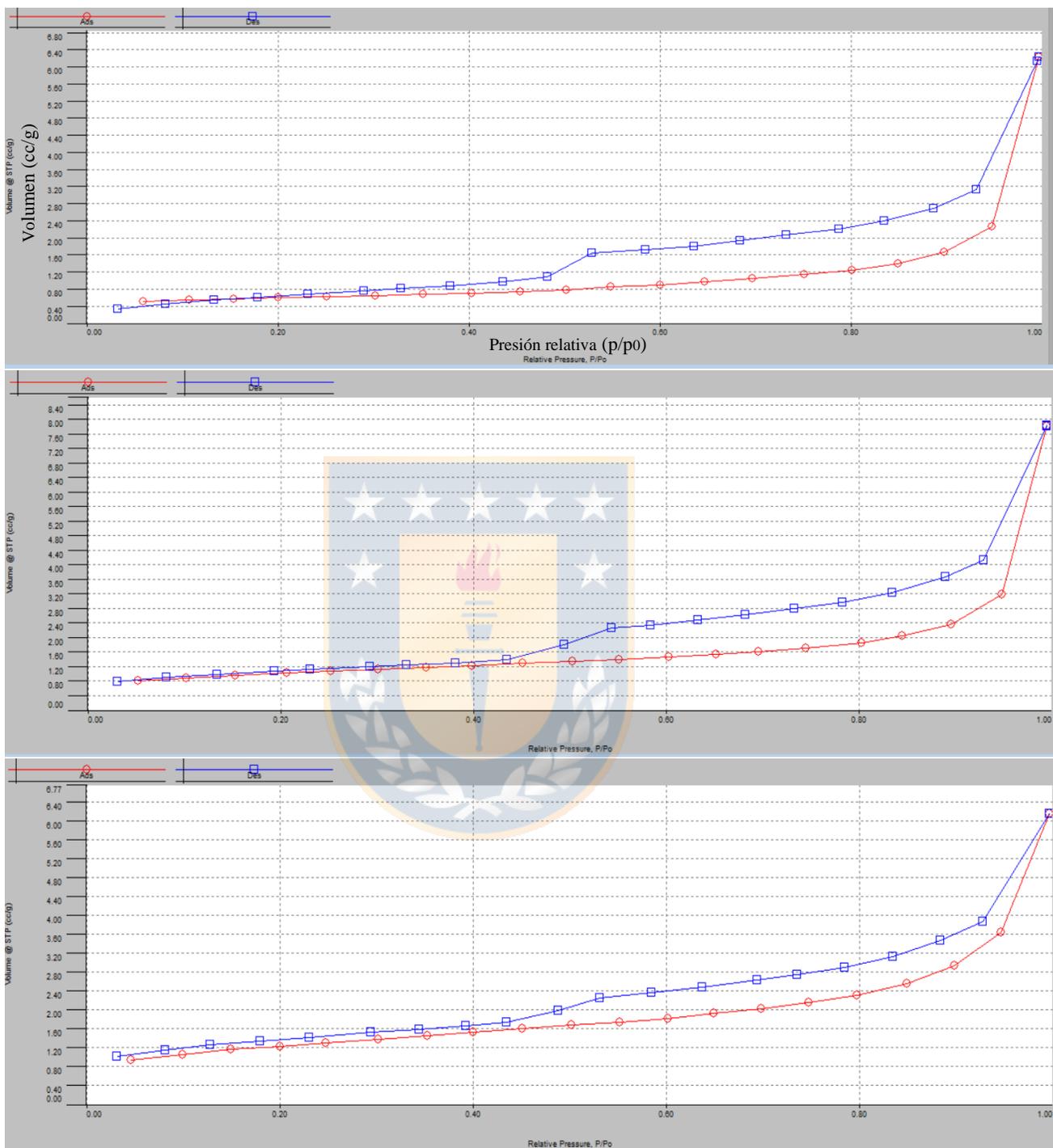


Figura A.1. *Isoterma tipo IV para clúster Plagioclasa. Muestras tipo DR18A, DR18C y DR14A.*

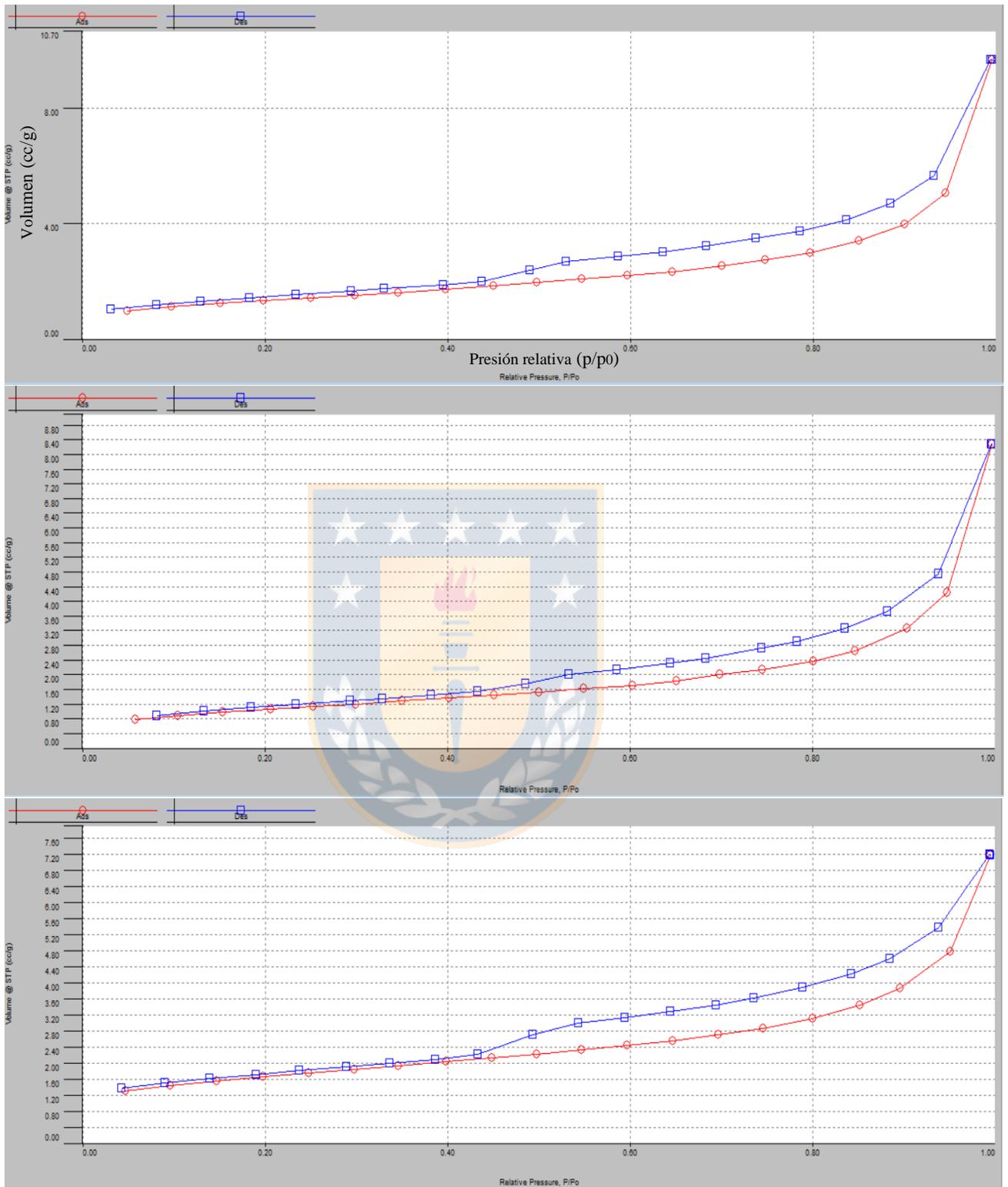
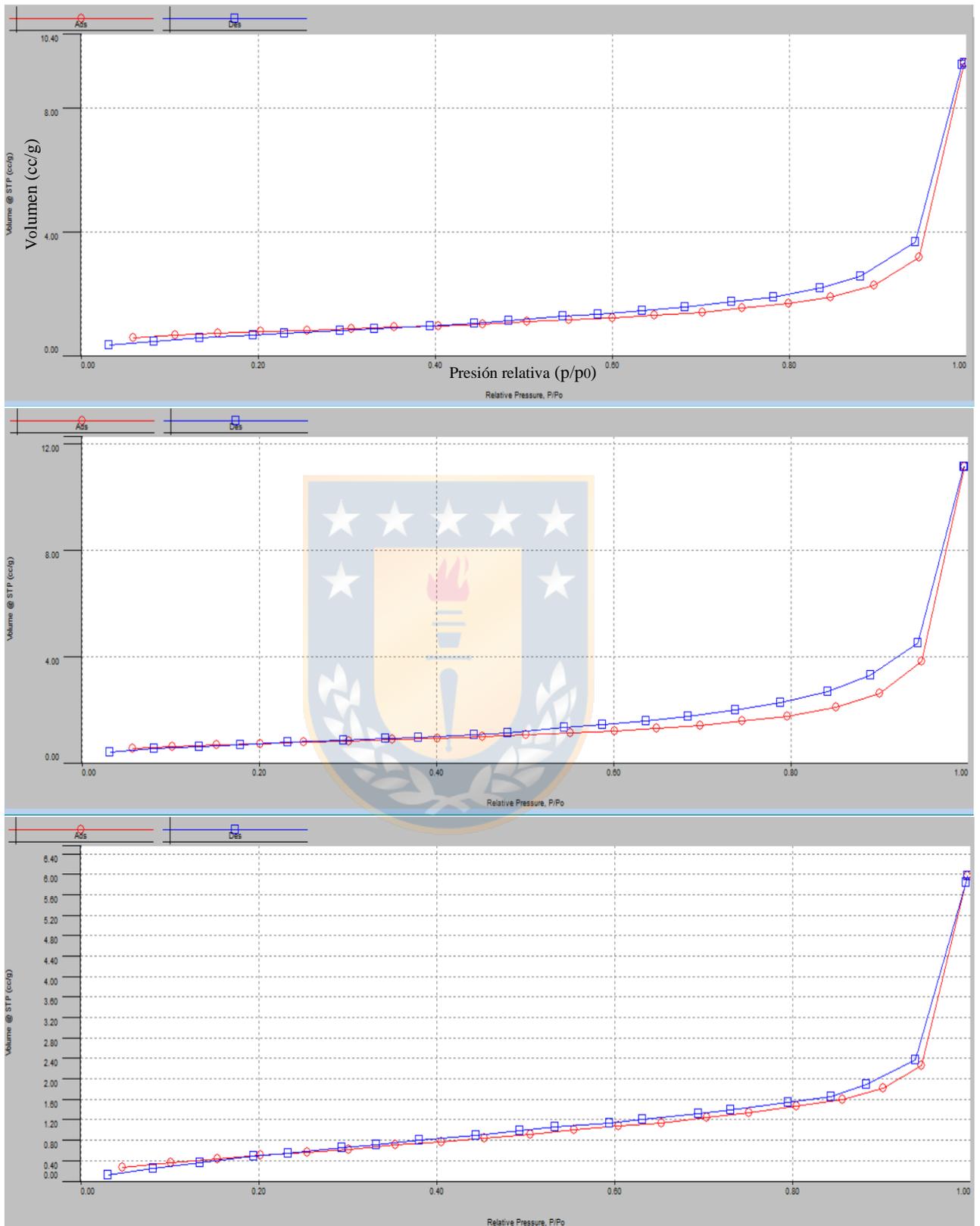


Figura A.2. *Isotherma tipo IV para clúster Goetita. Muestras tipo DK12A, DK12C y DR01A.*



**Figura A.3.** *Isoterma tipo II para clúster Jarosita. Muestras tipo DK15A, DR12s y DR11A.*

## ANEXO B: Código de programación.

```
library ("corrplot")library ("readxl")library ("factoextra")
library ("ggplot2")
library ("dendextend")
library("FactoMineR")

#ingresar los archivos
metodos = read_excel ("C:/Users/Acer/Desktop/UdeC/Memoria/R/Metodos.xlsx", col_names =
TRUE)
Color = read_excel ("C:/Users/Acer/Desktop/UdeC/Memoria/R/Colores.xlsx", col_types = "text",
col_names =FALSE)
nombres = read_excel ("C:/Users/Acer/Desktop/UdeC/Memoria/R/nombres ggbiplot of.xlsx",
col_names = FALSE)

#función para la correlación
m = cor (metodos[,-(1)])
#plotear la correlacion
corrplot(m,"circle", "upper")

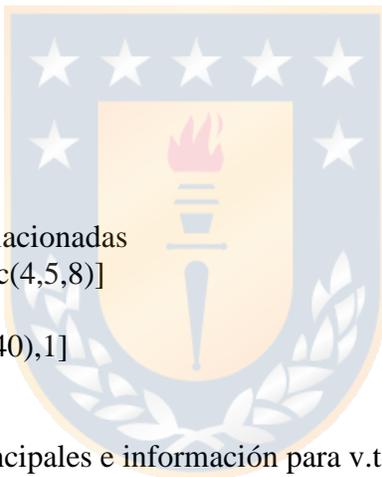
#eliminar variables muy correlacionadas
mfiltro = metodos[-c(7,8,40),-c(4,5,8)]
#asignar nombres
etiquetas1 = metodos [-c(7,8,40),1]

#Análisis de componentes principales e información para v.test
mfiltro = as.data.frame (mfiltro)
res.pca <- PCA(mfiltro, ncp = 5,graph = FALSE,quali.sup = TRUE)
res.hcpc <- HCPC(res.pca,nb.clust=3, method="ward", metric="euclidean", graph = FALSE, order
= FALSE)
v_test = res.hcpc$desc.var

#graficar dendograma
fviz_dend(res.hcpc, k = 5, show_labels = TRUE)

#inertia gain
plot (res.hcpc, choice = "bar")

#mapa de factores
etiquetas = nombres
```



```

row.names (ggbiplot) <- etiquetas[1]
g <- ggbiplot(res.pca ) +
geom_point(aes(shape=factor(nombres [[2]]), colour=factor(nombres [[3]])), size=4) +
geom_text(label = etiquetas[[1]]) +
scale_shape_manual(values = c(15, 16))+
stat_ellipse(aes(colour=factor(nombres[[3]])))

```

## ANEXO C: Datos para el APC1

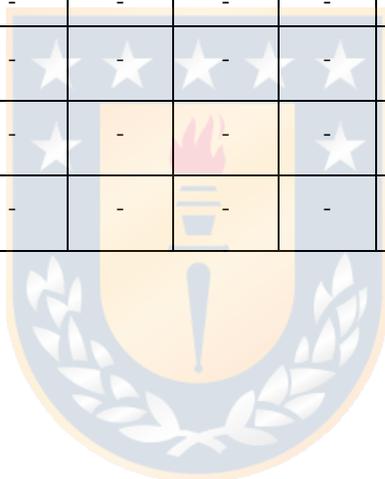
**Tabla C.1** Datos para el APC1. VBJHa = Volumen de poros del método BJH adsorción, SBJHa = Superficie del método BJH adsorción, VBjHd Volumen de poros del método BJH desorción, SBjHd = Área del método BJH desorción, HK = Volumen de poros del método HK, VDFT = Volumen de poros del método DFT, SDFT = Área del método DFT, BET = área superficial BET, Degas = Valor de desgasificación, NK\_fractal y FHH\_fractal = Número de fractal según los métodos NK y FHH.

	VBJHa (cc/g)	SBJHa (m2/g)	VBjHd (cc/g)	SBjHd (m2/g)	HK (cc/g)	VDFT (cc/g)	SDFT (m2/g)	BET (m2/g)	Degas (g/g)	NK_ fractal	FHH_ fractal
DK00s	0,025	2,932	0,025	3,705	0,001	0,016	2,498	3,473	0,111	2,489	2,522
DR01A	0,009	2,199	0,010	4,291	0,002	0,009	4,715	5,758	0,007	2,817	2,727
DR01C	0,008	1,163	0,009	3,476	0,001	0,007	2,566	2,875	0,009	2,552	2,663
DR02A	0,003	0,607	0,003	1,248	0,001	0,003	1,567	1,873	0,003	2,740	2,754
DR02C	0,004	0,671	0,005	1,859	0,001	0,004	1,186	2,003	0,007	2,638	2,738
DR03A	0,032	5,037	0,032	6,693	0,003	0,022	5,013	6,462	0,020	2,571	2,568
DR03C	0,141	6,904	0,142	9,637	0,005	0,062	8,743	10,995	0,012	2,260	2,494
DR03s	0,009	1,574	0,009	1,695	0,001	0,006	1,277	1,789	0,033	2,668	2,569
DR04A	0,009	2,087	0,010	3,691	0,002	0,008	4,769	5,724	0,007	2,798	2,760
DR04C	0,008	1,857	0,008	2,993	0,002	0,007	3,768	4,298	0,008	2,754	2,723
DR05A	0,017	2,964	0,017	3,636	0,001	0,011	2,401	3,190	0,035	2,693	2,527
DR05C	0,022	4,026	0,023	6,028	0,002	0,016	4,207	5,365	0,020	2,646	2,585
DR06A	0,015	1,920	0,015	2,335	0,001	0,009	1,592	2,153	0,014	2,562	2,507
DR06C	0,030	4,591	0,031	6,882	0,003	0,020	4,458	6,303	0,031	2,582	2,584
DR07A	0,011	0,899	0,011	1,230	0,001	0,006	1,180	1,502	0,004	2,400	2,558
DR07C	0, 022	4,712	0,023	7,556	0,004	0,019	6,337	12,864	0,027	2,790	2,665
DR08A	0,039	3,202	0,040	4,591	0,002	0,020	3,917	5,081	0,035	2,419	2,538
DR08C	0,022	4,712	0,023	7,556	0,004	0,019	6,237	9,394	0,022	2,764	2,699
DR10s	0,010	2,029	0,010	2,652	0,001	0,007	1,858	2,516	0,024	2,744	2,622
DR11A	0,014	1,576	0,014	2,241	0,001	0,009	1,703	2,519	0,039	2,497	2,607
DR11C	0,027	3,996	0,028	5,455	0,002	0,018	4,349	5,235	0,042	2,567	2,567
DR12s	0,011	1,947	0,011	2,329	0,001	0,008	1,908	2,591	0,044	2,660	2,592
	VBJHa (cc/g)	SBJHa (m2/g)	VBjHd (cc/g)	SBjHd (m2/g)	HK (cc/g)	VDFT (cc/g)	SDFT (m2/g)	BET (m2/g)	Degas (g/g)	NK_ fractal	FHH_ fractal

DR13s	0,002	0,198	0,002	0,232	0,000	0,002	0,675	0,845	0,096	2,371	2,637
DR14A	0,008	1,368	0,008	2,993	0,001	0,006	2,224	2,634	0,004	2,669	2,680
DR14C	0,009	1,405	0,011	5,014	0,001	0,008	2,704	3,188	0,006	2,634	2,660
DR14s	0,004	1,770	0,004	1,850	0,001	0,004	1,269	1,620	0,065	3,110	2,610
DR17A	0,006	0,613	0,006	1,997	0,001	0,005	2,217	2,437	0,005	2,447	2,705
DR17C	0,010	1,284	0,011	3,919	0,002	0,006	3,825	4,430	0,006	2,863	2,729
DR18A	0,009	1,128	0,010	3,212	0,001	0,007	1,702	2,205	0,005	2,538	2,643
DR18C	0,011	1,481	0,012	4,065	0,001	0,009	3,003	3,528	0,006	2,555	2,660
DK01A	0,013	2,983	0,014	4,078	0,002	0,011	3,310	4,213	0,010	2,722	2,632
DK02A	0,013	2,608	0,013	4,024	0,001	0,009	2,869	3,783	0,005	2,755	2,625
DK02C	0,006	1,661	0,006	2,411	0,001	0,005	2,113	2,712	0,007	2,836	2,700
DK04A	0,033	6,206	0,034	8,600	0,004	0,025	8,867	11,156	0,013	2,698	2,637
DK04C	0,020	5,987	0,021	7,851	0,004	0,015	8,095	10,517	0,018	2,964	2,732
DK05A	0,015	2,769	0,015	4,199	0,002	0,011	2,683	3,935	0,011	2,668	2,661
DK05C	0,016	3,049	0,017	5,125	0,002	0,013	3,021	4,024	0,009	2,693	2,600
DK10C	0,019	1,981	0,020	2,896	0,001	0,013	1,913	2,292	0,013	2,432	2,488
DK11A	0,028	4,618	0,030	8,002	0,003	0,022	5,375	7,750	0,012	2,631	2,639
DK11C	0,032	9,770	0,034	16,561	0,010	0,034	20,342	24,521	0,014	2,957	2,746
DK12A	0,014	2,705	0,014	4,446	0,002	0,011	3,984	4,693	0,011	2,693	2,643
DK12C	0,012	2,202	0,012	3,354	0,002	0,009	2,948	3,663	0,016	2,665	2,639
DK13A	0,008	1,214	0,008	2,744	0,001	0,006	1,734	2,152	0,009	2,614	2,622
DK15A	0,017	1,873	0,017	2,745	0,001	0,010	1,910	2,481	0,017	2,476	2,534
DK15C	0,031	6,563	0,033	11,403	0,006	0,026	11,218	13,621	0,027	2,702	2,682

**Tabla C.2** Valores de correlación de APCI

	<b>VBJHa</b>	<b>SBJHa</b>	<b>VBJHd</b>	<b>SBJHd</b>	<b>HK</b>	<b>VDFT</b>	<b>SDFT</b>	<b>BET</b>	<b>Degas</b>	<b>NK_fractal</b>	<b>FHH_fractal</b>
<b>VBJHa</b>	1	0,63	0,99	0,55	0,51	0,94	0,46	0,47	0,011	-0,36	-0,40
<b>SBJHa</b>	-	1	0,63	0,95	0,92	0,84	0,90	0,92	0,002	0,21	-0,03
<b>VBJHd</b>	-	-	1	0,56	0,52	0,94	0,47	0,48	0,003	-0,36	-0,39
<b>SBJHd</b>	-	-	-	1	0,95	0,79	0,95	0,96	-0,12	0,23	0,13
<b>HK</b>	-	-	-	-	1	0,74	0,98	0,98	-0,13	0,29	0,23
<b>VDFT</b>	-	-	-	-	-	1	0,71	0,72	-0,0008	-0,20	-0,27
<b>SDFT</b>	-	-	-	-	-	-	1	0,98	-0,12	0,30	0,26
<b>BET</b>	-	-	-	-	-	-	-	1	-0,096	0,31	0,25
<b>Degas</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-0,14	-0,36
<b>NK_fractal</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0,59
<b>FHH_fractal</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1



## ANEXO D: Datos para APC2

**Tabla D.1** Datos para el APC2: Variables físicas y mineralógicas. Todos los minerales están en wt%: Cal = calcita, Chl = clorita, Ep = epidota, Gp = yeso, Gt = goetita, Jar = jarosita, Pl = plagioclasa, Py = pirita, Qtz = cuarzo.

	HK (cc/g)	VDFT (cc/g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Degas (g/g)	FHH_ fractal	Cal	Chl	Ep	Gp	Gt	Jar	Pl	Py	Qtz
DR01A	0,002	0,009	5,7576	0,007	2,7273	0	11	5	0	1	0	8	0	74
DR01C	0,001	0,007	2,8751	0,009	2,6625	3	10	0	0	0	0	30	0	37
DR02A	0,001	0,003	1,8729	0,003	2,7541	4	11	0	0	0	0	32	11	16
DR02C	0,001	0,004	2,0028	0,007	2,7382	3	6	0	0	0	0	34	8	17
DR03A	0,003	0,022	6,4624	0,020	2,5677	3	7	0	0	0	0	8	0	15
DR03C	0,005	0,062	10,995	0,012	2,4936	4	10	0	0	0	0	24	0	17
DR04A	0,002	0,008	5,7244	0,007	2,7596	0	8	0	0	0	0	23	0	59
DR04C	0,002	0,007	4,298	0,008	2,7231	0	9	7	0	0	0	14	0	63
DR05A	0,001	0,011	3,1904	0,035	2,5266	0	0	9	3	0	11	0	13	59
DR05C	0,002	0,016	5,3653	0,020	2,5847	0	0	13	7	0	3	0	0	74
DR06A	0,001	0,009	2,1527	0,014	2,5071	0	0	8	3	0	7	0	17	61
DR06C	0,003	0,02	6,3031	0,031	2,5839	0	0	10	8	0	3	0	0	76
DR07A	0,001	0,006	1,5021	0,004	2,558	0	0	7	0	0	5	0	16	68
DR07C	0,004	0,019	12,8636	0,027	2,6652	0	0	7	6	1	0	0	0	82
DR08A	0,002	0,02	5,0809	0,035	2,5381	4	0	11	10	0	0	0	19	50
DR08C	0,004	0,019	9,3944	0,022	2,6991	5	0	7	5	0	0	0	15	65
DR11A	0,001	0,009	2,5192	0,039	2,6074	0	0	6	4	0	6	0	8	74
DR11C	0,002	0,018	5,235	0,042	2,567	0	0	11	9	0	3	0	0	72
DR12s	0,001	0,008	2,591	0,044	2,5919	0	0	0	26	0	8	0	12	34
DR13s	0	0,002	0,84465	0,096	2,6374	0	0	0	0	0	0	0	0	4
DR14A	0,001	0,006	2,6337	0,004	2,6801	1	2	0	0	0	0	6	0	21
DR14C	0,001	0,008	3,1879	0,006	2,66	3	5	0	0	0	0	21	0	11
DR14s	0,001	0,004	1,62	0,065	2,61	0	0	0	0	0	0	0	0	12
DR17A	0,001	0,005	2,43715	0,005	2,7054	1	4	0	0	0	0	15	0	16
DR17C	0,002	0,006	4,43	0,006	2,7288	4	6	0	0	0	0	31	0	10
DR18A	0,001	0,007	2,2047	0,005	2,6426	2	6	0	0	0	0	18	0	16
DR18C	0,001	0,009	3,5283	0,006	2,6597	2	6	0	0	0	0	23	0	13
DK01A	0,002	0,011	4,2129	0,010	2,6321	1	10	0	4	0	0	0	7	70
DK02A	0,001	0,009	3,7828	0,005	2,625	1	11	0	3	0	0	0	5	70
DK02C	0,001	0,005	2,7116	0,007	2,6997	1	11	0	3	1	0	0	3	72
DK04A	0,004	0,025	11,1561	0,013	2,6367	1	10	0	3	2	0	0	6	69
DK04C	0,004	0,015	10,5165	0,018	2,9644	1	0	0	3	2	0	0	5	79

	HK (cc/g)	VDFT (cc/g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Degas (g/g)	FHH_ fractal	Cal	Chl	Ep	Gp	Gt	Jar	Pl	Py	Qtz
DK05A	0,002	0,011	3,935	0,011	2,6612	2	6	0	3	1	0	0	4	74
DK05C	0,002	0,013	4,0244	0,009	2,5999	3	7	0	3	1	0	0	0	76
DK10C	0,001	0,013	2,2917	0,013	2,4881	0	0	0	0	0	2	0	50	31
DK11A	0,003	0,022	7,75	0,012	2,6388	7	9	0	0	0	0	0	5	62
DK12A	0,002	0,011	4,6934	0,011	2,6434	2	8	0	3	1	0	0	3	73
DK12C	0,002	0,009	3,6628	0,016	2,639	0	9	0	7	2	2	0	0	69
DK13A	0,001	0,006	2,1517	0,009	2,622	7	5	0	3	0	0	29	7	21
DK15A	0,001	0,01	2,4808	0,017	2,5343	0	0	12	10	0	8	0	24	36
DK15C	0,006	0,026	13,6213	0,027	2,6822	3	0	31	11	0	4	0	0	20

**Tabla D.2 Datos para el APC2: Variables granulométricas y químicas.**

	P80	<20µm	Si (%)	Fe (%)	Na (%)	Mg(%)	Al (%)	P(%)	S(%)	Ca(%)	As(%)
DR01A	24,2874	75,4442	64,3228	21,2941	1,0138	0,4777	5,6471	0,279	0,5673	3,2175	0,0936
DR01C	216,1948	20,8285	41,1243	23,3876	2,4773	3,5375	12,6107	0,2626	0,8865	9,7329	0,025
DR02A	177,2272	20,6206	19,7185	60,3049	2,1522	2,9028	7,4086	0,1167	0,9023	4,4942	0
DR02C	216,1948	16,9359	25,1079	46,9227	2,5186	3,0912	10,0295	0,1612	1,6606	6,8225	0,0091
DR03A	12,1137	95,3929	36,8044	20,3161	2,5065	4,6874	15,2341	0,218	0,5824	10,2953	0
DR03C	13,3794	91,2943	37,8047	19,2383	2,2133	5,0798	14,7604	0,2639	0,8126	12,228	0,026
DR04A	80,03338	34,2978	46,0494	28,9994	1,7431	1,6287	9,7152	0,3031	0,2393	2,2651	0,0883
DR04C	119,0970	22,3319	58,9687	18,5781	1,9959	0,539	8,4569	0,2812	0,5422	5,3531	0,1011
DR05A	26,8249	72,7182	25,2328	45,5754	0,2142	0,3411	3,1601	0,0249	19,1795	4,7161	0,0169
DR05C	195,7437	36,1574	38,3825	32,9097	0,0852	0,0743	1,9885	0,0486	11,3105	14,2328	0,0589
DR06A	24,2874	74,2713	36,5691	42,8179	0,4684	0,2808	2,366	0,0435	12,7296	3,7009	0
DR06C	195,7437	40,3993	42,4284	29,2516	0,3002	0,1229	2,331	0,0421	10,7191	13,556	0,0401
DR07A	29,6276	61,6775	45,1605	38,8933	0,2705	0,1777	1,7384	0,0457	10,4167	2,3563	0,0343
DR07C	131,5401	34,5885	47,601	30,5301	0,1553	0,0508	1,4774	0,0454	8,714	10,4753	0,0463
DR08A	32,7230	63,8525	25,559	34,2098	0	0,969	1,8794	0,0583	15,2972	20,2543	0,1051
DR08C	80,0333	51,7030	37,8668	31,0132	0,0558	0,645	1,6646	0,0459	9,8843	17,2186	0,1097
DR11A	107,8309	54,1379	38,5272	32,0586	0,2168	0,3658	2,8775	0,0352	15,898	7,4344	0,0121
DR11C	145,2832	43,9902	37,9761	33,6749	0,0634	0,0858	1,6131	0,0558	12,2229	13,25	0,0589
DR12s	135,3103	43,6526	4,93	52,648	0	0,781	2,697	0,036	33,58	3,326	0,039
DR13s	135,31035	43,6526	1,91	53,349	0,026	0,398	3,609	0,041	35,916	0,799	0,033
DR14A	216,1948	17,8245	51,2117	19,999	1,9149	2,4733	10,5142	0,2802	0,5886	7,1126	0,0503
DR14C	263,73039	26,0319	39,5292	17,5072	3,042	4,4353	15,1803	0,3294	0,5101	12,2928	0,0128
DR14s	135,3103	43,6526	3,906	44,304	0,032	0,702	6,184	0,013	39	2,342	0,006

	<b>P80</b>	<b>&lt;20µm</b>	<b>Si(%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Na(%)</b>	<b>Mg(%)</b>	<b>Al(%)</b>	<b>P(%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>Ca(%)</b>	<b>As(%)</b>
DR17A	195,7437	32,5906	42,2975	20,4796	2,188	3,0559	12,9633	0,2787	0,9062	8,9395	0,016
DR17C	195,7437	27,0778	40,8164	16,0018	3,1847	3,7558	14,5526	0,2792	0,2487	13,0749	0
DR18A	238,7826	26,4401	41,0058	20,2994	2,779	3,7291	14,0481	0,2605	0,5388	9,8012	0,0133
DR18C	216,1948	31,2787	40,5747	19,5714	2,8237	3,8189	14,2414	0,2782	0,4563	10,5517	0
DK01A	29,6	70,36	46,5507	26,7975	1,6474	1,1255	6,3767	0,1355	4,8794	5,1391	0,7819
DK02A	205,4	31,85	54,602	27,9303	0,6889	0,7105	4,8181	0,1123	2,2232	3,362	0,9646
DK02C	238,7826	23,8137	56,9351	25,6224	0,8727	0,5885	4,2502	0,104	2,5465	3,2234	1,165
DK04A	39,9180	57,9971	47,2935	28,3749	0,3527	0,8442	6,4806	0,1321	3,8135	4,5565	1,6453
DK04C	59,4017	53,8728	45,8873	28,8343	0,4747	0,8256	5,6515	0,1213	4,2328	6,1806	1,8156
DK05A	160,4623	35,7330	53,0535	22,3148	0,8557	1,0701	5,4196	0,1254	3,6515	6,7952	0,7761
DK05C	97,6306	48,3440	45,9461	27,8422	1,4121	1,3072	7,1905	0,1462	2,7294	6,102	1,0732
DK10C	72,4625	47,1311	25,5102	27,8111	0,5997	0,6617	10,7348	0,0859	22,7453	1,8786	0,0942
DK11A	36,1419	68,6944	39,8698	24,6269	0,8701	2,2311	9,672	0,2125	1,8366	11,3971	0,6562
DK12A	238,7826	26,9293	51,4826	24,0322	0,6568	1,0898	6,0417	0,1443	3,0091	6,7474	0,508
DK12C	238,7826	21,5846	48,3277	30,5377	0,5379	0,5624	4,6891	0,0846	5,3512	3,9049	2,1358
DK13A	355,3304	9,1762	39,4908	15,2232	2,8326	1,5771	10,5469	0,1366	3,8994	15,4589	0,1358
DK15A	145,2832	31,7666	26,4423	30,6585	1,915	0,6542	8,1626	0,1496	19,6918	8,3933	0,0434
DK15C	53,7825	53,3054	26,1603	25,3009	0,3804	3,17	9,0259	0,2849	5,9643	25,9387	0,0277



**Tabla D.3 Valores de correlación de APC2.**

	HK	VDFT	BET	Degas	FHH	Cal	Chl	Ep	Gp	Gt	Jar	Pl	Py	Qtz
HK	1	0,77	0,96	-0,07	0,16	0,25	0,01	0,41	0,16	0,32	-0,16	0,17	-0,20	0,24
VDFT		1	0,73	-0,01	-0,31	0,26	0,01	0,24	0,11	0,07	-0,04	-0,11	-0,05	0,08
BET			1	-0,05	0,20	0,19	-0,001	0,38	0,16	0,36	-0,17	-0,19	-0,22	0,28
Degas				1	-0,23	-0,28	-0,56	0,20	0,32	-0,13	0,25	-0,41	-0,02	-0,11
FHH					1	0,11	0,26	-0,21	-0,22	0,38	-0,48	0,31	-0,40	0,04
Cal						1	0,30	-0,14	-0,19	-0,17	-0,42	0,45	-0,07	-0,32
Chl							1	-0,51	-0,41	0,25	-0,54	0,43	-0,35	0,028
Ep								1	0,42	-0,20	0,48	-0,34	0,08	0,17
Gp									1	0,03	0,52	-0,42	0,14	0,21
Gt										1	-0,21	-0,30	-0,16	0,50
Jar											1	-0,36	0,39	0,15
Pl												1	-0,23	-0,59
Py													1	0,01
Qtz														1

	P80	<20µm	Si	Fe	Na	Mg	Al	P	S	Ca	As
P80	1	-0,89	0,09	-0,19	0,40	0,16	0,23	0,14	-0,18	0,07	-0,0001
<20µm		1	-0,08	0,07	-0,32	-0,02	-0,14	-0,15	0,15	0,03	-0,028
Si			1	-0,69	0,19	-0,03	0,07	0,38	-0,77	-0,02	0,39
Fe				1	-0,48	-0,38	-0,55	-0,66	0,63	-0,36	-0,12
Na					1	0,79	0,88	-0,77	-0,60	0,10	-0,22
Mg						1	0,89	0,75	-0,50	0,33	-0,25
Al							1	0,83	-0,48	0,15	-0,18
P								1	-0,67	0,20	-0,14
S									1	-0,23	-0,22
Ca										1	-0,27
As											1

	P80	<20µm	Si	Fe	Na	Mg	Al	P	S	Ca	As
HK	-0,44	0,41	0,21	-0,29	-0,20	0,12	-0,008	0,14	-0,28	0,53	0,22
VDFT	-0,47	0,59	0,06	-0,25	-0,01	0,24	0,09	0,08	-0,14	0,44	0,005
BET	-0,42	0,38	0,23	-0,27	-0,23	0,07	-0,05	0,13	-0,26	0,49	0,23
Degas	-0,17	0,19	-0,69	0,54	-0,57	-0,36	-0,44	-0,55	0,84	-0,03	-0,18
FHH	0,20	-0,38	0,28	-0,11	0,21	0,13	0,14	0,36	-0,41	-0,05	0,31
Cal	0,14	-0,02	-0,02	-0,29	0,43	0,55	0,43	0,31	-0,41	0,55	-0,05

	<b>P80</b>	<b>&lt;20µm</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>As</b>
<b>Chl</b>	0,15	-0,11	0,51	-0,34	0,50	0,38	0,42	0,51	-0,66	-0,24	0,37
<b>Ep</b>	-0,27	0,19	-0,11	0,08	-0,40	-0,24	-0,36	-0,14	0,16	0,59	-0,28
<b>Gp</b>	-0,04	0,03	-0,32	0,30	-0,47	-0,36	-0,49	-0,41	0,43	0,25	0,04
<b>Gt</b>	0,03	-0,02	0,42	-0,12	-0,26	-0,28	-0,22	-0,11	-0,20	-0,26	0,84
<b>Jar</b>	-0,25	0,24	-0,34	0,43	-0,38	-0,37	-0,40	-0,43	0,49	-0,08	-0,22
<b>Pl</b>	0,41	-0,39	0,0006	-0,12	0,84	0,71	0,70	0,60	-0,47	0,12	-0,34
<b>Py</b>	0,28	0,16	-0,30	0,28	-0,23	-0,29	-0,17	-0,38	0,38	-0,16	-0,11
<b>Qtz</b>	-0,26	0,18	0,56	-0,02	-0,59	-0,71	-0,69	-0,42	-0,11	-0,16	0,49

