



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



**CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL POR
EVAPORACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL
DEPÓSITO DE RELAVE “LA COCINERA”, COMUNA
DE OVALLE, REGIÓN DE COQUIMBO, CHILE.**

Memoria para optar al Título de Geólogo

Angélica Anastasia Reyes Benavides

Profesor Patrocinante: Dr. Alexey A. Novoselov

Profesores Comisión: Dra. Úrsula Elisabeth Kelm

Dra. Verónica Laura Oliveros Clavijo

Concepción, 2021

A mi madre.



ÍNDICE

Página

RESUMEN	
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. Fisiografía	9
1.5. Metodología de trabajo	10
1.6. Trabajos anteriores	12
1.7. Agradecimientos	14
2. MARCO GEOLÓGICO	15
2.1. Generalidades	15
2.2. Rocas estratificadas	15
2.2.1. Complejo Volcánico Agua Salada	16
2.2.2. Formación Arqueros	17
2.3. Rocas intrusivas	18
2.4. Tranque de relave y escorias La Cocinera	18
2.4.1. Yacimiento Panulcillo	19
2.4.2. Fundición Hernán Videla Lira y División Ventanas.....	20
2.4.3. Distrito-Yacimiento La Cocinera	23
2.4.4. Caracterización tranques de La Cocinera.....	23
3. METODOLOGÍA	27
3.1. Etapa de laboratorio	27
3.1.1. Mineralogía automatizada (QEMSCAN)	28
3.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	30
3.1.3. Fluorescencia de rayos X (XRF)	31
3.1.4. Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES)	32
3.2. Modelo geoquímico	33
3.2.1. Limitaciones del modelo	39
4. CARACTERIZACION QUÍMICA-MINERALÓGICA	41
4.1. Caracterización mineralógica	41
4.1.1. Descripción macro y microscópica	41
4.1.2. Análisis QEMSCAN	46
4.1.3. Análisis microscopio electrónico de barrido (SEM)	56
4.1.4. Clasificación de la mineralogía	59

4.1.4.1. Análisis por génesis mineralógica	60
4.2. Caracterización química	64
4.2.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)	64
4.2.2. Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES)	67
4.2.3. Análisis de metales infrecuentes	68
4.3. Resultados de las simulaciones geoquímicas.....	73
5. DISCUSIÓN	77
5.1. Etapas de precipitación de minerales secundarios en la superficie del relave	77
5.2. Elementos tóxicos	84
5.3. Consideraciones	93
6. CONCLUSIONES	95
7. REFERENCIAS	99
ANEXOS	



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1. 1.	Mapa ubicación y acceso zona de estudio. Datum WGS 84	3
1. 2.	Imagen aérea del tranque de relaves La Cocinera.....	4
1. 3.	Gráfico de precipitaciones diarias acumuladas (mm) en la estación Ovalle.....	5
1. 4.	Registro de precipitaciones diarias (mm) en la estación Ovalle desde el 1 de febrero de 2016 hasta el 28 de febrero del 2019.....	6
1. 5.	Gráfico de temperaturas máximas y mínimas registradas por la estación Ovalle- Liceo agrícola durante el año 2018.....	7
1. 6.	Gráfico de la velocidad promedio en un año del viento en Ovalle...	8
1. 7.	Gráfico de dirección del viento en un año en Ovalle.....	9
1. 8.	Mapa de unidades fisiográficas de la Región de Coquimbo.....	10
1. 9.	Fotografía correspondiente a las muestras extraídas en terreno.....	11
2. 1.	Muestras de mano de escoria de cobre. a) corresponde a una escoria de aspecto brechoso, b) a una muestra con superficie masiva y c) a escoria con presencia de numerosas vesículas.....	22
3. 1.	Ejemplo de ingreso de datos en PHREEQC en Notepad++	35
3. 2.	Ejemplo de modelo de especiación para etapa 1	36
3. 3.	Ejemplo de ingreso de datos en PHREEQC en Notepad++ para etapas superiores del modelo	37
3. 4.	Ejemplo de cálculos de índice de saturación para etapa 1	38
4. 1.	Fotografía obtenida de lupa binocular Nikon SMS-10 con un aumento de 40X	42
4. 2.	Fotografía tomada en terreno	42
4. 3.	Fotografía donde se reconoce el sulfato correspondiente a chalcantita	43
4. 4.	Fotografía donde se reconoce dos sulfato. (A) mirabilita de color blanco y en (B) yeso con hábito fibroso	43
4. 5.	Fotografía muestra B donde se observa magnetita en luz polarizada plana (LPP) y en nicoles cruzados (NC)	44
4. 6.	Fotografía del corte A, en el centro se observa hematita, la que está siendo reemplazada por óxidos de hierro, se presenta la imagen tanto en nicoles paralelos (NP) y nicoles cruzados (NC)	45
4. 7.	Microfotografía del corte petrográfico A, donde se observa la presencia de epidota en el centro, tanto en luz reflejada paralela (LPP) y nicoles cruzados (NC)	46
4. 8.	Detalle de imagen obtenida por análisis por mineralogía automatizada QEMSCAN en modo PMA para la muestra B.....	47
4. 9.	Imagen obtenida de QEMSCAN, donde se observa en color verde la presencia de epidota en el corte A	48
4.10.	Imagen obtenida de QEMSCAN. (A) Se observa la paragénesis entre biotita, clorita y muscovita, con feldespato potásico y carbonatos, en el corte A. (B) Predomina el cuarzo, se describe la misma paragénesis que en el grano (A), corresponde al corte C	48

4.11.	Imagen obtenida de QEMSCAN del corte A, se distingue granate, mineral que es bordeado principalmente por carbonatos, además de anfíbol y piroxenos.....	49
4.12.	Imagen obtenida de QEMSCAN, se distinguen silicatos accesorios, apatito y zircón. Se encuentran con variados minerales como biotita, clorita, epidota y anfíbol	50
4.13.	Imagen obtenida de QEMSCAN, (A) se observa rutilo junto a esfeno, acompañado de minerales como cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas, sacado del corte petrográfico B. (B) Misma asociación a diferencia que existe un mayor porcentaje de clorita en el grano, corresponde al corte C	50
4.14.	Imagen de QEMSCAN obtenidas de los cortes A, donde se observa calcopirita en paragenesis con bornita y óxidos de cobre	51
4.15.	Imagen de QEMSCAN correspondiente a los cortes A, donde se observa molibdenita con pirita, calcopirita y minerales de cobre	51
4.16.	Imágenes tomadas de QEMSCAN, (A) corresponde a óxidos de cobre junto a micas; clorita, muscovita y biotita, además de feldespato potásico, en el corte petrográfico B. (B) Se exhiben en detalle los óxidos de hierro presentes en el corte C	52
4.17.	Imagen sacada de QEMSCAN. (A) Se distingue jarosita-alunita junto a cuarzo, plagioclasas y feldespato potásico, para (B) se observa junto a pirita, ambos granos corresponden al corte B. (C) se reconoce este mineral junto a óxidos e hidróxidos de hierro, en el corte petrográfico C	53
4.18.	Imágenes tomadas de QEMSCAN. (A) Se puede observar hematita y goethita, con porcentaje reducido de magnetita, en el corte petrográfico C. (B) Se reconoce limonita, junto a jarosita y pirita en corte C. (C) Se distingue ilmenita, junto a rutilo en corte B	54
4.19.	Imagen tomada de QEMSCAN del corte petrográfico C, se observan sulfatos de calcio, óxidos e hidróxidos de hierro, jarosita-alunita, fases silicatadas de hierro y pirita	54
4.20.	Imagen sacada de QEMSCAN del corte petrográfico A se reconoce criptomelano junto a biotita, clorita y cuarzo	55
4.21.	Imagen sacada de SEM del corte petrográfico A se identifica escorias junto a feldespato potásico y cuarzo.....	56
4.22.	Imagen sacada de SEM del corte petrográfico A donde se identifica en el centro el mineral correspondiente a pirita.....	57
4.23.	Imagen sacada de SEM del corte petrográfico B donde se identifica en el centro el mineral correspondiente a la solución sólida jarosita-natrojarosita.	58
4.24.	Imagen extraída de SEM, donde se observa la presencia de Antimonio en escoria silicatadas (A), en la muestra B, en calcita (B) en la muestra A y yeso (C) en muestra C	70
4.25.	Imagen extraída de SEM, donde se observa la presencia de Cobalto en titanomagnetita (A), magnetita (B) y pirita (C) en la muestra B ..	71
4.26.	Espectro composicional escoria férrica donde se observa un alto porcentaje de cromo (Cr) en su composición	72

4.27.	Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C (A) y 25°C (B), considerando el límite redox controlado por disolución de pirita	74
4.28.	Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C, el círculo rojo marca donde ocurre precipitación de schwertmannita, con límite de montmorillonita cálcica y epidota	74
4.29.	Diagramas de índices de saturación vs pH, para 5°C (A), 15°C (B), y 25°C (C) con un grado de mineralización de 10	74
5. 1.	Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C, considerando el límite redox controlado por disolución de pirita	79
5. 2.	Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C	81
5. 3.	Gráfico donde se observan dos zonas: una en que la superficie tiene partículas de diámetro medio de 1 mm, y otro para una superficie con partículas de 1 cm de diámetro.....	83
5. 4.	Esquema resumen de las sales precipitadas en la superficie del tranque N°1 lo obtenido del modelo geoquímico en PHREEQC	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1. 1.	Tabla resumen de temperaturas (°C) promedios mensuales máximas y mínimas del año 2018.....	7
2. 1.	Tabla resumen de elementos identificados mediante fluorescencia de rayos X de los tres tranques en estudio, expresado en porcentajes.....	26
3. 1.	Nomenclatura de muestras estudiadas y tipos de análisis efectuados.....	29
4. 1.	Resumen de los minerales encontrados a partir de los diversos análisis, además se adjunta su fórmula química.....	65
4. 2.	Resultados de la fluorescencia de rayos X (XRF), expresado en porcentaje.....	66
4. 3.	Resultados de análisis de espectrometría de emisión de masa (ICP-OES), en color verde se puede observar los valores mayores y en amarillo los valores menores para cada elemento, expresado en porcentaje y ppm.....	69
5. 1.	Tabla resumen de las condiciones fisicoquímicas de las fases identificadas donde para las temperaturas 5°C, 15°C y 25°C, se registra el ph, grado de mineralización (min) y potencial redox (pe).....	84
5. 2.	Valores estándares holandeses para evaluar la contaminación de suelos en términos de concentración total de metales pesados.....	87
5. 3.	Concentración máxima permitida de metales pesados totales en suelos agrícolas según la Norma lodos NCh2952c-2004 (INN,2004).....	93

RESUMEN

El tranque de relave y escoria La Cocinera corresponde a uno de los 757 depósitos artificiales de este tipo existentes en Chile, ubicado en las cercanías de la comuna de Ovalle, actualmente es propiedad de ENAMI. Dicho tranque ha recibido material tanto proveniente de la mina Panulcillo como de empresas de la pequeña y mediana minería de la zona, además de la planta de fundición de donde recibe las escorias.

El presente estudio se acota al más antiguo de los tres tranques que conforman La Cocinera, el cual se compone principalmente por escoria y posee una edad que ronda los 100 años. El objetivo principal es averiguar el comportamiento de los elementos tóxicos correspondientes a As, Sb, Pb, Cd, Co, Cr, Cu, Mo y Zn que se alojan en minerales post-deposicionales del relave, a partir de la caracterización de las asociaciones minerales presentes en la superficie (≤ 2 cm) del tranque. Esto se realiza mediante la observación en SEM y QEMSCAN, donde se reconocieron minerales secundarios como schwertmannita, yeso, jarosita-natrojarotita, mirabilita y una serie de soluciones solidas de epsomita-chalcantita. Junto con ello, se identifican los elementos tóxicos considerados para el estudio en análisis químicos correspondientes a fluorescencia de rayos X e ICP-OES. Esta última técnica es la más exacta, ya que permite hacer una comparación respecto a los estándares normales de estos metales en los suelos. De este modo, se concluye que solo Sb cumple con los parámetros establecidos. Cadmio, arsénico, cromo, plomo superan el estándar de referencia, pero no son fuente de peligro para el medio ambiente, al contrario de cobre, cobalto y zinc que superan con creces el parámetro normal descrito para suelos sustentables en agricultura (parámetro holandés). A partir de SEM-EDS, se termina el posible origen de los elementos contaminantes, siendo estos principalmente la calcita, mineral transportado por el viento, y escorias descritas en el tranque.

Finalmente se determinan las condiciones de precipitación de sulfatos en la superficie del relave mediante el modelamiento geoquímico-termodinámico en *PHREEQC*, estableciendo 4 etapas de mineralización: dirigida por la disolución de sulfuros, oxidación de los fluidos en el contacto de nivel freático con el aire atmosférico, la etapa inicial de la mineralización y la concentración evaporíticas avanzada. Para la temperatura media del sector correspondiente a 15°C se establece una tendencia en el cambio de pH desde 3,3 a 8,5 y potencial redox (pe^-) de -1 a 14, pasando de un ambiente ácido y reducido controlado por la disolución de pirita a uno neutro-alcalino con condiciones oxidantes controlado por el exceso de calcita y el oxígeno del aire.

El contenido de los elementos tóxicos se controla por minerales secundarios precipitados a cada una de las cuatro etapas simuladas. Inicialmente, en 0 y 1, los elementos de riesgo se acumulan en el fluido y no se incorporan a los minerales. En 2, según cálculos termodinámicos pueden precipitar minerales de cromo y plomo, junto a otros minerales conformados por este último elemento como carbonatos y haluros. En calcita se reconoce antimonio y arsénico y en etapa 3, en la estructura cristalina de la solución solida de la serie epsomita-chalcantita se describe cobalto, cobre y zinc.

Las partículas generadas por las superficies que incluyen este tipo de costras se deben considerar debido a que pueden provocar un efecto negativo en los sectores aledaños, ya que pueden ser transportadas por la acción del viento.

1. INTRODUCCIÓN

La industria minera es la principal fuente económica de nuestro país y lo ha sido durante siglos, en primera instancia con el auge del salitre alrededor del 1920, para luego dar paso a la extracción del cobre. Producto de ello se han generado importantes cantidades de residuos de rocas que se concentran principalmente en relaves y en un porcentaje menor en escorias de fundición, los cuales son una fuente de contaminación importante y hoy representan un problema para las comunidades cercanas.

Los relaves acumulados producto de la extracción de depósitos de pórfidos cupríferos y otros residuos mineros hoy en día constituyen tal como se mencionó anteriormente un importante foco de contaminación que a medida del paso del tiempo genera una inestabilidad química en el sistema que provoca la disolución de minerales los que contienen cantidades significativas de metales tóxicos que pueden contaminar las corrientes de los ríos, el suelo o ser transportadas por el viento afectando a localidades cercanas, esto es observado especialmente en el norte de nuestro país, zona donde se enmarca esta investigación, la que nace como un trabajo anexo al proyecto, financiado por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), de la Universidad de Concepción. El cual se realiza en el tranque de relave formado a partir del material proveniente de la Planta Ovalle, ex Panulcillo que también es conocido como La Cocinera, la que fue administrada por ENAMI en los años 1982-2009 (Nauditt y otros, 2010).

El fin de este trabajo es analizar la movilidad de As, Cu, Cr, Cd, Co, Sb, Mo, Pb y Zn en el primer nivel, es decir el más superficial de la columna de este material predominado por la escoria. Dichos horizontes superficiales, que corresponden a aproximadamente 1 metro de profundidad, están sujetos a la interacción con la atmósfera, lo que la convierte en una zona aireada con gradientes térmicos y geoquímicos fuertes. Además, se encuentran en una región no saturada por el agua. Todo ello provoca una disolución mineral y como consecuencia una redistribución de componentes tóxicos (Novoselov & Kelm, 2018). A través de un modelo geoquímico realizado en el software *PHREEQC*, que basa su simulación en cálculos cinéticos y termodinámicos, se simula el impacto de las condiciones climáticas como temperatura y

precipitaciones, de manera de determinar la movilidad de los elementos químicos, dando énfasis a los que son tóxicos para el medio ambiente, de manera de determinar la relación entre la disolución mineral y los minerales secundarios que se forman a través de los años. La comprensión de esta mineralogía secundaria en relaves es el primer paso para poder pensar estratégicamente en el futuro de estas fuentes contaminantes y poder proteger a la población cercana de ser los potenciales afectados con las innumerables toxinas liberadas a partir de los procesos que involucran la extracción de minerales con interés económico en nuestro país.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Determinar el comportamiento de los elementos tóxicos (As, Sb, Pb, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Zn) que se alojan en minerales post-deposicionales del tranque de relave La Cocinera.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a) Caracterizar las asociaciones minerales presentes en la superficie (≤ 2 centímetros) del relave.
- b) Reconocer elementos tóxicos, sus posibles orígenes y el potencial peligro que representan estos para las zonas aledañas.
- c) Determinar las condiciones de precipitación de sulfatos en la superficie del relave.

1.2. Ubicación y Accesos

La Compañía Minera La Cocinera, está ubicada a 5 kilómetros al norte de Ovalle, en el borde occidental del Estero El Ingenio, el cual corresponde a uno de los tres afluentes del río principal del sector (Ramírez, 2015). Se ubica políticamente en la provincia del Limarí, Región de Coquimbo, Chile (Figura 1.1), a 403 kilómetros al norte de Santiago y 90 kilómetros al sureste de La Serena, su capital regional. Cubre un área de 5,36 hectáreas aproximadamente, a una cota promedio de 380 metros, según los antecedentes del SERNAGEOMIN, localizándose entre las coordenadas geográficas $30^{\circ}33'$ - latitud sur $71^{\circ}10'$ longitud oeste pertenecientes al Huso 19 G del *Datum* WGS 84.

La zona es abarcada por la Carta Topográfica Río Norte a escala 1:50.000, confeccionada por el Instituto Geográfico Militar de Chile (IGM) y en el área Ñireguao-Baño Nuevo a escala

1:100.000, perteneciente a la Carta Geológica de Chile realizada por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN).

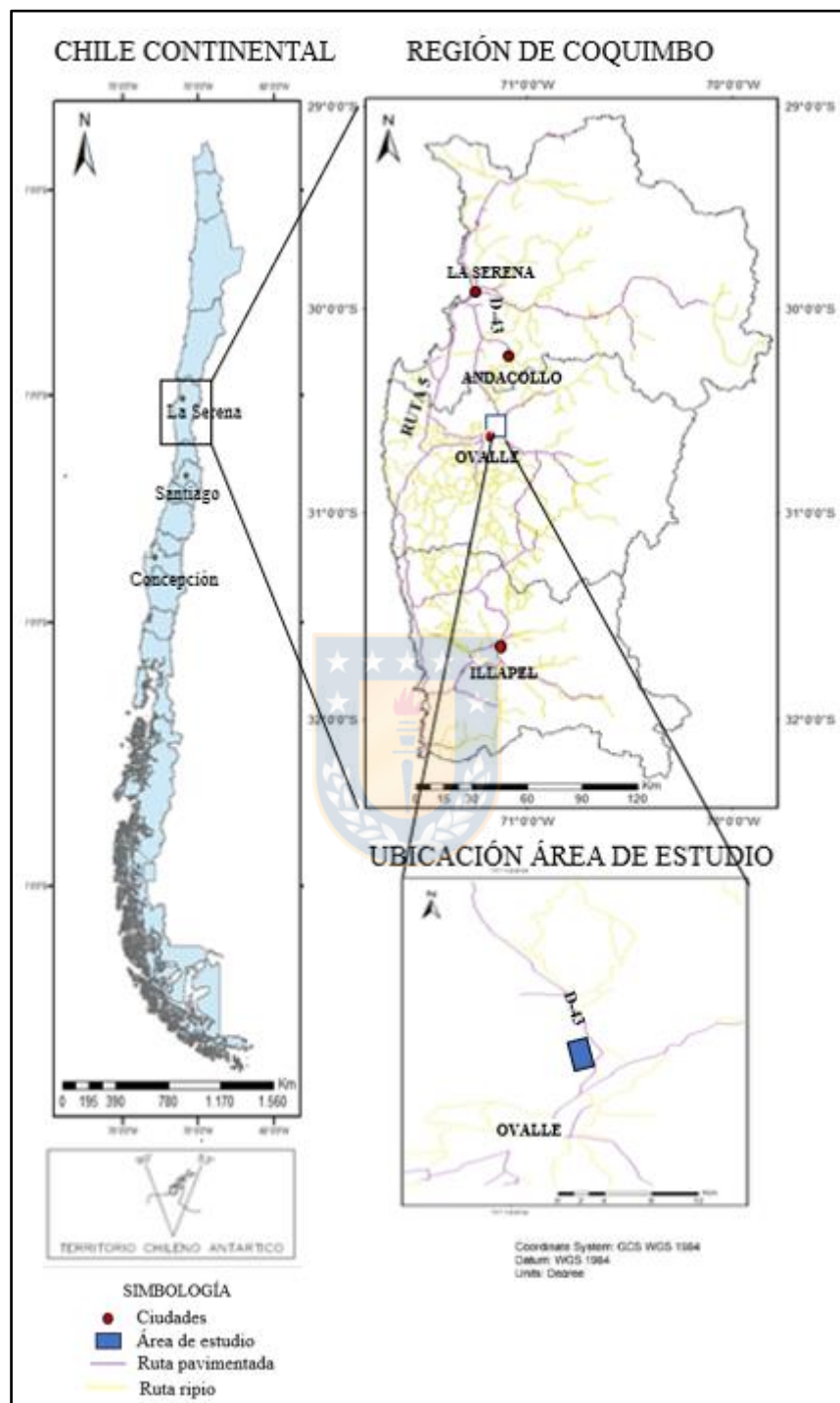


Figura 1.1 Mapa ubicación y acceso zona de estudio. *Datum* WGS 84.

Imagen modificada de los mapas del Instituto geográfico militar.

El acceso desde La Serena es hacia el sur a aproximadamente 83 kilómetros de distancia, tomando la ruta 43 hacia Ovalle, desviándose por la ruta D-545, luego el camino a Lagunillas

para finalmente ir hacia el camino a Planta La Cocinera donde se encuentra la zona de estudio (Figura 1.2).

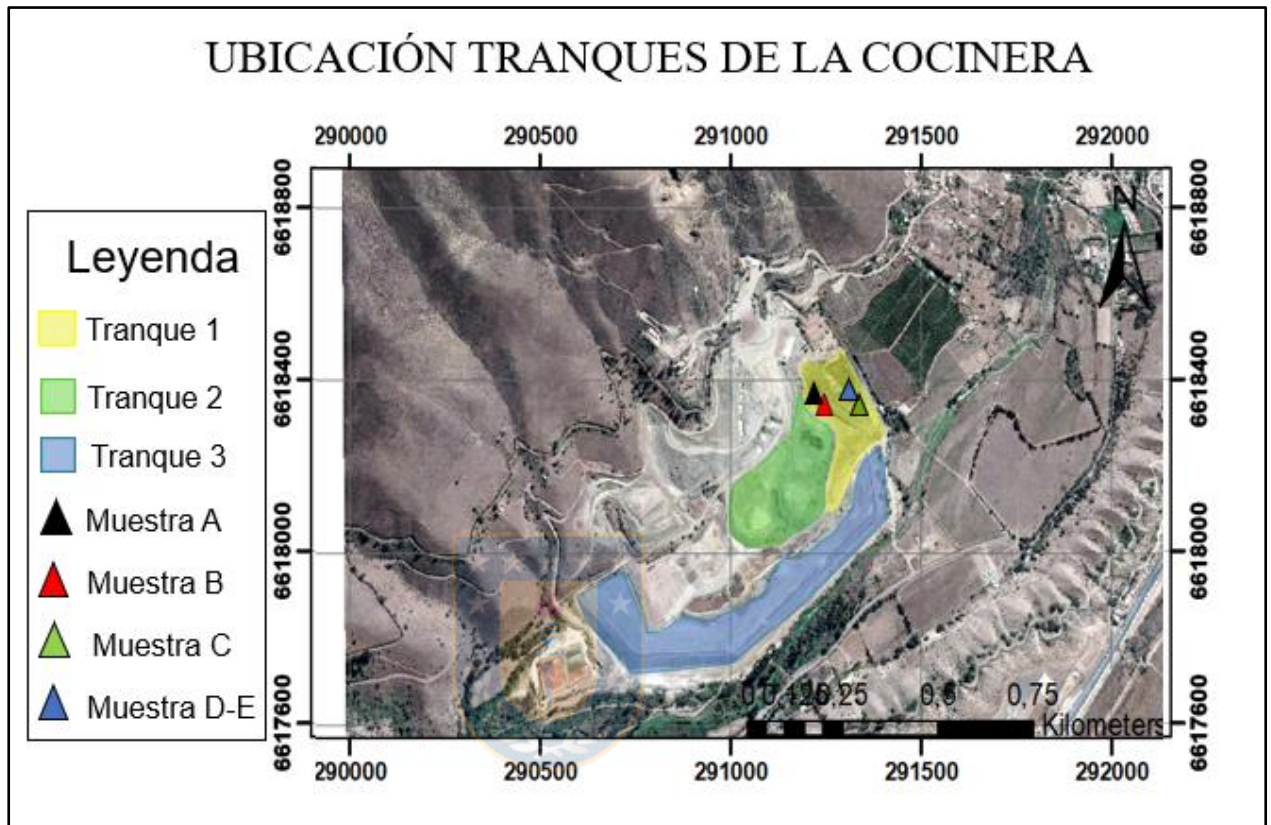


Figura 1.2 Imagen aérea modificada de *Google Earth* de los tranque de relaves La Cocinera. En amarillo se ubica el tranque N°1, en él los triángulos negro, rojo, verde y azul representan las zonas donde se obtuvieron las muestras utilizadas en este estudio. En color verde se encuentra el tranque N°2 y en azul el tranque N°3.

1.3. Clima

El tranque de relave La Cocinera se localiza en un clima templado de estepa con nubosidad abundante (Romero y otros, 1988), donde las precipitaciones son escasas y registran un promedio anual de 100 milímetros. Enero y febrero corresponden a los meses más secos, y la temporada de invierno, donde se registran estas escasas lluvias. Las precipitaciones no permiten la formación de cursos de agua permanentes. Las temperaturas en promedio fluctúan entre los 20 °C en febrero y 11° en el mes de junio, con oscilaciones anuales que no sobrepasan los 10°C.

De acuerdo a lo registrado por Dirección General De Aeronáutica Civil (DGAC), en la estación Ovalle con coordenadas latitud 30,60°S, longitud 71,20°O, y altitud 220 metros, de las precipitaciones diarias medidas desde el mes de febrero de 1971 hasta agosto del 2019 lo que se puede observar en la Figura 1.3, donde se ve que las lluvias no superan los 90 milímetros al día, siendo el máximo registro el 24 de julio del año 1987 con 89,5 milímetros caídos, en los días que corresponden a la época de primavera y verano, los registro llegan a 0 milímetros.

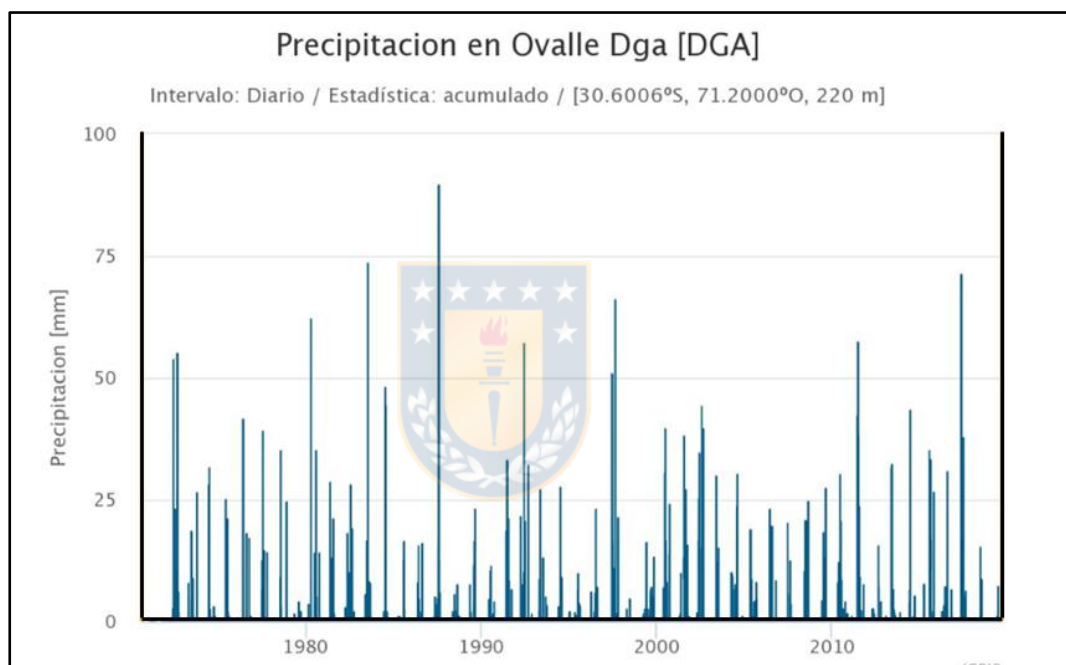


Figura 1.3 Gráfico de precipitaciones mensuales acumuladas (mm) en la estación Ovalle.

A continuación, se hace un análisis detallado de las precipitaciones registradas durante los últimos 3 años (febrero del 2016 al mismo mes del año 2019), como se observa en la Figura 1.4 predominan las precipitaciones en algunos días de los meses de mayo, junio y julio, las que no superan los 80 milímetros diarios, el resto de los meses el registro en su mayoría es de 0 milímetros. Los tres máximos registros corresponden al año 2017 con 71,2 milímetros el 10 de mayo, seguido por 37,6 milímetros el 6 de junio y 31,7 milímetros el 9 de mayo, cabe mencionar que se registra lluvia en 12 días durante todo el año. Durante el 2016 solo se registran 14 días con lluvia, de ellos el máximo de precipitación se produjo el día 24 de julio

alcanzando los 30,7 milímetros. En el 2018, se detectan precipitaciones solo en 6 días, siendo el máximo el día 10 de junio con 15,2 milímetros. En los primeros meses del 2019 no hay registro de precipitaciones.

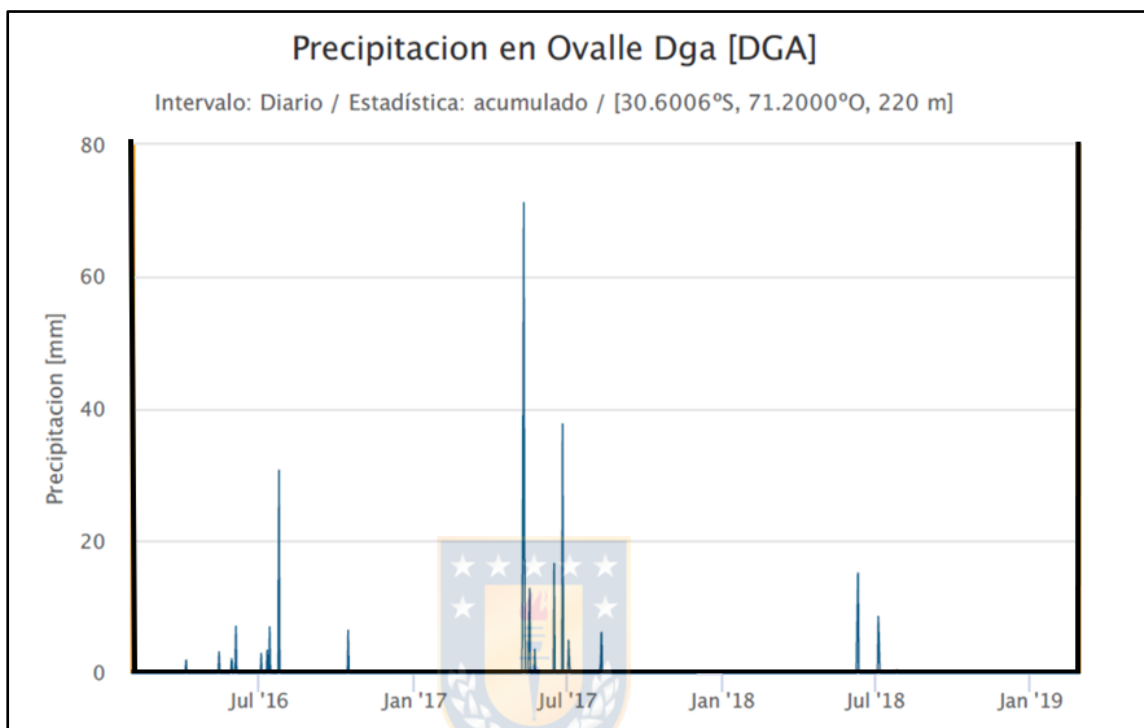


Figura 1.4 Registro de precipitaciones diarias (mm) en la estación Ovalle desde el 1 de febrero de 2016 hasta el 28 de febrero del 2019.

Con el objetivo de hacer un análisis más detallado de las temperaturas de la zona, se muestran los registros obtenidos en la página web de la Dirección meteorológica de Chile de la estación Ovalle- Escuela Agrícola, con coordenadas latitud $-30,58^{\circ}\text{S}$, longitud $-71,19^{\circ}\text{O}$, y altitud de 310 metros, donde se consideran las temperaturas máximas y mínimas del año 2018 (Figura 1.5), siendo 33°C la temperatura más alta la cual se registra el 4 de septiembre, y la temperatura mínima corresponde a $0,8^{\circ}\text{C}$ el 10 de julio. De acuerdo con la tabla 1.1 los meses donde se registran mayores temperaturas son noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo, oscilando entre los 26°C a 28°C y en temperaturas menores de 13° a 16°C . La época más fría coincide con los meses de invierno con temperaturas máximas de 17°C a $19,5^{\circ}\text{C}$ y mínimas de entre 6°C a 7°C . Este análisis coincide con lo descrito en la estación Ovalle, la que tiene

registros desde 1980 a 2015 en el informe titulado normas climatológicas de la región de Coquimbo entregado por INFODEP, en diciembre del 2016.

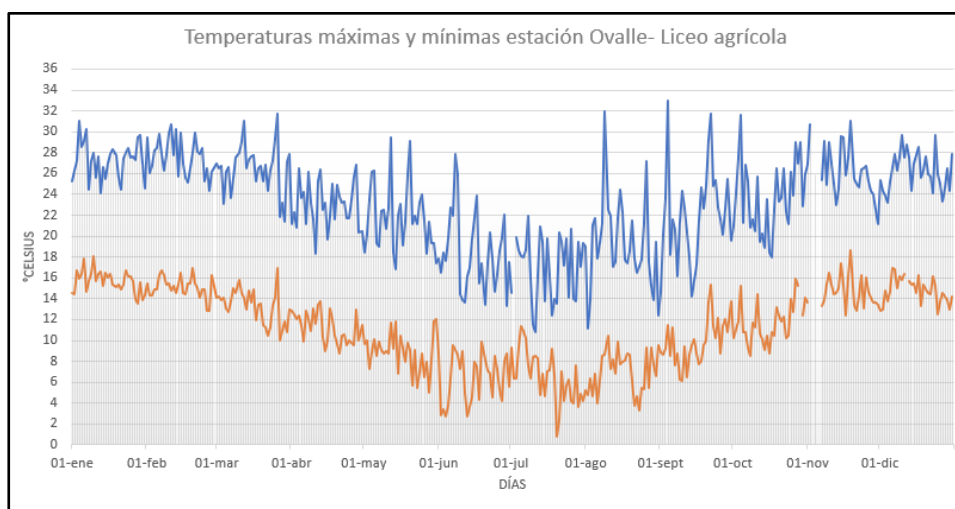


Figura 1.5 Gráfico de temperaturas máximas (color azul) y mínimas (color naranja) registradas por la estación Ovalle- Liceo agrícola durante el año 2018.

Tabla 1.1 Tabla resumen de temperaturas (°C) promedios mensuales máximas y mínimas del año 2018.

Mes	T° max. Promedio (°C)	T° min. Promedio (°C)
Enero	27,2	15,7
Febrero	27,6	15,1
Marzo	26,5	13,2
Abril	23,0	11,2
Mayo	21,8	8,8
Junio	18,4	6,4
Julio	17,0	6,6
Agosto	19,2	6,9
Septiembre	21,9	9,8
Octubre	23,6	11,6
Noviembre	26,2	14,7
Diciembre	27,1	14,3

Finalmente, lo que se refiere a la velocidad de los vientos, de acuerdo a lo descrito en la localidad de Ovalle en la Figura 1.6, donde se observa el gráfico de la velocidad promedio en

un año, se puede ver que la temporada más ventosa se registra entre octubre y mediados de marzo, con velocidades promedio de 10,1 km/h. El resto del año las velocidades disminuyen y promedian 8 km/h, por lo que se puede agregar que la variación es leve en el transcurso del año.

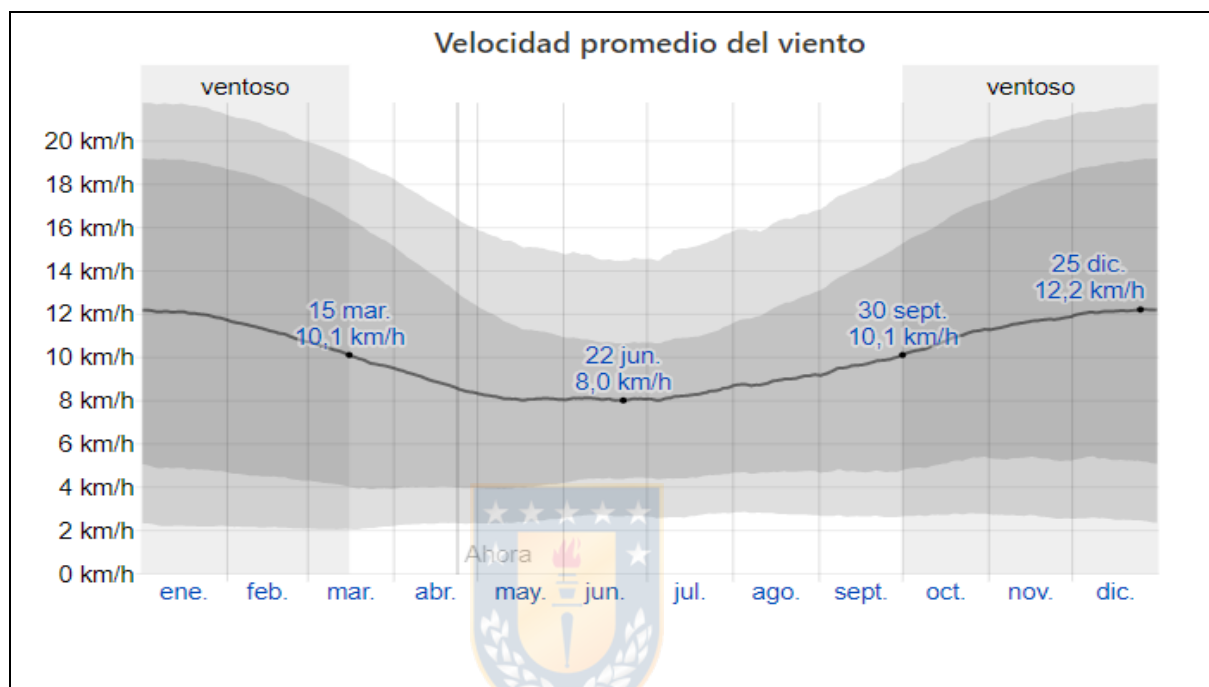


Figura 1.6 Gráfico de la velocidad promedio en un año del viento en Ovalle, El promedio de la velocidad media del viento por hora (línea gris oscuro), con las bandas de percentil 25° a 75° y 10° a 90°.

En cuanto a la dirección de los vientos, que depende en gran medida de la topografía local, producto de ello puede que nuestra zona de estudio sufra variaciones en relación con lo descrito en Ovalle. Como se puede observar en la Figura 1.7, el viento con mayor frecuencia viene desde el sur (7 meses), el resto del año predomina su origen desde el oeste.

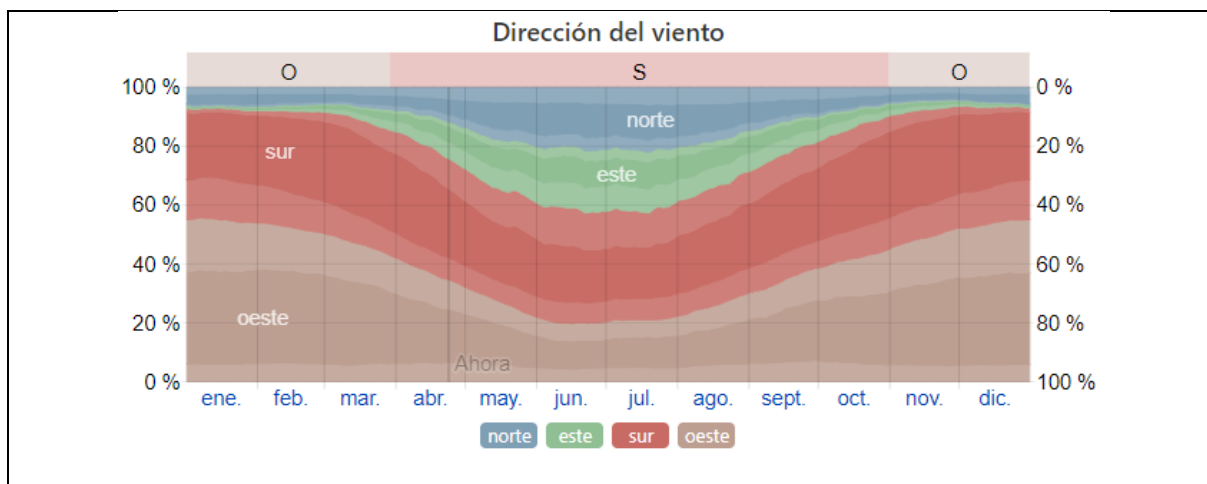


Figura 1.7 Gráfico de dirección del viento en un año en Ovalle. El porcentaje de horas en las que la dirección media del viento viene de cada uno de los cuatro puntos cardinales, excluidas las horas en que la velocidad media del viento es menos de 1,6 km/h. Las áreas de colores claros en los límites son el porcentaje de horas que pasa en las direcciones intermedias implícitas (noreste, sureste, suroeste y noroeste).

1.4. Fisiografía

La Región de Coquimbo está caracterizada por la presencia de marcados valles transversales, los que morfológicamente corresponden a unidades que no sobrepasan los 300 metros de altura, con pendientes bajas y que se originan por efectos de las corrientes superficiales de agua, a estos también se asocian sistemas de terrazas, que son conformadas producto de los cambios sufridos por el nivel del mar durante el Cuaternario (Novoa, 1989). El sector donde se ubica el tranque en estudio corresponde al valle transversal del Río Limarí, lugar donde se describe la mayor amplitud de las terrazas fluviales, (Figura 1.8). La orientación y exposición de las laderas, junto con la variación en el estrechamiento del valle provoca alteraciones a este influjo, donde se registran una baja proporción de días despejados y ausencia de heladas.

Desde el punto de vista hidrológico, el recurso de agua presente en estos valles proviene de la alta montaña, ya que prácticamente la disponibilidad de ella en la zona es nula (Novoa, 1989). La Cocinera está situada cerca del Estero El Ingenio, el cual corresponde a un afluente secundario del Río Limarí, siendo la intersección de estos cursos de aguas inmediatamente después de la ciudad de Ovalle.

1.5. Metodología de Trabajo

El presente estudio se divide en tres etapas principales: etapa de terreno, etapa de laboratorio y etapa de gabinete.

Etapa de Terreno: Esta primera etapa se lleva a cabo durante los meses de abril y mayo del año 2018 enmarcado en el proyecto Ovalle dirigido por el Instituto de Geología Económica de la Universidad de Concepción (GEA) en conjunto con el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la misma institución educativa, donde además de recopilar una serie de sondajes de todo el tranque de relave, se muestrearon agregados (eflorescencias) de sulfatos formados en la superficie del tranque N°1, el cual es el más antiguo dentro del depósito (Figura 1.9). Las muestras fueron extraídas de la zona más superficial, teniendo escasos milímetros de espesor (10-20 milímetros). En total 18 muestras de eflorescencias representativas para todo el tranque, las que fueron sacadas de 5 lugares diferentes, elegidos por su accesibilidad.

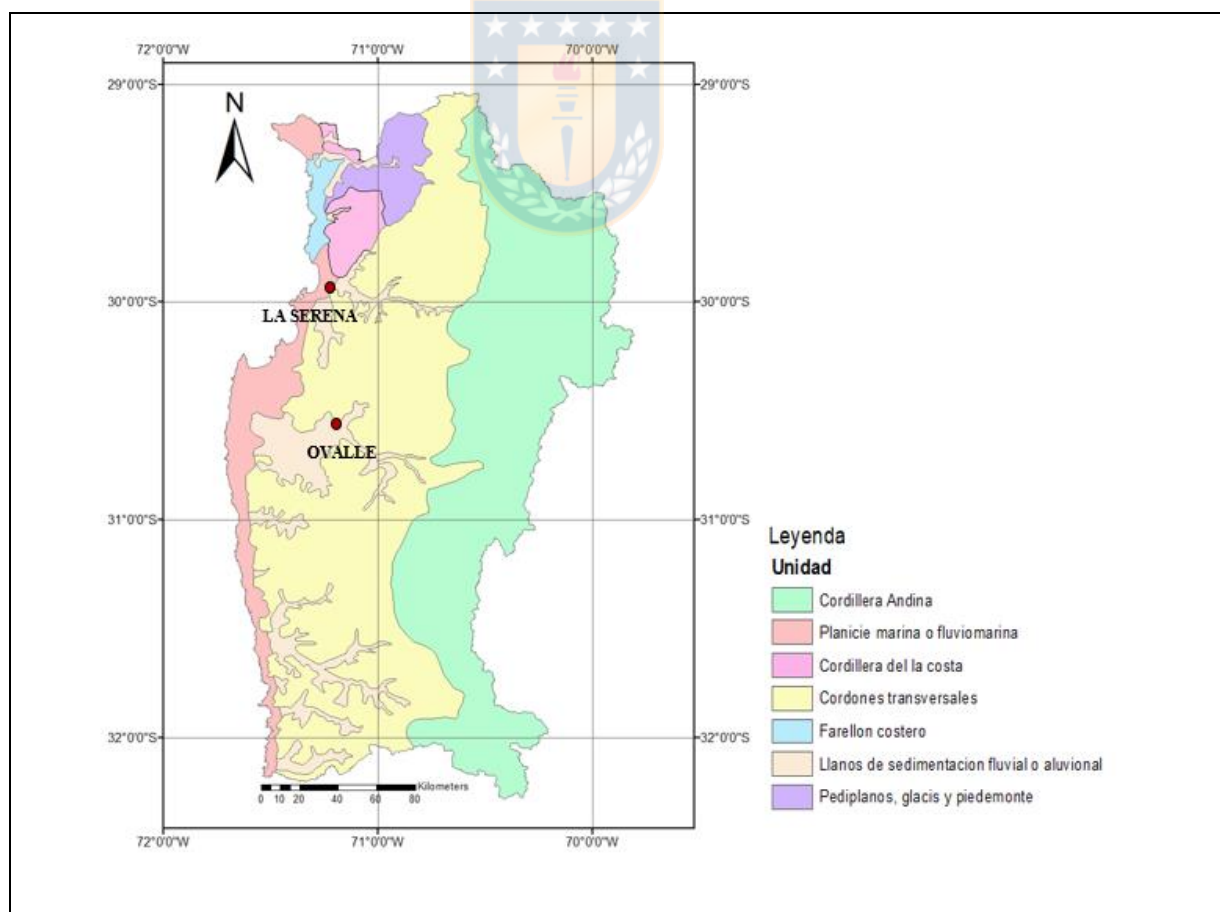


Figura 1.8 Mapa de unidades fisiográficas de la Región de Coquimbo. (Modificado de Börgel, 1983). Datum WGS84.



Figura 1.9 Fotografía correspondiente a las muestras extraídas en terreno.

Etapas de Laboratorio: La segunda fase se subdivide en diferentes análisis realizados al interior del Instituto de Geología Económica. La primera etapa consiste en el análisis macroscópico y microscópico de las muestras, con el objetivo de caracterizar los minerales encontrados, para ello se utilizó una lupa binocular Nikon modelo SMS-10 bajo aumento 40X. Luego para el estudio por medio de microscópico el material seleccionado es montado en briquetas, a las que posteriormente se les confeccionaron cortes transparentes los que fueron observados a través del microscopio binocular Nikon 271158 Japón.

Posteriormente se analizaron 7 muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en conjunto con la técnica de mineralogía automatizada QEMSCAN (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy*) con el objetivo de corroborar las fases minerales identificadas mediante las observaciones macroscópicas y microscópicas. El estudio a través de SEM, permite identificar minerales de bajo límite de resolución en microscopio óptico, además de estimar de manera semicuantitativa sus composiciones químicas. Por otra parte, mediante QEMSCAN es posible recolectar la estadística de la muestra, en término de su composición mineralógica, tamaño y grado de liberación de fases, esta última herramienta entrega más información por lo que es aplicada posterior al análisis realizado por la microscopía electrónica de barrido.

Finalmente se utiliza espectrometría de masa de plasma (ICP-OES), que consiste en una técnica que genera espectros de emisión atómicos, que son dispersados por una red de difracción, las que al ser detectados son medidas a partir de la intensidad de sus líneas, donde la intensidad de la radiación es directamente proporcional a la concentración del elemento. Este tipo de instrumentos junto a la eflorescencia de rayos X, permite la detección y cuantificación de impurezas (Ruiz, 2010).

Etapa de Gabinete: Esta última fase consiste en la recopilación de información del lugar de estudio, además de analizar los resultados obtenidos en la etapa de laboratorio con el objetivo de obtener el modelo geoquímico a partir del uso del software *PHREEQC*. Finalmente, los datos son interpretados para la discusión y conclusión del trabajo.

1.6. Trabajos Anteriores

Dentro de los estudios realizados en el área, destaca el de Narvaéz y otros (1998), quienes definen grupos litológicos, alteraciones hidrotermales, estructuras y mineralización de la zona perteneciente al yacimiento Panulcillo, a partir de un trabajo realizado en terreno que incluye mapeo en superficie y sondajes. Es uno de los estudios más importantes correspondientes al distrito minero en análisis.

Posterior a ellos en el año 2000, Sugaki y otros, estudian el depósito Panulcillo desde un punto de vista mineralógico, a través de análisis químicos, que permite describir el yacimiento por medio de un cuadro para genético además de especificar las etapas de evolución de este depósito, con el que determinan a Panulcillo como un depósito tipo Skarn. En el 2002, Klinck y otros, realizan un estudio dando énfasis al peligro medioambiental y a la salud de las personas que provocan los relaves, producto del drenaje de líquidos ácidos con concentraciones altas de metales tóxicos a las aguas y suelos cercanos. Sus análisis fueron hechos a relaves en Chile, Zimbabue y Corea del Sur.

Montenegro y otros (2009), analizan los metales pesados contenidos en el relave La Cocinera, y sus efectos en las zonas aledañas, concluyendo que el cobre es el metal pesado con mayor concentración en las muestras cercanas. Luego, en el año 2011, Astudillo en su memoria de

título, realiza un análisis a partir de la composición mineralógica y química de los sedimentos de los principales afluentes que conforman la cuenca del Río Limarí, considerando al Estero Ingenio, concluyendo que este contiene elevadas concentraciones de Cu, Hg, Au, Bi, Co, Ni, Sb y Au, lo que es asociado a las descargas de la planta La Cocinera. Por otro lado, Novoselov & Kelm (2018) realizaron un modelamiento de la mineralización secundaria en relaves de depósitos de pórfidos cupríferos chilenos, donde concluyen entorno al impacto ambiental de los elementos tóxicos y también, identifican sectores de reprocesamiento de relaves con elementos de alto interés económico.

Uno de los trabajos que entrega mayor cantidad de información acerca del relave La Cocinera es el estudio realizado por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) en conjunto con el Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET) encabezado por Gutiérrez, con múltiples colaboradores de la Universidad de Concepción y ENAMI, donde entregan una serie de informes, el último de ellos en diciembre del 2019, basados en una campaña de sondeos, donde se hace una descripción mineralógica y geoquímica de la composición del relave y de las escoria de fundición, definiendo los materiales que componen los tres tranques de relave observados.

Nieva y otros (2019), estudian la presencia de arsénico y metales pesados (Pb, Zn, Cu, Fe) en eflorescencias de la mina Concordia ubicada en Salta, Argentina mediante el uso de técnicas de luz sincrotrón, donde determinan la presencia de As (V) principalmente en forma de arseniatos de Fe, recubriendo la superficie de jarosita y schwertmannita. Además, se determinó que los metales pesados se encuentran principalmente en forma de sulfatos hidratados.

Por último, Ortega (2020) realiza un estudio de los factores que influyen de la composición del agua de relave de cinco depósitos chilenos, en el que se encuentra La Cocinera. Donde realizó un modelamiento geoquímico-termodinámico, determinando aguas del tipo cloruradas y/o sulfatadas cálcicas y/o magnésicas en el tranque.

1.7. Agradecimientos

En primer lugar, agradecer al Instituto de Geología Económica Aplicada, liderado por la profesora Dra. Úrsula Kelm responsable del proyecto que hizo posible una parte importante de este trabajo de memoria y al Dr. Alexey Novoselov, por su disposición a ayudar, sus certeras recomendaciones, además de ser un gran aporte en mi formación como investigadora. También a la Sra. Nolvía Campos, del laboratorio QEMSCAN del GEA, por preparar los instrumentos y montar las muestras para SEM. De igual forma al Departamento de Ciencias de la Tierra y todo el personal que trabaja en el.

A mis padres por el apoyo brindado durante los años de estudio, donde siempre han entregado lo mejor de cada uno en beneficio de mi desarrollo como persona.

A mis compañeros y futuros colegas, Lucía, Felipe, Valentina y Catalina, por las conversaciones, terrenos, celebraciones, por hacer que cada momento cotidiano en la universidad fuese un espacio lleno de risas y buenos momentos. Mención honrosa a Cesar quien ha sido mi amigo desde el primer año, acompañándonos en las buenas y malas, y ayudándome con las últimas revisiones de este trabajo.

A mis amigas y amigos, por sus constantes motivaciones y por nunca dejar de acompañarme en este camino. En especial a Gustavo, Mariajosé, Nicole, Carolina, Claudia, Gabriela, Constanza, Ángelo, Francisco y Franco. Soy muy afortunada de tenerlos en mi vida, son fuente de inspiración en lo que hacen, muchas gracias por tantos años de amistad, y por ser clave en cada una de las etapas de mi vida universitaria.

2. MARCO GEOLÓGICO

2.1. Generalidades

La Ex-planta La Cocinera es controlada por la compañía Minera Panulcillo que es filial de la Empresa Nacional de Minería (ENAMI). Dicha compañía procesa un depósito con el mismo nombre del tipo skarn de Cu/IOCG (Iron Oxide Copper-Gold). El depósito Panulcillo fue formado en el contexto de geología regional de la Provincia del Limarí. Por ende, es necesario describir la historia geológica de la zona que abarca principalmente el arco Jurásico-Cretácico Inferior en la Cordillera de la Costa. En esta zona importantes complejos plutónicos de edad mesozoica intruyen rocas volcánicas de arco e intra-arco y unidades paleozoicas (Sillitoe, 2003). El arco Mesozoico se desarrolló en condiciones extensionales desde el Jurásico Medio al Cretácico Medio y al este de él se acumulaban secuencias sedimentarias en cuencas de tras-arco predominantemente marinas (Mpodozis & Ramos, 1990).



En los alrededores del área de estudio, se identifican afloramientos de rocas mesozoicas a cenozoicas, las que son descritas en la hoja Ovalle por Thomas en 1967 y luego en el año 2006 por Emparán y Pineda en la carta geológica Ovalle-Peña Blanca, donde se reconocen rocas jurásicas del complejo volcánico Agua Salada, rocas intrusivas graníticas a dioríticas del Cretácico, y también rocas de la formación Arqueros del Neocomiano. Ambos autores reconocen varias minas pequeñas de cobre, como Incienso, La Cocinera, y Aututema, y de hierro como El Dorado, siendo Panulcillo, la que destaca por su mayor tamaño.

2.2. Rocas estratificadas

En el área se pueden observar rocas estratificadas relacionadas a una secuencia marina, continental y volcánica, que dejan en evidencia períodos de gran volcanismo intercalados con sedimentos marinos producto de transgresiones, en un ambiente que posteriormente evolucionó a continental (Narváez y otros, 1998). Durante el Jurásico destaca el Complejo Volcánico Agua Salada, además de las rocas volcánicas de la Formación Arqueros correspondientes al Cretácico inferior, las que presentan intercalaciones de rocas sedimentarias marinas con presencia de mineralización que convierte la zona en un área

de interés económico (Emparán & Pineda, 2006). Sobreyaciendo a esta formación se observa un conjunto de material sedimentario y volcánico correspondiente a la Formación Quebrada Marquesa (Hauteriviano-Albiano).

En las zonas de menor altura, correspondientes principalmente a valles y quebradas, se distribuye la Formación Confluencia (Mioceno-Plioceno), asociadas a un ambiente continental con precipitaciones que provocan erosión, transporte y depositación de fragmentos líticos gruesos. Los depósitos más recientes son gravas y arenas no consolidadas producto de la acumulación fluvial, las cuales pertenecen a los Depósitos Cuaternarios (Emparán & Pineda, 2006).

2.2.1. Complejo Volcánico Agua Salada

El Complejo Volcánico Agua Salada, corresponde a rocas volcánicas y subvolcánicas continentales, andesíticas y dacíticas, con escasas intercalaciones de arenisca y lutita, de edad jurásica (143- 162 Ma), los estratos poseen una orientación general de rumbo nornoroeste y manteo hacia el este. Su espesor aproximado es de 6.400 metros, con ausencia de base y techo expuesto. Se reconocen tres asociaciones litológicas importantes, la primera de ellas y que es reconocida en el área de estudio, corresponde a una alternancia de andesitas y tobas, con escasas areniscas y calizas intercaladas, hacia techo se identifican rocas subvolcánicas, constituidas por andesitas porfídicas, pórfidos dioríticos, pórfidos andesíticos y microdioritas, que forman stocks, filones y diques, ambas facies están interdigitadas por facies de ignimbritas, con intercalación de andesitas y escasos filones andesíticos (Emparán & Pineda, 2006). Las rocas han experimentado tanto metamorfismo de contacto como dinamometamorfismo, este último debido a la acción de la falla Romeral, lo que ha generado milonitas y cataclasitas.

El ambiente de depositación es “continental de cordones volcánicos con discretos cauces y cuencas sedimentarias intramontanas, en un régimen extensivo de gran actividad volcánica”, lo que se puede deducir ante el elevado espesor de la sucesión volcánica y piroclástica (Emparán & Pineda, 2006).

Producto de sus características litológicas, edad y distribución es posible correlacionarla con la Formación La Negra.

2.2.2. Formación Arqueros

La Formación Arqueros corresponde a rocas volcánicas, andesítico-basálticas, de depositación submarina y subárea, con intercalaciones sedimentarias correspondientes al Neocomiano, está en contacto por falla con el Complejo Volcánico Agua Salada y es afectada por intrusivos del Cretácico Superior (Emparán & Pineda, 2006). Ocupa una extensión considerable hacia el sureste del área con un rumbo NS y un manteo general hacia el este (Río Tinto, 2001).

Emparán y Pineda (2006), en la carta geológica Ovalle-Peña Blanca, describen 4 facies, la primera de ellas corresponde a lavas porfídicas, donde se identifican andesitas basálticas de piroxeno, basaltos de piroxeno-olivino, andesitas de anfíbol-piroxeno y de anfíbol. La segunda facie descrita, y que se logra observar en el área de estudio, corresponde a basaltos, andesitas basálticas, andesitas porfídicas, hialoclastitas y peperitas submarinas. La tercera facie, que también se encuentra en el área de estudio se puede identificar como caliza y arenisca subordinada, en parte fosilíferas, marinas, con intercalación de lutitas y tobas. Finalmente, en la cuarta facie, que se encuentra hacia el techo de la Formación, se identifican tobas y brechas piroclásticas con intercalación de lavas de piroxeno de depositación subárea. Vale destacar que estas rocas son observables en el área de estudio. Estos autores también identifican un sector de *hornfels* producto del metamorfismo de contacto producto de la intrusión de cuerpos ígneos, además de una zona de skarn en porciones distales. En conjunto con ello, se observan cataclasitas, producto de eventos de deformación frágil y dúctil.

El ambiente de depositación propuesto corresponde a un sistema de rift con gran actividad volcánica, que evolucionó de un magmatismo basáltico a andesítico, ocasionando eventos eruptivos con presencia de material piroclástico. Por otra parte, se desarrollan cuencas donde se depositan sedimentos marinos producto de transgresiones, lo que genera una

intercalación lateral con las lavas (Aberg y otros, 1984). Esta Formación se correlaciona con la Formación Punta del Cobre hacia el norte y Lo Prado hacia el sector sur.

2.3. Rocas intrusivas

Las rocas intrusivas corresponden a plutones de variadas dimensiones en el lado oriental de la Falla Romeral, datan del Cretácico Inferior Tardío (112-109 Ma), se diferencian en ocho tipos; dioritas de piroxeno, de anfíbol y de piroxeno anfíbol; dioritas cuarcíferas de anfíbol-biotita-piroxeno; tonalitas de anfíbol-biotita; monzodioritas de anfíbol-biotita, de anfíbol-piroxeno-biotita, de anfíbol-piroxeno (presente en el área de estudio); monzodioritas cuarcíferas de anfíbol-biotita-piroxeno; granodioritas de anfíbol-biotita-piroxeno; monzonitas cuarcíferas de anfíbol-biotita y monzogranitos de anfíbol-biotita (Emparán & Pineda, 2006). Se caracterizan por ser las rocas que intruyen al conjunto volcanosedimentario del Jurásico-Cretácico, provocando la mineralización, por ende, el interés económico de la zona.



2.4. Tranque de relave y escorias La Cocinera

El principal mineral explotado en nuestro país es el Cobre, por lo que es importante tener en cuenta que, del total de mineral extraído en una mina cuprífera, menos del 2 % corresponde al metal deseado; el resto se descarta como diferentes desechos: 50 % estéril, 44 % relaves y 4 % escorias (López y otros, 2003).

Los relaves son un tipo de desecho minero que consiste en una mezcla residual de minerales, agua y otros productos químicos, derivados del proceso metalúrgico-extractivo de la flotación de sulfuros (Ramírez, 2007). Estos residuos son transportados y acopiados en depósitos de relaves, en Chile existen 757 tranques de relaves (Catastro Depósitos de Relaves en Chile 2020, SERNAGEOMIN).

Las escorias corresponden a un producto de los procesos pirometalúrgicos, definida como una fase vítrea que se forma a partir de la ganga proveniente de los minerales (Carrasco, 2017).

El tranque La Cocinera aloja estos residuos mineros de la zona de estudio la cual fue propiedad de la empresa nacional de minería (ENAMI), desde su adquisición en el año 1982, hasta su cierre en el 2009 (Nauditt y otros, 2010). Se identifican 502 instalaciones mineras alimentadoras probables de esta planta: 76 ubicadas en la Provincia de Andacollo y las otras restantes en la Provincia de Limarí. Dentro de principales proveedoras de mineral se encuentra la mina Panulcillo, que está próxima a la planta y fue parte de la primera compañía propietaria de La Cocinera. La recuperación de óxidos de cobre data del 1967, mediante pilas de lixiviación (Ramírez, 2015). Posterior a su cierre fue reemplazada por Delta, que actualmente produce hasta 400 toneladas por mes de cátodos de cobre desde minerales oxidados por lixiviación, además de obtener alrededor de 60.000 toneladas por mes de sulfuros a través del proceso de flotación, toda esta información es entregada por ENAMI.

2.4.1. Yacimiento Panulcillo

Una de las principales fuentes de material alimentadora del lugar de estudio corresponde a este yacimiento que es un depósito tipo skarn de cobre de edad Cretácico emplazado en una secuencia estratigráfica de rocas volcánicas y sedimentarias calcáreas afectadas por la intrusión de un plutón Cretácico, que provocó metamorfismo de contacto y reacciones metasomáticas tipo skarn (Araya y otros, 1998; Sugaki y otros, 2000).

Su mineralización ocurre en dos etapas, la primera corresponde a una alteración hipógena, con minerales tales como feldespato potásico, cuarzo, magnetita, piroxenos, clorita, epidota ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$), calcita (CaCO_3) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), junto con sulfuros como calcopirita, pirita, bornita, pirrotina (Fe_{1-x}S , $x = 0 - 0,17$), esfalerita y galena (PbS); y un evento de origen supérgeno que generó oxidados de cobre, en especial covelina. Además, pueden existir minerales de Fe (hematita y magnetita) y Pb (galena) (Sugaki y otros, 2000).

A priori, se espera encontrar en el material de descarte una mineralogía metálica simple, dominada por sulfuros tales como: pirita, calcopirita, bornita, galena, esfalerita, magnetita, arsenopirita y pirrotina, acompañados de no metálicos, dentro de los que se puede incluir:

cuarzo, feldespatos (plagioclasas y feldespatos alcalinos), calcita, yeso, goethita, clorita, caolinita, granate, clinopiroxenos y epidota. Además, existe una menor probabilidad de encontrar otras fases minerales tales como: tetraedrita, crisocola, jarosita, y wollastonita.

Dado el potencial económico del tranque es factible encontrar elementos como Cu, Ag y Au, los cuales poseen un porcentaje considerable en base a que las leyes de cortes eran mayores y la tecnología de la época no permitía mayor recuperación. También es posible encontrar metales como Zn, Co, Ge y W, los cuales el día de hoy son más cotizados en el mercado, dentro de los elementos potencialmente contaminantes se reconocen As, Cd y Pb (González, 1954).

Este yacimiento ha sido explotado desde el siglo XIX por diversas compañías y pirquineros que producían tanto óxidos como sulfuros de cobre (González, 1954). Comprende cuatro zonas principales (Araya y otros, 1998; Emparán & Pineda, 2006) que han sido llamadas de la siguiente manera:

Panulcillo Alto: Faena donde se explotaban óxidos de cobre desde la superficie hasta 40 metros de profundidad.

Panulcillo Bajo o San Gregorio: Mina donde se extraen sulfuros de cobre, corresponde a la más antigua del yacimiento, además de estar presente en cotas entre un rango de 700 a 570 metros aproximadamente.

Asunción: Yacimiento que también es explotado por óxidos de cobre.

Mina Delta o Panulcillo: Funciona desde el 2009 y actualmente se mantiene activa, corresponde a explotación de sulfuros de cobre aproximadamente en las cotas 545 y 445. Es administrada por ENAMI.

2.4.2. Fundición Hernán Videla Lira y División Ventanas

Por otro parte, además de los materiales provenientes de los sectores aledaños descritos anteriormente existe material que fue procesado por la Planta Ovalle mediante flotación, correspondiente a escorias de las Fundiciones Paipote y Ventanas.

La Fundición Hernán Videla Lira (Paipote) inaugurada en enero de 1952, procesa diferentes tipos de concentrados de cobre proveniente de pequeñas plantas de ENAMI. En

sus inicios realiza fundición de minerales por medio de hornos reverberos a petróleo y tres convertidores Pierce-Smith, alcanzando una producción de 30.000 toneladas anuales.

En el año 1962 inicia sus actividades la División Ventanas, ubicada en el sector costero de la región de Valparaíso perteneciente a ENAMI (Empresa Nacional de Minería), posteriormente en el año 2005 pasa a ser propiedad de CODELCO. En primera instancia, al igual de Paipote, para la fundición de metales se hacía uso de un horno reverbero, el cual funcionaba con petróleo, alcanzando hasta los 1.400°C, lo que permitía la fusión de entre 12.500 y 13.500 toneladas mensuales de carga, siendo la capacidad de producción de 100 kt/año. La fusión era complementada por dos convertidores Pierce Smith, que permitían obtener cobre Blíster. El año 1968 se inaugura un tercer convertidor que permite aumentar la producción entre 3.000 a 4.000 toneladas mensuales (Carrasco, 2017).

Los mencionados hornos reverberos, son hornos de fusión por calentamiento directo y equipo convencional de fusión de concentrados de cobre, los cuales se utilizaban debido a su funcionamiento a base de petróleo lo que le daba un bajo costo en la primera mitad del siglo XX. El principal problema se asocia a su ineficiencia térmica y bajo contenido de dióxido de azufre en los gases, ya que la capacidad calórica dada por la combustión de hidrocarburos no es la adecuada para el proceso, dado este contexto, el uso de este tipo de hornos nos permite entender los altos contenidos de cobre presente en las escorias de ambas fundiciones, además en ellas solo se realizaba una fusión y no existía una segunda recuperación del cobre atrapado en la escoria que se iba a botadero, razón por la cual son reprocesadas por flotación en la Ex-Planta- La Cocinera, considerado el proceso más efectivo técnica y económicamente para la recuperación del cobre (Roy y otro, 2015; Altundogan & Tumen, 1997; Mehta y otro, 1999; Herreros y otros, 1998 todos en Valderrama y otros, 2018).

La explotación del depósito Panulcillo y producción de cobre se llevó a cabo en un comienzo por la empresa inglesa Panulcillo Copper Company Limited en 1864. La planta de fundición procesó tanto los minerales de importancia económica del yacimiento Panulcillo, como también aquellos transportados por medio ferrocarriles desde otros

depósitos. La mina Panulcillo y su planta de fundición paralizaron sus operaciones después de término de la Primera Guerra Mundial en 1919. Durante décadas de funcionamiento se acumularon millones de toneladas de escorias, un producto desecho de fundición de cobre. Una parte de las escorias se deposita en las cercanías de la histórica mina Panulcillo y otra estuvo trasladada y depositada en el tranque La Cocinera (González, 1954; Gutiérrez y otros, 2019).

Las escorias del sector Panulcillo, que son similares a las de Paipotes y Ventanas según lo descrito por Thibaut (2021) diferenciadas por su contenido en cobre, siendo en Panulcillo menor el porcentaje en comparación a las mencionadas con anterioridad, no han sido expuestas a procesamiento durante los últimos 100 años. Son consideradas para este estudio dado a que datan de épocas similares, y han sido procesadas con tecnología similar. Su apariencia es vítrea y con un hábito que los asemeja a los flujos de lava negra.

De acuerdo con su textura pueden ser clasificados en tres grupos (Figura 2.1): (a) escorias brechosas con clastos angulosos de color anaranjado y gris claro, rodeados de una matriz masiva de color gris oscuro; (b) escorias masivas de color gris oscuro a negro; y (c) escorias vítreas vesiculosas. En su composición mineralógica incluyen silicatos artificiales con predominancia de Ca y Fe, cuarzo, plagioclasa, clinopiroxeno y fases metálicas como magnetita, hematita, bornita, calcopirita, calcosina, covelina y cobre puro (Thibaut, 2021).

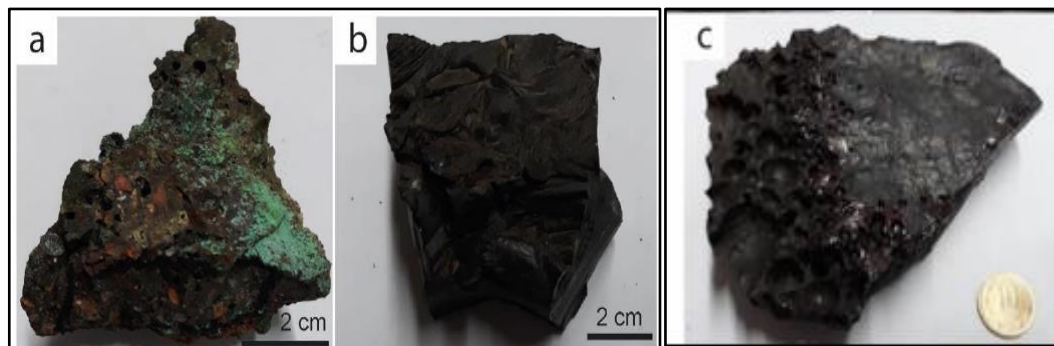


Figura 2.1 Muestras de mano de escoria de cobre. a) corresponde a una escoria de aspecto brechoso, b) a una muestra con superficie masiva y c) a escoria con presencia de numerosas vesículas (Thibaut, 2021)

2.4.3. Distrito-Yacimiento La Cocinera

Dentro de las instalaciones de la Cocinera, existió una mina de Cobre homónima, la cual es de tipo estrato ligado con desarrollo de veta estrechamente ligado a fallas distritales e incluye una asociación simple de pirita-calcopirita-bornita (Gutiérrez y otros, 2019).

La litología corresponde a una secuencia de rocas volcanoclasticas del Cretácico Inferior. La alteración principal que se puede observar es la cloritización acompañada de magnetita, asociada a zonas de mejor ley de Cobre y en menor proporción de Ag. Cerca de las estructuras existe un halo de alteración argílica. Un proceso de oxidación genera principalmente óxidos de hierro (hematita, especularita, goethita y limonita) y óxidos de cobre. Por otro lado, los minerales de la parte de sulfuros son calcopirita, pirita, bornita, calcosina y covelina.

2.4.4. Caracterización tranques de La Cocinera.

Este estudio se acota al denominado tranque N°1, donde fueron extraídas las muestras estudiadas, pero para su caracterización describiremos los tres tranques existentes con el fin de realizar un análisis comparativo que permita diferenciarlos, cabe mencionar que el tranque a estudiar es el más antiguo entre los tres (alrededor de 100 años para el material que se encuentra más en profundidad). Los sulfatos que son sujeto de estudio se encuentran en este tranque por la falta de las medidas de remediación, como, por ejemplo, la depositación de ripio en el tranque N°3, o por su relativo abandono.

Los análisis fueron ejecutados en su mayoría por el Instituto de Geología Económica de la Universidad de Concepción, publicados en el Informe de Avance: Estudio exploratorio para la definición de líneas de procesamiento que permitan recuperar elementos de valor desde tranques de relaves de la Empresa Nacional de Minería – ENAMI (Gutiérrez y otros, 2019).

Respecto a la mineralogía observada en terreno, el relave La Cocinera presenta grano fino, lo que dificulta la descripción mineralógica a nivel microscópico, reconociendo solo

minerales como cuarzo, magnetita, calcita, óxidos de hierro, excepcionalmente pirita, galena y oxidados de cobre. En los tres tranques, la granulometría se clasifica como muy fina con alta retención de humedad, intercalado con material tamaño arena fina que varían su coloración desde marrón claro a gris oscuro.

De acuerdo a otro estudio realizado al tranque N°1 a partir de difracción de rayos X a sondajes, se identifica cuarzo, clorita (clinocloro), diópsido, fayalita, ortoclasa, albita, grosularia, biotita, rutilo, magnetita, hematita, bornita, calcopirita, pirita y calcita, en menor proporción illita, muscovita, ferrosilita, epidota, baritina, azurita, espinela, goetita, digenita, pirrotina, esfalerita, covelina y marcasita y dentro de los sulfatos originados en el mismo relave, definido como fase secundaria se reconoce jarosita, yeso y epsomita, siendo el yeso el más abundante (Escare, 2021).

Se midió la humedad, pH y conductividad eléctrica en la etapa de muestreo, donde se utilizó respectivamente el medidor de humedad para suelos *Lutron Electronic* modelo PMS-714, pH meter para suelos *Hanna Instruments* modelo HI 99121 y el equipo *Soil Test Groline Hanna Instruments* modelo HI 99331. Comparativamente se observa que el tranque N°1, posee una humedad promedio de 9,91%, pH promedio de 7,08 y conductividad eléctrica promedio de 0,29 mS/cm, obteniendo siempre los resultados más bajos en relación a los demás tranques.

En relación al análisis granulométrico que se obtiene mediante un analizador granulométrico laser *Fritsch* modelo *Analysette 22 Microtec Plus*, donde el tranque N°1 muestra mayor porcentaje de arena (arena 24%, limo 63,8% y arcilla 12,2%) en comparación a los restantes, por ello se considera con una granulometría mayor y de menor humedad, seguido por el tranque N°3, y finalmente el tranque N°2, que presenta menor granulometría y mayor humedad.

También se muestra un análisis por fluorescencia de rayos X en la roca total, utilizando el equipo *Rigaku ZSX Primus II (WDS)*, donde se expresan los resultados en porcentaje elemental y normalizados al 100% respecto a los elementos identificados, por ello aquellos

no identificables como hidrogeno, carbono, nitrógeno y oxígeno son excluidos del análisis. Los elementos con mayor abundancia son silicio, hierro y aluminio, siendo el más predominante el primero, dominando en el tranque N°3 (39,80%), seguido por el tranque N°1 (38,02%) y finalmente el tranque N°2 (33,46%), en relación al segundo elemento, hay mayor porcentaje en el tranque N°1 (27,46%), seguido por el N°2 (26,85%) y finalmente el N°3(18,77%), y para el aluminio, se reconoce en concentración en el tranque N°1 (11,33%), seguido por el tranque 3 (9,57%) y en menor porcentaje en el tranque N°2 (7,70%).

Se puede observar que en general los demás elementos se presentan en bajos porcentajes, dando énfasis a aquellos que son considerados en el estudio, de esta forma el porcentaje de antimonio, estaño, plomo y molibdeno es inferior al 0,10% en casi todos los tranques a excepción del antimonio (0,10%) y plomo (0,11) en el tranque N°1 y el plomo (0,15%) y molibdeno (0,13%) en el tranque N°3. Se visualizan porcentajes mayores de cobre, los cuales no sobrepasan el 2% en cada uno de los tranques. El detalle de la composición se puede observar en la Tabla 2.1.



De acuerdo a la clasificación a través de un análisis estadístico de los resultados de fluorescencia de rayos X se concluyó la presencia de tres tipos de materiales que se agrupan en: clúster skarn, clúster ripio y clúster escoria (Gutiérrez y otros, 2019).

El tranque N°1 principalmente contiene escoria molida, que corresponde a un desecho producto de la pirometalurgia en la planta de Panulcillo, mezclada con varios tipos de relaves, como se menciona al principio del capítulo. El material que lo compone se caracteriza por alto contenido de hierro (promedio 45%), además de considerables porcentajes de Cu, Cr, Co, Ni, Zn y Mo. La escoria de Panulcillo fue descrito por Thibaut (2021), quien por medio de un análisis estadístico basado en descripciones químicas clasificó las escorias en dos tipos, una de ellas enriquecida en Ca y la otra enriquecida en Fe que tienen una cinética de disolución similar a los piroxenos, el resto del material es más bien errático donde se encuentran plagioclasas y diversos silicatos. Exhibe patrones

de distribución granulométrica fluctuando entre 7 y 19 μm , siendo cuarzo y feldespatos las fases de mayor tamaño.

Tabla 2.1: Tabla de resumen de elementos identificados mediante fluorescencia de rayos X de los tres tranques en estudio, expresado en porcentajes.

Elemento, %	Tranque 1					Tranque 2					Tranque 3				
	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Desviación estándar	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Desviación estándar	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Desviación estándar
F	0,10	0,07	0,04	0,28	0,08	0,23	0,24	0,00	1,81	0,17	0,13	0,13	0,00	0,22	0,04
Na	3,74	3,30	0,71	7,85	2,24	2,10	1,82	0,65	7,57	1,19	3,09	2,92	1,64	6,48	0,72
Mg	2,65	2,71	0,53	5,38	1,00	2,11	2,00	0,71	6,54	0,65	2,56	2,48	1,68	4,69	0,43
Al	11,33	11,99	3,77	16,86	4,02	7,70	7,02	4,13	21,99	2,62	9,57	9,20	7,61	16,01	1,62
Si	38,02	39,80	10,62	51,01	9,49	33,46	34,81	0,41	54,57	7,85	39,80	40,05	30,14	48,69	2,92
P	0,31	0,23	0,11	2,61	0,28	1,11	0,56	0,15	3,34	0,96	0,96	0,98	0,19	1,86	0,33
S	1,68	1,18	0,05	20,29	2,48	1,43	1,23	0,04	4,45	0,70	1,42	1,21	0,07	4,23	0,70
Cl	0,05	0,04	0,02	0,15	0,02	0,04	0,03	0,00	1,23	0,06	0,06	0,05	0,03	0,23	0,03
K	3,03	2,30	1,00	14,22	2,27	2,90	2,50	1,12	28,65	1,83	3,57	3,66	1,33	7,27	0,82
Ca	7,90	6,55	0,88	23,83	4,45	18,18	16,07	0,42	45,14	10,94	16,45	16,86	2,75	29,79	6,13
Ti	0,78	0,85	0,30	1,37	0,26	0,62	0,60	0,05	1,32	0,17	0,80	0,78	0,49	1,53	0,16
V	0,06	0,06	0,00	0,49	0,05	0,04	0,04	0,00	0,15	0,02	0,05	0,05	0,00	0,12	0,01
Cr	0,09	0,06	0,00	0,44	0,09	0,06	0,03	0,00	0,24	0,06	0,01	0,00	0,00	0,06	0,01
Mn	0,47	0,38	0,15	1,69	0,30	0,51	0,51	0,15	1,75	0,21	0,69	0,57	0,21	3,69	0,47
Fe	27,46	22,47	9,98	60,07	13,06	26,85	22,23	5,34	58,24	14,60	18,77	17,88	11,09	39,19	5,74
Co	0,03	0,03	0,00	0,10	0,02	0,04	0,03	0,00	0,10	0,01	0,04	0,02	0,00	1,49	0,15
Ni	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,09	0,01	0,00	1,59	0,34	0,19	0,01	0,01	1,33	0,43
Cu	1,38	1,35	0,09	3,20	0,54	1,56	1,37	0,03	8,21	0,79	1,61	1,64	0,09	5,30	0,52
Zn	0,52	0,18	0,01	2,06	0,60	0,53	0,12	0,00	2,57	0,66	0,07	0,06	0,02	0,48	0,06
Mo	0,08	0,07	0,00	0,53	0,11	0,13	0,05	0,00	0,56	0,17	0,01	0,00	0,00	0,06	0,02
As	0,07	0,06	0,01	0,25	0,06	0,07	0,07	0,00	0,39	0,04	0,05	0,04	0,01	0,12	0,02
Sb	0,10	0,10	0,03	0,16	0,04	0,07	0,07	0,00	0,15	0,04	0,05	0,05	0,00	0,18	0,04
Pb	0,11	0,09	0,01	0,40	0,09	0,15	0,10	0,00	0,52	0,12	0,07	0,05	0,00	0,47	0,06

3. METODOLOGÍA

En el presente trabajo se da énfasis a la etapa de laboratorio y gabinete, por lo que es importante detallar lo realizado en cada una de ellas de manera de establecer parámetros claros de las técnicas utilizadas para la correcta caracterización del tranque en estudio, cabe mencionar que se omite la etapa de terreno porque se trabaja con muestras ya recolectadas. En una primera instancia se presenta la etapa de laboratorio, la cual está basada principalmente en las técnicas que permiten describir la composición tanto química como mineralógica del sector, mientras que posterior a ello en la etapa de gabinete, donde se considera lo trabajado en torno a la confección de un modelo geoquímico implementado a partir del *software PHREEQC*.

3.1. Etapa de laboratorio

Para la descripción de esta etapa es importante mencionar que las muestras analizadas fueron recogidas y seleccionadas en terreno, es posible identificar los puntos donde fueron extraídas en el Capítulo 1 de Introducción. Los resultados de esta etapa de trabajo se obtuvieron a través de diversos análisis llevados a cabo en las inmediaciones de la Universidad de Concepción, a partir de muestras de niveles superficiales del tranque N°1.

Es importante señalar que previo a esta estos análisis se realiza una recopilación bibliográfica relativa a estudios previos del tranque de relave La Cocinera, y relacionada con su lugar de emplazamiento, lo cual es plasmado en los dos primeros capítulos de este trabajo.

En primera instancia se analizan las muestras que corresponden a sedimentos no compacto, a través de observación macroscópica por medio de lupa binocular Nikon SMS-10 donde se describe la composición mineralógica que esta obstaculizada por el tamaño del material, por ello se decide realizar los análisis posteriores donde las muestras necesitan mayor preparación,

Es así como cada muestra de las costras se rellena con resina epoxi, luego son pulidas con lavado de etanol para evitar la disolución de sulfatos con ello las briquetas que han pasado por el proceso descrito están preparadas para el análisis. Posterior a ello a partir de las briquetas se preparan cortes transparentes que se estudian por medio del microscopio binocular Nikon *optiphot*, la cual tiene como ventaja que permite identificar las fases minerales, sus asociaciones microtexturales y los minerales de mena, además de la observación de alteraciones borde e intramineral. Dentro de las desventajas se observa que, como se describe anteriormente, la particularidad de este tipo de depósitos es que sus componentes son de tamaño fino, dificultando una descripción clara y precisa, esto mismo puede provocar daños a las fases blandas durante la preparación del pulido, lo que sumado a la preparación de la muestra debe ser hecha por alguien capacitado, existiendo la posibilidad del sesgo natural que se provoca por la manipulación de personas.

Luego cada muestra pasa por un proceso para ser montados en el portamuestras. El resto de cada muestra es molida en una molienda automatizada y, además, recibe un proceso de refinamiento con un mortero de mano. Finalmente se obtiene material en forma de polvo que es destinado a los análisis químicos detallados en este capítulo.

Las briquetas son analizadas por medio de QEMSCAN y SEM, para finalmente realizar estudios químicos con el objetivo de obtener detalles de composición en relación a los elementos que conforman los minerales de las muestras, estas corresponden a fluorescencia de rayos x y espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES). El detalle de las muestras y sus respectivos análisis se detallan en la Tabla 3.1.

3.1.1. Mineralogía automatizada (QEMSCAN)

Este análisis mineralógico semi-cuantitativo consiste en la identificación de fases/minerales por medio de la combinación de imágenes de electrones retro dispersados y/o de espectros de energía dispersa, los que son captados punto a punto sobre una malla de muestra en el mineral. El equipo utilizado pertenece al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA),

corresponde al Modelo FEI QEMSCAN-TM E230-2. Los resultados son revisados en el software *IDiscover 5.3 mineralogical*.

Tabla 3.1. Nomenclatura de muestras estudiadas y tipos de análisis.

Muestra	Coordenadas	QEMSCAN	SEM-EDS	XRF	ICP-OES
La Cocinera A-1	-30,549369°S; -71,176188°O	x	x		x
La Cocinera B-1		x	x		x
La Cocinera B-2	-30,549452°S;	x	x	x	x
La Cocinera B-3	-71,176043°O	x	x		x
La Cocinera B-4		x	x		x
La Cocinera C-1		x	x		x
La Cocinera C-2	-30,549403°S;	x	x	x	x
La Cocinera C-3	-71,175250°O	x	x		x
La Cocinera D-1	-30,549457°S; -71,175158°O				x
La Cocinera E-1				x	x
La Cocinera E-2					x
La Cocinera E-3				x	x
La Cocinera E-4					x
La Cocinera E-5	-30,549402°S;				x
La Cocinera E-6	-71,175302°O			x	x
La Cocinera E-7					x
La Cocinera E-8					x
La Cocinera E-9					x

Las ventajas de esta técnica son que permite hacer un análisis estadístico representativo, además de proporcionar análisis modal, grado de liberación, tamaño y asociación de fases definidas. Por otra parte, uno de los principales aspectos negativos, es que está configurada para identificar minerales de origen magmático-hidrotermal en pórfidos cupríferos, dificultando la detección de las sales eflorescentes consideradas para este estudio, además por su límite de resolución electrón-óptica no permite identificar granos muy finos. Sumado a ello, la preparación de los cortes pulidos provoca la erosión gran parte de los minerales eflorescentes. Como resultado, este método, al igual que lo observado en los demás análisis, causa la deriva del foco de los sulfatos secundarios formados *in situ* en las costras,

confundiéndolas con las partículas transportadas con el viento y capturadas por dichas costras.

El objetivo del uso de esta tecnología fue identificar con mayor detalle la mineralogía presente en los cortes petrográficos analizados anteriormente con microscopio óptico, de manera de recolectar estadística de la muestra en relación a la abundancia de cada fase mineral y en términos de su composición mineralógica, tamaño y grado de liberación de las fases. Se analizaron muestras extraídas de 3 sectores, una del sector A, cuatro del sector B y tres de la zona C, lo que hace un total de 5 briquetas estudiadas por medio de esta técnica. Cabe destacar que los resultados que arroja QEMSCAN no son definitivos, y serán corroborados por medio de otros análisis que serán descritos en los siguientes párrafos.

3.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es utilizado para el estudio de morfología de superficie de los minerales, la imagen que se genera en SEM es producto de la interacción de un haz de electrones que “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra, estos son captados y convertidos en diferentes tonos en función de su intensidad.

En relación con los análisis ya realizados, se decide hacer este estudio para complementar lo observado a partir de QEMSCAN y análisis de microscopio óptico, dado que puede obtener con mayor detalle los minerales de bajo límite de resolución y estimar de manera semicuantitativa sus composiciones químicas. Se analizaron las muestras de material no pulido, y a diferencia del método anterior se puede estudiar los sulfatos que al principio constituyen las costras.

Por otra parte, se obtienen imágenes de la superficie de las muestras a partir de la técnica de barrido de electrones retrodispersados (BSE, *back-scattered*), donde cada nivel de gris es distinto para cada elemento, lo que dependerá del peso atómico de cada uno de ellos, en

una relación directamente proporcional, es decir, mientras más pesado es el elemento, mayor cantidad de electrones son retrodispersados, generando zonas más brillantes en la figura. Esto implica que el hidrógeno sea indetectable en este método, debido a su radiación de poca energía, lo que también ocurre para elementos como el helio y litio.

De este análisis se obtienen microfotografías de los cristales minerales, junto con los espectros de elementos y sus respectivas tablas de composición, porcentaje en peso y porcentajes atómicos. Los resultados entregados por esta técnica son de gran importancia ya que nos permitirán determinar la composición de cada uno de los minerales identificados, además de reconocer en cada uno de ellos, los elementos menores tóxicos permitiendo establecer donde se alojan.

3.1.3. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X consiste en una técnica basada en la radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda que incide en la superficie mineral, permite identificar elementos químicos de la muestra a partir de la medición de longitud de onda de rayos X emitidos luego de haber excitado la muestra (Bertin, 1975; Tertian & Ciaisse, 1982).

Las ventajas de esta técnica en primera instancia es que la muestra requiere una mínima preparación, además los límites de detección llegan a niveles de ppm y los resultados son representativos de un gran volumen. Mientras que las desventajas son que las composiciones de algunos elementos se ven afectados por la radiación característica de los rayos X y sin una estandarización específica para la muestra puede arrojar resultados erróneos.

Las muestras analizadas a través de este método corresponden a un total de 5, una del sector B, una del sector C y tres del sector E, donde se realiza una caracterización de la roca total

por medio del equipo *Rigaku ZSX Primus II*, Tokio, Japón del Instituto de Geología Económica Aplicada. A partir de esta técnica es posible identificar los elementos químicos presentes en la muestra total a través de porcentaje elemental y normalizados al 100% respecto de los elementos identificados, en el caso de que la muestra posea elementos no identificables por esta técnica (H, C, N y O), estos son excluidos de la normalización, lo que puede provocar que muestras que posean altos contenidos de carbonatos o fases hidratadas, vean sobreestimados sus valores elementales.

3.1.4. Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES)

La espectrometría de emisión óptica de plasma, conocida por sus siglas en inglés como ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) corresponde a una técnica de análisis que permite conocer la composición química del material en estudio al igual que las otras técnicas descritas anteriormente, y además permite cuantificar la muestra que es disuelta, de esta manera podemos identificar con mayor precisión la presencia de elementos de interés para este estudio. Dicha técnica es considerada el método más confiable en relación a los demás aplicados, siendo un análisis de tipo cuantitativo (Olesik, 1991).

El funcionamiento de esta técnica consiste en la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización que es transportado por argón a la antorcha del plasma, donde se generan los espectros de emisión atómicos producto de las altas temperaturas. Estos espectros se dispersan por la red de difracción, para finalmente ser medidos por el detector de luz, encargado de medir las intensidades de las líneas, cada longitud de onda es característica de un elemento que compone la muestra. En total fueron analizadas muestras de 5 sectores diferentes, identificadas con sus letras respectivas tal como se detalla en el capítulo de introducción, una del sector A, cuatro del sector B, tres del sector C, una del sector D y nueve del sector E, lo que hacen un total de 18. Finalmente se consideran para el estudio los contenidos de 15 elementos que corresponden a : Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba, y Pb.

3.2. Modelo geoquímico

La confección del modelo geoquímico de equilibrio que corresponde a modelos de especiación y cálculos de índice de saturación se basa principalmente en los resultados obtenidos en los análisis descritos anteriormente. Su funcionamiento se rige en la interacción agua-roca en la superficie del relave, por lo que las reacciones que ocurren en este sistema se provocan a bajas temperaturas, producto de lo último es necesario tener en cuenta la cinética de disolución de los minerales. En otras palabras, en la totalidad el sistema real está siempre en desequilibrio, sin embargo, en el momento de su cristalización los minerales secundarios deben cumplir al criterio de equilibrio con la composición del fluido debajo de las condiciones actuales, como la mineralización total, pH, condiciones redox y temperatura. La serie de minerales que precipitan en el mismo momento permite reconstruir dichas condiciones. Esta técnica numérica se llama el método de equilibrios minerales (*mineral equilibrium approach*, Palandri & Reed, 2001) y se aplica en el presente estudio para elucidar los detalles de formación de las costras tóxicas en la superficie de relaves La Cocinera.



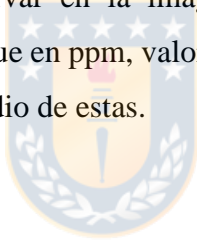
El *software* que se utilizó corresponde a *PHREEQC* en su versión 3.0 (Parkhurst & Appelo, 2013), el cual es un producto de *United States Geological Survey (USGS)* por lo tanto es gratuito y de fácil acceso. Permite el cálculo de minerales disueltos, para luego determinar la composición química del sistema, mostrando como resultado las fases sólidas precipitadas y la composición de las soluciones presentes en el sistema.

Para realizar los cálculos se consideran dos metodologías diferentes. La primera de ellas considera los elementos que se pueden visualizar en la figura 3.1, donde se observa la interfase de *Notepad++*, que corresponde a un *software* que permite editar texto y ayuda a leer varios códigos de programación. En la línea 1, se requiere la base de datos termodinámicos, donde se encuentran las ecuaciones que representan las reacciones químicas de cada ion y mineral, además de la constante de equilibrio y dependencia de esta última con la temperatura. La base de datos utilizada para esta primera parte del

modelamiento corresponde a “LLNL.dat”, la cual proporciona la información termodinámica necesaria y que fue propuesta por Wagman y otros (1982), sin embargo, se ha ido actualizando con el paso del tiempo. Y de manera adicional se puede incluir información de otras bases de datos, también considerando lo que se observa en terreno.

Otros de los factores importantes es el pH, donde para cada una de las etapas se consideran valores desde 2 a 12, no se utilizan los valores extremos ya que los sistemas en condiciones normales no muestran comportamiento asociados a estas características. La temperatura (temp) se configura en tres valores; 5°C determinada como la menor del sistema asociada a épocas de invierno; 15°C corresponde a la temperatura promedio del sector; 25°C es la mayor temperatura y se asocia a épocas de verano. También se determina el potencial rédox (pe) que es calculado por el mismo programa en función de la temperatura y el pH.

Finalmente, como se puede observar en la imagen, se considera la composición de elementos inicial del agua del tranque en ppm, valores que son obtenidos de Klinck y otros (2002), quien en 1996 hace un estudio de estas.



Para los resultados del modelo de especiación (Figura 3.2) se puede observar que la primera fila se muestra la distribución de especies químicas posibles, tanto neutras como iónicas, que aparecen en el sistema conforme a la composición inicial del fluido del relave, bajo las condiciones fisicoquímicas que fueron detalladas en lo que se refiere al ingreso de datos del modelo. En la segunda fila se indica la molalidad en unidad de concentraciones de moles por kilogramo de agua, seguido de actividad en medida de “la concentración efectiva” de la especie, luego los respectivos logaritmos para los valores anteriores, y en las dos últimas filas se presenta el logaritmo del coeficiente de actividad, que es el parámetro que relaciona molalidad y actividad y finalmente el volumen molar, solo para cationes y aniones simples, de un solo elemento en cm^3/mol .

```

1 Database C:\phreeqc\database\LLNL_DIFF.DAT
2 TITLE LA COCINERA
3 SOLUTION 1 Agua de tranque La Cocinera de Klinck et al., 2002 (p. 49, C25)
4 units mg/L
5 pH 5.5
6 temp 15
7 pe 8.7208
8 C(4) 1.0 CO2(g) -3.4 # atmospheric gases
9 O(0) 1.0 O2(g) -0.7
10 Li 0.023
11 B 0.72
12 #F 0.8
13 Na 132
14 Mg 198
15 Al 0.44
16 Si 7.94
17 P 0.25
18 S 536
19 Cl 93.5
20 K 10.5
21 Ca 251
22 Ti 0.003 # rutilo # regresado
23 Mn 17.7
24 Fe 38.9
25 Co 0.252
26 Ni 0.152
27 Cu 0.483
28 Zn 0.283
29 Cr 0.032
30 As 0.05
31 Sr 0.410
32 Mo 0.024
33 Cd 0.03
34 Sb 0.001 # regresado
35 Ba 0.02
36 Pb 0.105

```

Figura 3.1 Ejemplo de ingreso de datos en *PHREEQC* en Notepad++. El valor 1.0 usado para oxígeno y carbono significa que la muestra está en equilibrio con estos, de acuerdo a la información que figura a la derecha de ellos para ambos elementos se usan los valores atmosféricos. Temp: temperatura y pe: potencial redox.

Para esta primera instancia se definen diferentes etapas que se distinguen por el grado de concentración del agua del tranque, las dos primeras (etapa 0 y 1) no sufren cambios, ya que el proceso de evaporación no cobra relevancia durante esos procesos. En la etapa 2 el fluido se concentra 10 veces, eso significa que los valores iniciales dados por Klinck para cada elemento, se multiplican por 10, esto permite la precipitación del mineral característico reconocido a través de las técnicas analíticas de laboratorio descritas al inicio del capítulo. Durante el proceso se probó con distintos grados de concentración sin obtener resultados favorables para la precipitación de los demás minerales observados por ello se optó por otra forma de calcular en las siguientes etapas.


-----Distribution of species-----							
Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	mole V	cm ³ /mol
H+	3.636e-06	3.162e-06	-5.439	-5.500	-0.061	0.00	
OH-	1.665e-09	1.391e-09	-8.779	-8.857	-0.078	(0)	
H2O	5.553e+01	9.995e-01	1.744	-0.000	0.000	18.03	
Al	1.633e-05						
Al+3	4.833e-06	1.341e-06	-5.316	-5.873	-0.557	-40.85	
AlOH+2	4.766e-06	2.379e-06	-5.322	-5.624	-0.302	(0)	
AlSO4+	2.779e-06	2.332e-06	-5.556	-5.632	-0.076	(0)	
AlHPO4+	2.141e-06	1.797e-06	-5.669	-5.746	-0.076	(0)	
Al(OH)2+	1.054e-06	8.841e-07	-5.977	-6.053	-0.076	(0)	
Al(SO4)2-	3.666e-07	3.076e-07	-6.436	-6.512	-0.076	(0)	
HALO2	2.129e-07	2.129e-07	-6.672	-6.672	0.000	(0)	
Al2(OH)2+4	5.226e-08	3.664e-09	-7.282	-8.436	-1.154	(0)	
Al3(OH)4+5	1.835e-08	3.167e-10	-7.736	-9.499	-1.763	(0)	
AlO2-	1.647e-08	1.382e-08	-7.783	-7.859	-0.076	(0)	
NaAlO2	1.098e-11	1.098e-11	-10.959	-10.959	0.000	(0)	
AlH2PO4+2	5.703e-16	2.847e-16	-15.244	-15.546	-0.302	(0)	
As(-3)	0.000e+00						
AsH3	0.000e+00	0.000e+00	-108.569	-108.569	0.000	(0)	
As(3)	1.854e-18						
HAsO2	9.845e-19	9.845e-19	-18.007	-18.007	0.000	(0)	
As(OH)3	8.697e-19	8.697e-19	-18.061	-18.061	0.000	(0)	
H2AsO3-	1.354e-22	1.136e-22	-21.868	-21.945	-0.076	(0)	
AsO2-	1.337e-22	1.122e-22	-21.874	-21.950	-0.076	(0)	
AsO2OH-2	4.877e-28	2.392e-28	-27.312	-27.621	-0.309	(0)	
HAsS2	0.000e+00	0.000e+00	-183.452	-183.452	0.000	(0)	
As(5)	6.682e-07						
H2AsO4-	6.152e-07	5.162e-07	-6.211	-6.287	-0.076	(0)	
HAsO4-2	5.278e-08	2.589e-08	-7.278	-7.587	-0.309	(0)	
H3AsO4	2.607e-10	2.607e-10	-9.584	-9.584	0.000	(0)	
AsO4-3	7.942e-14	1.593e-14	-13.100	-13.798	-0.698	(0)	
B(-5)	0.000e+00						
BH4-	0.000e+00	0.000e+00	-180.020	-180.096	-0.076	(0)	

Figura 3.2 Ejemplo de modelo de especiación para etapa 1. Notar que los resultados mostrados en la imagen corresponden sólo a las primeras filas del modelo. Hacia abajo continúan el resto de las especies correspondientes a otros elementos químicos.

La validez del modelo puede ser controlado por la fuerza iónica, que se ajusta a un parámetro calculado por el mismo *software*, y corresponde a la sumatoria de las concentraciones de cada especie iónica multiplicada por sus respectivas cargas. La segunda metodología es utilizada para etapas donde la fuerza iónica es mayor, ya que a esos valores la base de datos de LLNL.dat no realiza los cálculos correctamente, arrojando errores. Esta base de datos es reemplazada por Pitzer.dat, la cual es más acotada y opera correctamente con pH más altos. Nos basamos en lo descrito por Apello (2015), como se puede observar en la Figura 3.3, donde además de lo mencionado se considera la temperatura de reacción que para esta etapa se ajusta a un amplio rango. También se anotan las fases, teniendo en cuenta aquellas que son de nuestro interés, aquí van cambiando en relación a los minerales que esperamos que precipiten como mirabilita y la solución sólida epsomita-chalcantita, para esta última se calcula su termodinámica en base a lo registrado por las mediciones de

SEM. En esta etapa el pH y potencial redox (pe) son obtenidos directamente en los resultados arrojados por el *software*.

Adicional al modelo de especiación el programa entrega el cálculo de los índices de saturación para los minerales que están en la base de datos (Figura 3.4), estos resultados se asocian directamente con la especiación. Este valor se determina a partir de la diferencia del logaritmo del coeficiente de reacción (Q), que corresponde a la proporción relativa de productos y reactantes presentes en una reacción química en un momento determinado, expresado como potencias donde la base son las concentraciones (o presiones para las especies en estado gaseoso) y el exponente es el respectivo coeficiente estequiométrico, y el logaritmo de la constante de equilibrio (K), el que se obtiene de la misma forma, pero utilizando las concentraciones en el equilibrio químico.



```

1  # MgSO4-hydrates' solubility f(T) Pabalan & Pitzer, 1987, fig. 7
2  DATABASE PITZER1.dat
3  SOLUTION 1
4  PHASES
5
6  Epsomite-Chalcanthite
7      Mg0.7Cu0.3SO4:6.4H2O = 0.7 Mg++ + 0.3 Cu++ + 1.0000 SO4-- + 6.400 H2O
8      log_k          -2.36
9  # -delta_H        6.57556 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction      Chalcanthite
10 # Enthalpy of formation: -2279.68 kJ/mol
11 # -analytic -31.5968 -0.0139 0 13.4879 0
12 # -Range: 0-200
13
14 REACTION_TEMPERATURE
15 50 #, 15, 25, 30, 35, 40, 45, 50 #, 55, 60, 65, 70, 100, 120, 140, 160, 170, 180, 190, 200
16 EQUILIBRIUM_PHASES 1
17 epsomite-chalcanthite 0 1000
18 Calcite 0 10
19 CO2(g) -3.4 1.0

```

Figura 3.3 Ejemplo de ingreso de datos en *PHREEQC* en Notepad++ para etapas superiores del modelo.

-----Saturation indices-----					
Phase	SI**	log IAP	log K(288 K,	1 atm)	
826	Afwillite	-44.23	17.65	61.87	Ca3Si2O4(OH)6
827	Akermanite	-29.21	17.76	46.97	Ca2MgSi2O7
828	Al	-142.47	13.26	155.73	Al
829	Al(g)	-195.18	13.26	208.44	Al
830	Al2(SO4)3	-41.17	-20.05	21.11	Al2(SO4)3
831	Al2(SO4)3·6H2O	-22.89	-20.06	2.83	Al2(SO4)3·6H2O
832	Alabandite	-85.82	-86.09	-0.28	MnS
833	Alamosite	-5.23	0.51	5.74	PbSiO3
834	Albite	-0.77	2.17	2.94	NaAlSi3O8
835	Albite_high	-2.16	2.17	4.33	NaAlSi3O8
836	Albite_low	-0.77	2.17	2.94	NaAlSi3O8
837	Alstonite	-12.58	-9.99	2.58	BaCa(CO3)2
838	Alum-K	-10.03	-15.07	-5.04	KAl(SO4)2·12H2O
839	Alunite	5.24	6.18	0.94	KAl3(OH)6(SO4)2
840	Amesite-14A	-11.06	69.06	80.12	Mg4Al4Si2O10(OH)8
841	Analcime	-1.16	5.34	6.50	Na.96Al.96Si2.04O6·H2O
842	Analcime-dehy	-7.77	5.34	13.11	Na.96Al.96Si2.04O6
843	Anatase	1.36	-7.20	-8.56	TiO2
844	Andalusite	0.07	17.38	17.30	Al2SiO5
845	Andradite	-5.63	29.36	34.99	Ca3Fe2(SiO4)3
846	Anglesite	-1.41	-9.38	-7.98	PbSO4
847	Anhydrite	-1.07	-5.30	-4.24	CaSO4
848	Annite	-9.84	21.05	30.89	KFe3AlSi3O10(OH)2
849	Anorthite	-6.34	21.96	28.30	CaAl2(SiO4)2
850	Antarcticite	-11.95	-7.85	4.09	CaCl2·6H2O
851	Anthophyllite	-40.34	29.01	69.35	Mg7Si8O22(OH)2
852	Antigorite	-216.06	279.83	495.90	Mg48Si34O85(OH)62
853	Antlerite	-5.96	2.77	8.73	Cu3(SO4)(OH)4
854	Aphthitalite	-14.94	-18.83	-3.89	NaK3(SO4)2
855	Aragonite	-4.83	-2.70	2.13	CaCO3
856	Arcanite	-8.09	-10.08	-1.99	K2SO4
857	Arcilla_Cocinera	42.13	45.05	2.92	Ca3.36Na0.40Mg0.61Al2.41Si4O15.78S:10.515H2O
858	Arsenolite	-34.52	-54.89	-20.36	As2O3

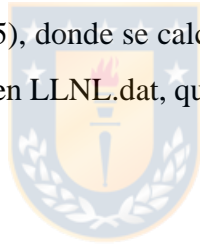
Figura 3.4 Ejemplo de cálculos de índice de saturación para etapa 1. Notar que los resultados mostrados en la imagen corresponden sólo a las primeras filas del modelo. Hacia abajo continúan el resto de los minerales correspondientes a la base de datos ingresada.

En algunos casos, la constante de equilibrio es expresada en función de la temperatura de la forma $\log k = A + B \cdot T + C \cdot T^{-1} + D \cdot \log T + E \cdot T^{-2}$, donde T es la temperatura en grados Kelvin y A, B, C, D, E son los constantes de ajuste, los cuales se obtienen a partir de la información entregada en la base de datos para la reacción de cada mineral en estudio. También esta constante se puede obtener a partir de la energía de Gibbs de reacción o constantes termodinámicos de productos y reactantes.

La interpretación de los índices de saturación nos permite identificar el comportamiento de los minerales en el sistema, por lo tanto, si este valor es mayor a cero, el mineral está sobresaturado en la disolución y por ende puede precipitar desde el agua. Por el contrario, si el valor es menor a cero, el mineral está insaturado por lo que puede disolverse en el agua. Si el valor es cero, el mineral está saturado, lo que quiere decir que hay equilibrio en el

sistema. Ya que los cocientes de reacción y las constantes de equilibrio son iguales, en este caso, el mineral puede precipitar y disolverse. Sin ignorar la cinética de precipitación, los minerales secundarios precipitan solo bajo condiciones de equilibrio. Lo que depende de la composición química de la solución o su mineralización, temperatura, pH y condiciones redox. Con estos antecedentes es preciso señalar que este modelo nos ayuda a analizar el contenido de ciertos elementos a partir del índice de saturación y su respectiva especiación. En base a la lista de minerales secundarios encontrados es posible especificar las condiciones de su precipitación y sugerir otros minerales con ocurrencia probable en las mismas condiciones. Además, es viable concluir cual fase sólida entre la lista de fases sospechosas es más factible de encontrar en el depósito.

Los resultados de estos análisis están en detalle en los siguientes capítulos, dado que son producto de registros experimentales, existe un error asociado a ellos, que está basado en el escrito por Novoselov y otros (2015), donde se calcula la desviación estándar entre un 0,2 y 0,6 para reacciones consideradas en LLNL.dat, que en algunos casos puede ser sobre 1,0.



3.2.1. Limitaciones del modelo

Es importante tener en cuenta que los resultados obtenidos en el modelo geoquímico están basados en el fluido caracterizado en el estudio realizado por Klinck y otros (2002) de las aguas de este tranque en 1996, es por ello que se debe tener en consideración que este fluido puede haber sufrido cambios en el transcurso del tiempo a la fecha en que fueron tomadas las muestras para la realización de este trabajo, sobretodo en la concentración de elementos importantes.

La técnica aplicada en el presente estudio postula el equilibrio parcial entre el mineral precipitando y la solución, pero esto no siempre sucede de la forma ideal. La cinética lenta de precipitación causa la falta de las fases descritas en el modelo o su baja producción. Por ejemplo, aragonita y goetita no precipitan de agua de mar en el punto de su saturación, como debería ocurrir. Otras fases sugeridas para ser precipitadas nunca cristalizan en condiciones

de temperaturas ambientales por sus hábitos naturales, como minerales magmáticos plagioclasas y piroxenos, a pesar de ser fases que aparecen en el modelo.

Otra fuente de posible imprecisión es la falta de información termodinámica para los minerales específicos y constantes de minerales comunes para el modelo de Pitzer. Los constantes de soluciones sólidas se calcularon basando la hipótesis de soluciones con el comportamiento ideal, lo que no ocurre en forma natural en el ambiente del depósito. Finalmente, los análisis químicos realizados no son exactos por lo que la composición de las fases secundarias tampoco lo son.



4. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICO- MINERALÓGICO

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las etapas descritas, en la primera de ellas se señalan los minerales identificados a través de la descripción macro y microscópica, QEMSCAN y microscopio electrónico de barrido (SEM), una vez que son determinados los minerales presentes en el tranque se clasifican de acorde a su origen en primario y secundario. La segunda etapa de este capítulo consiste en observar los resultados arrojados por los análisis químicos, que corresponden a fluorescencia de rayos X y espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES) y a partir de eso, reconocer elementos trazas que presentan un potencial peligro a la contaminación de lugares aledaños. Finalmente se presentan las gráficas resultantes del modelo geoquímico-mineralógico.

4.1. Caracterización mineralógica

4.1.1. Descripción macro y microscópica

En relación con lo observado macroscópicamente a través del uso de una lupa binocular, debido a que las muestras en su mayoría están compuestas por arcillas las que poseen un tamaño muy pequeño, ($< 0,0039$ mm) es difícil identificar los minerales presentes a esta escala. Sin embargo, se pudieron reconocer los más característicos como; cuarzo, el cual posee un color traslúcido y se encuentra con un estado de redondez alto, además de óxidos de hierro, que son identificables por tonalidades rojizas en la muestra. (Figura 4.1).

Por otra parte, fue posible distinguir in situ la posible presencia de schwertmannita (Figura 4.2), con una tonalidad anaranjada, tiende a disgregarse muy fácilmente por lo que no es posible determinar su dureza, junto con este mineral se observa epsomita, con un color blanquecino, brillo mate, además de presentarse como costra botroidal en el sector.

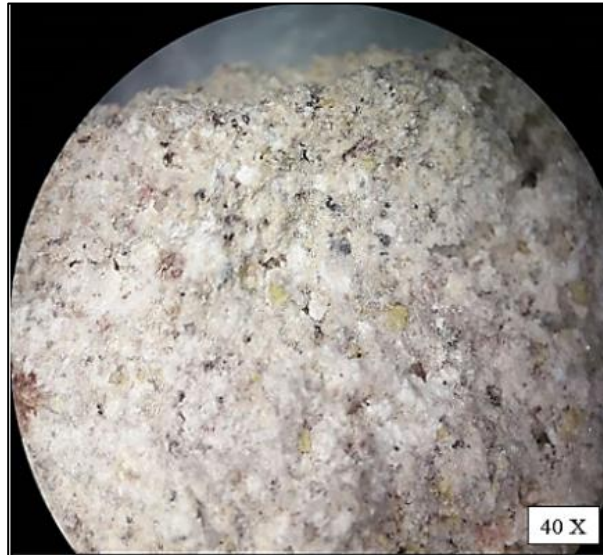


Figura 4.1 Fotografía obtenida de lupa binocular Nikon SMS-10 con un aumento de 40X, donde se identifica cuarzo, micas, y zonas oxidadas, producto del tamaño pequeño de las partículas es imposible reconocer con exactitud los minerales presentes en la muestra.

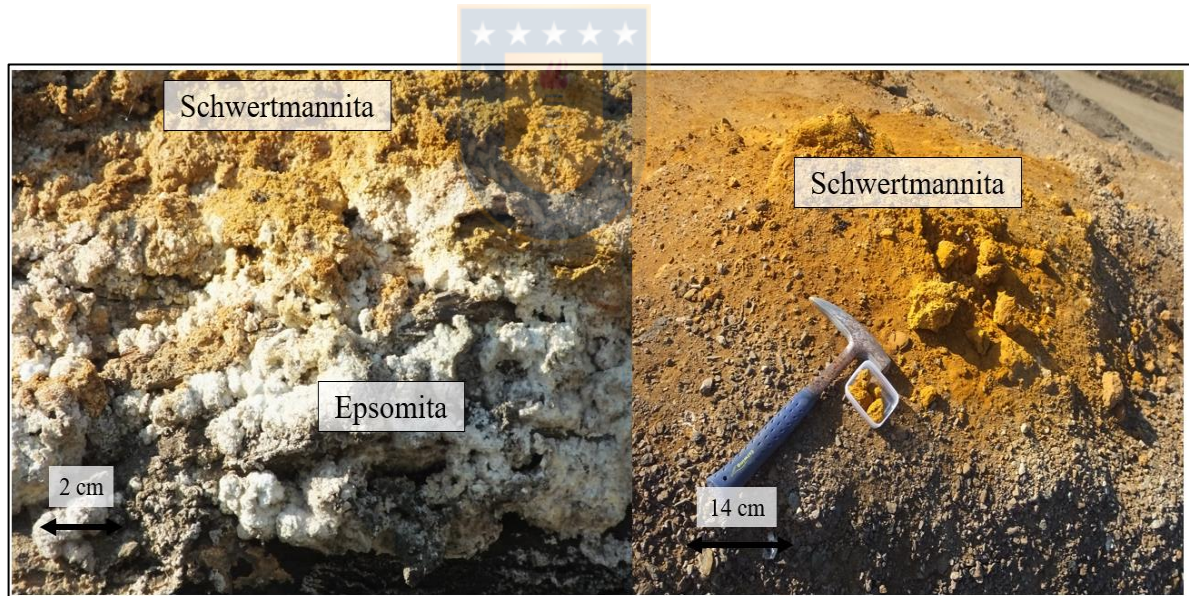


Figura 4.2 Fotografía tomada en terreno, donde se pueden reconocer dos posibles minerales, el primero de ellos de tonalidad anaranjada es clasificado como schwertmannita (muestra B-1), y el segundo, de color blanquecino corresponde a epsomita (muestra B-4).

También se puede determinar la presencia de chalcantita, que corresponde a un mineral evaporativo de cobre, característico por su color celeste y su hábito granular (Figura 4.3).

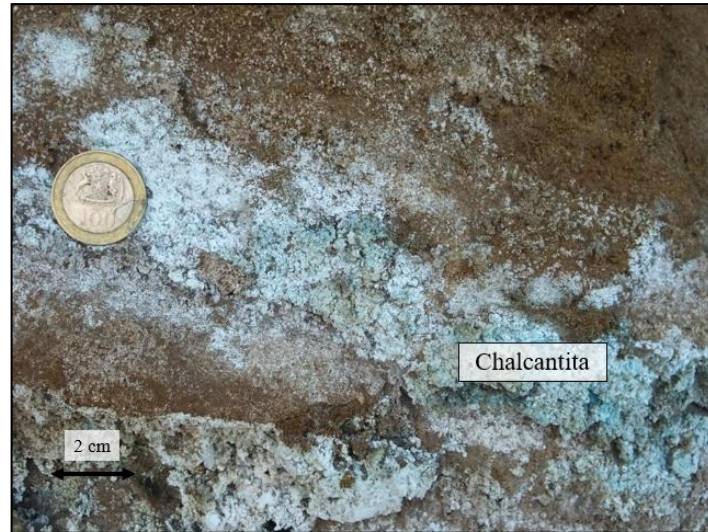


Figura 4.3 Fotografía donde se reconoce el sulfato correspondiente a chalcantita (muestra C-1), con su tonalidad característica blanquecina azulada.

Dentro de los sulfatos identificados también es posible reconocer la mirabilita (Figura 4.4 A), la cual es de color blanco con un hábito concoide, desarrollado como “costra” en la superficie del relave. Finalmente, en terreno se identifica yeso (Figura 4.4 B), con su característico hábito fibroso, baja dureza, y una tonalidad café producto de las impurezas del sector.

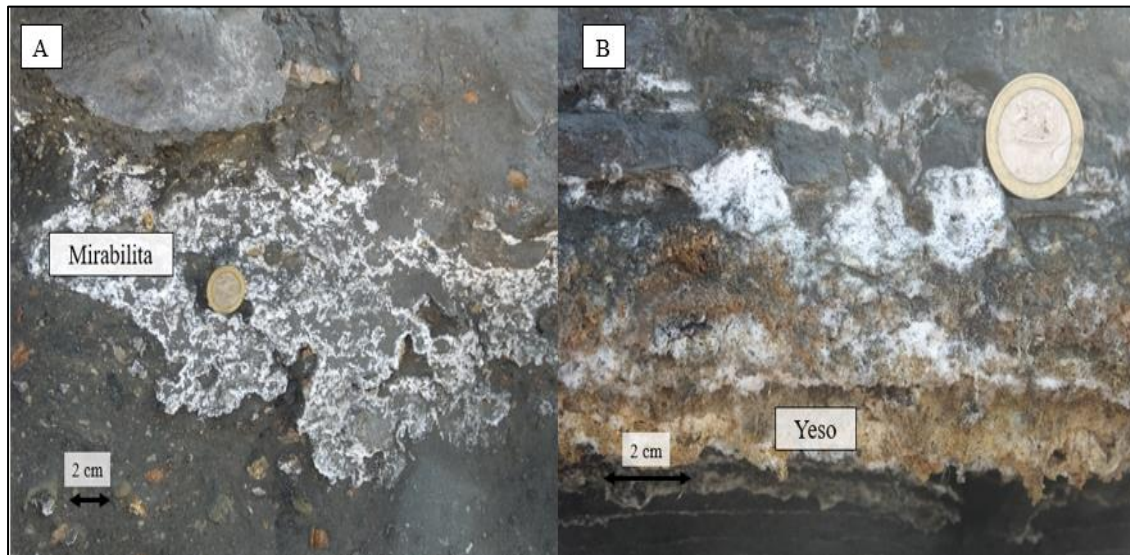


Figura 4.4 Fotografía donde se reconoce dos sulfato. (A) mirabilita de color blanco y en (B) yeso con hábito fibroso (muestra A).

Los demás minerales no pudieron ser identificados a simple vista, por lo que fue necesario realizar cortes transparentes para ser observados a través de un microscopio óptico, Nikon *optiphot*, donde se trabajó con luz polarizada plana transmitida y reflejada, con aumentos de 40 a 2.000 veces de manera de determinar tanto la mineralogía de mena y ganga.

A pesar de que la mayoría de los minerales no pudieron ser reconocidos porque el tamaño de sus partículas era muy pequeño, sumado a la calidad deficiente de los cortes, fue posible identificar metálicos como magnetita (Figura 4.5), mineral que presenta un color gris con tinte café, además de una reflectividad baja, por ser un mineral que se estructura en una red cristalográfica cúbica no presenta anisotropía.

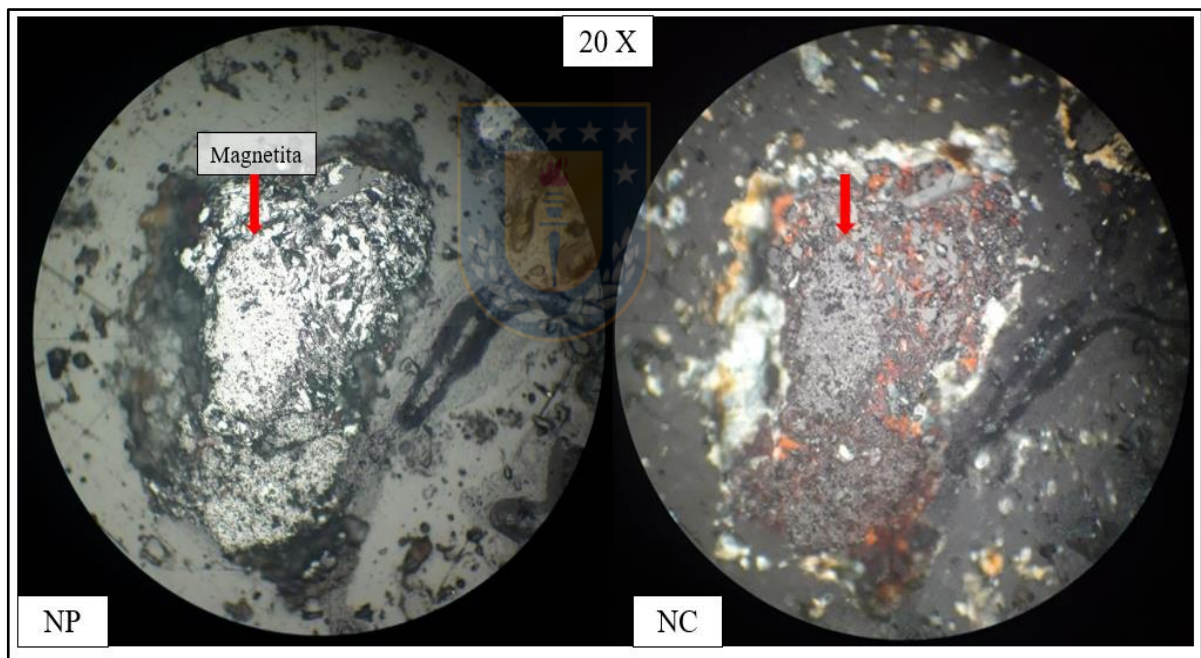


Figura 4.5 Fotografía muestra B donde se observa magnetita (señalado con la flecha roja) en luz polarizada plana (LPP) y en nicoles cruzados (NC).

Otra mena de hierro que se reconoce corresponde a hematita (Figura 4.6), la cual posee un color gris-blanco con tinte azulado, una reflectividad mayor que la magnetita, pero que a pesar de ello sigue siendo baja, su relieve es notorio producto de la alta dureza de este óxido, posee una anisotropía notoria azul grisácea, también se observa reflejos internos de color

rojo y además se encuentra asociado a otros oxidados de hierro, tal como lo demuestra la imagen donde está siendo reemplazada en los bordes por otro mineral.

Además, se reconoce pirita, de un color blanco con un leve tono amarillento, reflectividad y dureza altas. También se identifica calcopirita, con color amarillo latón, leve anisotropía desde el amarillo-café a gris-verdoso, y rayas que se provocan por efecto del corte, característica común en este sulfuro. Por último, en granos mucho más pequeños se observa covelina, la que presenta un color azul índigo y una fuerte anisotropía anaranjada.

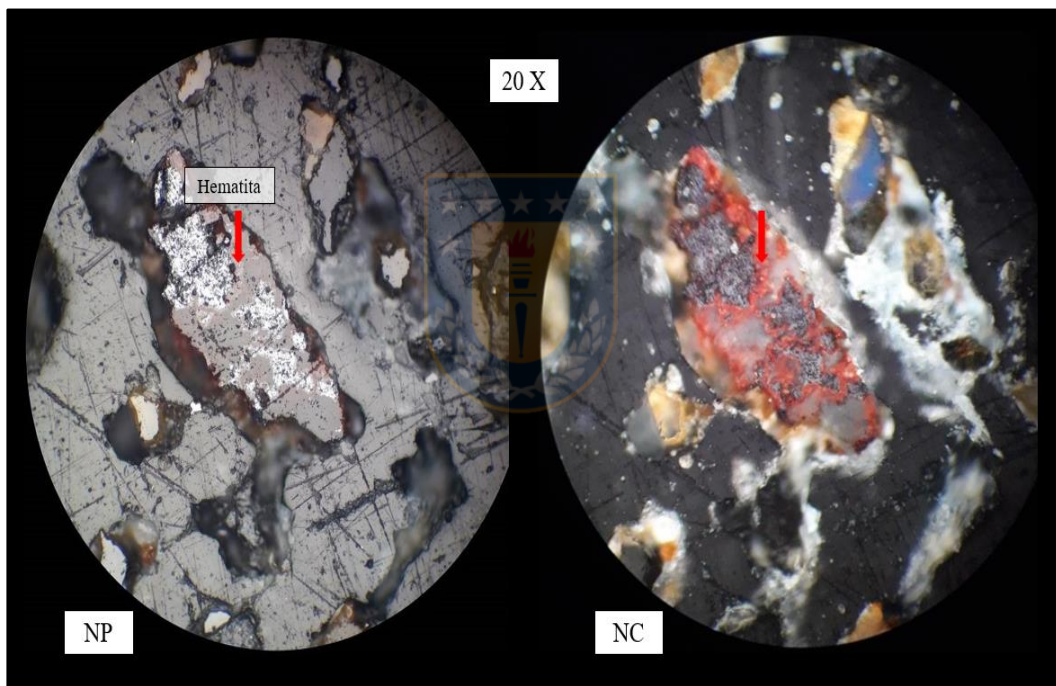


Figura 4.6 Fotografía del corte A, en el centro se observa hematita (señalado con la flecha roja), la que está siendo reemplazada por óxidos de hierro, se presenta la imagen tanto en nicoles paralelos (NP) y nicoles cruzados (NC).

Los minerales no metálicos identificados corresponden a epidota (Figura 4.7), que se reconoce por presentar alto relieve, una leve tonalidad amarilla en luz transmitida, y en nicoles cruzados por poseer colores de alta birrefringencia.

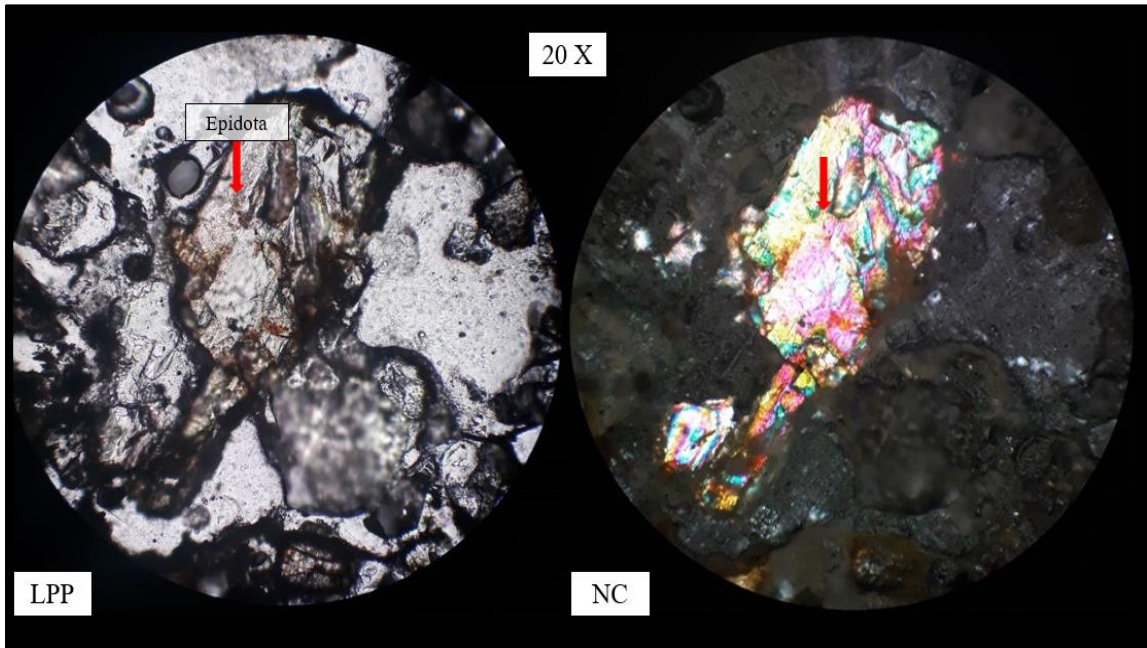


Figura 4.7 Microfotografía del corte petrográfico A, donde se observa la presencia de epidota en el centro (señalado con la flecha roja), tanto en luz reflejada paralela (LPP) y nicoles cruzados (NC), donde adquiere altos colores de birrefringencia, lo que es característico de este mineral.

Los demás minerales que se pudieron identificar corresponden a cuarzo y plagioclasa, los que son característicos de las rocas del sector de los yacimientos donde fueron extraídas las rocas mineralizadas, y se reconocen fácilmente debido a su anisotropía.

4.1.2. Análisis QEMSCAN

De acuerdo con las descripciones macro y microscópicas realizadas a las muestras, fue posible identificar en mayores porcentajes cuarzo, plagioclasas, epidota y minerales metálicos. El análisis realizado en QEMSCAN revela la presencia de mayor variedad de fases minerales las cuales se describen a continuación.

Entre los minerales identificados se encuentran plagioclasas, que son clasificadas como albitas, es decir, con predominancia de sodio en su composición, también se observa cuarzo y feldespato potásico (Figura 4.8).

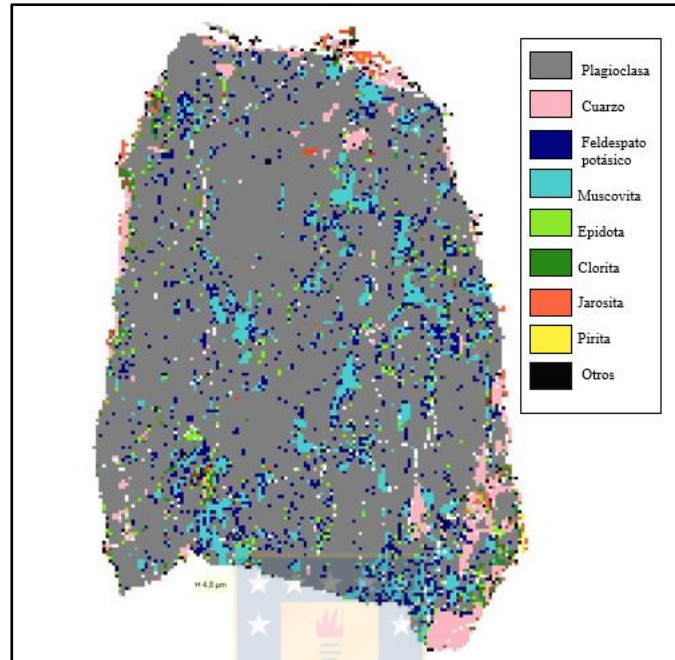


Figura 4.8 Detalle de imagen obtenida por análisis por mineralogía automatizada QEMSCAN en modo PMA para la muestra B. En ella se puede distinguir porcentajes importantes de plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo.

Se reconocen piroxenos y piroxenoides los que son clasificados como diópsido, augita y wollastonita, además de anfíbol del tipo hornblenda. También se observa epidota junto a minerales como cuarzo, plagioclasa y feldespato potásico (Figura 4.9).

Por otra parte, se observa biotita junto a albita, cuarzo y feldespato potásico. Similar a estos minerales se presenta clorita (Figura 4.10), en paragénesis con los minerales mencionados anteriormente y en algunos granos junto a jarosita, siendo el porcentaje que se observa en estas imágenes considerablemente menor. Otra mica encontrada es la muscovita, que se presenta junto a los mismos minerales que biotita y clorita.

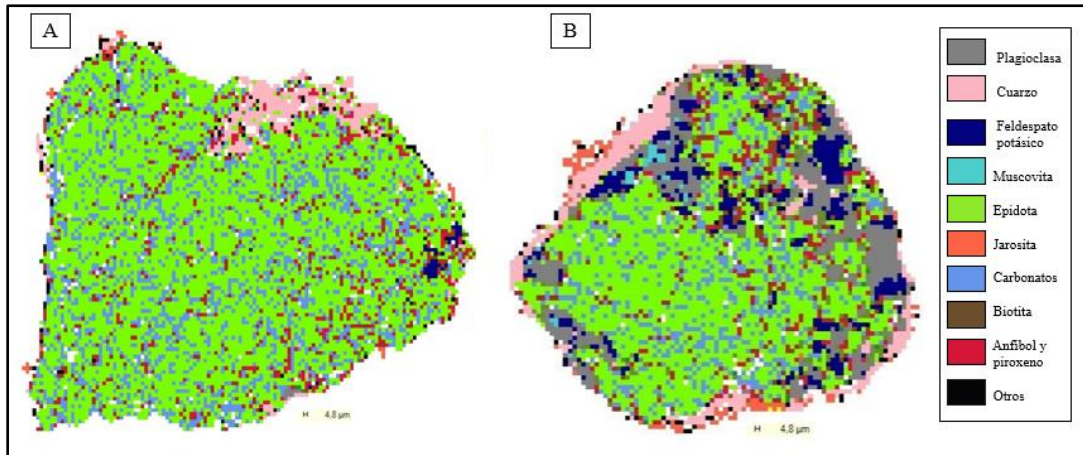


Figura 4.9 Imagen obtenida de QEMSCAN, donde se observa en color verde la presencia de epidota en el corte A. (A) Denota la aparición de epidota a partir de anfíbol y piroxeno (B) Presencia de epidota junto a plagioclasas, feldespato potásico, cuarzo, anfíbol y carbonatos.

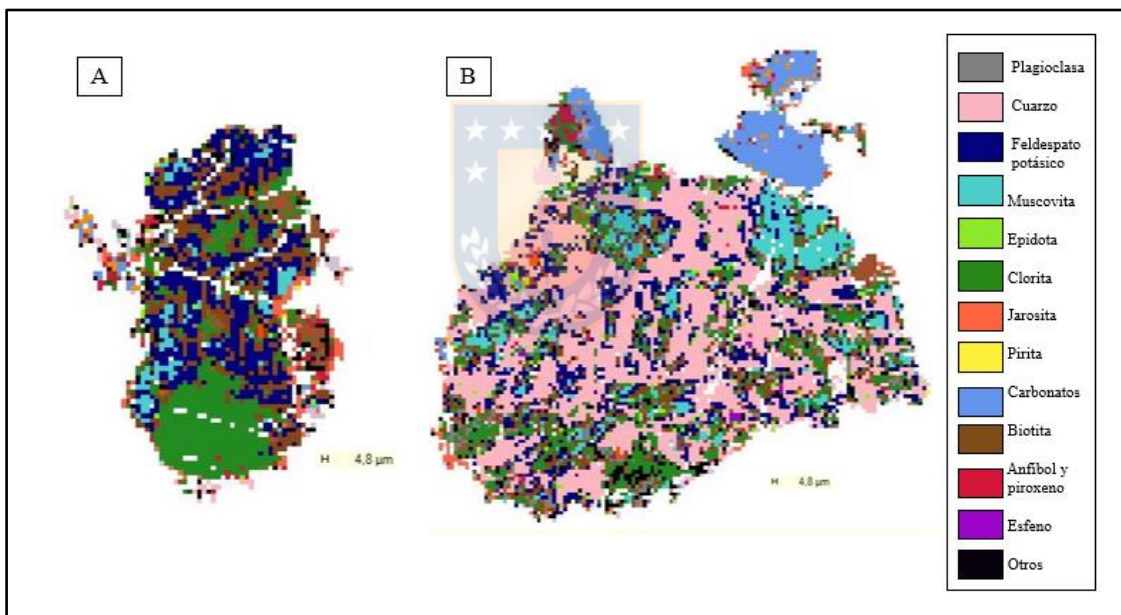


Figura 4.10 Imagen obtenida de QEMSCAN. (A) Se observa la paragénesis entre biotita, clorita y muscovita, junto con feldespato potásico y carbonatos, en el corte A. (B) Predomina el cuarzo, se describe la misma paragénesis que en el grano (A), corresponde al corte C.

Un porcentaje importante corresponde a granate, que se encuentra considerablemente en mayor proporción en el corte A, este mineral se observa principalmente en granos junto a carbonatos. (Figura 4.11).

También se distinguen minerales accesorios como apatito, zircón (Figura 4.12). Rutilo y esfeno, se observan en paragénesis con minerales como cuarzo, albita y feldespato potásico, es posible reconocer el rutilo junto con óxidos de hierro (Figura 4.13). Del mismo modo, en menor porcentaje se identifica olivino, corindón, turmalina y baritina. Todos estos minerales son descritos, el análisis de su real presencia como se describe cuantitativamente por este método se hará posteriormente teniendo en consideración que alguno de ellos puede ser algún defecto en la interpretación del aparato y/o programa.

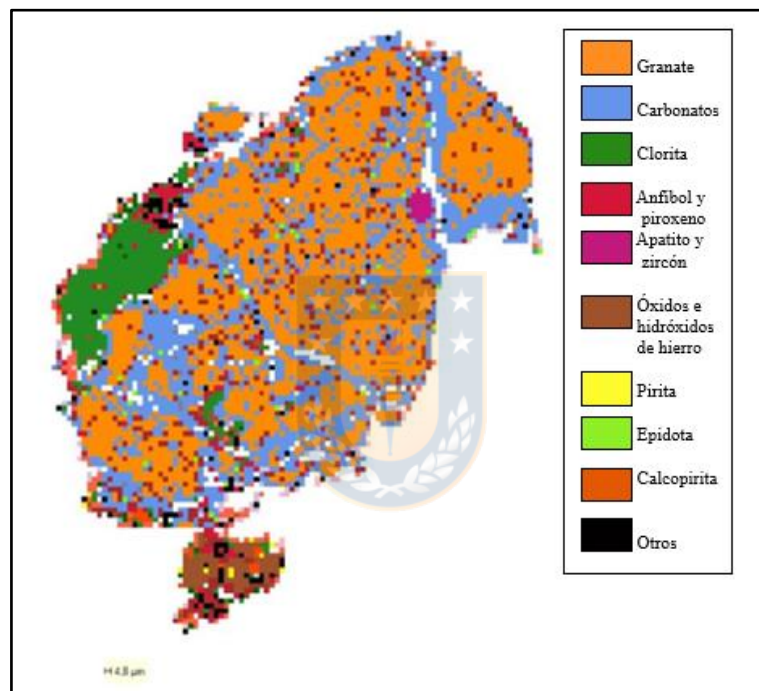


Figura 4.11 Imagen obtenida de QEMSCAN del corte A, en naranja se distingue el granate, mineral que es bordeado principalmente por carbonatos, además de estar relacionado con un porcentaje importante anfíbol y piroxenos.

Dentro de los minerales metálicos se identifica en un porcentaje considerable calcopirita, a diferencia de bornita, la cual es muy escasa, ambos minerales suelen estar en paragénesis a pirita, jarosita y otros minerales de cobre como calcosina, digenita y covelina (Figura 4.14). También se reconoce molibdenita en un porcentaje bajo, asociada a pirita y calcopirita (Figura 4.15).

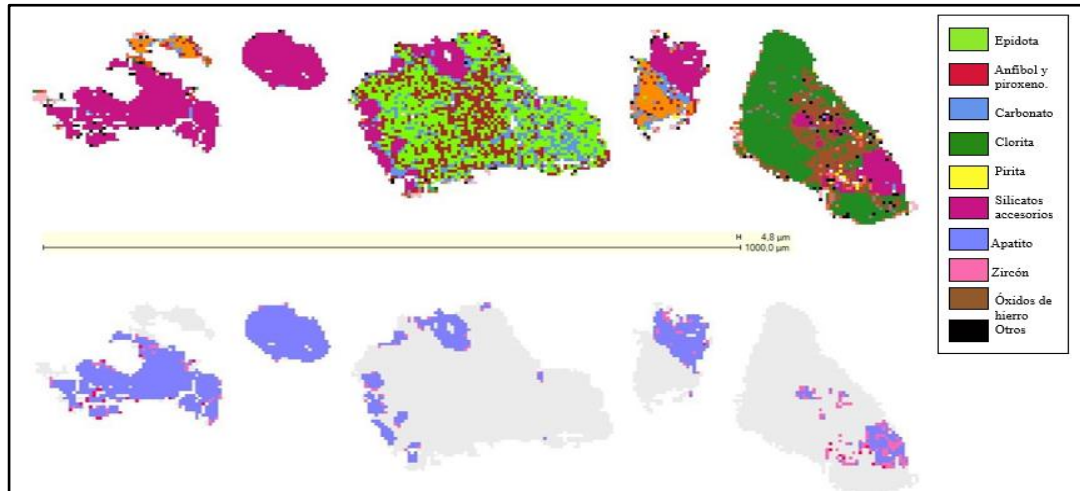


Figura 4.12 Imagen obtenida de QEMSCAN, donde en morado se distinguen silicatos accesorios, destacando en la imagen de abajo, el apatito por sobre el zircón. Ambos se encuentran con variados minerales como biotita, clorita, epidota y anfíbol.

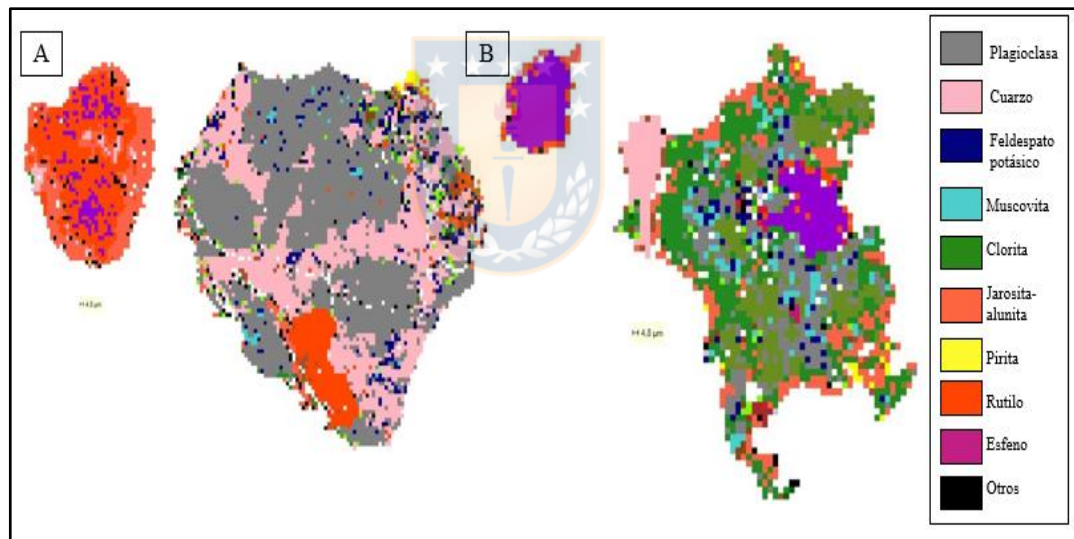


Figura 4.13 Imagen obtenida de QEMSCAN, (A) se observa rutilo junto a esfeno, acompañado de minerales como cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas, sacado del corte petrográfico B. (B) Misma asociación a diferencia que existe un mayor porcentaje de clorita en el grano, corresponde al corte C.

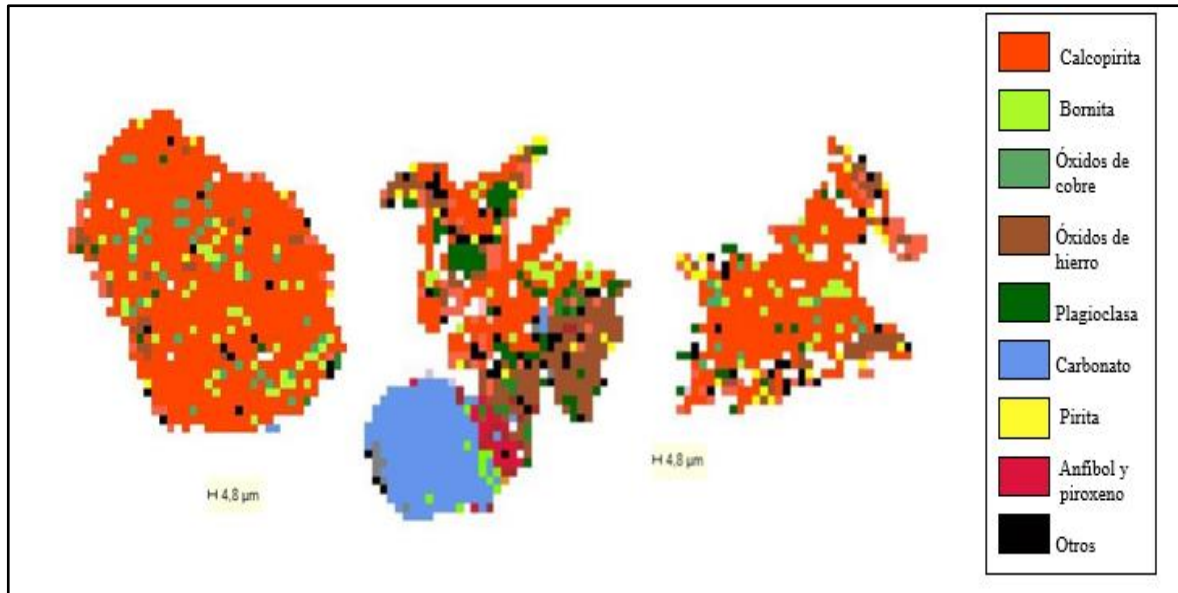


Figura 4.14 Imagen de QEMSCAN obtenidas de los cortes A, donde el mineral que más área cubre corresponde a la calcopirita (anaranjado), encontrándose en paragenesis junto con bornita y óxidos de cobre.



Figura 4.15 Imagen de QEMSCAN correspondiente a los cortes A, donde se observa molibdenita en paragenesis con pirita, calcopirita y otros minerales de cobre.

Dentro de los óxidos de cobre reconocidos destacan cuprita, malaquita, azurita y *black copper*, con predominancia de este último, están asociados principalmente a calcopirita,

pirita y óxidos e hidróxidos de hierro, pero también es posible observarlo junto a clorita, muscovita, epidota, plagioclasas, rutilo, feldespato potásico y cuarzo (Figura 4.16).

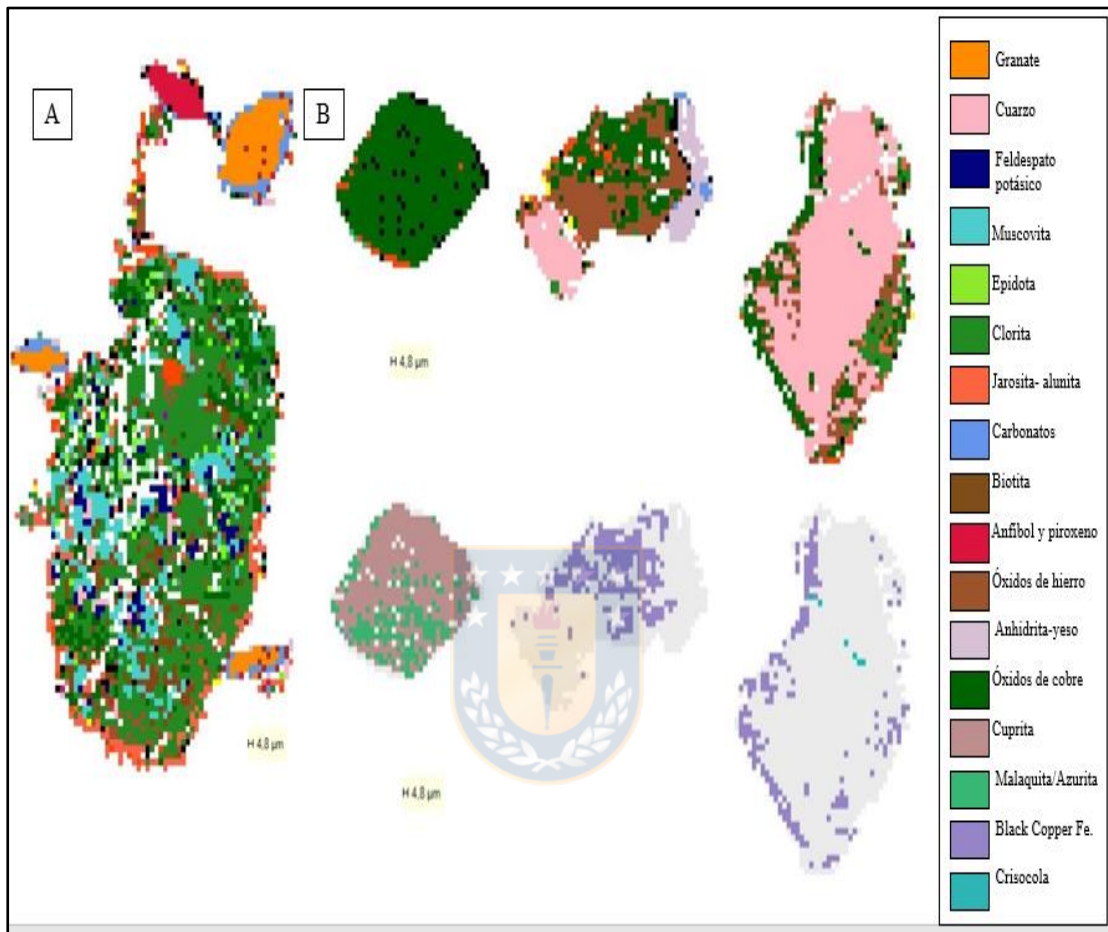


Figura 4.16 Imágenes tomadas de QEMSCAN, (A) corresponde a óxidos de cobre los cuales se observan junto a micas; clorita, muscovita y biotita, además de feldespato potásico, en el corte petrográfico B. (B) Se exhiben en detalle los óxidos de hierro presentes en el corte C, donde se distinguen principalmente tres de ellos, cuprita, malaquita/azurita y black copper Fe.

Se reconoce jarosita en paragénesis con alunita, ambos se encuentran principalmente junto a pirita y en menor medida con clorita, limonita y minerales primarios como cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas (Figura 4.17).

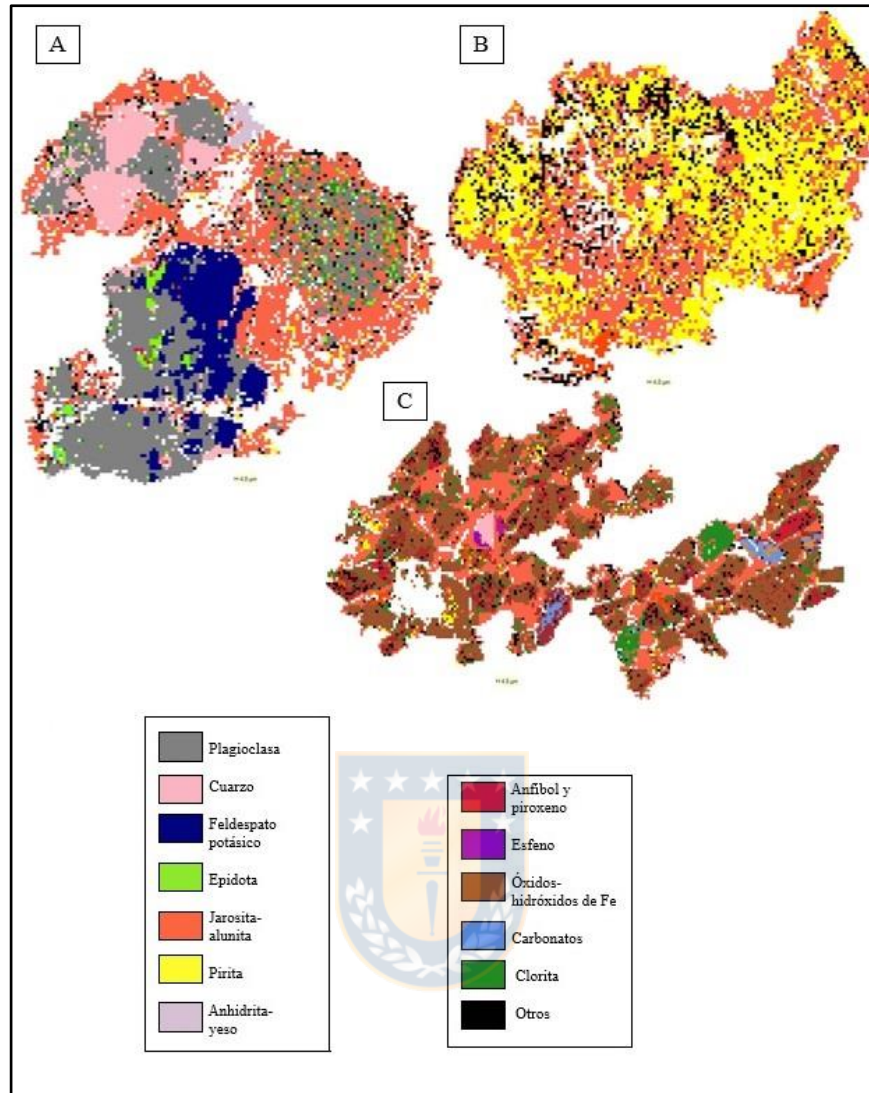


Figura 4.17 Imagen sacada de QEMSCAN. (A) Se distingue jarosita-alunita junto a minerales como cuarzo, plagioclasas y feldespato potásico, para (B) se observa principalmente junto a pirita, ambos granos corresponden al corte B. (C) se reconoce este mineral junto a óxidos e hidróxidos de hierro, en el corte petrográfico C.

Los óxidos e hidróxidos de hierro, que corresponden a goethita, hematita, limonita, ilmenita y magnetita, es posible reconocerlos como granos independientes, donde la goethita se encuentra en bordes de la hematita, este último junto con magnetita, pero en un porcentaje considerablemente menor (Figura 4.18 a), por otra parte, la limonita se encuentra principalmente con jarosita y pirita (Figura 4.18 b) y la ilmenita identificada junto a rutilo (Figura 4.18 c).

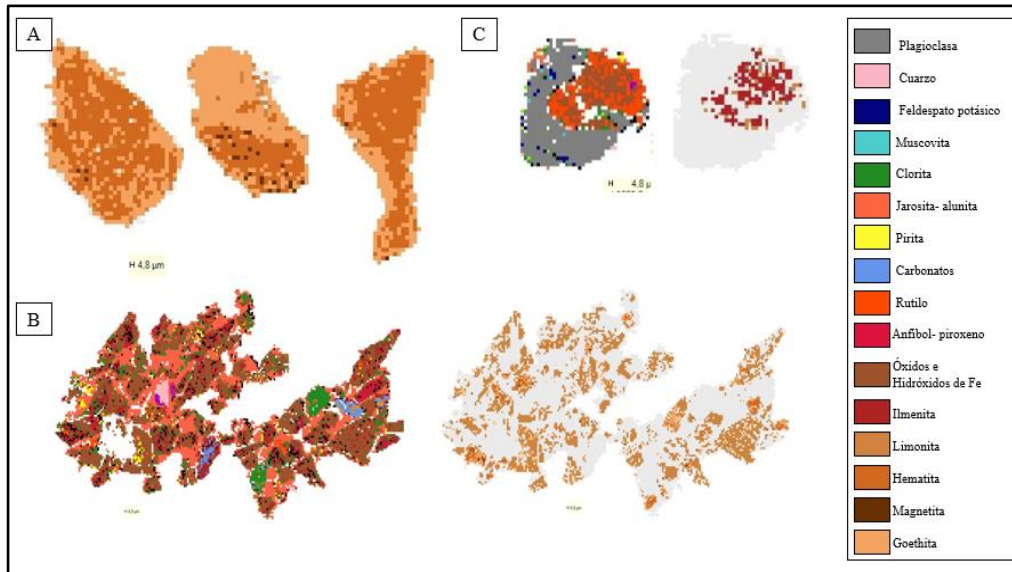


Figura 4.18 Imágenes tomadas de QEMSCAN. (A) Se puede observar hematita en el centro y en los bordes goethita, con porcentaje reducido de magnetita, en el corte petrográfico C. (B) Se reconoce principalmente limonita, junto a jarosita y pirita en corte C. (C) Se distingue ilmenita, la que se encuentra junto a rutilo en corte B



Figura 4.19 Imagen tomada de QEMSCAN del corte petrográfico C, se observan los sulfatos de calcio tanto en granos independientes como asociados a minerales como óxidos e hidróxidos de hierro, jarosita-alunita, fases silicatadas de hierro y pirita.

Los sulfatos de cobre se presentan en porcentajes bajos dentro de los cortes, en paragénesis con otros minerales de cobre. Los sulfatos de calcio encontrados se asocian en su mayoría con jarosita, óxidos de hierro, cuarzo, pirita, pero en general es posible observarlos con minerales variados y también como granos independientes (Figura 4.19), cabe destacar que para un mayor detalle del tipo de sulfato presente en las muestras se realizó análisis SEM,

con el objetivo de identificar exactamente los minerales presentes. Las arcillas encontradas según este análisis corresponden a caolinitas, observadas junto a minerales primarios, pero en porcentajes escasos.

En relación con los carbonatos presentes, en su mayoría corresponden a siderita y en un porcentaje mucho menor a calcita la que se encuentra en granos aislados. En la briqueta A, que es la de mayor porcentaje de estos minerales, se puede observar con claridad la siderita bordeando cristales de granate, tal como se describió anteriormente para este mineral.

Un mineral anómalo encontrado es el criptomelano, el cual corresponde a un dióxido de manganeso ($K-MnO_2$). Se observa en porcentajes menores, junto con clorita, biotita, cuarzo, feldespato potásico, muscovita, epidota, entre otros (Figura 4.20), en análisis posteriores se descarta la presencia de esta fase, asociándola a un error de reconocimiento de QEMSCAN, donde se concluye que corresponde a una mezcla de minerales comunes. Finalmente se reconocen fases silicatadas de hierro, en bajo porcentajes, las que serán estudiadas con mayor detalle en microscopio electrónico de barrido.

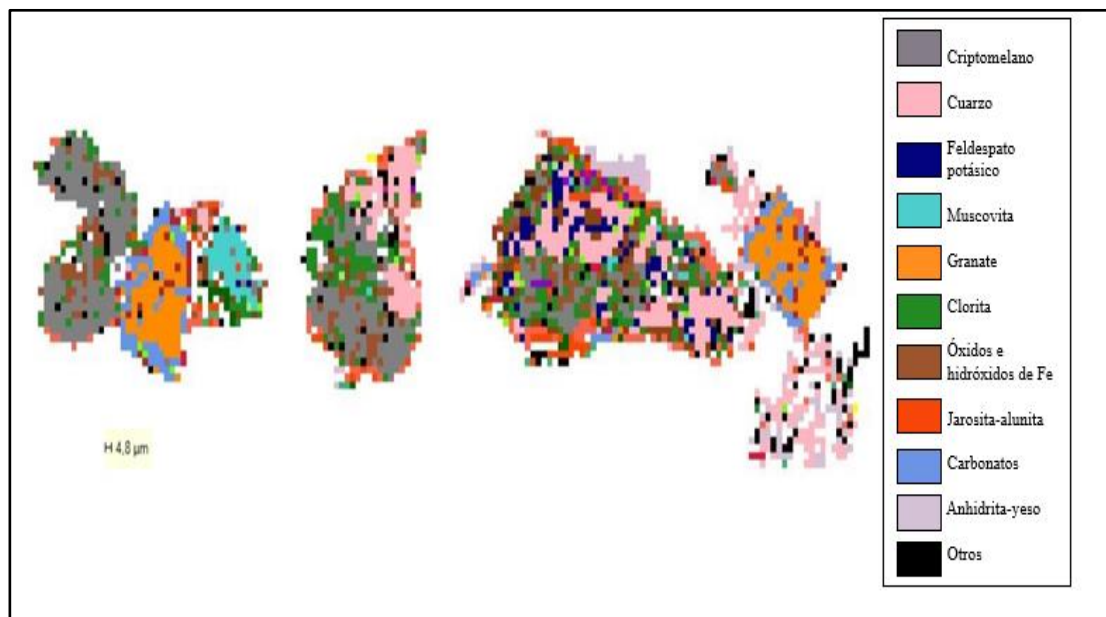


Figura 4.20 Imagen sacada de QEMSCAN del corte petrográfico A donde se reconoce criptomelano en tonos grises, junto a biotita, clorita y cuarzo principalmente.

4.1.3. Análisis microscopio electrónico de barrido (SEM)

A partir de este análisis se obtienen datos como el espectro EDS y la composición de elementos, los cuales son fundamentales para la confección del modelo.

Un porcentaje importante de análisis son asociados a escorias, tanto silicatada como férrica, estas fueron descritas por Thibaut (2021), siendo la escoria silicatada la que mayor presencia de calcio y silicio y la escoria férrica con porcentaje alto de hierro, en mayor detalle es descrito en el Capítulo 2.

Se corrobora la presencia de albita, feldespato potásico y cuarzo, minerales que se encuentran juntos, y además acompañados por escorias (Figura 4.21), también es posible reconocer esta asociación con rutilo.

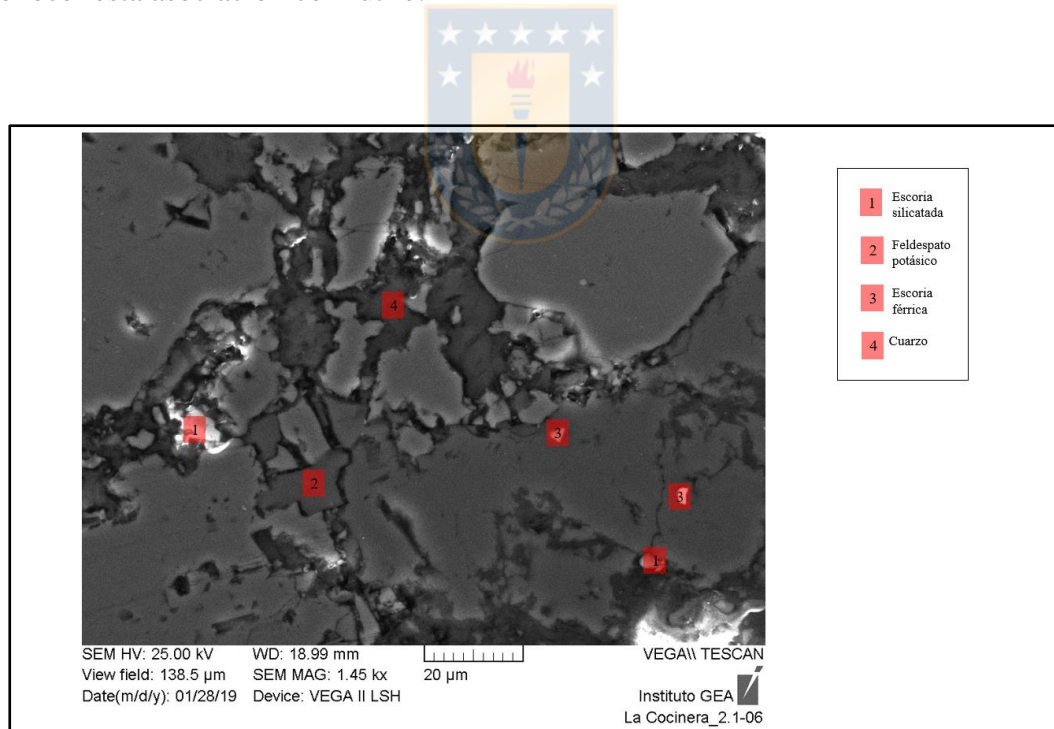


Figura 4.21 Imagen sacada de SEM del corte petrográfico A donde se identifica escorias junto a feldespato potásico y cuarzo.

Respecto a los filosilicatos, su composición es variada pero más cercana a clorita, con cationes dominantes de hierro, magnesio y manganeso.

Se distingue titanomagnetita, donde destacan el alto porcentaje de titanio y hierro. En los minerales clasificados como carbonatos, es posible observar porcentajes importantes de calcio y oxígeno, por lo que se clasificaron como calcita. También se reconoce magnetita, con presencia relevante de hierro en su composición química.

Dentro de los minerales metálicos, se presenta pirita (Figura 4.22) y calcopirita, con peak importantes de hierro, además de covelina, con presencia de cobre y silicio.

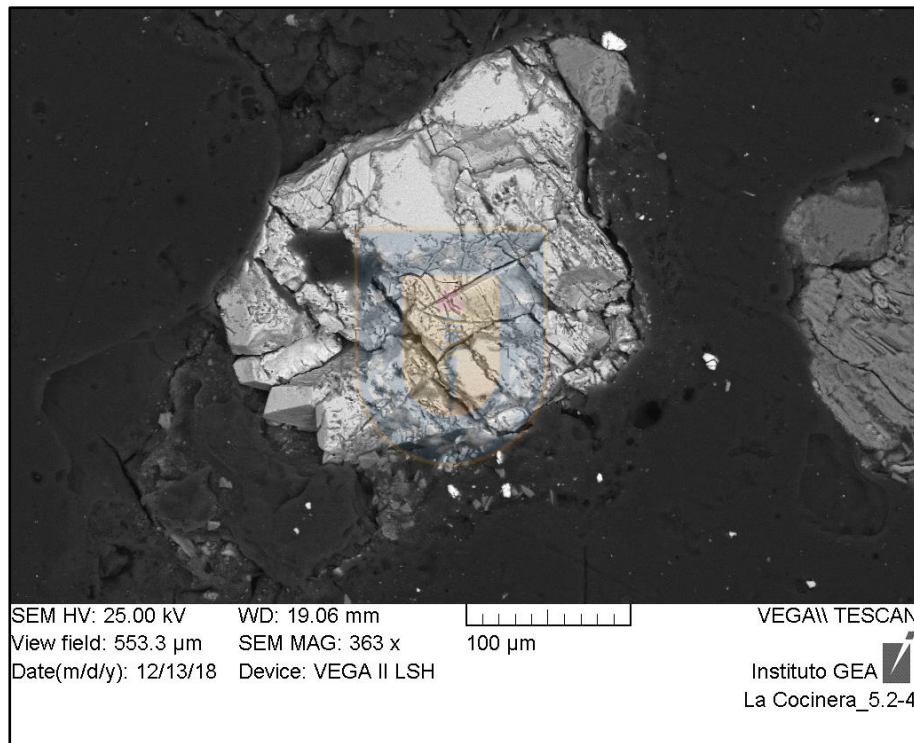


Figura 4.22 Imagen sacada de SEM del corte petrográfico A donde se identifica en el centro el mineral correspondiente a pirita.

En relación con los sulfatos, se descarta la presencia de alunita, considerando solo jarosita producto de la presencia de hierro y no de aluminio en el espectro, además es posible detectar un porcentaje importante de sodio, lo que finalmente demuestra la presencia de una solución sólida de jarosita-natrojarosita (Figura 4.23). También se identifica epsomita, la cual producto de la presencia de cobre, es definida como una solución sólida con

chalcantita. Dentro de los sulfatos reconocidos se encuentran yeso y mirabilita, los que jugaran un rol importante en la confección del modelo.

Se corrobora la presencia del mineral secundario schwertmannita, con un espectro que muestra porcentaje alto de hierro, además de peak de azufre y fósforo, con predominancia del primero, es importante mencionar la escasa presencia de aluminio, y la nula de silicio, lo que es característico de este mineral, a pesar de ello es difícil obtener con claridad una proporción adecuada de elementos, por ello se llega a la conclusión que se encuentra una proporción hierro/azufre alta (cerca de 2.2), que no es parecida a ninguna de las anteriores registrada en la base de datos con las que se trabaja en el estudio.

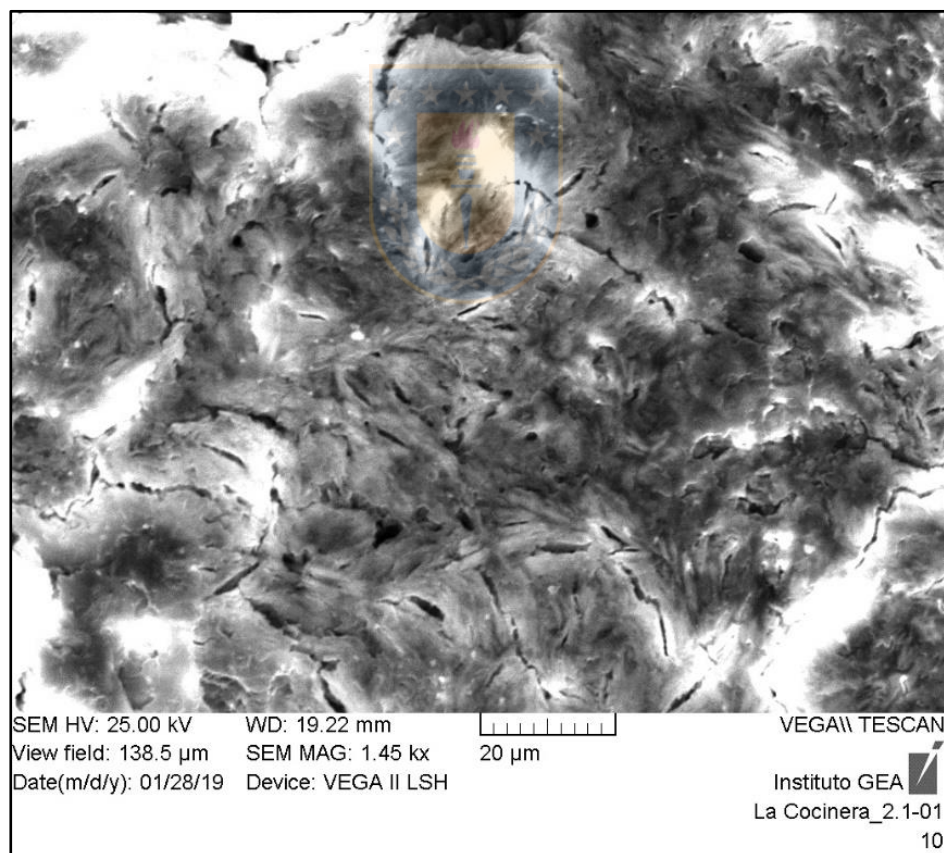
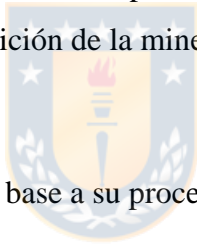


Figura 4.23 Imagen sacada de SEM del corte petrográfico B donde se identifica en el centro el mineral correspondiente a la solución sólida jarosita-natrojarosita.

Dentro de las arcillas, se identifica posiblemente la presencia de montmorillonita cálcica, donde destaca el alto porcentaje de calcio y oxígeno dentro de su composición. Esta clasificación puede ser cuestionada por su alto porcentaje de calcio, que es mayor que el aluminio y comparable con silicio, en general las arcillas requieren de un estudio más detallado debido a que sus datos de desviación estándar son altos, además tienden a absorber elementos, otorgándoles una gran variedad composicional y fuerte dependencia con parámetros fisicoquímicos y cinéticos, que puede provocar interferencia con otra fase (Askargorta y Bismarck, 2007).

4.1.4. Clasificación de la mineralogía

Posterior a los análisis realizados, y luego de determinar la composición química de cada fase mineral, es propicio clasificar los minerales de acuerdo a su génesis en primarios y secundarios, ya que con esta información se podrá construir de mejor manera el modelo geoquímico y así determinar la aparición de la mineralización secundaria en el relave.



La clasificación de los minerales en base a su procedencia es la siguiente:

Génesis primaria: son todas aquellas fases minerales que provienen del yacimiento minero y no fueron alterados por el proceso de extracción. Este concepto se subdivide en categorías, la primera de ellas se refiere a los minerales originados por procesos formadores de roca, el segundo originado por la alteración hidrotermal del yacimiento, que afectó a la región generando el interés económico por la zona y una última que involucra a aquellas fases formadas por el proceso de extracción de la mena, considerando a las fases de escoria pertenecientes a este último grupo.

Génesis secundaria: se refiere a los minerales que son formados después de emplazado el relave, es decir, producto únicamente de la extracción de la roca con intereses económico y posterior acumulación de material estéril en la zona, fruto de las nuevas condiciones ambientales y fisicoquímicas a las que son expuestos estos materiales ya empobrecidos en

elementos metálicos económicamente rentables y que precipitan post-evaporación de las aguas presentes en el relave.

Los minerales secundarios engloban las eflorescencias de sales de sulfatos, así como de óxidos de metal, hidróxidos, hidroxisulfatos y minerales de sulfuro (Hammarstrom y otros, 2003), son aquellos minerales acumulados en costras superficiales. Estas fases presentes en un mismo depósito de estériles pueden variar drásticamente con el clima, y pueden aparecer en diferentes periodos de tiempo y en diferentes partes de las zonas de extracción de minerales (Carmona, 2012). Además de los sulfatos, las costras incluyen un componente significativo de partículas de polvo atrapadas. Dicho polvo predomina por las partículas de relaves con minerales de alteración. Estos últimos se formaron dentro del tranque y se caracteriza por una génesis distinta al de las costras superficiales.

4.1.4.1. Análisis por génesis mineralógica

De acuerdo a la clasificación mencionada, es relevante definir los criterios considerados para determinar la génesis de cada fase mineral encontrada, la que se basa principalmente en la naturaleza de los minerales y sus posibles condiciones de formación, esto se puede observar en primera instancia en las características de los granos del mineral, ya sean estas euhedrales, subhedrales o anhedrales, o más estrictamente en el hábito de cristalización de relleno que nos entrega información de las circunstancias de formación especialmente para minerales de origen secundario, además de la información que se recopile acerca de las condiciones fisicoquímicas necesarias para la precipitación de los minerales en estudio y de los minerales registrados en el Capítulo 2 donde se describe en detalle, el relave y sus características.

a. Mineralogía primaria

Para determinar la mineralogía de origen primario en primera instancia se establece una relación con los minerales descritos anteriormente en el tranque N°1, donde en base a

diversos autores se hace referencia a las asociaciones minerales encontradas en distintos niveles del tranque de relave. Dentro de estos están los minerales que conforman la roca original típica del sector donde se extrajeron los materiales por su interés económico y que posteriormente conformarían el tranque, entre ellos las plagioclasas, cuarzo y albita. También en los minerales formadores de roca se considera el feldespato potásico que se comporta de manera similar a los ya mencionados.

Los filosilicatos los cuales producto de su composición son difíciles de clasificar, tienen un origen asociado al material original, pero son importantes en el sistema ya que pueden capturar elementos tóxicos, son descritas tanto en QEMSCAN como en SEM. Otro silicato importante corresponde a epidota.

Los sulfuros como pirita y calcopirita observados en todos los análisis realizados son de origen primario y se describen como minerales característicos del tranque N°1, además se reconocen minerales de cobre como covelina de génesis hidrotermal. Respecto a los óxidos y sulfuros de hierro, tanto la precipitación de pirita, hematita y magnetita es explicada a través del diagrama de estabilidad de la Figura 4.24, donde la hematita es estable en condiciones más oxidantes, es decir con un Eh más alto, al contrario de la magnetita, la que es estable en condiciones reductoras, con un Eh más bajo.

Por parte de la pirita y la pirrotina, las condiciones propicias son las reductoras, para ambos casos el estado de oxidación del hierro es Fe^{+2} (Hurlbut & Klein, 1982). La pirita es importante en la confección del modelo ya que su disolución aporta con condiciones geoquímicas específicas que producen variación en el sistema.

De acuerdo con lo observado tanto en los cortes petrográficos como en QEMSCAN, es posible reconocer que la magnetita y hematita se encuentran juntos, dado su textura se considera un reemplazo ambos minerales pueden coexistir en condiciones de pH y Eh

variables (Garrels & Christ, 1965) cabe destacar que los análisis SEM, respaldado por lo que se describe en la bibliografía, se reconoce predominancia de magnetita, la que se considerara para el modelo.

Por otra parte, el tamaño de las regiones de sulfuro dependerá de la cantidad de azufre presente en la solución, lo que será una premisa importante para la construcción del modelo geoquímico confeccionado en este estudio. También se reconoce titanomagnetita, en asociación con estos minerales, por lo que también es clasificado como primario. Otro mineral importante es el granate del relave depositado en el tranque N°2. Este mineral correspondería a las rocas que provienen de los depósitos de tipo skarn de la zona, descrito anteriormente se presentan siendo alterado en los bordes a carbonato. Cabe mencionar que la calcita observada corresponde a un mineral precipitado posterior al emplazamiento del relave, que al igual que el granate proviene principalmente del tranque N° 2 producto de la acción del viento.



Finalmente se reconoce rutilo asociado como mineral accesorio dentro de las rocas y que es descrito dentro del marco geológico de la zona. Otro mineral de este tipo corresponde a apatito, el cual es reconocido en QEMSCAN.

b. Mineralogía secundaria

Entre los minerales secundarios, predominan los sulfatos y carbonatos, siendo reconocidos mayoritariamente por medio de SEM, donde se pudo obtener su composición química en detalle. Los criterios para definir esta mineralogía son complejos, pero se basan principalmente en los hábitos cristalinos, los cuales deberían corresponder a una buena preservación, ya que no han sido sometidos a procesos complejos como flotación o lixiviación como los minerales de génesis primaria. Además, también son consideradas las condiciones fisicoquímicas propicias para su precipitación, que son diferentes a las que se pueden describir en los minerales de génesis primaria.

En un porcentaje considerable, se reconoce la solución sólida jarosita-natrojarosita que es posible observar relleno de espacios, por lo descrito en QEMSCAN habitualmente se encuentra en paragénesis con pirita. El último mineral al disolverse provoca que en el ambiente disminuya el pH, provocando condiciones propicias para la aparición de jarosita. La presencia de esta fase evidencia un ambiente ácido en su formación. Además, según el estudio de Baron y Palmer (1996), el mineral permanece en equilibrio en el rango de 4°C a 35°C, temperaturas que coinciden con las registradas en el tranque en estudio.

Dentro de los sulfatos se identifica schwertmannita, mineral asociado a este origen, es observado en terreno en la zona superficial del relave, es también un mineral importante en la construcción del modelo, ya que genera un control químico sobre las aguas ácidas (Acero y otros, 2006). Por otra parte, el sulfato de sodio definido como mirabilita, se observa en terreno descrita en superficie al igual que el mineral antes descrito, los demás sulfatos corresponden a yeso y chalcantita.



Por otro lado, junto con ese proceso, el valor de pH aumentó producto de la disolución de calcita transportada por el viento. Al final, esta calcita participa como un mineral soluble ya que llega a la saturación y contribuye con un control de las transformaciones mineralógicas secundarias en la superficie del tranque.

Es importante destacar que probablemente minerales como turmalina y corindón, a pesar de ser detectados algunos análisis QEMSCAN, serán considerados como errores dentro de la detección producto del bajo porcentaje en que se presentan, y además porque no fueron corroborados en análisis SEM, de todas maneras, queda abierta la posibilidad de que se presenten en el sistema, y que pudieran ser identificados por otro método más preciso. Otros minerales como criptomelano, el cual fue descrito con más detalle al inicio del capítulo, junto con piroxenos, anfíboles y fases silicatadas de hierro, corresponden a errores del programa, que son clasificadas como escorias.

En resumen, se presenta la siguiente tabla donde se muestran las fases minerales encontradas, su origen y fórmula, donde los minerales primarios obtienen su fórmula de la base de datos y los secundarios a partir del cálculo de lo registrado principalmente por análisis SEM (Tabla 4.1).

4.2. Caracterización química

Las técnicas de fluorescencia de rayos X y espectrometría de emisión óptica de plasma permiten identificar composición química de manera más precisa, a continuación, se detallan los elementos encontrados.

4.2.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición química de las 5 muestras arrojados por este análisis se detalla en la Tabla 4.2. En todas ellas se identifica un porcentaje importante de hierro, que va desde 40,95 wt. % para E-3 hasta 13,83 wt. % para C-2. También hay contenidos significativos de calcio, que rondan entre los 28,4 wt. % para E-3 y 6,86 wt. % para C-2. Otro elemento importante es el silicio, con porcentajes altos para E6 llegando a 32,06 wt. % y B-2 con 22,1 wt. %, en contraste con el azufre, donde para estas mismas muestras se asocian los porcentajes menores de 6,9 wt. % y 4,46 wt. % respectivamente, y para aquellas muestras con menor concentración de sílice, el azufre es considerablemente mayor llegando a 36,73 wt. % para C-2 y 23 wt. % para E-3. El aluminio predomina en C-2 con 11,78 wt. % y en E-3 llega a su porcentaje menor con 4,22 wt. %. También es considerable el magnesio que supera el 5 wt. % en las muestras B-2 y C-3.

Dentro de los elementos que representan un posible peligro para el medio ambiente se detecta la presencia de cobre donde C-2 y -E1 representan porcentajes superiores al 5 wt. %, con 12,64 wt. % y 8,51 wt. % respectivamente. Otro metal presente es el zinc, donde las mismas muestras son las que presentan porcentajes mayores a 1 wt. %, con 4,69 wt. %

en E-1 y 2,1 wt. % en C-2. También existe manganeso que va desde 3,28% en C-2 a 0,16% en E-3. El titanio presente en cuatro de las muestras fluctúa entre los 0,7 a 0,1 wt. %.

Tabla 4.1: Resumen de los minerales encontrados a partir de los diversos análisis, además se adjunta su fórmula química.

Minerales presentes	SEM	QEMSCAN	Descripción macro y microscópica	Génesis	Fórmula química
Escoria silicatada	X			Primaria	$\text{Ca}_{(1.6)}\text{Mg}_{(0.78)}\text{Fe}_{(0.57)}\text{Al}_{(0.69)}\text{Si}_{(2)}\text{O}_{(7.985)}$
Escoria Férrica	X			Primaria	$\text{K}_{(0.23)}\text{Ca}_{(0.55)}\text{Na}_{(0.37)}\text{Mg}_{(1.55)}\text{Fe}_{(3.05)}\text{Al}_{(1.03)}\text{Si}_{(2)}\text{O}_{(10.995)}^{(1)}$
Albita	X	X	X	Primaria	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Jarosita - Natrojarosita	X	X		Secundaria	$\text{K}_{(0.45)}\text{Na}_{(0.55)}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6^{(2)}$
Montmorillonita cálcica	X	X		Secundaria	$\text{Ca}_{(3.36)}\text{Na}_{(0.40)}\text{Mg}_{(0.61)}\text{Al}_{(2.41)}\text{Si}_4\text{O}_{26} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_3^{(3)}$
Calcopirita	X	X		Primaria	CuFeS_2
Pirita	X	X		Primaria	FeS_2
Calcita	X	X		Primario	CaCO_3
Siderita	X	X		Primaria	FeCO_3
Filosilicato	X	X		Primaria	$\text{Fe}_{(2.15)}\text{Mg}_{(2.56)}\text{Mn}_{(0.29)}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Cuarzo	X	X	X	Primaria	SiO_2
Feldespato potásico	X	X		Primaria	KAlSi_3O_8
Granate		X		Primaria	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Epidota		X	X	Primaria	$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}\text{OH}$
Covelina	X		X	Primaria	CuS
Magnetita	X	X	X	Primaria	Fe_3O_4
Titanomagnetita	X	X		Primaria	$(\text{Fe, Ti})_2\text{O}_4$
Rutilo	X	X		Primaria	TiO_2
Ilmenita	X			Primaria	FeTiO_3
Baritina	X			Secundaria	BaSO_4
Epsomita-chalcantita	X		X	Secundaria	$\text{Mg}_{(0.59)}\text{Cu}_{(0.25)}\text{Fe}_{(0.05)}\text{Mn}_{(0.06)}\text{Zn}_{0.05}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{(2)}$
Mirabilita	X			Secundaria	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Yeso	X	X	X	Secundaria	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Schwertmannita	X		X	Secundaria	$\text{Fe}_2(\text{Ca, Mg})(\text{SO}_4)(\text{OH})/\text{Fe}_3(\text{Ca, Mg})(\text{SO}_4)1.5\text{Al}(\text{OH})^{(4)}$

⁽¹⁾= Fórmula obtenida a partir del estudio realizado por Thibaut (2021).

⁽²⁾= Fórmula obtenida a partir de las proporciones de cada mineral en solución sólida.

⁽³⁾= Para la arcilla presente se considera como montmorillonita cálcica por el alto porcentaje de calcio, a pesar de coincidir totalmente en proporciones.

⁽⁴⁾= Schwertmannita es considerada con dos fórmulas, ya que producto de su proporción de elementos, ninguno de los análisis coincide con lo registrado por las bases de datos, pero para efecto de estudio se realizan los cálculos en torno a schertmannita_M obtenido en LLNL_DIFF.DAT

Tabla 4.2: Resultados de la fluorescencia de rayos X (XRF), expresado en porcentaje.

Elemento	E6	E3	E1	B2	C2
F	0	0	0	0,192	0,292
Na	2,299	0,033	1,127	2,608	0,000
Mg	3,557	0,665	4,362	5,336	5,752
Al	9,263	4,234	4,678	7,245	11,779
Si	32,058	0,640	16,103	22,097	4,994
P	0,358	0,571	0,127	3,474	0,310
S	6,931	23,015	13,090	4,457	36,738
Cl	0,195	0,052	1,174	0,865	0,168
K	2,422	0,074	1,166	0,532	0,393
Ca	9,487	28,409	6,712	22,046	6,860
Ti	0,686	0	0,288	0,606	0,169
V	0,035	0,035	0	0,073	0
Cr	0,029	0,056	0,127	0,012	0
Mn	1,075	0,158	2,709	1,353	3,280
Fe	26,409	40,954	34,247	26,989	13,829
Co	0,061	0,047	0,304	0,061	0,407
Ni	0,036	0,022	0,060	0,030	0,109
Cu	4,018	0,276	8,515	1,298	12,638
Zn	0,569	0,191	4,694	0,462	2,097
As	0,108	0,022	0,092	0,046	0,000
Rb	0,013	0	0,005	0	0
Sr	0,027	0,066	0,035	0,043	0,012
Y	0,008	0,007	0,013	0,013	0,013
Zr	0,029	0	0,018	0,019	0,017
Mo	0,021	0,004	0,067	0,008	0,015
Sb	0	0	0,070	0	0
Ba	0,144	0,470	0,080	0	0
W	0,091	0	0	0,092	0
Re	0	0	0	0	0
Tl	0,010	0	0	0	0
Pb	0,062	0	0,140	0,044	0,128

Otros elementos, pero con porcentajes menores a 0,1% que están presentes en todas las muestras son cobalto (excepción de C-2 y E-1 con 0,41 wt. % y 0,3 wt. % respectivamente), níquel, estroncio, yodo y molibdeno. En cuatro de las cinco muestras tenemos plomo

(exceptuando muestra E-1 y C-2, con 0,14 wt. % y 0,13 wt. % respectivamente, cromo (exceptuando E1 con 0,13 wt. %), arsénico y circonio. Con tres de las cinco muestras se identifica vanadio y bario, este último posee porcentajes importantes en E-4 con 0,47 wt. %. Luego en dos de las cinco muestras se reconoce, rubidio y wolframio. Finalmente, solo en una de las muestras hay antimonio y talio, en porcentajes muy bajos.

4.2.2. Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES)

Dado el análisis de la composición de las muestras, el detalle de la presencia y concentración de cada elemento que se encuentra la Tabla 4.3. Tal como el análisis anteriormente presentado se reconocen elementos mayoritarios, el primero corresponde al hierro con porcentajes desde 19,55 wt. % en E-7 a 3,13 wt. % para C-1. También se observa calcio, siendo la máxima concentración encontrada 11,03 wt. % en E-3, junto con él solo hay tres valores que superan el 10%, el mínimo es registrado en C-1 con 0,5 wt. %.

Para magnesio se registra solo un valor considerable que corresponde a 16,3 wt. % en E-8, los demás valores son todos inferiores a 4 wt. %. También se identifica sodio, en cantidades escasas que no superan el 4 wt. %. Se destaca la concentración de arsénico en la muestra E-6 con 240 ppm, la que representa el porcentaje mayor, y la muestra E-1 con un 10 ppm, seguido por C-1, A-1 y E-8, todas ellos con menores concentraciones.

Por otra parte, la concentración de cobre sobrepasa el 7 wt. % en las muestras E-8, E-5 y A-1, y se encuentra en concentraciones menores en E-2, E-3 y E-4, todas ellas ubicadas en el mismo sector, la excepción corresponde a E-1 con 3,04 wt. %. Algo similar pasa con las muestras B-3, B-2 y B-1, todas ellas con porcentajes menores a 1 wt. %, sobresaliendo B-4 con 2,70 wt. %. También D-1, presenta un porcentaje bajo que llega a los 0,85 wt. %.

En relación al plomo, se encuentra considerablemente en mayor concentración en la muestra E-7 (754,14 ppm), así como en concentraciones inferiores a 0,2 ppm en E-9.1.

El antimonio, se presenta en mayor concentración en B-1, D-1 y E-7, rodeando los 5 ppm. En E-9.2, al igual que para el plomo se encuentra en concentraciones inferiores a 0,2 ppm, seguido por las muestras C-2 y E-2, ambas inferiores a 1,5 ppm.

4.2.3. Análisis de metales infrecuentes

En resumen, dentro de los análisis químicos que incluyen SEM, fluorescencia de rayos X e ICP-OES, es posible identificar aquellos metales y semimetales presentes en el tranque que representan un potencial peligro para el medio ambiente en la tabla 4.2 y 4.3 se observan en totalidad los resultados obtenidos para los dos últimos análisis. Es importante destacar que lo registrado es a partir de un estudio de composición donde se considera un porcentaje en relación a la roca total, y que los resultados de los dos análisis no coinciden en número ya que la fluorescencia de rayos X analiza contenido de elementos mayoritarios en base a óxidos, en un análisis semicuantitativo, en cambio ICP-OES realiza una detección de elementos trazas que corresponde a un análisis de tipo cuantitativo, que le da un carácter más confiable a lo obtenido. Por otra parte, los resultados obtenidos en SEM, no permiten realizar un análisis estadístico en profundidad ya que los datos son puntuales y permiten reconocer los minerales presentes e identificar si existe algún posible elemento de interés para este estudio.

La mayoría de ellos está presente en trazas, por ello 4.3 donde se puede apreciar un resumen de los minerales reconocidos asociado a los elementos estudiados, destacando los valores inferiores, mayores, promedio y desviación estándar, para este último en caso de solo encontrar una medición para el elemento en el mineral no se considera el cálculo y se simboliza con un N/A, que significa no aplica. Es importante destacar que todos estos resultados son expresados en porcentaje atómico, que se relaciona a la fórmula estequiométrica de cada mineral reconocido y tampoco es comparable con los análisis ya mencionados.

Tabla 4.3: Resultados de análisis de espectrometría de emisión de masa (ICP-OES), en color verde se puede observar los valores mayores y en amarillo los valores menores para cada elemento, expresado en porcentaje y ppm.

Muestra	Ca	K	Mg	Na	Al	As	Co	Cu	Fe	Zn	Ba ppm	Cd ppm	Pb ppm	Sb ppm	Cr ppm
La Cocinera A-1	2,931	0,410	3,242	1,133	0,645	0,002	0,158	6,999	4,972	1,340	164,346	4,209	166,496	1,869	25,522
La Cocinera B-1	0,563	0,643	0,391	0,380	0,860	0,014	0,011	0,827	17,462	0,062	139,878	7,291	101,155	5,670	20,004
La Cocinera B-2	10,936	0,308	2,971	1,797	2,523	0,009	0,009	0,491	11,890	0,155	88,224	5,885	136,278	2,071	47,076
La Cocinera B-3	5,610	1,312	2,868	3,510	2,126	0,008	0,012	0,215	8,790	0,108	165,762	2,744	183,103	1,908	74,740
La Cocinera B-4	2,838	0,826	3,205	2,352	1,978	0,007	0,261	2,697	5,486	3,246	133,662	23,655	129,673	2,510	43,802
La Cocinera C-1	0,504	0,086	2,761	0,114	2,655	0,002	0,200	5,641	3,127	0,911	62,788	8,189	35,287	2,077	106,688
La Cocinera C-2	4,263	0,180	2,007	0,169	3,166	0,005	0,079	2,296	4,723	0,411	84,443	4,731	87,204	1,415	31,495
La Cocinera C-3	4,078	0,755	1,774	0,325	2,474	0,008	0,197	3,662	8,848	0,529	211,606	4,419	117,244	2,548	153,428
La Cocinera D-1	4,017	0,566	3,122	1,122	1,869	0,011	0,221	0,848	12,206	1,130	247,261	6,862	249,393	5,501	263,159
La Cocinera E-1	3,770	0,639	1,994	1,026	1,316	0,014	0,093	3,038	15,727	1,745	326,086	15,848	399,569	3,798	432,068
La Cocinera E-2	2,649	1,505	0,779	1,464	2,142	0,001	0,086	0,044	4,182	0,008	345,677	0,673	89,392	1,471	70,112
La Cocinera E-3	11,084	0,046	0,343	0,115	1,994	0,005	0,007	0,101	14,548	0,045	1712,847	3,319	13,251	3,630	120,263
La Cocinera E-4	9,562	1,353	1,068	2,298	2,386	0,009	0,001	0,214	13,044	0,098	195,388	2,044	349,820	1,821	122,997
La Cocinera E-5	9,357	0,385	0,585	0,510	1,777	0,008	0,012	7,037	9,893	0,160	181,005	3,199	199,216	1,824	64,831
La Cocinera E-6	2,633	1,169	1,745	1,594	2,218	0,024	0,011	1,300	10,561	0,176	257,742	4,093	237,224	2,766	67,366
La Cocinera E-7	3,365	0,974	1,977	1,353	0,874	0,010	0,019	1,517	19,552	0,774	580,623	4,111	754,137	4,982	406,556
La Cocinera E-8	10,398	0,147	16,305	0,206	0,665	0,002	0,133	7,374	7,752	0,730	28,487	5,530	16,457	1,764	10,358
La Cocinera E-9	6,504	0,268	2,068	0,344	4,400	0,004	0,102	3,140	6,040	0,412	0,004	inf a 0,1	inf a 0,2	inf a 0,2	inf a 0,01
Promedio	5,281	0,643	2,734	1,101	2,004	0,008	0,090	2,636	9,933	0,669	273,657	6,283	192,053	2,801	121,204
Desviación estándar	3,506	0,462	3,525	0,952	0,939	0,006	0,087	2,549	4,829	0,815	383,764	5,584	180,239	1,403	127,850

Antimonio (Sb): Este elemento en general se observa en bajas concentraciones tanto en ICP-OES donde varía en un rango de 0,14 wt. % a 0,6 wt. %, como en fluorescencia de rayos X donde solo hay un registro obtenido del total de las muestras que llega a un 0,07 wt. %, y en SEM se reconoce mayoritariamente en las escorias, yeso y calcita (Figura 4.24) donde no llega a superar el 1% de la composición molecular. También se encuentra muy escasamente (solo un registro) en calcopirita y asociada a hierro.

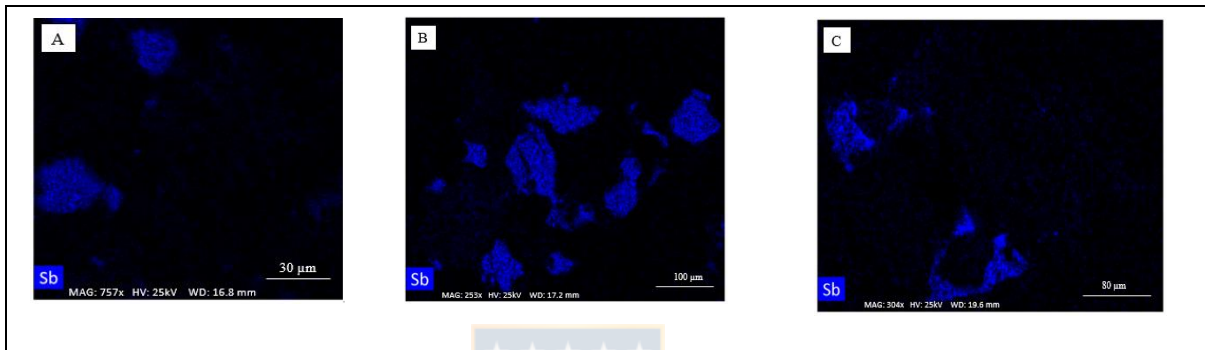


Figura 4.24 Imagen extraída de SEM, donde se observa la presencia de Antimonio en escoria silicatadas (A), en la muestra A-1, en calcita (B) en la muestra B-1 y yeso (C) en muestra C-1.

Arsénico (As): Este semimetal está en bajas concentraciones en las muestras analizadas, se reconoce por ICP-OES en un rango de porcentajes desde 0,001 wt. % hasta 0,024 wt. % y en análisis de fluorescencia de rayos X promedia en 0,067 wt. %. En SEM aparece en escasos espectros, donde solo es posible identificarlo en escoria silicatada (0,07%) y calcita (0,1%), en tan solo un espectro.

Cobalto (Co): El cobalto está presente en promedio en las muestras analizadas por ICP-OES en un 0,090 wt. % y en fluorescencia de rayos X en 0,176 wt. %. En SEM, se encuentra en gran parte de los minerales que se componen de hierro, como escorias férricas, titanomagnetitas, magnetitas, pirita, calcopiritas y epsomita (Figura 4.25), en todas las concentraciones son menores a 0,3% de la unidad estequiométrica en la composición química del mineral. Al igual que el antimonio es observable junto a hierro.

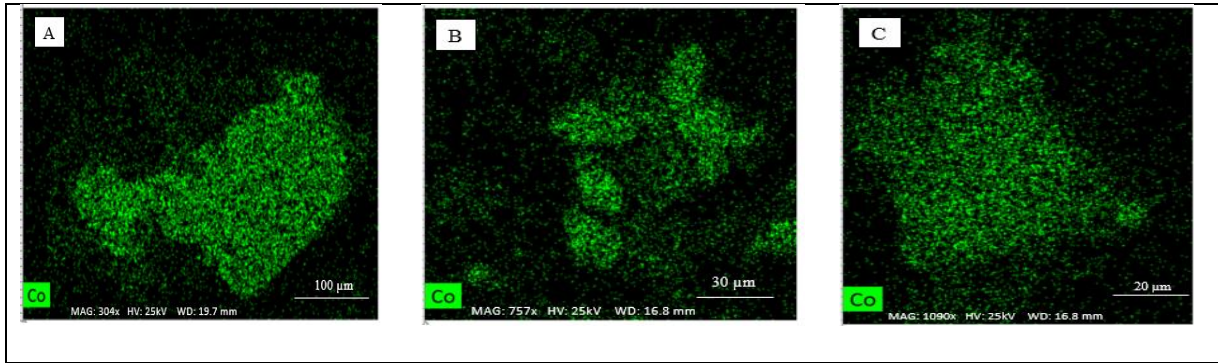


Figura 4.25 Imagen extraída de SEM, donde se observa la presencia de Cobalto en titanomagnetita (A), magnetita (B) y pirita (C) en la muestra B-1.

Cobre (Cu): Este elemento cobra importancia ya que es uno de los mayoritariamente registrados en el tranque de relave debido a que corresponde a un metal de importancia económica en el país, se presenta en un 2,44 wt. % según registros de ICP-OES, mientras que en fluorescencia de rayos X en un 5,35 wt. %. En SEM está presente en junto a escoria silicatada y escoria férrica, además en magnetita, yeso, arcillas, mirabilita, filosilicatos, pirita y calcita. En esta última hay solo un registro que se evidencia en la tabla resumen puesto que no hay datos de desviación estándar. También está presente en minerales de cobre como chalcantita, covelina y calcopirita los cuales poseen este elemento en su fórmula molecular, dentro de estos se considera epsomita ya que es solución sólida con chalcantita. Tal como se ve en la tabla resumen se encuentra este metal con hierro, correspondiente a una asociación con escorias.

Cromo (Cr): Este metal se concentra en 121 ppm según los registros de ICP-OES, por otro lado, en los datos entregados por fluorescencia de rayos X reportan una concentración promedio de 560 ppm. En SEM se reconoce en especial en escorias férricas, donde una de las muestras presenta en su espectro, un porcentaje considerable de este metal (Figura 4.26) que escapa al promedio registrado en las demás. También es identificado en magnetitas y yeso. El único registro de este método que arroja covelina se identifica en un 2,16%. Al igual que elementos como antimonio y cobalto es posible reconocerlo en el espectro asociado a hierro que se relaciona directamente a escorias.

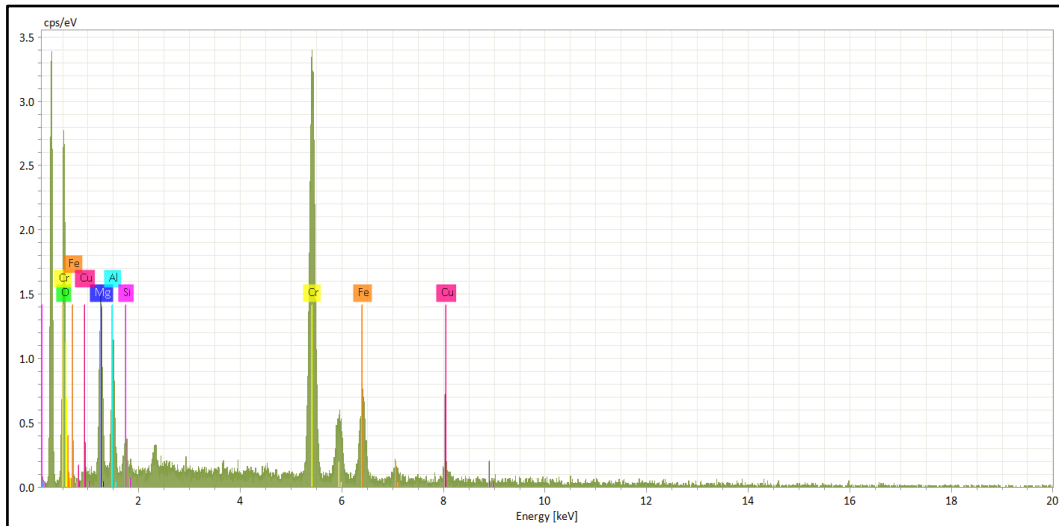


Figura 4.26 Espectro composicional escoria férrica donde se observa un alto porcentaje de cromo (Cr) en su composición.

Plomo (Pb): Este metal está presente en ICP-OES en una concentración de 192,5 ppm y en fluorescencia de rayos X en 920 ppm. En SEM se registra en escorias férricas, piritas y además en un espectro asociado a mineral primario correspondiente a un filosilicato, de acuerdo a la clasificación que se hizo por los elementos que la conforman y la comparación con los demás análisis similares encontrados, no es posible detallar cuál es su composición real.

Zinc (Zn): Se encuentra en un 1,60 wt. % en Fluorescencia de rayos X y en 0,67 wt. % en ICP-OES. En SEM es posible reconocerla en los minerales primarios correspondientes a escoria silicatada, escoria férrica, magnetita, y arcillas. Y por otro lado a epsomita que es asociado a minerales de origen secundario.

Cadmio (Cd): Este elemento está presente en promedio en un 6,283 ppm de acuerdo a las muestras analizadas por ICP-OES, sin registros en fluorescencia de rayos X y *molibdeno (Mo)* está presente en promedio de 0,025% en las muestras analizadas por fluorescencia de rayos X, sin registros en ICP-OES. Ambos no son detectados a través de SEM.

4.3. Resultados de las simulaciones geoquímicas

Los resultados obtenidos en la etapa de gabinete a partir del programa *PHREEQC* 3.0, considerando los parámetros mencionados en el Capítulo 3, se resumen en diagramas de índice de saturación (IS) versus pH, a partir del reconocimiento de los minerales por medio de los diferentes análisis mineralógicos aplicados. En cada uno de estos diagramas se observa una franja gris en el centro, la que marca el límite de saturación/disolución de los minerales, considerando una desviación estándar de 0,6.

La idea de estas simulaciones fue probar distintos parámetros de ambiente de mineralización como la temperatura, pH y fugacidad de oxígeno e indicar sus efectos para la solubilidad de minerales encontrados. La temperatura ambiental puede variar entre 5 y 25°C con valor promedio anual de 15°C. Los valores de pH se consideran en el rango entre 2 y 12. Las condiciones redox pueden ser controladas por dos factores extremos: la disolución de pirita o el acceso de oxígeno del aire. En base del análisis implementado las fases sólidas estuvieron clasificadas por grupos dependiendo de su afinidad y de las características ambientales. El modelo considera la secuencia de procesos de mineralización en las costas del tranque N°1 y se presenta a continuación.

En los primeros gráficos, observados en la Figura 4.27 hay un control en el sistema producto de la disolución de pirita, donde para ambas temperaturas hay interacción con montmorillonita cálcica, albita, magnetita, epidota, goethita, siderita, schwertmannita y granate, el elipsoide en rojo marca la zona de interés para el estudio que permite definir el pH en que ocurren las reacciones para el análisis final. Los minerales bajo la línea de saturación en 0, corresponden a ferrihidrita, epsomita, mirabilita y chalcantita, los cuales no representan mayor relevancia en esta etapa, pero es importante graficarlos ya que demuestran que no existe interacción de ellos en esta parte del proceso. En la Figura 4.28 el diagrama muestra el comportamiento de las fases minerales cuando hay intervención de oxígeno atmosférico en el sistema, donde se ve una actividad en minerales como calcedonia, goethita, montmorillonita calcita, magnetita, epidota, schwertmannita, albita, calcita,

siderita y granate, donde el elipsoide rojo está marcado principalmente por la precipitación de schwertmannita en el sistema. Bajo la línea de índice de saturación cero se encuentra yeso, epsomita, mirabilita, chalcantita y la solución sólida entre jarosita-natrojarosita.

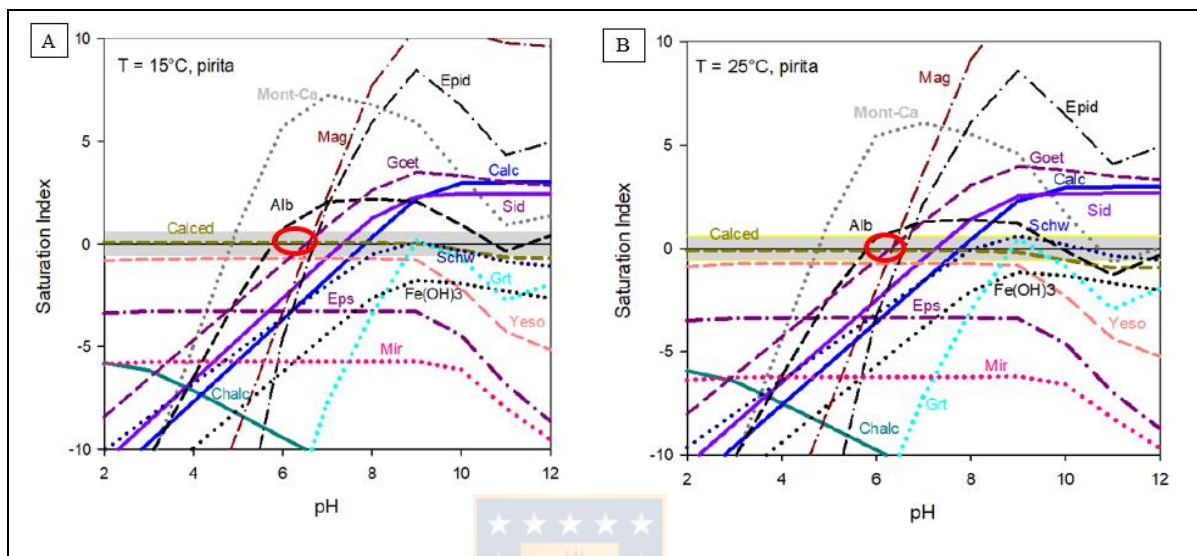


Figura 4.27 Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C (A) y 25°C (B), considerando el límite redox controlado por disolución de pirita. Calc: calcita; Calced: calcedonia; Chalc: chalcantita; Epid: epidota; Eps: epsomita; Goet: goethita; Grt: granate; Mag: magnetita; Mir: mirabilita; Mont-Ca: montmorillonita cálcica; Schw: schwertmannita.

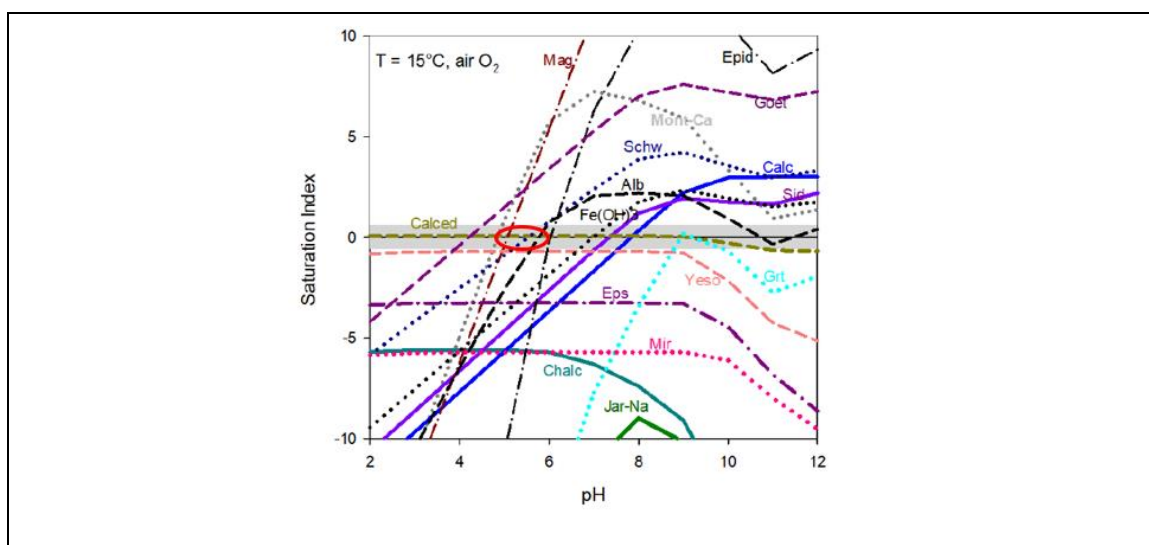


Figura 4.28 Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C, el círculo rojo marca donde ocurre precipitación de schwertmannita, con límite de montmorillonita cálcica y epidota. Calc: calcita; Calced: calcedonia; Chalc: chalcantita; Epid: epidota; Eps: epsomita; Goet: goethita; Grt: granate; Jar-Na: jarosita-natrojarosita; Mag: magnetita; Mir: mirabilita; Mont-Ca: montmorillonita cálcica; Schw: schwertmannita; Sid: siderita

Los últimos diagramas de estabilidad presentes en la Figura 4.29, están marcados para la disolución de calcita, además de la precipitación de yeso y la solución sólida entre jarosita-natrojarosita por lo cual se encerró ese punto en un elipsoide rojo, al igual que los puntos importantes para las etapas anteriores.

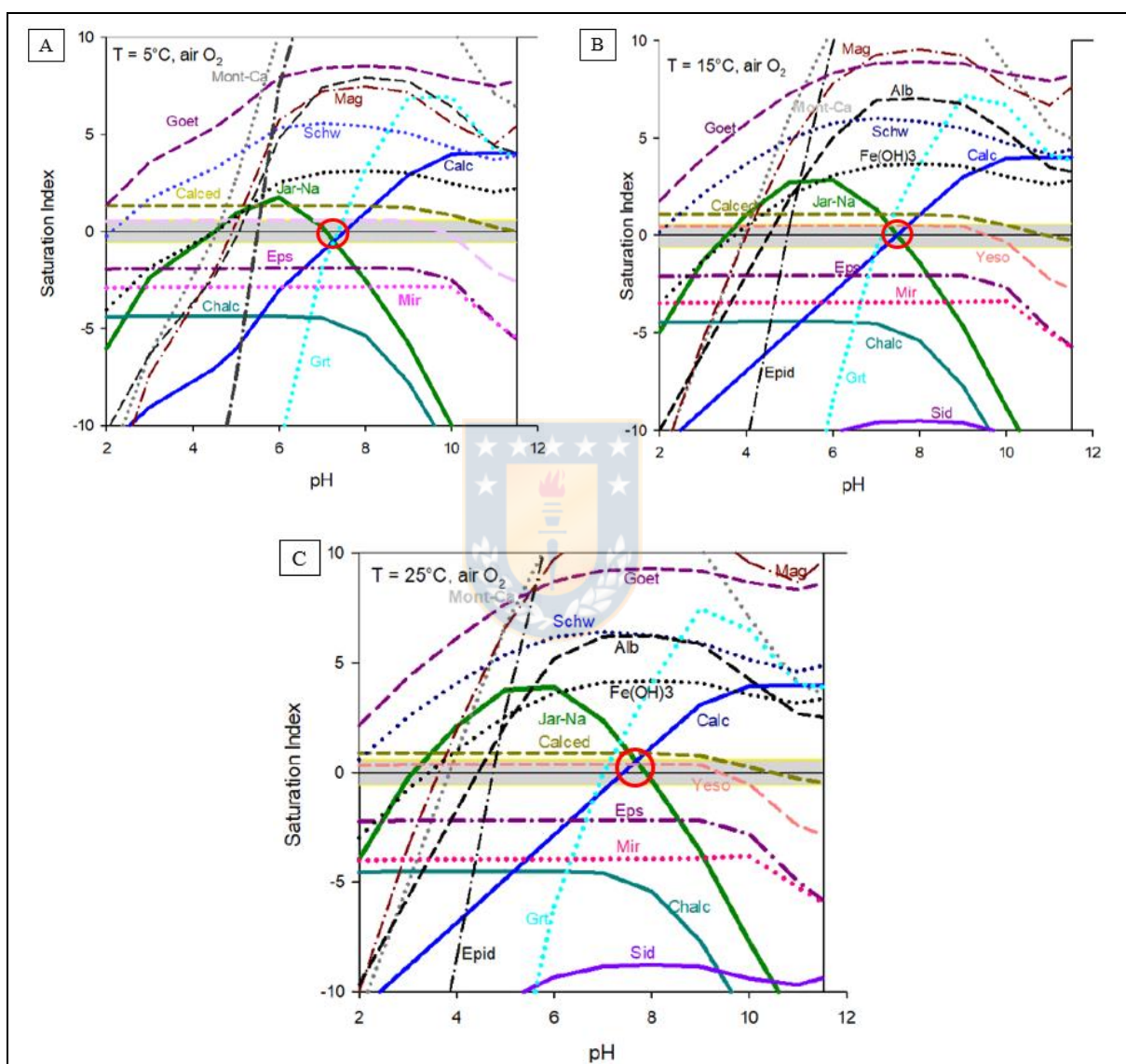


Figura 4.29 Diagramas de índices de saturación vs pH, para 5°C (A), 15°C (B), y 25°C (C) con un grado de mineralización de 10.

Calc: calcita; Calced: calcedonia; Chalc: chalcantita; Epid: epidota; Eps: epsomita; Goet: goethita; Grt: granate; Jar-Na: natrojarosita-jarosita; Mag: magnetita; Mir: mirabilita; Mont-Ca: montmorillonita cálcica; Schw: schwermannita; Sid: siderita

Dentro de los minerales que participan en la reacción se encuentra schwertmannita, montmorillonita cálcica, magnetita, albita, epidota, yeso, ferrihidrita y los antes mencionados. En los minerales presentes en el diagrama que no sufren cambios se tiene a calcedonia, con valores sobre la línea de saturación, y epsomita, mirabilita, chalcantita y siderita (para las temperaturas de 15 ° C y 25 ° C) bajo la línea de saturación.

Los resultados obtenidos en la segunda parte del modelamiento muestran la precipitación de los sulfatos restantes correspondientes a mirabilita y la solución sólida de epsomita-chalcantita, asociada a una concentración mayor de lo visto en las fases anteriores.

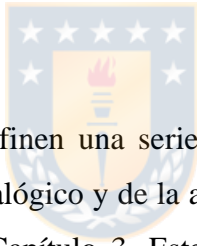


5. DISCUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos tanto en los análisis mineralógicos como en los cálculos geoquímicos, se pueden reconocer diferentes etapas de precipitación de minerales, además de determinar donde se alojan los metales tóxicos reconocidos en el tranque, poniendo en eje central la discusión en el estudio de minerales primarios y secundarios reconocidos en las costras superficiales del relave.

5.1. Etapas de precipitación de minerales secundarios en la superficie del relave

El tranque N°1 de La Cocinera data de alrededor de 100 años correspondiente al material más antiguo que se ubica en profundidad del tranque, durante el paso tiempo se han modificado sus condiciones geoquímicas dando origen a diferentes etapas de mineralización en superficie.



Para analizar estos procesos se definen una serie de etapas descritas en función de lo obtenido a partir del análisis mineralógico y de la aplicación de los cálculos geoquímicos, ambos procesos detallados en el Capítulo 3. Este último arrojó una lista de minerales saturados ($I.S \approx 0$) que podrían jugar un rol fundamental en el control de contenido de elementos químicos en el sistema. Para esta primera instancia y de manera de evidenciar una secuencia de precipitación, se enlaza esta información con los minerales secundarios encontrados en terreno. Considerando para ello un factor importante, el clima templado del sector que es sustentado por la presencia de pirita en reemplazo junto a otros minerales como jarosita, óxidos e hidróxidos de hierro como se relata en el estudio realizado por Gerding y otros (2021) donde realiza análisis en tranques similares al nuestro, con temperaturas superficiales entre 5°C a 25°C y temperatura media anual de 15°C y con de escasas precipitaciones registradas en el año.

En primera instancia, de acuerdo a los registros de Klinck y otros (2002) según un estudio realizado en la zona en 1995 el pH de las aguas de La Cocinera varía entre 3-4 en los canales

de drenaje, información importante que permitió asociar al tranque en una etapa inicial a pH ácidos.

Según la mineralogía descrita en este estudio existe un porcentaje importante de sulfuros en el tranque que junto con los demás minerales primarios cumplen un rol importante en predecir la mineralogía secundaria (Dold & Fontboté, 2001), especialmente de pirita, la cual posee una disolución acelerada en comparación a los silicatos (Kargbo & Chatterjee, 2005). Este sulfuro libera aniones de sulfato (SO_4^{-2}) y Fe^{+3} en presencia de oxígeno y agua (Wang y otros, 2019), quedando en evidencia que esta reacción ocurre debajo del nivel freático. Dichas reacciones liberan protones (H^+) al sistema generando soluciones ácidas que promueven la disolución de minerales de mena y ganga (Hayes y otros, 2014), como es el caso de la albita, que en su fórmula química contiene sodio y aluminio, siendo un factor que controla el contenido de dichos elementos en el sistema, además de epidota, mineral que aporta calcio, hierro y aluminio, ambos se disuelven en pH ácidos que rondan entre los 5,7 a 6,7 a 15°C según nuestro modelo (Figura 5.1) y Eh que ronda en la unidad negativa.

El pH difiere de lo registrado por Klinck y otros en su publicación del 2002, pero esto se explica por la evolución del fluido dentro del rango de tiempo que se le atribuye a todo este proceso, quedando en evidencia que en un tiempo anterior al efecto de la disolución de la pirita, el pH del tranque era menor. También hay disolución de escorias las cuales no son ingresadas al modelo producto que no conocemos sus constantes termodinámicas, siendo su comportamiento similar a los piroxenos (Thibaut, 2021).

Las fases de hierro juegan un rol fundamental, ya que su comportamiento químico revela las condiciones redox del sistema, pues en condiciones oxidadas es posible encontrarlo como Fe^{+3} y en condiciones reducidas como Fe^{+2} . El principal mineral de hierro presente en el estudio es ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que para efectos del modelo se reemplazó por hidróxido de hierro (III), producto de la falta de información en la base de datos. En esta etapa se observa la precipitación de este mineral, que sustenta la hipótesis de estar en presencia de un ambiente reducido. Todos estos eventos caracterizan a la etapa cero del

modelo, provocando un aumento en la concentración de metales. Además, paralelo a este fenómeno el contenido de silicio está controlado por la precipitación de calcedonia.

Los procesos descritos explican la concentración de metales dentro de los fluidos del relave, por disolución de sulfuros y otros minerales, llamada etapa 0 (Evangelou & Zhang, 1995; Moses y otros, 1987; Nordstrom, 1982), junto con los cambios a las condiciones fisicoquímicas que generan en etapas posteriores la precipitación de minerales secundarios.

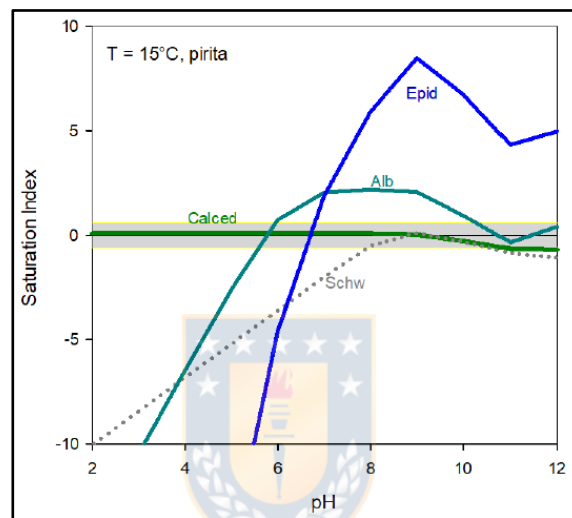


Figura 5.1 Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C, considerando el límite redox controlado por disolución de pirita. La línea gris marca el punto de saturación cero (I.S.=0), considerando un error de 0,6 sobre y bajo el límite. Alb: albita; Calced: calcedonia; Epid: epidota; Schw: schwermannita.

En la primera etapa de la transformación del fluido. Este migra a la zona insaturada oxidándose por el contacto con el oxígeno atmosférico, además los ciclos periódicos de evaporación y disolución toman protagonismo siendo importantes para el proceso. Esta zona se caracteriza por estar bien aireada (<1m desde la superficie) con gradientes térmicos y geoquímicos más fuertes y, adicionalmente, no está saturada de agua (Novoselov & Kelm, 2018).

Los cambios intensos de las condiciones termodinámicas y del régimen hídrico causan el grado máximo de disolución mineral y, como consecuencia, la redistribución de

componentes tóxicos, propiciando las condiciones necesarias para la precipitación de schwertmannita, mineral observado en terreno, en el contacto de la zona insaturada con aguas del tranque. Considerando que la oxidación llega hasta el nivel freático (Lottormosser, 2007), esta reacción ocurre en pH ácidos que rondan los 5,5 y pe^- en un rango de 3-3,5, lo que se ajusta a lo que describe Gerding y otros (2021) en relación a que los sulfatos de hierro precipitan en condiciones de pH bajos, y se contrarresta con la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro como goetita y ferridrita, las cuales de acuerdo al modelo y lo formulado por Gerding y otros (2021) precipitarían a pH neutro, condición que no es congruente con las observaciones de este trabajo.

Es importante mencionar que la schwertmannita descrita en el tranque tiene una composición distinta a la registrada en el banco de datos que se utilizó, por lo tanto, en la realidad los resultados podrían variar porque su termodinámica es distinta. Al hacer una comparación entre ellas, la schwertmannita del tranque posee mayor contenido de sulfato, por lo que el valor del pH en el que precipita este mineral en la superficie del relave debe considerarse más ácido en relación a lo arrojado por el modelo.

La schwertmannita está asociada a condiciones de formación con pH ácido, lo que es descrito por Dold & Fontboté (2001), siendo congruente a lo observado en el presente estudio, en cambio para jarosita, la cual es asociada a condiciones similares al sulfato mencionado, en nuestro modelo es precipitada en etapas posteriores, con pH y Eh más altos. También se puede observar que el mineral calcedonia se encuentra saturado de acuerdo a la curva arrojada por el modelo, producto de la saturación del silicio en el fluido que tiene origen en la disolución de silicatos.

Posteriormente se genera un proceso de evaporación donde los fluidos migran a la superficie, que es caracterizado por la precipitación de sulfatos, común en zonas donde las precipitaciones son bajas (Dold & Fontboté, 2001). En este, la concentración del fluido aumenta 10 veces; (la metodología del cálculo se explica con mayor detalle en el Capítulo 3) lo que provoca una etapa 2 en la evolución del fluido, donde precipitan principalmente sulfatos como solución sólida jarosita-natrojarosita, yeso, todos ellos descritos

anteriormente en terreno, evidenciando pH alcalinos a neutros lo cual podría ser provocado por la presencia de calcita en el sistema, la cual posee un origen primario proveniente del tranque N°2 producto principalmente de la acción del viento (Figura 5.2), la que neutraliza la generación de cualquier drenaje ácido en el sistema (Martínez, 2019).

La calcita puede ser transportada por el viento y ser capturada por las costras en diferentes zonas del relave, donde se disuelve y provoca este aumento en el pH, por lo tanto, este mineral es disuelto.

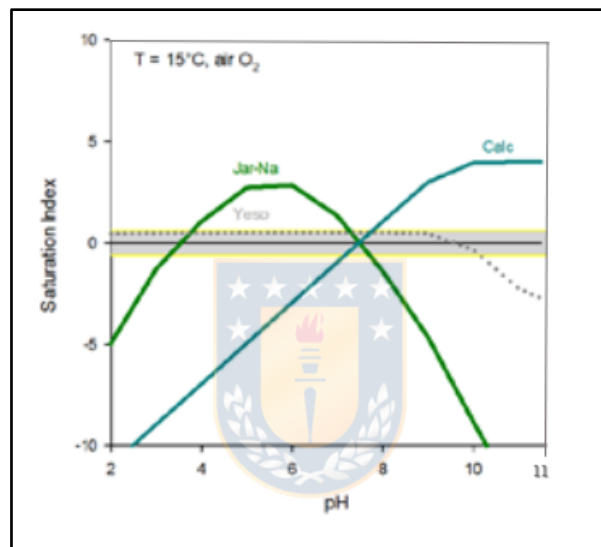


Figura 5.2 Diagramas de índices de saturación vs pH, para 15°C. La línea gris marca el punto de saturación cero (I.S.=0), considerando un error de 0,6 sobre y bajo el límite. Calc: calcita; Jar-Na: Jarosita-Natrojarosita.

Los minerales secundarios precipitados durante la etapa 2, se originan producto de la disolución de albita, que libera cationes de Na al sistema, y epidota que libera cationes de calcio al sistema, además de las escorias que enriquecen de cationes de Na, Ca, K y Mg al fluido, lo que también ayuda a aumentar el pH ya que la disolución de minerales de silicato aumenta la alcalinidad del sistema y puede neutralizar los fluidos coexistentes (Novoselov & Kelm, 2018). No se determina la presencia de biotita en el sistema para la liberación de K en comparación a otros relaves como es el caso de Cauquenes de El Teniente en el estudio

de Dold & Fontboté (2001). El rol de incorporar potasio al sistema lo cumple la escoria férrica, descrita por Thibaut (2021).

Si los relaves sulfurosos se exponen a la atmósfera durante períodos prolongados, la evaporación del agua de estos comúnmente conduce a la formación de sales minerales que contienen sulfato, como yeso o jarosita (Johnson y otros, 2000; Dold & Fontbote, 2001). Esto indica que los sulfatos liberados de los sulfuros metálicos, como la pirita, se pueden unir con el catión Ca proveniente de la calcita y de esta forma aminorar la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

En el modelo también se puede observar que el granate es importante en esta etapa, ya que a diferencia de los relaves que provienen de yacimientos porfídicos, este mineral proveniente de skarn por efecto del transporte eólico, de acuerdo a la mecánica su movimiento sería por arrastre superficial y saltación, ya que el tamaño de las partículas es en promedio 90 micrones (González, comunicación oral, 2021), que coincide con lo descrito por Bagnold (1941) quien además destaca que el movimiento esta dado por la capacidad del viento para transportar partículas que está sobre todo relacionada con la velocidad del viento, que en la zona supera los 5 m/s, y no parece variar mucho con el tamaño y la densidad de las partículas, por lo que estas logran trasladarse (Gerding, comunicación oral, 2021). Este análisis concuerda con lo observado en la Figura 5.3, donde la velocidad del viento y el tamaño de las partículas permite el transporte por este mecanismo en la zona de estudio.

El granate se disuelve en esta etapa, adicionando Ca al sistema, además por lo registrado en QEMSCAN este mineral está siendo alterado a calcita en los bordes, lo que refleja un proceso que es más antiguo que el emplazamiento del relave. Este proceso queda en evidencia producto del gran porcentaje del granate detectado en QEMSCAN, siendo alrededor del 18% del total de la roca en el punto B, en las demás muestras los porcentajes son considerablemente menores, pero alcanza un promedio cercano al 5%.

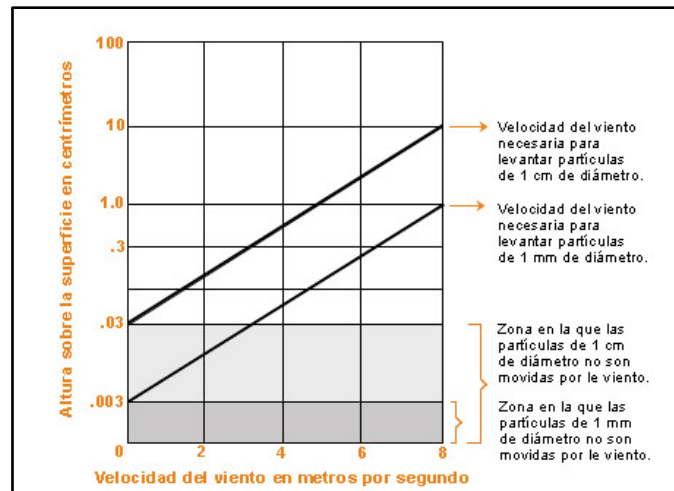


Figura 5.3 Gráfico donde se observan dos zonas: una en que la superficie tiene partículas de diámetro medio de 1 mm, y otro para una superficie con partículas de 1 cm de diámetro. Las líneas diagonales representan el aumento de la velocidad del viento soplando con una intensidad dada sobre superficies cubiertas con partículas de un milímetro y de un centímetro de diámetro respectivamente. (Bagnold, R. 1941).

Finalmente se registra una tercera etapa en la evolución del fluido la que puede seguir dos trayectorias diferentes, con concentración de agua porosa en oxianiones y metales como Na, K, Cl, SO₄, Mg, Cu, Mo, hacia superficie producto del transporte capilar, que dará la formación de sales eflorescentes en superficie como halita, yeso y sulfatos de Na-K-Ca-Mg (Dold, 2014).

Según lo observado en el modelo, la primera trayectoria del fluido se asocia a la concentración de 300 veces, que se caracteriza por la precipitación de la solución sólida entre epsomita y chalcantita, que fue descrita en terreno y responde a la captura de elementos Cu y Mg. La precipitación de chalcantita como mineral puro es descartada ya que la concentración del fluido debe ser muy alta, al menos 2.000 veces (Bascur, 2019), lo que fue corroborado al realizar nuestros propios cálculos.

La segunda trayectoria se asocia a una concentración del fluido de entre 160 a 700 veces donde precipita mirabilita. Dado que el grado de mineralización coincide en cierto rango se puede inferir que la precipitación de las fases ocurre simultáneamente, cabe destacar que en

esta última etapa el pH ha aumentado (Tabla 5.1), lo que torna el ambiente más básico en relación a lo observado en las fases iniciales, que se condice con lo descrito en Dold (2014). En estos pH solo los cationes principales junto con el sulfato y cloruro son móviles y las sales precipitadas son principalmente de color blanco, lo que se puede observar en la precipitación de mirabilita con captura de Mg y su color característico en terreno. En esta etapa el Eh llega a su máximo valor, lo que se infiere producto que las reacciones que ocurren en contacto con la atmósfera.

En la Tabla 5.1 se presentan las condiciones necesarias para la precipitación de los minerales en cada etapa y en la figura 5.4 se resume y se ilustra cada fase.

Tabla 5.1 Tabla resumen de las condiciones fisicoquímicas de las etapas identificadas donde para las temperaturas 5°C, 15°C y 25°C, se registra el pH, grado de mineralización (min) y potencial redox (pe^-), a excepción de la etapa 3 donde se omite el último dato producto que el programa no permite su cálculo.

T°	Etapa 0			Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			
	pH	min	pe^-	pH	min	pe^-	pH	min	pe^-	pH	min	pH	min
5°C	[5,8-6,8]	1	-1,040	5,7	1	3,594	7,2	10	14,960	8,081	272	8,532	159
15°C	[5,7-6,7]	1	-1,063	5,6	1	3,504	7,5	10	13,853	7,958	311	8,498	317
25°C	[5,8-6,6]	1	-1,301	5,4	1	3,106	7,6	10	13,002	7,8	358	8,44	684

5.2. Elementos tóxicos

La disolución de sulfuros y minerales de ganga liberan metales potencialmente tóxicos para el medio ambiente en concentraciones variables dependiendo del depósito de origen (Giuliano y otros, 2007; Sims y otros, 2013; Yurkevich y otros, 2017), que en el presente estudio, de acuerdo a los análisis realizados corresponden a antimonio, arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, molibdeno, plomo y zinc, los cuales en su mayoría son transportados y precipitados en minerales secundarios.

A partir de los minerales obtenidos en cada etapa descrita anteriormente, es posible determinar otras fases precipitadas menos comunes y que no son posibles de reconocer en superficie, mediante el Índice de Saturación (I.S.), considerando que este índice debe tener un valor 0 para que las condiciones termodinámicas sean propicias y los minerales precipiten.

Usualmente, la desviación estándar del índice de saturación fluctúa entre un 0,2 y un 0,6 (Novoselov y otros, 2015), que es lo que consideraremos para este estudio, aunque es importante mencionar que este valor difiere en forma directamente proporcional a la masa de cada mineral. La lista de minerales obtenidos a partir *PHREEQC* se resumen en el anexo, tabla 3 junto a sus índices de saturación, es posible que no todos estos minerales tengan un significado real en este contexto, por lo que se debe interpretar los resultados haciendo una correlación con lo obtenido a través de SEM, ICP-OES y fluorescencia de rayos X, además de integrar información bibliográfica acerca de las condiciones de formación de las fases minerales para determinar si participa dentro de las reacciones del sistema, y así determinar si corresponde a un mineral primario o secundario, dejando en evidencia si tiene o no control en la concentración de elementos tóxicos en las costras superficiales.

Los elementos en estudio son tóxicos en menor o mayor grado para los seres humanos y otros seres vivos. El arsénico y cadmio son extremadamente tóxicos. Plomo y níquel lo son de manera moderada y cobre y zinc son menos tóxico para los mamíferos (Brady & Weil, 2002). Algunos metales pesados son importantes en la nutrición de las plantas, animales y humanos a nivel de trazas como Zn, Cu, Fe, Cr, Ni y Mo, mientras otros no presentan un efecto nutricional importante (Pb y Cd), Sin embargo, todos pueden causar efectos tóxicos si se encuentran en exceso (Lasat, 2001; Spiegel, 2002).

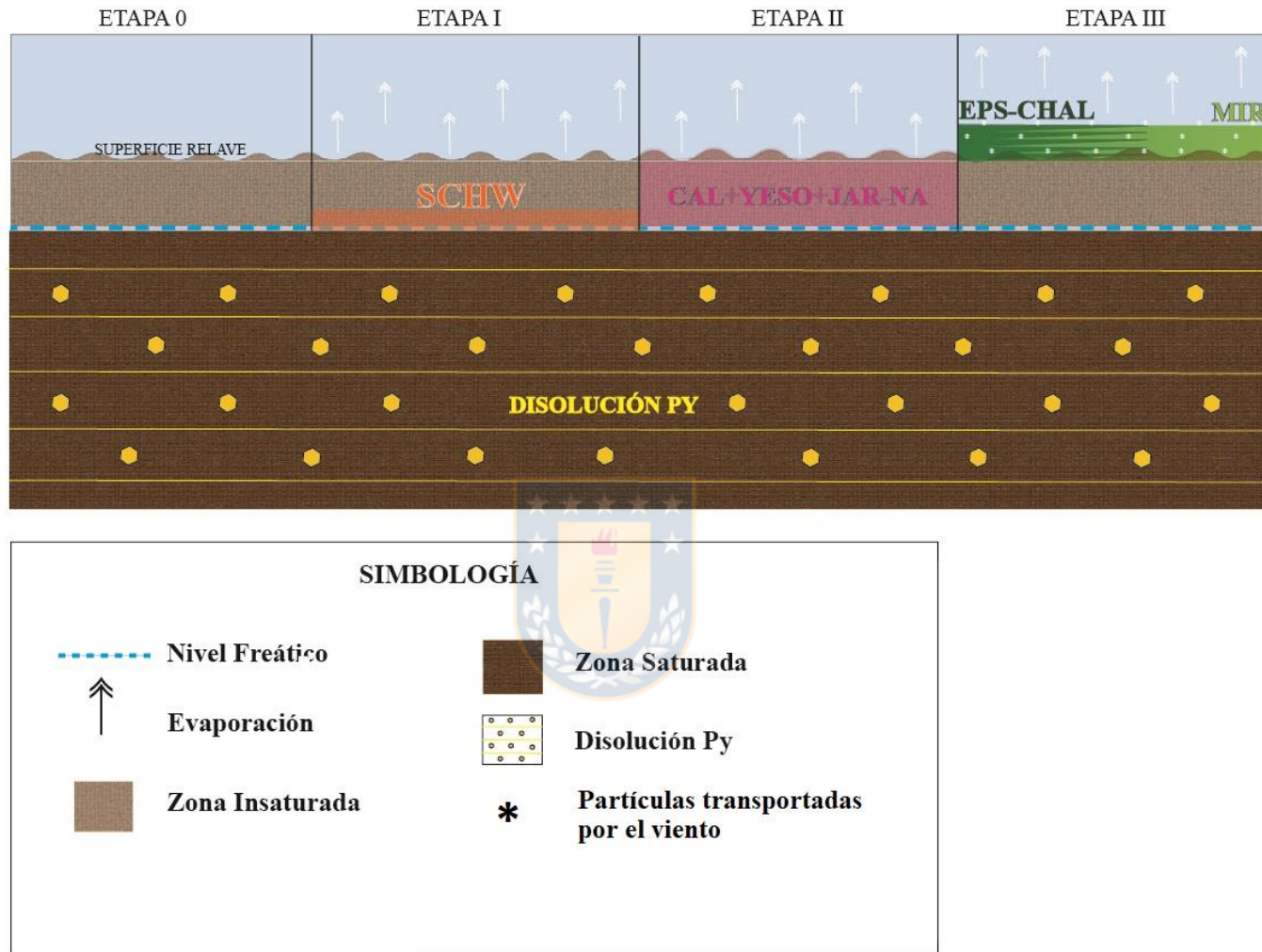


Figura 5.4 Esquema resumen de las sales precipitadas en la superficie del tranque N°1, según lo obtenido del modelo geoquímico en *PHREEQC*.

En Chile, existe poca información sobre los límites de metales pesados en el suelo, por ello se utilizarán los parámetros establecidos por Holanda para un suelo estándar con valores de referencia y valores de intervención (Tabla 5.2). Este país elaboró sus parámetros con altos recursos y estudios adecuados de acuerdo con la legislación del país dando énfasis a la protección ambiental de los suelos, en el caso de Chile esa información aún no está disponible, encontrándose en etapa de estudio. Se considera al cobre (26.360 ppm) como el elemento más preocupante ya que corresponde a 138 veces más del estándar para ser intervenido. Seguido por el zinc (6.690 ppm) que supera 9 veces el estándar considerado y el cobalto (900 ppm) con 3 veces más del valor de intervención, estos tres elementos son los de mayor preocupación debido a las altas concentraciones registradas. El molibdeno también entra dentro de esta categoría con 250 ppm, según lo registrado en el análisis de fluorescencia de rayos X, lo que no es tan concluyente en relación a lo obtenido en los demás elementos por ICP-OES.

Cadmio (6 ppm), arsénico (80 ppm), cromo (121 ppm) y plomo (192 ppm), superan el valor de referencia, pero no son considerados en los valores de intervención, por lo que indica que la contaminación que producen no es severa.

Tabla 5.2 Valores estándares holandeses para evaluar la contaminación de suelos en términos de concentración total de metales pesados (Modificado de Brion & Rosso, 1998)

Suelo estándar

Elemento	Valor (A) de referencia (ppm)	Valor (C) de referencia ¹ (ppm)
Arsénico	29	55
Cadmio	0,8	12
Cromo	100	380
Cobalto	20	240
Cobre	36	190
Mercurio	0,3	10
Plomo	85	530
Molibdeno	10	200
Níquel	35	210
Zinc	140	720

¹Valor de intervención: indica contaminación severa de los suelos donde es necesario remediar

A continuación, se detalla la intervención de los elementos ya mencionados, además de considerar aquellos que cumplen un rol importante en la construcción del modelo.

Litio (Li): Este elemento se asocia a petalita es un mineral compuesto de litio, que puede precipitar en etapa cero para temperaturas altas (I.S.=0,32) y uno para 5°C (I.S.=0,23) (Tabla 4 en anexo), bloqueando el aumento del contenido de litio en el fluido.

Carbono (C): Al introducir CO₂ en el modelamiento en *PHREEQC 3.0* (bajo la suposición de equilibrio entre relaves y atmósfera), es posible evaluar las condiciones de saturación de otros carbonatos, como la witherita (I.S.= 0,13/0,57), correspondiente a un carbonato de bario que puede precipitar en etapa 2 junto con aragonita (I.S.=-0,8/0,19, Tabla 4 en anexo), que posee características similares a los carbonatos descritos anteriormente. Este mineral al igual que la calcita, provoca un aumento del pH en el sistema, aunque es menos estable que este carbonato último (Sahoo y otros, 2013; Pérez-López y otros, 2007).

Fosforo (P): Dentro de los minerales primarios importantes se observa berlinita (AlPO₄), un mineral poco frecuente de alta temperatura. Se identifica a partir del modelo geoquímico y no es posible detectar en terreno. En relación a lo visto en el modelo, este mineral tiene la posibilidad de disolverse tanto en etapa 0, 1 y 2, en esta última solo con temperaturas bajas. Sin embargo, no hay evidencias comprobadas a partir de los métodos de análisis de minerales de que la berlinita está realmente presente en el tranque, no obstante, debe existir alguna fuente de aumento de fósforo, con las características parecidas de berlinita, posiblemente asociado con la escoria.

Su relevancia radica en que disminuye la solubilidad y disponibilidad de metales pesados a través de la formación de minerales metal-fosfatos, por la presencia de PO₄³⁻. Los contenidos elevados de fosfato podrían tener control sobre Pb de la etapa 0 hasta la etapa 2 por la precipitación de una solución sólida entre fosfatos y sulfatos como, por ejemplo, crandallita-hinsdalita, descrita por Bascur (2019) en el relave Barahona II.

Titania (Ti): Mientras la ilmenita (Tabla 4.1) corresponde a un mineral primario pero que se disuelve con certeza en la etapa 1 (I.S= -0,2/-0,8), ya que en la etapa anterior el índice de

saturación se aleja del margen establecido, esto provoca un control en el contenido de titanio, aumentándolo en el sistema. Rutilo y titanita son minerales presentes en el sistema según los análisis, los cuales contienen titanio, pero no aparecen durante ninguna fase descrita debido del algoritmo aplicado.

Cromo (Cr): En relación a los metales con contenidos encontrados elevados en estudio, el Cr, está presente en un promedio de concentración de 121 ppm según ICP-OES, superando los estándares normales para suelos.

Según Bernal y Railsback (2008) este debería tener un comportamiento geoquímico afín con elementos como Ti, Mn (cuando aparece como Cr^{2+}) o P (si se encuentra como Cr^{6+}), por lo que podría asociarse a las fases minerales que contienen esos elementos, como lo es la crocoita ($PbCrO_4$) que según el I.S.= 0,35 puede precipitar en la etapa 2 a temperatura $25^{\circ}C$. El cromo se agrega al sistema por disolución de escorias férricas, magnetita y covelina, ya que su presencia en estos minerales es confirmada por el análisis SEM y se detecta a través de SEM en calcita, en la misma etapa que el cromato mencionado, donde disuelve aportando mayor cromo al sistema.

Cobalto (Co): Según lo descrito anteriormente este elemento comprende un elemento potencialmente contaminante en el sistema. Proviene de minerales como pirita y calcopirita que se disuelven en todas las etapas, también está asociado a magnetita y titanomagnetita, todo ellos observado en SEM, finalmente precipita en el mineral secundario epsomita-chalcantita, en etapa 3.

Níquel (Ni): La trevorita ($NiFe_2O_4$) y vaesita (NiS_2) son dos minerales de níquel que resultan interesantes de analizar en los modelos de especiación e índices de saturación. El primero de ellos, perteneciente al grupo de la espinela, se encuentra en el límite de los índices de saturación considerados para el estudio (I.S.= 0,75/0,69) para la etapa 1, y, por otra parte, la vaesita, perteneciente al grupo de la pirita, se presenta en la etapa cero (I.S.= -0,29/-0,34). Ambos minerales no son típicos de relaves como La Cocinera, por lo que su presencia en el modelo puede ser explicado por el ajuste de masa que estos deben hacer con el níquel.

Cobre (Cu): El cobre está fuertemente fijado en los suelos, por ende, es un metal muy poco móvil (Alloway, 2012) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997). Su concentración normal en los suelos de Chile es 200 ppm (Adriano,2001; Alloway,1995), la que en comparación con los 26.360 ppm registrada en el tranque N°1, supera con creces el contenido normal.

El cobre, se disuelve a partir de minerales como calcopirita, cuprita y cobre nativo en las etapas 0 y 1, en esta última se encuentra junto a escorias como cobre soluble, donde fueron descritas fuentes importantes de este metal. La principal precipitación de minerales de cobre ocurre en la última fase, en la solución sólida de epsomita-chalcantita. La absorción de Cu no se ve favorecida por un pH bajo, lo que coincide con los pH altos registrados en la precipitación de minerales en esta etapa.

Zinc (Zn): La movilidad del Zn depende fuertemente del pH, es mucho más móvil en medios ácidos que en los neutros y alcalinos (Prueb, 1997). Según los análisis químicos realizados en el sector este elemento se concentra en 6690 ppm, muy por encima de los estándares normales para los suelos que solo llegan 120 a 175 ppm (Tabla 5.3).

El Zn es identificado en algunas muestras de escorias, pero en bajas concentraciones, es importante poner atención en este elemento, ya que en condiciones ácidas puede ser fácilmente movilizado por arrastre en las aguas de escorrentía y por infiltración hacia aguas subterráneas, contaminando los sectores aledaños. Es diluido en etapas iniciales a partir de escorias férricas y silicatadas, además de magnetita, para precipitar en la etapa final junto a epsomita-chalcantita.

Arsénico (As): Las concentraciones de arsénico son en promedio de 80 ppm de acuerdo con lo registrado por ICP-OES, lo que es mayor a lo registrado para un suelo no contaminado los que concentran entre 12,5 a 10 ppm (Tabla 5.3), pocas veces superando los 10 ppm. Este metal es característico del área de drenaje ácido de las minas, siendo uno de los principales contaminantes del medio ambiente, según Asta y otros (2009). Se aloja en óxidos e

hidróxidos de hierro, como schwertmannita, jarosita y goetita (Gerding y otros, 2021), asociados a un ambiente ácido, pero en nuestro estudio, producto de los altos pH se registra en bajas proporción según los análisis ICP-OES.

El arsénico se incorpora al sistema a partir de escorias silicatadas y puede precipitar en el arseniato escorodita de acuerdo a los índices de saturación registrados en el modelo geoquímico (Tabla 4, anexo), mineral que no fue encontrado en terreno. Además, es precipitado en calcita donde se registra en SEM, en solo una muestra, pero producto de los pocos análisis que se lograron hacer en este estudio, es posible inferir que se encuentra en otros granos, por lo tanto, dado estos antecedentes el contenido de este metal tóxico se ve reducido en la etapa 2.

Molibdeno (Mo): Respecto al molibdeno solo hay registros en fluorescencias de rayos X, el cual indica que su contenido es bajo en comparación a los demás elementos tóxicos. Dado el modelo podría precipitar en etapa 2 como powellita (CaMoO_4), ya que se nos presenta una zona oxidada y en presencia de iones de calcio, condiciones propicias para la generación de este mineral de molibdeno (Urrutia, 2015).

Antimonio (Sb): En Chile, el antimonio es escaso en los suelos y está registrado en un rango normal entre 0,2 y 10 ppm (Olivares, 2008), en comparación con lo registrado en nuestro estudio que corresponde a 2,8 ppm, cumple con el rango establecido por lo que no es considerado un peligro para el medio ambiente.

El antimonio proviene de la disolución de escorias cálcicas, donde es reconocido en su mayoría y es posible observar a partir del análisis SEM, esto no es demostrable a partir del modelo ya que no se conoce la constante termodinámica de esta fase mineral, también se identifica en calcopirita por el mismo método y se sustenta en Shotyk y otros (2005) quien describe este mineral como fuente de antimonio. La disolución de los minerales fuente de este elemento sería posterior a lo registrado por Klink y otros en 2002, ya que él no tiene registro de este metal, y a partir de ICP-OES se determina su presencia, pero en bajas concentraciones. Se identifica en calcita y yeso, por lo que precipita tiene participación en

los procesos ocurridos en etapa 2. Junto a estos, según los cálculos geoquímicos puede precipitar también $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (I.S.= 0,02), que coincide con el ambiente descrito por Olivares (2008) para la precipitación de esta fase, es decir, un medio reductor moderado de pH entre 2 y 12. La posible precipitación de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ explica por qué el antimonio no acumula su contenido en curso de su liberación constante por escorias y sulfuros en disolución.

Bario (Ba): La baritina, que su presencia fue confirmada por análisis QEMSCAN (Tabla 4.1), según su índice de saturación precipita en etapa cero y uno. Entonces, el bario no se acumula en los fluidos del relave. Esta presente en las costras como mineral secundario, donde este elemento se encuentra en promedio en concentración de 273 ppm según lo registrado por ICP-OES.

Plomo (Pb): La concentración normal de este elemento para suelos en Chile es de 50 a 75 ppm (Tabla 5.3), que es menor a lo registrado por ICP-OES en el tranque en estudio (192 ppm).

Los metales pesados como el plomo se presentan principalmente como cationes divalentes, estables en solución y móviles en condiciones de pH bajo (Dold, 2014), por lo que, de acuerdo al estudio, lograrían acumularse en las etapas iniciales, provenientes de disolución de minerales como pirita, donde fue reconocido a través de SEM y también en minerales de plomos como galena. Pueden precipitar en la etapa 2, como se observa en la tabla 4 presente en el anexo, silicato de plomo correspondiente a alamosita, sulfato de plomo (anglesita y lanarkita), carbonatos de plomo (cerusita) a temperaturas bajas, cromato de plomo (crocoita) asociado a temperatura de 15°C y 25°C, haluros (paralaunionita), y óxido de plomo (plattnerita), todos estos minerales son registrados a partir del modelo geoquímico, pero no son encontrados a través de los análisis efectuados al tranque.

Tabla 5.3 Concentración máxima permitida de metales pesados totales en suelos agrícolas según la Norma Iodos NCh2952c-2004 (INN,2004)

		Elemento (ppm)							
		As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Chile	Macrozona norte pH > 6,5	20	2	150	1,5	112	75	4	175
	Macrozona norte pH < 6,5	12,5	1,25	100	1	50	50	3	120
	Macrozona sur pH > 5	10	2	75	1	50	50	4	175

5.3. Consideraciones

El trabajo de Gerding y otros (2021), a partir de su investigación sugiere que la presencia del grupo de la jarosita, que en el presente trabajo precipita en la etapa 2, está asociada a sitios húmedos y requiere de abundante pirita para su precipitación, en estos casos este grupo de minerales al ser polvo es posible que sean transportados por el viento, y ser altamente reactivos con el medio, ya que son sales solubles que en el caso de estar asociado a elementos tóxicos provoca un daño mayor al medio ambiente y los poblados cercanos. En el caso del tranque N°1, no fueron asociados elementos tóxicos a la solución sólida jarosita-natrojarosita reconocida a través de SEM, pero si en minerales como yeso, que precipitan juntos en etapa 2, por lo que podría ser un potencial contaminante del medio ambiente cercano.

En relación a lo observado en QEMSCAN, en Figuras como la 4.19 del Capítulo 4, se distingue un grano con porcentajes altos de yeso, jarosita y pirita, existe la posibilidad de que esta partícula llegue a superficie por acción del viento originada en un ambiente ácido, y que al ser capturada por las costras se transforme en un ambiente alcalino. Por otra parte, puede que este proceso de formación de costras sea totalmente *in situ*, pero ello se torna más difícil ya que existe poco porcentaje de carbonato en comparación a jarosita y pirita. Esto deja en evidencia que existe un porcentaje importante de partículas transportadas por el viento, que influyen en el comportamiento del sistema.

Los elementos tóxicos precipitados en minerales secundarios, son potenciales peligros para el medio ambiente, ya que estos pueden transportarse por acción del viento a lugares

aledaños, o disolverse en el lugar provocando la contaminación de los cursos de agua cercanos, ya que la mayoría de ellos posee un bajo índice de solubilidad.

Con un aumento del pH del suelo, la solubilidad de muchos metales pesados disminuye y su concentración es menor en la solución de suelos neutros y básicos que en aquellos que son ligeramente ácidos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). En general, la solubilidad aumenta a pH ácido, excepto para As, Mo, Cr y Se, que lo hacen a pH alcalino (García & Dorronsoro, 2005), producto de que este tranque se caracteriza por pH altos, provoca que la movilidad y posible riesgo de contaminación producto de los metales tóxicos, sea menor. Esto también considerando el potencial redox del sistema (Eh) el cual aumenta a medida que aumenta el pH, generando una menor movilidad en los metales, ya que estos son más solubles en medios reducidos (García y otros, 2005).

Las zeolitas que se presentan en el modelo como clinoptinolita, laumontita, mordenita, entre otras, además de la mica cálcica margarita se deberían considerar como minerales primarios ya que la mayoría de ellas precipitan sobre los 100°C (Liou y otros, 1985). Dadas sus índices de saturación disuelven en el sistema y aportan con cationes, pero al no tener evidencias de ellas dentro del estudio del relave, no son consideradas como fuentes importantes dentro del modelo.

El hecho de que schwertmannita, según los análisis realizados, no contenga elementos tóxicos hace referencia que probablemente los fluidos del tranque N°1, no contienen una cantidad considerable de elementos tóxicos, estos provienen en su mayoría del tranque N°2 por medio de calcita, que captura estos elementos tóxicos, lo cual se ve reflejado en los análisis SEM realizados en este trabajo. Este carbonato al disolverse en la etapa 2, aporta los metales al sistema.

6. CONCLUSIONES

El tranque n°1 La Cocinera ha estado expuesto a la intemperie varias décadas, dejando en evidencia que el principal factor de control de precipitación y disolución de minerales según lo observado tanto teórica como prácticamente, es el clima, el que corresponde a templado con temperaturas en un rango de 5 a 25°C, sin cambios significativos en las estaciones y con escasas precipitaciones.

A partir del modelamiento geoquímico-termodinámico en *PHREEQC* sobre la mineralogía de las muestras estudiadas e información bibliográfica, podemos registrar que desde la etapa 0 a la 3 hubo un aumento importante del pH en intervalos desde 3,3 producto de la disolución de sulfuros (registrado históricamente en las aguas del tranque) a 8,5, que está dada en primera instancia por la presencia de calcita, disolución de silicatos y para etapas finales por la precipitación de sulfatos.

El grado de evaporación del agua del tranque de relave es uno de los detonantes principales en la precipitación de minerales en la superficie, junto con el contenido inicial de sulfuros y demás fases minerales primarias, por lo tanto los minerales secundarios son precipitados en su mayoría en condiciones neutro-alcálinas. Los registros de p_e^- también presentan un aumento a medida que se avanza en las etapas, desde -1 a 14 para la temperatura de 15°C, esto coincide con el protagonismo que adquiere el oxígeno atmosférico a medida que las sales precipitan, pasando de un ambiente reductor a uno oxidante.

En total se describen 4 etapas cada una con precipitación de sulfatos característicos, la primera de ellas referida como etapa cero, consta en la disolución de piritita bajo el nivel freático, donde reacciona con el agua y el oxígeno contenido en ella, liberando cationes al sistema, además de H^+ el cual provoca acidificación, donde el pH que caracteriza a esta etapa va de 5,7 a 6,8. También se disuelven los silicatos primarios como albita, epidota y escoria.

La primera fase, caracterizada por la precipitación de schwertmannita, con pH de 5,4 a 5,7 ocurre en el límite de la zona freática, producto de la evaporación de las aguas y el contacto

de los iones sulfatos con el oxígeno atmosférico. La etapa 2 se caracteriza por la precipitación de la solución sólida de jarosita-natrojarosita y yeso este último mineral captura antimonio. En esta etapa también en base al modelamiento puede ocurrir precipitación de arsénico en escorodita, mineral que no es encontrado en los análisis químicos, además de plomo en diversos minerales secundarios registrados a partir del modelo geoquímico. La concentración producto de la evaporación es de 10 veces el contenido inicial de elementos químicos y el pH va desde 7.2 a 7.6, cercano a la neutralidad, también ocurre disolución de plagioclasas y epidota, como resultado, el contenido de los cationes crece. La calcita es primaria transportada por el viento toma un rol importante dentro del desarrollo del relave ya que genera un ambiente geoquímico considerablemente más alcalino, que controla el comportamiento de los sulfatos precipitados en etapas avanzadas.

En la última etapa se diferencian dos trayectorias con distinta concentración de fluidos. La primera de ellas con concentración de 300 veces respecto al fluido inicial y pH alcalino de 7,8 a 8 que provoca la precipitación de la solución sólida epsomita-chalcantita. También ocurre la precipitación de elementos tóxicos como cobre, cobalto y zinc. La otra trayectoria con una concentración de rango amplio entre 159 a 684 veces lo inicial y pH 8,4-8,5, con precipitación de mirabilita. El grado de mineralización de estas dos fases depende de temperatura. Entonces, la mirabilita necesita menor concentración del fluido con bajas temperaturas ambientales en invierno, al contrario de la solución sólida epsomita y chalcantita que es más probable con temperaturas mayores o durante verano.

En general, existe una precipitación gradual de todas las sales, comenzando con yeso, donde el fluido se empobrece en calcio y sulfato, dejando elementos como magnesio, sodio y cobre, que darán paso a la precipitación de epsomita, mirabilita y chalcantita. Las escorias tanto férrica como silicatada, cumplen un rol fundamental en las primeras etapas, donde ocurre su disolución, aportando cationes y elementos tóxicos al sistema.

En relación a los metales tóxicos, el cobre, zinc y cobalto son los que presentan mayor riesgo producto de sus altas concentraciones, todos ellos precipitan en la etapa 3, en la solución sólida epsomita-chalcantita.

Cadmio, arsénico, cromo y plomo superan el estándar considerado, pero aun así no presentan una real preocupación como para ser intervenidos. Todos ellos, a excepción del cadmio del que no hay registro, precipitan en etapa 2.

Respecto al antimonio, su concentración en el relave cumple con los parámetros normales de los suelos chilenos, por ello no presenta mayor peligro, este elemento también precipita en etapa 2.

No existen registros exactos de la concentración del molibdeno, solo lo registrado por fluorescencia de rayos X, este valor nos indica que es un elemento altamente concentrado siendo un peligro según los estándares considerado. A partir del modelo se determina que puede precipitar en powellita en la etapa 2.

Producto de que el pH determinado para el tranque es alcalino, no existen peligros relacionados al drenaje de aguas ácida, además la acumulación y movilidad de metales tóxicos es menor en ambientes de pH neutro y básico, esto también se comprueba a través del potencial redox el que es alto, condicionando un ambiente oxidado el que genera una menor movilidad de los metales.

El riesgo ambiental más importante es la presencia de elementos tóxicos en los minerales secundarios en la superficie del relave, que en su mayoría son de alta solubilidad y podrían ser afectados por aumento de agua en el sistema por algún evento externo, lo que en consecuencia provocaría que se disolvieran y sean incorporados en las corrientes de aguas subterráneas. Además, pueden ser transportados por acción eólica a lugares aledaños, provocando contaminación a las zonas de cultivo y escorrentías superficiales del sector, esto se ve reflejado en el análisis de las costras en QEMSCAN, donde se observa un gran porcentaje partículas del relave que han sido transportadas hacia superficie.

Es importante destacar el potencial contaminante que representa este tranque en la zona, esto producto principalmente de la acción eólica que remueve las partículas superficiales, las que se depositan en lugares cercanos afectando a las zonas agrícolas, considerada una de las actividades económicas más importantes de la región. Además, puede ocurrir una contaminación a las aguas subterráneas asociado a los niveles más profundos del depósito

artificial, ya que, a pesar de no encontrarse al lado de un río el tranque en estudio está situado cerca del Estero el Ingenio, el cual es uno de los principales afluentes de uno de los ríos más importantes de la zona que corresponde al Río Limarí.



7. REFERENCIAS

- ABERG, G.; AGUIRRE, L. & NYSTRÖM, J. 1984. Spreading subsidence and generation of ensialic marginal basins: an example from the early Cretaceous of Central Chile. *Geological Society of London, Special Publication*. N° **16**: 185-193.
- ACERO, P.; AYORA, C.; TORRENTO, C. & NIETO, J. 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation, and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica*. N° **70**: 4130-4139.
- ADRIANO, D. 2001. Sources of Trace Metals: Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition. Springer. 867 pp. Nueva York.
- ALLOWAY, B. 1995. Chapter 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. In: Alloway, B.J: Heavy metals in soils. *Blackie Academic and Professional, London*. N°**2**: 11-37.
- ALLOWAY, B. 2012. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Springer Science & Business Media*. Vol. **22**: 11-50.
- APPELO, C. 2015. Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200 °C and 1 to 1000 atm. *Applied Geochemistry*. Vol. **55**: 62-71.
- ASKARGORTA, I. & BISMARCK, A. 2007. Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *Real Sociedad Española de Química*. N° **2**: 23-27.
- ASTA, M.; CAMA, J.; MARTÍNEZ, M. & GIMÉNEZ, J. 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*. N°**171**: 965-972.
- ASTUDILLO, F. 2011. Controles determinantes en la geoquímica y mineralogía de los sedimentos fluviales activos en la Cuenca del Río Limarí - IV Región de Coquimbo, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología: 156 pp. Santiago.
- BAGNOLD, R. 1941. The physics of blown sand and desert dunes. Methuen. 265 pp. Londres
- BARON, D. & PALMER, C. 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et cosmochimica*. N° **60**: 185-195.
- BASCUR, J. P. 2019. Caracterización de la fracción densa del tranque de relaves Barahona N°II, División El Teniente, Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (inédito); 71pp. Concepción.

BERNAL, J. & RAILSBACK, L. 2008. An introduction to the Periodic Table of the Elements and their ions for the Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. N° 25: 236-246.

BERTIN, E. 1975. *Principles and Practice of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Segunda Edición. Plenum Press: 485pp. Nueva York.

BOHNHORST, H. 1967. Geología de la Hoja Ovalle, Provincia de Coquimbo. Instituto de Investigaciones Geológicas Chile, Boletín. N° 23: mapa 1:250.000.

BÖRGEL, R. 1983. *Geomorfología de Chile*. Instituto Geográfico Militar: 182 pp. Santiago.

BRADY, N. & WEIL, R. 2002. *The nature properties of soils*. Pearson Prentice Hall, Thirteenth edition: 960 pp. Nueva Jersey.

BRION, J. & ROSSO, M. 1998. Impacto de los Sitios Contaminados. <http://www.ingenieroambiental.com>. Argentina.

CARMONA, D. 2012. Recuperación de suelos acidificados y contaminados por minería metálica: ensayos en columnas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de ciencia y tecnología agraria: 508 pp., Cartagena de Indias.

CARRASCO, P. 2017. Propuesta de reciclaje de la escoria de cobre de la fundición Ventanas de Codelco para mitigar el impacto ambiental. Trabajo de titulación para optar al Título de Técnico Universitario en Minería y metalurgia. Universidad Técnica Federico Santa María (Inédito): 79 pp., Viña del Mar.

DOLD, B. & 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*. N° 74: 3-55.

DOLD, B. 2014. Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals* 4. N° 3: 621-641.

EMPARÁN, C. & PINEDA, G. 2006. Geología del área de Andacollo-Puerto Aldea, Región de Coquimbo, Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, serie básica. N° 96: 85 pp.

ESCARE, C. 2021. Caracterización física, química y mineralógica del tranque de relaves N°1, ex-planta La Cocinera, Región de Coquimbo, Provincia de Limarí, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 102 pp., Concepción.

EVANGELOU, V. & ZHANG, Y. 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. N°25: 141-199.

GARCÍA, I. & DORRONSORO, C. 2005. Contaminación por metales pesados. En: Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola.

GARCÍA, G.; ZANUZZI A. & FAZ, Á. 2005. Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program. *Biodegradation*. N° **16**: 187–194.

GARRELS, R. & CHRIST, C. 1965. Solutions, minerals and equilibria. Freeman, Cooper and Co. 450 pp. San Francisco.

GERDING, J.; NOVOSELOV, A. & MORALES, J. 2021. Climate and Pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile, *Journal of Geochemical Exploration*. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **221**.

GIULIANO, V.; PAGNANELLI, F.; BORNORONI, L.; TORO, L. & ABBRUZZESE, C. 2007. Toxic elements at a disused mine district: Particle size distribution and total concentration in stream sediments and mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. **148**: 409-418.

GONZÁLEZ, E. 1954. Estudio geológico-económico del distrito minero de Panulcillo y regiones vecinas. *Anales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas*. Vol. **11** (11): 45–92.

GUTIERREZ, L.; KELM, U.; NOVOSELOV, A.; RAJABPOUR, S.; JEREZ, D.; DELGADO, D.; ROJAS, A. & YEPSEN, R. 2019. Informe de Avance: Estudio exploratorio para la definición de líneas de procesamiento que permitan recuperar elementos de valor desde tranques de relaves de la Empresa Nacional de Minería – ENAMI (Proyecto ENAMI-Ovalle). Inédito. 91 pp.

HAMMARSTROM, J.; SIBRELL, P. & BELKIN, H. 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania USA. *Applied Geochemistry*. N° **18**: 1705-1721.

HAYES, S.; ROOT, R.; PERDRIAL, N.; MAIER, R. & CHOROVER, J. 2014. Superficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica*. N° **141**: 240-257.

HURLBUT, C. & KLEIN, C. 1982. Manual de mineralogía Dana. Reverté: 755 pp. Barcelona.

INN (Instituto Nacional de Normalización). 2004. Norma uso de lodos y norma chilena de compost-clasificación y requisitos.

JOHNSON, R.; BLOWES, D.; ROBERTSON, W. & JAMBOR, J. 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*. N° **41**: 49–80.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 2000. Trace elements in soils and Plants. CRC Press, Inc: 412pp. Florida.

KARGBO, D. & CHATTERJEE, S. 2005. Stability of silicate coatings on pyrite surfaces in a low pH environment. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. **131**: 1340-1349.

KLINCK, B.; HAWKINS, M.; MOORE, Y.; NGORIMA, C.; KELM, U.; PALUMBO, B & JIN-SOO, L. 2002. The environmental impact of metalliferous mining: Korea, Chile and Zimbabwe case studies. British Geological Survey Commissioned Report: 50 pp. Londres.

LASAT, M. 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. Environmental Protection Agency: 22pp. Londres.

LIU, J.; MARUYAMA, S. & CHO, M. 1985. Phase equilibria and mixed parageneses of metabasites in lowgrade metamorphism. *Mineralogical Magazine*. Vol. **49**: 321-333.

LÓPEZ, P.; AINZÚA, S.; ZOLEZZI, C. & VASCONI, P. 2003. La minería y su pasivo ambiental. Publicaciones Fundación Terram. Serie Análisis de Políticas Publicas N° **24**. 30 pp.

LOTTERMOSER, B. 2007. Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts. Springer Second Edition: 297 pp. Queensland.

MARTINEZ, P. 2019. Protocolo de caracterización para la predicción de drenaje ácido en depósitos de relaves mineros Universidad Internacional de Andalucía: 62 pp. Andalucía.

MONTENEGRO, G.; FREDES, C.; MEJIAS, E.; BONOMELLI, C. & OLIVALES, L. 2009. Contenidos de metales pesados en suelos cercanos a un relave cuprífero Chileno. *Agrociencia*. Vol. **43**: 427-435.

MOSES, C.; KIRK NORDSTROM, D.; HERMAN, J. & MILLS, A. 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* **51**: 1561-1571.

MPODOZIS, C. & RAMOS, V. 1990. The Andes of Chile and Argentina. In: Ericksen GE, Cañas Pinochet MT, Reinemund JA (eds) *Geology of the Andes and its Relation to Hydrocarbon and Mineral Sources*. Circum – Pacific Council Energy Min Resour Earth Sci Ser. Vol. **11**: 59-90

NARVAÉZ, P.; ARAYA, M. & NAVARRO, J. 1998. Informe y evaluación de reservas yacimiento Panulcillo, Proyecto Delta- Ovalle, La Serena, Región de Coquimbo, Chile. Empresa Nacional de minería: 25 pp.

NAUDITT, A.; KRETSCHMER, Y. & RIBBE, L. 2010. Limarí River Basin Study Phase I- Current conditions, history and plans. Institute for Technology and Resources Management in the Tropics and Subtropics, Technische Hochschule Köln. Alemania.

NIEVA, N.; BORGNINO, L. & GARCÍA, M. 2019. Estudios XANES y μ -FRX del arsénico y metales pesados en eflorescencias salinas asociadas con residuos mineros de la Mina Concordia (Salta). Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie N°5 (RAGSU). La Plata.

NOVOA, J. 1989. Geografía y Medio Ambiente. En: Colosos del Norte Verde. Ediciones Universidad de La Serena y Universidad Católica del Norte :15-20. La Serena.

NOVOSELOV, A.; POPOV, S. & DE SOUZA FILHO, C. 2015. Evaluation of uncertainties in solid–aqueous–gas chemical equilibrium calculations. *Computers & Geosciences*. N° 79: 118-128.

NOVOSELOV, A. & KELM, U. 2018. Secondary mineralization in tailings of porphyry copper deposits. XXIX International Mineral Processing Congress. 10 pp. Moscú.

NORDSTROM, D. 1982. Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals, in: Kittrick, J.A., anning, D.S., Hossner, L.R. (Eds.), Acid sulfate weathering. Wisconsin.

OLESIK, J. 1991. Elemental analysis using icp-oes and icp/ms. *Analytical Chemistry*. Vol. 63(1): 12A-21A.

OLIVARES, D. 2008. Especiación química de antimonio en suelos y vegetales por Hplc-Hg-Afs, con reducción en línea empleando L-Cisteína. Traslocación de especies desde suelos a vegetales de consumo humano. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias con mención en química. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ciencias: 171 pp., Valparaíso.

ORTEGA, A. 2020. Principales factores que controlan la composición química de los fluidos acuosos de los tranques de relaves chilenos. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 114 pp., Concepción.

PALANDRI, J. & REED, M. 2001. Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters. *Geochimica et Cosmochimica*. Acta 65(11): 1741–1767.

PARKHURST, D. & APPELO, C. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *United States Geological Survey*. N° 6 (A43). 519 pp.

PÉREZ-LÓPEZ, R.; NIETO, J. & ALMODOVAR, G. 2007. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulfide-rich mining waste: column experiments. *Chemosphere*. Vol. 67: 1637–1646.

PRUEB, A. 1997. Action values for mobile (NH₄NO₃- extractable) trace elements in soils based on the German national standard. Contaminated Soils, INRA editions: 415-423. Paris.

RAMÍREZ, N. 2007. Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves. Servicio Nacional de Geología y Minería, Departamento de Seguridad Minera. 41 pp. Santiago.

RAMÍREZ, E. 2015. Análisis de la problemática de las Pymes de la industria minera de la IV Región de Chile. Estudio de actores participantes mediante ARS y ANP. Tesis para optar al grado de Doctor (Inédito), Departamento de Proyectos de Ingeniería, Universitat Politècnica de València: 517 pp. Valencia.

RÍO TINTO, & ENAMI 2001. Informe final Proyecto Delta. Empresa Nacional de Minería (Inédito).

ROMERO H.; ROVIRA, A. & VÉLIZ, G. 1988. Geografía IV Región de Coquimbo. Instituto Geográfico Militar. 425 pp. Santiago.

RUIZ, R. 2010. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): una gran desconocida. Anales de la Real Sociedad Española de Química. N° 1: 5-12.

SAHOO P.; KIM, K.; EQUENUDDIN, S. & POWELL, M. 2013. Current approaches for mitigating acid mine drainage. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. **226**: 1-32.

SERNAGEOMIN. 2011. Atlas de faenas mineras para la Región de Coquimbo (versión actualizada). Mapas de Estadísticas de Faenas Mineras de Chile N° 8. Servicio Nacional de Geología y Minería, Subdirección Nacional de Minería. Santiago.

SIMS, D.; HOODA, P. & GILLMORE, G. 2013. Mining activities and associated environmental impacts in arid climates: a literature review. *Environment and Pollution*. N° 2: 22-43.

SILLITOE, R. 2003. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view. *Mineralium Deposita*. N° 38:787-812

SHOTYK, W.; KRACHLER, M. & CHEN, B. 2005. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. *Metal ions in biological systems*. Vol. **44**: 177-203. Nueva York.

SPIEGEL, H. 2002. Trace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. *Turkish Journal of Chemistry*. Vol. **26**: 815-823.

SUGAKI, A.; CAMPOS, E. & KOJIMA, S. 2000. Mineralogy of the Panulcillo skarn copper deposit, Coquimbo Región, Chile. *Revista Geológica de Chile*. Vol. **27**: 139-155.

TERTIAN, R. & CLAISSE, F. 1982. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. 571 pp. Wiley-Heyden, Londres y Nueva York

THIBOUT, R. 2021. Caracterización de escoria de cobre del sector Panulcillo, región de Coquimbo, y aplicación para la potencial captura de CO₂ atmosférico. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (inédito): 117 pp., Concepción.

THOMAS, H. 1967. Geología de la hoja Ovalle: Provincia de Coquimbo. Editorial Universitaria. Santiago.

URRUTIA, D. 2015. Factibilidad técnica de reactivos alternativos en flotación de molibdenita a nivel de laboratorio” planta molibdeno división Salvador–Codelco Chile. Proyecto para optar al título de ingeniero civil. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería: 208pp. Valparaíso.

VALDERRAMA, L., GONZÁLEZ, M., SANTANDER, M., ZAZZALI, B. 2018. Recuperación de cobre contenido en escoria de cobre mediante flotación. *HOLOS Journal*. N°5: 40-50.

WAGMAN, D.; EVANS, W.; PARKER, V.; SCHUMM, R. & HALOW, I. 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of Physical Chemistry. National Standard Reference Data System*. Data N° 11.

WANG, H.; DOWD, P. & XU, C. 2019. A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature. *Minerals Engineering*. N° 134: 345-355.

YURKEVICH, N.; ABROSIMOVA, N.; BORTNIKOVA, S.; KARIN, Y. & SAEVA, O. 2017. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area. *Toxicological & Environmental Chemistry*. N° 99: 1328-1345.

ANEXO
RESULTADOS MODELO GEOQUÍMICO



Tabla 1: Resumen de elementos tóxicos encontrados en minerales asociados a los minerales identificado por SEM en porcentaje, donde se indica los mínimos (min), máximo (max), promedio (prom) y desviación estándar (desv.est), N/A significa no aplica para el caso.

Mineral	Antimonio				Arsénico				Cobalto				Cobre			
	min	max	prom	desv, est	min	max	prom	des, est	min	max	prom	des, Est	min	max	prom	des, est
Escoria silicatada	0,040	0,130	0,099	0,029	0,070	0,070	0,070	N/A					0,280	1,580	0,930	0,919
Escoria férrica	0,030	0,090	0,065	0,026					0,010	0,270	0,113	0,138	0,020	2,360	0,711	0,683
Arcilla													0,200	1,050	0,435	0,284
Calcopirita	0,140	0,140	0,140	N/A					0,150	0,170	0,160	0,014	7,870	25,410	23,983	1,138
Pirita									0,120	0,250	0,185	0,092	0,130	0,440	0,285	0,219
Calcita	0,060	0,120	0,090	0,027	0,100	0,100	0,100	N/A					0,32	0,32	0,32	N/A
Filosilicato													0,420	1,560	0,776	0,448
Covelina													41,640	41,640	41,640	N/A
Magnetita									0,010	0,560	0,189	0,142	0,110	0,460	0,307	0,179
Titanomagnetita									0,180	0,190	0,185	0,007				
Epsomita									0,110	0,180	0,145	0,049	0,310	4,530	2,780	1,433
Chalcantita													4,081	17,876	11,327	5,922
Mirabilita													0,310	0,680	0,495	0,26
Yeso	0,170	0,330	0,227	0,090									0,120	0,240	0,180	0,060
Otros	0,060	0,060	0,060	N/A					0,200	0,350	0,275	0,106	0,210	5,530	2,870	3,762

Tabla 2: Minerales obtenidos en el modelo realizado en *PHREEQC*, con sus respectivos índices de saturación (IS) para cada una de las etapas descritas.

Mineral	Fórmula	Fase 0			Fase 1			Fase 2		
		5°C	15°C	25°C	5°C	15°C	25°C	5°C	15°C	25°C
Alamosita	PbSiO ₃							-0,3	0,26	0,49
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	0,15	-0,2	-0,5	-0,3	-0,5				
Anglesita	PbSO ₄							-0,2	-0,5	-0,6
Aragonita	CaCO ₃							-0,8	-0,1	0,19
Baritina	BaSO ₄	0,47	0,26	0,07	0,47	0,26	0,07			
Bassanita	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O							-0,6	-0,5	-0,5
Berlinita	AlPO ₄	-0,7	-0,4	-0,3		-0,8	-0,5	-0,2		
Blenda	ZnS	0,9	0,97							
Calcedonia	SiO ₂	0,31	0,08	-0,1		0,08				
Cerusita	PbCO ₃							0,68		
Crandallita-hinsdalita	Ca _{0.6} Pb _{0.4} Al ₃ (PO ₄) _{1.6} (SO ₄) _{0.4} (OH) _{5.4} ·0.6H ₂ O	0,04	0,6	0,63						
Crandallita	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	0,13	0,89	-0,7	-0,9					0,15
Crisocola	CuSiH ₄ O ₅							0,36	0,78	0,92
Cronstedtita-7A	Fe ₂ Fe ₂ SiO ₅ (OH) ₄							-0,7		
Crocoita	PbCrO ₄								0,7	0,35
Cobre	Cu				-0,9	-0,9	-0,3			
Cuprita	Cu ₂ O				0,27	0,39	0,79			
	Cu ₃ (PO ₄) ₂							0,41	0,52	0,53

Continuación tabla 2.

Dafnita	$\text{Fe}_5\text{AlAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,22		-0,1						
Dawsonita	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	0,04	-0,2	-0,5						
Dioptasa	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$							0,23	0,8	
Dolomita-dis	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$								-0,3	0,43
Enstatita	MgSiO_3									-0,7
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							0,87	0,31	0,1
Esmectita	$\text{Ca}_{0.025}\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.15}\text{Al}_{1.25}\text{Si}_{3.5}\text{H}_2$	-0,1	-0	0,31						
Estrengita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							0,62	0,29	0,33
Ferrita-Cu	CuFe_2O_4				0,68		0,51			
Ferrita-Zn	ZnFe_2O_4					-0,3				
Gismondina	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$						0,11			
Goetita	FeOOH	-0,8	-0,6	-0,2						
Heulandita	$\text{Ba}_{0.065}\text{Sr}_{0.175}\text{Ca}_{0.585}\text{K}_{0.132}\text{Na}_{0.383}\text{Al}_{2.165}\text{Si}_{6.8}$ $_{35}\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						-0,2			
Hematita	Fe_2O_3	-0,8	-0,3	0,58						
Hinsdalita	$\text{Al}_3\text{PPbSO}_8(\text{OH})_6$	-1								
Hopeita	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$								-0,7	-0,5
Ilmenita	FeTiO_3	0,99	0,8	0,8	-0,2	-0,4	-0,8			
Lammerita	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$							-0,1	0,01	-0
Lanarkita	$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$							0,32	0,8	0,98
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				0,08	0,24	-0,4	-0,1	0,01	-0

Continuación tabla 2.

Magnesita	$MgCO_3$									-0,4	0,01
Magnesiocromita	$MgCr_2O_4$				0,1						
Magnetita	Fe_3O_4			-0,9							
Margarita	$CaAl_4Si_2O_{10}(OH)_2$					0,19	0,4				
Mordenita	$Ca_{0.2895}Na_{0.361}Al_{0.94}Si_{5.06}O_{12} \cdot 3.468H_2O$			0,55	0,46	-0,2					
Nantokita	$CuCl$	-0,7	-1								
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	0,59	0,42	0,2							
Paralaurionita	$PbClOH$								-0,7	-0,5	-0,5
Petalita	$LiAlSi_4O_{10}$		0,95	0,32	-0,2	-0,7					
Plattnerita	PbO_2							0,45	0,9		
Polidimita	Ni_3S_4			-0,6							
Powellita	$CaMoO_4$							-0,1	-0,1	-0,1	
Rodocrosita	$MnCO_3$							0,12	0,78		
	$Sb(OH)_3$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,02	0,02	0,02	
Trevorita	$NiFe_2O_4$				0,75		0,69				
Vaesita	NiS_2	-0,3	-0,3	-0,3							
Witherita	$BaCO_3$							0,11	0,53	0,57	
Whitlockita	$Ca_3(PO_4)_2$							0,49			
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-0,6	-0,7	-0,7							
	Zn_2SiO_4							0,65			
	Zn_2TiO_4							0,32			