



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Programa Doctorado en Ciencias Geológicas

**Erosión y transporte eólico de material particulado en relaves
mineros: contraste entre clima árido y semiárido.**



Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas

JAVIERA PAZ GERDING GONZÁLEZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2022

Profesor Guía: Alexey Novoselov
Profesor Co-Guía: Juan Morales Sánchez-Migallón
Dpto. de Cs de la Tierra, Facultad de Química
Universidad de Concepción

Agradecimientos

A mis niños por la paciencia infinita a una madre ocupada. A Pato por el apañe y amor de estos años.
A Alexey y Juan, profesores guías que siempre enseñaron, apoyaron, confiaron y animaron a seguir.
Al personal del GEA, por la paciencia con todos mis análisis (Mony, Seba, Evelyn y Nolvía).
A Verónica Oliveros, Úrsula Kelm y Fernanda Álvarez que me acompañaron durante 4 años en las revisiones y apoyo al desarrollo de esta tesis.
A mi hermana Macarena Gerding por los sabios consejos en estos años, para empezar, para seguir y para terminar.
A las abuelas y abuelos, que sin ellos esto hubiese sido más lento.
A mis amigas por darme las energías que a veces faltaban.
¡A todos los que pasaron de alguna u otra forma por aquí, gracias por ser parte de este proceso!



Resumen

Chile es reconocido por ser un país de grandes depósitos mineros, que han sido explotados de manera industrializada desde principios del siglo XX, llegando algunas explotaciones a tener más de 100 años. La extracción y procesamiento mineral lleva consigo la generación de grandes volúmenes de material sin rentabilidad económica alguna llamado relave (o desechos mineros). Uno de los procesos más estudiados relacionado con los desechos mineros procedentes de explotaciones de recursos metálicos es la oxidación de la pirita, la cual conlleva una acidificación de las aguas, transporte de iones y cambios en la mineralogía del relave, en un proceso complejo denominado drenaje ácido de mina. Este proceso dependerá de la presencia de pirita libre, de agua y de otros minerales presentes que pueden ser disueltos aportando metales y mayor acidez o pueden neutralizar las soluciones (como es el caso de los carbonatos). Si la presencia de las soluciones ácidas está ligada a un clima donde la evaporación es mayor a la precipitación, pueden formarse sales eflorescentes en la superficie de estos relaves.

El presente trabajo de investigación evalúa la evolución químico-mineralógica en 2 relaves similares en cuanto al recurso explotado, pero situados en zonas con climas diferentes: Relave Domeyko en clima árido y relave Delirio en clima semiárido. Se estudia, además, la potencial erosión de estos materiales y el impacto que podría tener esto en el entorno. La caracterización de estos depósitos se realiza desde el punto de vista químico (FRX), mineralógico (DRX, SEM-EDS), nano-morfológico (análisis BET, difracción láser) y desde la capacidad de estas superficies de generar material particulado que pueda ser distribuido por corrientes eólicas, mediante un túnel de viento horizontal.

Los análisis mineralógicos, químicos y granulométricos muestran que ambos sitios de estudio presentan distintas superficies, pudiendo determinar 3 grupos principales por medio de estadística. Los grupos definidos representan distintos estados de la evolución de un relave en relación con la oxidación de la pirita. En primer lugar, el clúster Feldespato (FELD) está compuesto principalmente por ese grupo mineral (feldespato), presenta nula o incipiente oxidación de pirita y no presenta óxidos de Fe secundarios. La baja oxidación de este grupo se analiza en detalle a lo largo de esta Tesis. En segundo lugar, el clúster Goethita (GOE), se encuentra presente en los dos relaves estudiados, pero con mayor presencia en relave Domeyko, presenta una oxidación generalizada de las partículas, destacando los óxidos de Fe, principalmente englobando a la pirita. Este grupo, además, se caracteriza por la presencia de carbonato y un tamaño fino de partículas, lo que juntos permiten una oxidación controlada de la pirita, por la retención de humedad de las partículas finas y la neutralización de primeros estadios de oxidación de este mineral, alrededor del cual precipita un halo de óxidos. Por último, está el clúster de Jarosita (JAR) el cual presenta una mayor oxidación, evidenciada por la presencia de jarosita y la cristalización de sales eflorescentes (sulfatos de hierro y aluminio) en la superficie del relave. Este grupo se encuentra en zonas libres de carbonatos y se producen mayoritariamente en el relave Delirio (con clima semiárido).

Esta evolución mineralógica, dependiente de las fases primarias, la granulometría y el grado de humedad ambiental, también puede verse en las nanoestructuras,

porosidad y superficies específicas de cada clúster. Los análisis de adsorción y desorción de Nitrógeno arrojan distintas características para cada clúster, además de diferencias entre muestras superficiales y muestras profundas. Tanto la superficie específica (SSA) como el volumen de poro (Vp) aumentan conforme se desarrolla la acidificación del sistema, siendo el grupo con menor Vp y SSA el de FELD, seguido por GOE y con mayor VP y SSA, se encuentra el clúster JAR. Destacan en este último las muestras de sales eflorescentes que, a pesar de ser parte del grupo JAR, presentan valores bajos de Vp y SSA. Del mismo modo, estas características disminuyen hacia la superficie, presentando todos los grupos mayores valores de Vp y SSA en profundidad que en superficie. Otra propiedad que varía en función del clúster es la nanoporosidad. El grupo FELD se caracteriza por la ausencia de poros cilíndricos y mayor representatividad de poros bottleneck y placa, mientras que en el otro extremo está el grupo JAR, dominado por poros cilíndricos y sin poros del tipo bottleneck; el clúster de GOE, por otra parte, presenta todos los tipos de poros (cilíndricos, bottleneck y placa). Los análisis estadísticos indican que la absorción de metales pesados en el grupo GOE estaría dominado por los poros placa, mientras que en JAR este fenómeno estaría ligado a los microporos, o poros placa y cilíndricos. El grupo FELD y las muestras de sales, no presentan relaciones de absorción de metales pesados con la nanoporosidad indicada.

Los datos del estudio de erosión y emisión de partículas bajo condiciones de viento iguales para cada grupo, indica que los 3 clúster descritos (GOE, JAR y FELD) comienzan la emisión de partículas sobre los 8 m/s. Sin embargo, en el desarrollo de estas emisiones se observa que el grupo FELD, presenta la mayor emisión de partículas de forma constante, seguido por JAR y por último el grupo de GOE. Una de las razones de la mayor emisión en FELD es el proceso de sandblasting, también observado en el grupo JAR, aunque en menor medida. La erosión eólica sobre costras de sulfatos estuvo muy por debajo de lo emitido por los grupos compuestos de partículas y sin evidencias de saltación. Sin embargo, en este grupo se produce de forma esporádica una emisión de mayor intensidad que en los otros grupos a velocidades de viento inferiores (7 m/s).

La oxidación de pirita y otros sulfuros no solo incidirá en la generación de aguas ácidas que pueden alcanzar escorrentías superficiales y subterráneas, sino que también generará cambios mineralógicos y redistribución de metales en la superficie. Si bien estas condiciones de baja acidez en climas semiáridos presentan costras evaporíticas que propician una mayor resistencia a la erosión eólica, estas costras también presentan emisión de partículas a bajas velocidades de viento. Además de esto, la alta emisión reportada en secciones sin costras debido al proceso de sandblasting, podría incluso generar mayor emisión de fases solubles por impacto. Las partículas emitidas en este proceso del clúster JAR (secciones sin costras), presentan características nanoestructurales que pueden ayudar a la adsorción de metales y elementos contaminantes que, debido precisamente al tipo de porosidad, podrían ser liberados fácilmente poco tiempo después. Estos datos apuntan a que este proceso podría tener un mayor impacto en el medioambiente.

Abstract

Chile is recognized as a country of large mining deposits which have been extracted towards industrialized mining processes since the beginning of the 20th century, being some of the mines older than 100 years. Mineral production and processing leads to the generation of large volumes of non-economic material called tailings (or mining wastes). One of the most studied processes related to mining wastes from metallic ores is pyrite oxidation, leading to water acidification, ion transport and changes in tailings mineralogy, in a complex process called acid mine drainage. This process will depend on the presence of free pyrite, water and other minerals present, which can be dissolved, contributing to the release of metals and the concomitant increase of acidity level. On the other hand, it would also neutralize the solutions due to the presence of alkaline phases (as in the case of carbonate ions). If the presence of acid solutions is linked to a climate where evaporation is greater than precipitation, efflorescent salts may form on the surface of these tailings, promoting the formation of hard crusts on top of the tailing materials.

The present research work evaluates the chemical-mineralogical evolution in two tailings, similar in terms of the mining resource, but located in areas with different climates: Domeyko tailings, which is under arid climate and Delirio tailings under semi-arid climate. The potential erodibility of these materials and the potential impact associated on the environment is also studied. The characterization of these deposits is carried out from the chemical (XRF), mineralogical (XRD, SEM-EDS), nano-morphological (BET analysis, laser diffraction) point of view and from the capacity of these surfaces to generate particulate material that can be distributed by wind currents, through a horizontal wind tunnel.

The mineralogical, chemical and granulometric analyses show that both study areas present different surface properties, determining 3 main groups by using statistics. The defined clusters represent different states of tailings evolution in relation to pyrite oxidation. Firstly, the Feldspar cluster (FELD) is mainly composed of this mineral group (feldspar), which shows null or incipient pyrite oxidation and does not present secondary Fe oxides. The low oxidation of this cluster is discussed in detail throughout the thesis. Secondly, the Goethite cluster (GOE), present in the two tailings studied, but with greater presence in the Domeyko tailings, shows a generalized oxidation of the particles, highlighting the Fe oxides, mainly involving pyrite. This cluster is also characterized by the presence of carbonate and fine particle size, which together allow a controlled oxidation of pyrite by the retention of moisture of fine particles and the neutralization of the first stages of pyrite oxidation, precipitating a halo of oxides around the pyrite grains. Finally, there is the Jarosite cluster (JAR) which presents a higher oxidation, evidenced by the presence of jarosite and the crystallization of efflorescent salts (iron and aluminum sulfates) on the tailings surface. This group is found in carbonate-free zones and occurs mostly in the Delirio tailings (semi-arid climate).

This mineralogical evolution, dependent on primary phases, grain size and ambient humidity can also be seen in the nanostructures, porosity and specific surfaces of each cluster. Nitrogen adsorption and desorption analyses provide different characteristics for each cluster, as well as differences between surface and deep samples. Both the specific surface area (SSA) and pore volume (V_p) increase as the

acidification of the system develops, being the cluster with the lowest Vp and SSA the FELD cluster, followed by GOE and with the highest VP and SSA, the JAR cluster. The samples of efflorescent salts stand out in the JAR cluster, which, despite being part of the JAR group, present low Vp and SSA values. Similarly, these characteristics decrease towards the surface, showing that all groups have higher Vp and SSA values at depth than close to the surface. Another property that varies depending on the cluster is nanoporosity. The FELD cluster is characterized by the absence of cylindrical pores and greater representation of bottleneck and plate pores, while at the other extreme is the JAR cluster, dominated by cylindrical pores and no bottleneck pores; the GOE cluster, on the other hand, presents all types of pores (cylindrical, bottleneck and plate). Statistical analyses indicate that heavy metal adsorption in the GOE cluster would be dominated by plate pores, while in JAR this phenomenon would be linked to micropores, or plate and cylindrical pores. The FELD group and the salt samples do not show heavy metal adsorption ratios with the specified nanoporosity.

The data from the erodibility and particle emission study under identical wind conditions for each group indicates that the 3 clusters described (GOE, JAR and FELD) start particle emission above 8 m/s. However, in the development of these emissions it is observed that the FELD cluster presents the highest particle emission constantly, followed by JAR and finally the GOE cluster. One of the reasons for the higher emission in FELD is the sandblasting process, also observed in the JAR group, although to a smaller magnitude. Wind erosion on sulfate crusts was significantly below that emitted by the groups composed of particles and no evidence of saltation. However, in this group there is sporadic emission of greater intensity than in the other groups at lower wind speeds (7 m/s).

Oxidation of pyrite and other sulfides will not only generate acidic water that can reach surface and subway runoff, but will also generate mineralogical changes and redistribution of metals at the surface. Although these conditions of low acidity in semi-arid climates present evaporite crusts that provide greater resistance to wind erosion, these crusts also present particle emission at low wind speeds. In addition to this, the high emission reported in sections without crusts due to the sandblasting process could even generate higher emission of soluble phases by the impact. The emitted particles in this JAR cluster process (non-crusted sections), present nanostructural characteristics that can help the adsorption of metals that, precisely due to the type of porosity, could be easily released shortly after. These data point to the fact that this process (pyrite oxidation) could have a greater impact on the environment and public health.

Índice de contenidos

Agradecimientos	1
Resumen	2
Abstrac	4
Índice de contenidos	6
Índice Figuras	7
Índice de tablas	8
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	
1.1 Formulación del problema.....	9
1.2 Hipótesis.....	15
1.3 Objetivos.....	15
CAPÍTULO II: CLIMATE AND PYRITE: TWO FACTORS TO CONTROL THE EVOLUTION OF ABANDONED TAILINGS IN NORTHERN CHILE	
Abstract.....	17
2.1 Introduction.....	18
2.2 Tailings and study area.....	21
2.2.1 Domeyko Tailing.....	21
2.2.2 Delirio Tailing.....	22
2.3 Material and Methods.....	23
2.3.1 Sampling.....	23
2.3.2 Chemical and Mineralogical Characterization.....	26
2.3.3 Moisture and pH.....	26
2.3.4 Particle size distribution and morphological study.....	26
2.3.5 Statistical Analysis.....	27
2.4 Results.....	28
2.4.1 Characterization of tailings.....	28
2.4.2 Statistical Analysis.....	30
2.4.3 Mineralogy, chemistry and particle size distribution of tailings by selected clusters.....	34
2.4.4 Moisture and pH.....	36
2.4.5 Morphological Analysis in Pyrite.....	37
2.5 Discussion.....	39
2.6 Conclusions.....	45
2.7 Acknowledgements.....	46
2.8 References.....	46
CAPITULO III: MICROSTRUCTURAL FEATURES OF WEATHERED TAILINGS IN THE NORTHERN CHILE	
Abstract.....	53
3.1 Introduction.....	54
3.2 Study sites.....	55
3.3 Materials and methods.....	57
3.3.1 Sampling, mineralogical, chemical and granulometric analysis.....	57
3.3.2 BET analysis.....	57
3.3.3 Pore characteristics.....	58
3.3.4 Statistical Analysis.....	60
3.4 Results.....	61
3.5 Discussion.....	65
3.6 Conclusions.....	69
3.7 Acknowledgements.....	70
3.8 References.....	70

CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN DE SALES EFLORESCENTES	
4.1 Introducción	74
4.2 Metodología.....	77
4.2.1 Muestreo.....	77
4.2.2 Análisis químicos y mineralógicos.....	77
4.2.3 Ensayo de cristalización de sales eflorescentes.....	78
4.3 Resultados.....	78
CAPÍTULO V: EVALUACIÓN DE LA EROSIÓN EÓLICA	84
5.1 Introducción.....	84
5.2 Metodología.....	86
5.2.1 Superficies erodables.....	86
5.2.2 Túnel de viento.....	87
5.3 Resultados.....	88
5.3.1 Mineralogía y granulometría.....	88
5.3.2 Ensayo erosión eólica en túnel de viento.....	89
CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN	96
6.1 Evolución mineralógica, química y morfológica de las partículas en relaves mineros.....	96
6.2 Distribución de elementos potencialmente tóxicos y/o económicos.....	100
6.3 Erosión eólica de relaves.....	103
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES	109
REFERENCIAS	112
ANEXOS	
ANEXO A: Referente al Capítulo 2.....	118
ANEXO B: Referente al Capítulo 3.....	126
ANEXO C: Referente al Capítulo 4.....	135
ANEXO D: Referente al Capítulo 5.....	136



Índice de Figuras

Figura 1.1: Emisiones naturales y antropogénicas de material particulado, según potencial, concentración y riesgo para la salud humana (tomado de Csavina et al., 2012)	11
Figura 1.2: Hipótesis de trabajo.	15
Figura 2.1: Ubicación de sitios de estudio. Relave Domeyko y Delirio, sus puntos de muestreo y condiciones climáticas	24
Figura 2.2: Fotografías de superficies de ambos relaves	25
Figura 2.3: Correlograma con parámetros mineralógicos, químicos y granulométricos.	31
Figura 2.4: Análisis de componentes principales y clusterización jerárquica.	32
Figura 2.5: Pérdidas y ganancias de contenido mineral entre superficie y horizonte a 50 cm	35
Figura 2.6: Características morfológicas de pirita, según clima, clúster y profundidad.	38
Figura 3.1: Ubicación de las zonas de estudio. Domeyko y Delirio	56
Figura 3.2: Volumen de mesoporo, fractal (FHH) y superficie específica para cada cluster	61
Figura 3.3: Correlación entre fracción granulométrica menor a 2 μm y BET	62
Figura 3.4: Características microestructurales y minerales	65
Figura 3.5: Nanoporosidad y su afinidad con diferentes elementos tóxicos	69
Figura 4.1: Oxidación de pirita y sus productos	76

Figura 4.2: Fotografías de sales eflorescentes colectadas en terreno	79
Figura 4.3: Comparación en Mn, Co, Ni, Cu y As en clúster JAR y costras eflorescentes	80
Figura 4.4: Imágenes SEM-EDS de sales eflorescentes	82
Figura 4.5: Cristalización de sales controlada	83
Figura 5.1: Suspensión de partículas por actividad eólica	84
Figura 5.2: Bandejas con muestras utilizadas en el túnel de viento	87
Figura 5.3: Túnel de viento	88
Figura 5.4: Emisión de partículas PM10 para cada clúster	90
Figura 5.5: PM10, PM2.5 y PM10 para clúster GOE	92
Figura 5.6: PM10, PM2.5 y PM10 para clúster JAR	93
Figura 5.7: PM10, PM2.5 y PM10 para clúster FELD	94
Figura 5.8: PM10, PM2.5 y PM10 para sales eflorescentes	95
Figura 6.1: Concentración de Cu, Co y Ni en sales eflorescentes	101
Figura 6.2: Velocidad umbral de fricción	106
Figura 6.3: Emisión de partículas y límite de PM10 en norma de calidad de aire Chilena	109

Índice de Tablas

Tabla 2.1: Datos de humedad y pH tomados en terreno	37
Tabla 2.2: Análisis de liberación de granos de pirita para cada clúster y zona climática	38
Tabla 3.1: Concentración de metales pesados y metaloides en clúster	55
Tabla 3.2: Volumen de micro, meso y macro poro en clúster JAR, GOE y FELD	63
Tabla 4.1: XRF de sales eflorescentes	79
Tabla 4.2: XRD cualitativo de sales eflorescentes	81
Tabla 4.3: XRD de sales recristalizadas	83
Tabla 5.1: Granulometría muestras de túnel de viento	89

CAPÍTULO I: Introducción

1.1. Formulación del problema

El desarrollo de la minería en Chile data desde la época de los Incas hasta el presente. Dicha actividad ha ido dejando su huella no solo a través del cambio paisajístico sino también, y de forma paralela, mediante el desarrollo socioeconómico en numerosas zonas del país, lo cual ha hecho que Chile sea uno de los países más desarrollados de América Latina.

Sin embargo, asociado a este desarrollo socioeconómico la explotación minera va dejando huella en valles o explanadas adyacente a dicha actividad. Se trata de gran cantidad de material estéril, el cual es acumulado como roca o como material fino proveniente de procesos minero-metalúrgicos, más conocidos como relaves mineros. Estos están compuestos por partículas angulosas a subangulosas, con tamaños entre 3.9 μm y 625 μm , pudiendo ser más finas si se refieren a relaves de flotación (Kossoff et al., 2014) y su composición química-mineralógica dependerá del material que se procese en planta metalúrgica.

Estos depósitos de relave, además de contener todos los elementos asociados a minerales formadores de roca (tales como Si, Al, K, Na, Ca, Fe y Mg entre otros), también contiene todos aquellos metales y metaloides que acompañaban a la mena de Cu, Au o Ag que se haya explotado, los cuales son principalmente As, Sb, Hg, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, REE entre otros. Estos elementos, dependiendo de su concentración y de la fase mineral que los contiene, pueden ser considerados como elementos de importancia económica y al mismo tiempo como potenciales riesgos para la salud pública, ya que algunos de ellos son elementos que en concentraciones determinadas son considerados altamente tóxicos (Cesar et al., 2022; Dong et al., 2021). Por otro lado, la fase mineralógica en la cual se encuentre dicho elemento será fundamental para evaluar su efecto en la comunidad y medioambiente; siendo los hidróxidos, sulfatos y carbonatos más propensos a liberar elementos (mayor solubilidad) bajo ciertas condiciones fisicoquímicas, que fases más reducidas como sulfuros (Carbone et al., 2013).

En las últimas décadas, diversas investigaciones se han centrado en la dispersión de metales pesados desde los depósitos de relaves por vía húmeda, siguiendo los cursos de agua (Higueras et al., 2004; Oyarzún et al., 2012; Oyarzun et al., 2011). Sin embargo, estos metales pueden ser distribuidos en el medio ambiente por otras vías además del agua, como aire (viento), suelo o biota; siendo el aire el medio de transporte que alcanza mayores distancias, pudiendo tener un impacto continental (Breshears et al., 2003; Csavina et al., 2012).

La erosión eólica es un proceso que ocurre de forma habitual en zonas con clima árido, sin embargo, está presente de forma clara en zonas de climas semi-áridos a subtropicales o templados con períodos secos (Csavina et al., 2012). El transporte más claro de partículas por la acción del viento puede verse en el transporte de sedimentos desde el Sahara hasta el continente europeo, quedando de manifiesto el poder que tiene el viento en el transporte de partículas erosionadas (Barkan et al., 2005). Csavina et al. (2012) realizan una revisión de literatura, donde exponen cómo la minería provee de gran cantidad de material particulado a la atmósfera, siendo considerada la actividad antrópica con un elevado potencial de riesgo sobre la salud pública, ya que la concentración de contaminantes es muy elevada como se observa en la figura 1.1. Por ejemplo, se calcula que el 60% del total del As presente en la atmósfera es producto de la minería (Csavina et al., 2012).

Varios estudios, en diversas regiones del mundo, han informado el impacto de partículas provenientes de relaves sin remediación alguna, en comunidades o medioambiente (Andraos et al., 2019; Brotons et al., 2010; Csavina et al., 2012; Dentoni et al., 2019; Doumas et al., 2018; Gonzales et al., 2014; Khademi et al., 2018; Marrugo-Negrete et al., 2014; Moreno et al., 2007; Ojelede et al., 2012; Redwan y Rammlair, 2012). Bejaoui et al. (2016) evidencian un alcance de esta contaminación a una distancia de 5 km, abarcando 180 ha. Además de la erosión eólica que puedan sufrir estos relaves, la acción antrópica sobre estos, una vez inactivos, es de vital importancia para la generación de material particulado (PM) atmosférico. Tanto en Chile como en otros países, estos depósitos pueden quedar cercanos a comunidades, las cuales utilizan estos depósitos para transitar de un lugar a otro o incluso para realizar actividades deportivas, desconociendo la química que estos lugares pueden llegar tener. En este ámbito Corriveau et al., (2011)

analizaron la química del polvo generado por actividades recreacionales sobre depósitos de relave de Au en Nueva Escocia, estos datos arrojaron niveles superiores a los permitidos en las líneas base de arsénico para PM en Canadá.

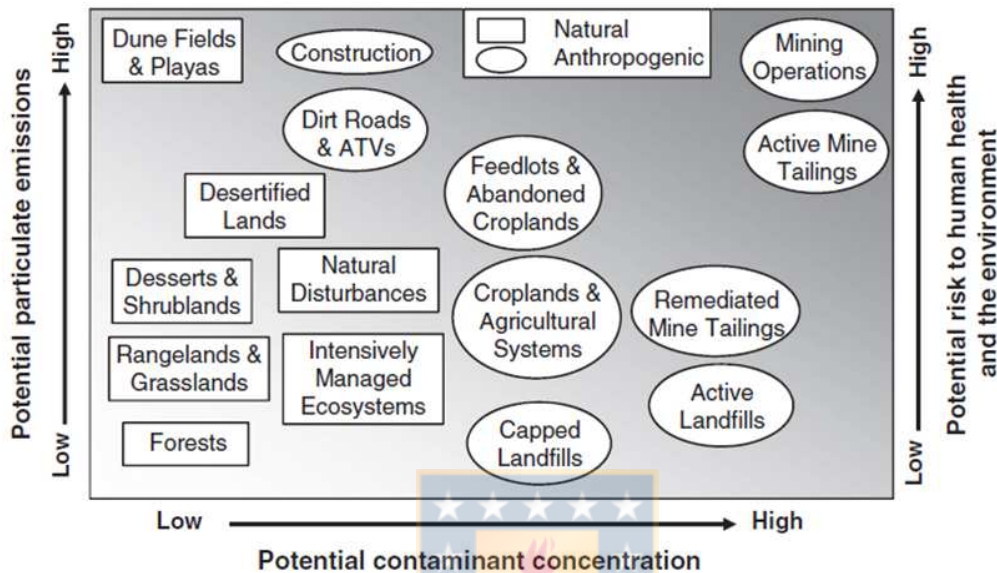


Figura 1.1: emisiones naturales y antropogénicas de material particulado, según potencial, concentración y riesgo para la salud humana (tomado de Csavina et al., 2012).

La erosión eólica en depósitos tipo relave, y por ende el material particulado suspendido, se ve acrecentado cuando estos depósitos se encuentran inactivos o en estado de abandono, debido a la falta de prevención una vez cesada la actividad minera (Fernández-Caliani et al., 2010; Kon et al., 2007; Moreno et al., 2007), llegando incluso a niveles sobre los $2100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cuando los vientos superan los 25 km/h en zonas aledañas a estos depósitos (Sudáfrica, Ojelede et al., 2011).

Desde hace pocos años, la erosión eólica en zonas de relaves mineros, y el polvo generado de ese proceso, ha sido reconocida como un potencial peligro para la salud pública. Los relaves procedentes de minería metálica tienen, por lo general, leyes medias en metales pesados que pueden resultar no dañinas para la salud, pero que pueden ser concentradas por procesos geoquímicos secundarios, por ejemplo sales eflorescentes (Romero et al., 2006), y dispersadas por la acción eólica generando así un impacto ambiental y sanitario (Moreno et al., 2007).

Diversos estudios han encontrado un fraccionamiento de metales pesados en función del tamaño de partículas, siendo estos concentrados en las fracciones más finas (Gomes et al., 2016; Hayes et al., 2012; Moreno et al., 2007; Samara y Voutsas, 2005). Por lo general, estos metales pueden estar presentes como sulfuros, sulfatos o contenidos en óxidos e hidróxidos de Fe según la dinámica geoquímica que tenga el depósito de relave. El estudio realizado por Moreno et al. en el 2007, indica que la fracción menor a 10 μm está enriquecida en elementos tóxicos como As y Pb, que estarían ligados a óxidos e hidróxidos de Fe. Esta redistribución de metaloides y metales pesados desde los sulfuros a nuevas fases hidratadas dependerá de la mineralogía original, el pH y estado redox del depósito y el clima imperante en la zona, entre otros factores (Dold y Fontboté, 2001; Doumas et al., 2018; Kossoff et al., 2014; Meza-Figueroa et al., 2009). La oxidación de sulfuros, principalmente de la pirita, conlleva una sucesión de reacciones que van generando soluciones ácidas encargadas de disolver minerales (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982). El destino de estas soluciones ácidas cargadas en cationes y aniones dependerá del clima imperante; en ambientes áridos a semiáridos, dominados por evaporación, estas soluciones podrán formar sales eflorescentes en la superficie de los relaves, debido al ascenso de estas por capilaridad, mientras que, en climas con mayor precipitación y humedad, estas soluciones descenderán a niveles más profundos, precipitando fases al contacto con aguas meteóricas (Dold y Fontboté, 2001).

Meza (2009) señala que estas fases secundarias (sales eflorescentes) son por lo general de grano fino y muy susceptibles a la erosión del viento, evidenciando en su trabajo que en un clima semi-árido la mayor dispersión de metaloides se produce por la erosión eólica de estas sales.

Grover et al. (2015) señala además que las sales eflorescentes (cloruros, sulfatos o arseniatos, entre otras fases) sobre depósitos de relave son recipientes temporales de metales pesados, los cuales pueden ser disueltos por lluvias e incorporados en aguas subterráneas, o pueden ser erosionados por vientos e incorporados en la atmósfera. La generación de este tipo de fases solubles incrementa la biodisponibilidad de metales para los humanos, aumentando su toxicidad al ser inhalados y/o ingeridos (Hayes et al., 2012; Jerz y Rimstidt, 2003; Palumbo-Roe et al., 2013; Stumbea et al., 2019).

El riesgo para la salud pública por contacto con este tipo de materiales provenientes de relaves es muy variado. Por una parte, la inhalación o ingesta de metaloides y metales pesados (As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Zn, etc.) en una concentración determinada puede provocar enfermedades de diferente gravedad, incluyendo varios tipos de cáncer.

Además de la inhalación por parte de humanos y animales, la acumulación de metales pesados en el suelo puede afectar a plantas y cultivos, los cuales serán absorbidos por algunas plantas, llegando a concentrar metales tóxicos para la salud en sus partes comestibles (Béjaoui et al., 2016; Bermudez et al., 2012; Doumas et al., 2018; Soltani et al., 2017). Incluso, la acumulación de partículas atmosféricas ricas en metales pesados (Fe en este estudio en particular) puede afectar a acuíferos según estudio de Guo et al. (2017), afectando de este modo a fuentes de agua potable. Csavina et al. (2012) además mencionan impactos del PM atmosférico en la radiación solar o en el derretimiento de nieves y/o hielos eternos por alteración del albedo debido a las de partículas atmosféricas.

La movilidad, la biodisponibilidad y la ecotoxicidad dependerán más de la especiación del metal que de su cantidad (Soltani et al., 2017). Un metal que se encuentre en una fase soluble tiene más posibilidad de ser adquirido por una planta a través de sus raíces o ser incorporado en el torrente sanguíneo si es inhalado. Sin embargo, “la solubilidad” de la fase dependerá de las condiciones a las que se vaya a someter estas partículas: calidad del suelo o del agua si estas son depositadas; o de condiciones extremas si estas son ingeridas o inhaladas.

Relaves en Chile: casos de estudio

En Chile se encuentran 757 depósitos de relave distribuidos desde la Región de Coyhaique hasta la Región de Arica y Parinacota, siendo la Región de Coquimbo la que contiene mayor cantidad alcanzando un 52.2%, seguido de Atacama (21.8%), Valparaíso (10.9%) y Antofagasta (6.4%) (SERNAGEOMIN, 2020). Estos depósitos van desde 200 m³ hasta 3.000.000.000 m³ y su química general puede observarse en los archivos disponibles online en la página del SERNAGEOMIN. En estos datos es posible apreciar niveles de metales tóxicos preocupantes en algunos relaves del

norte de Chile, por ejemplo, con más de 32000 ppm de Pb (Región de Atacama), o más de 30000 ppm de Zn (Antofagasta y Coquimbo) o As (Atacama) o más de 30 ppm de Hg (Atacama y Coquimbo), entre otros metales.

El estudio ambiental de relaves en Chile ha estado enfocado en la última década principalmente en el drenaje de aguas ácidas y los cambios geoquímicos que ocurren dentro de estos (Dold y Fontboté, 2002; Higuera et al., 2004; Oyarzún et al., 2012). Hoy en día se tiene más información de la química de los relaves chilenos (SERNAGEOMIN, 2020) debido al interés por reprocesar estos depósitos antiguos que aún tienen leyes económicamente rentables. Sin embargo, poco ha sido el estudio de la contaminación atmosférica que estos pasivos ambientales generan, si bien se sabe que son los causantes de aumentos de tasas de enfermedades respiratorias en algunas ciudades del Norte de Chile, no ha habido un trabajo exhaustivo que estudie este fenómeno y entregue los alcances de estas partículas. Solo existen algunos trabajos en Chile, como los de Espinace et al. (2006) y Kon et al. (2007) que evalúan la erosión eólica de estos depósitos desde el punto de vista de estabilidad o procesos que ocurren en la superficie, sin considerar el impacto ambiental como tal, y trabajos sobre los procesos geoquímicos que se desarrollan dentro de los relaves que son capaces de removilizar metales, como el de Dold et al. (2001), en los relaves de Andina, El Salvador y Teniente, y el trabajo de Novoselov y Kelm (2018) en Ovalle.

Por lo general, como indican Sims et al. (2013), las evaluaciones de contaminación ambiental, tanto para agua como para aire, se centran en depósitos de relaves situados en climas semi-áridos a húmedos, quedando un vacío en la evaluación en climas hiperáridos, clima dominante en el Norte grande de Chile.

En base a lo expuesto, el objetivo central de esta tesis doctoral consiste en evaluar la influencia que tiene el clima (humedad relativa, precipitación y viento) sobre la evolución de depósitos de relaves y cómo este incide en la dispersión de metales pesados y partículas de PM inferiores a 10 μm de diámetro (PM10). Se fundamenta en la caracterización geoquímica, mineralógica y morfológica de las partículas del relave con énfasis en la capa potencialmente erosionable por viento y en evaluaciones de erosión eólica mediante túnel de viento.

1.2. Hipótesis

El clima imperante sobre un depósito de relave y su mineralogía juegan un rol importante en la formación de horizontes de neofases (costras de sulfatos, carbonatos o nitratos, entre otros), las cuales están estrechamente relacionadas con el tipo y la cantidad de partículas que se distribuyen con el viento. La presencia de neofases puede disminuir la cantidad de partículas erosionadas, pero estas serán más ricas en metales pesados y a la vez más solubles, generando mayor impacto en el medioambiente.

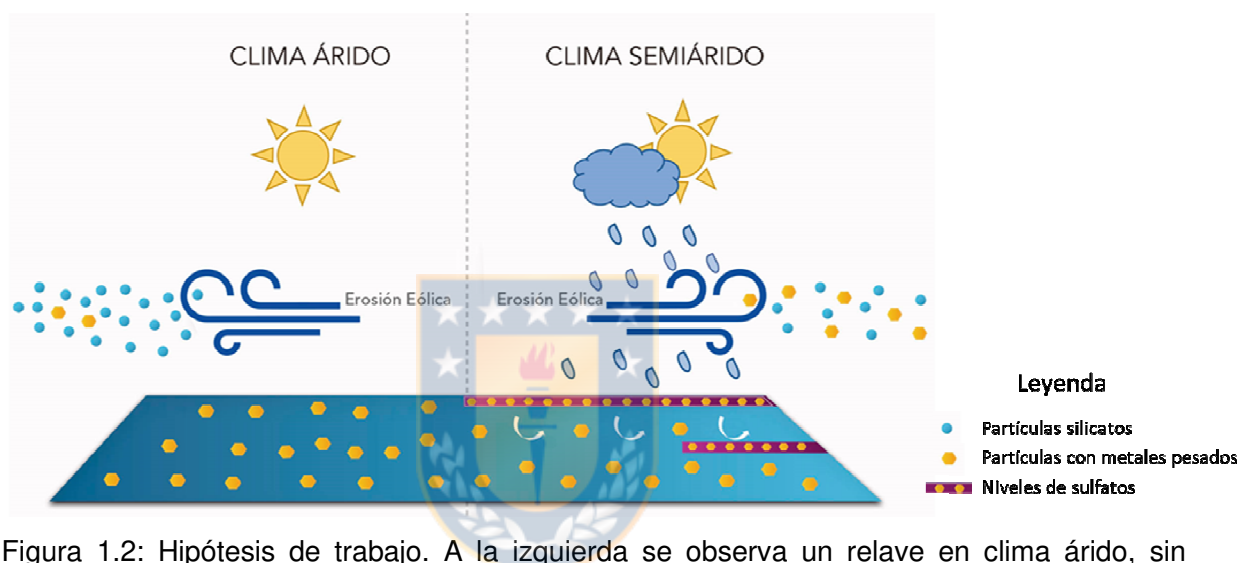


Figura 1.2: Hipótesis de trabajo. A la izquierda se observa un relave en clima árido, sin generación de costras evaporíticas y mayor emisión de partículas por acción eólica. Por el contrario, a la derecha de la imagen se observa el mismo relave, pero en clima semiárido, con desarrollo de costra evaporítica, menor emisión de partículas por erosión eólica, pero con mayor carga de metales.

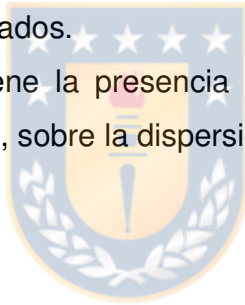
1.3. Objetivos

Objetivo general:

Evaluar las diferencias en la emisión de metales pesados en relaves expuestos a diferentes climas (árido y semiárido), tanto en cantidad de polvo emitido por acción del viento, como su composición química y mineralógica.

Objetivos específicos:

- 1.- Evaluar y caracterizar la disponibilidad de partículas erosionables de las superficies de los relaves por la acción del viento.
- 2.- Estudiar la resistencia a la erosión eólica de cada superficie de relave
- 3.- Comprender la dinámica interna de las partículas presentes en las superficies de los relaves, tanto desde el punto de vista físico como químico y su influencia en la redistribución de metales pesados.
- 4.- Evaluar el efecto que tiene la presencia de fases minerales neoformadas, en forma de costras evaporíticas, sobre la dispersión de partículas contaminantes.



CAPÍTULO 2: Climate and Pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile

Gerding, J., Novoselov, A.A., Morales, J., 2021. Climate and pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile. *Journal of Geochemical Exploration* 221, 106686. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106686>

Abstract

The environmental impact of abandoned sulfide-bearing tailings mainly associated with the generation of highly acidic, toxic waters causes a widespread public concern. Meanwhile, a fundamental understanding of the relationship between the secondary mineralogy produced by pyrite dissolution and the wind erosion on these artificial deposits has remained elusive. Here we address this gap in knowledge by elucidating the factors that control the tailings surface erodible by wind.

Chile has developed its mining industry for decades, mainly in the north of the country, where desert landscapes dominate. Many of the tailings have been abandoned to the weather. Two areas of study with different climates ranging from arid to semiarid were evaluated by mineralogy, chemistry and particle size. Using statistical analysis, we demonstrated that it is possible to establish distinct types of alterations, which differ in secondary mineralogy mainly, giving rise three clusters: feldspar-dominated (without secondary mineralization), goethite-dominated and jarosite-dominated (with presence of efflorescent salts). When observing these clusters in the field, different surfaces characterize by contrasting cohesion and wind erodibility potential. Although selected clusters in both deposits share a similar set of minerals, the particle size, amount of pyrite and its by-products vary from one site to another. In addition, the microscopic morphology of the pyrite grains from both the uppermost section and deeper levels of the tailings reveals greater oxidation/dissolution in semiarid climate over arid climate, as well as more spherical particles in the surface levels and elongated ones in depth.

Together, these data evidence that pyrite alone, regardless of its content and particle size, does not generate acidic solutions leading to the precipitation of secondary phases. The extent of secondary mineralization is also linked to the

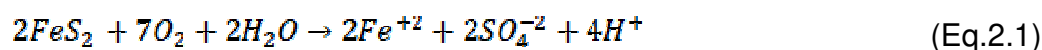
climate (available humidity), tailing permeability and pH-neutralizing primary phases. Depending on these variables, different potentially erodible surfaces showing to a greater or lesser cohesion of particles and higher or lower contents of toxic metals, which, in turn, is the reason for these tailings to become a public health issue.

Keywords: tailings, pyrite, arid & semiarid climate, wind erosion, Chile

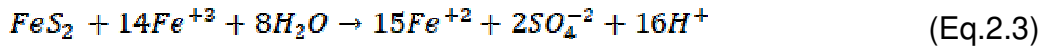
2.1. Introduction

The extraction of metals of interest in the current metallurgical industry is more efficient than a few decades ago. In addition to the growing demand for elements that previously were not considered as a valuable resource, it has turned the old tailings dams in a new focus of exploration of metals such as Co, Mo, REE, and many others (Andrews et al., 2013; Hammas-Nasri et al., 2016; Lottermoser, 2011; Lutandula and Maloba, 2013). This leads us to query what is the environmental impact triggered by tailings and their exploration. The transport of particles by the wind is considered as one of the main pollution contributors. The factors driving the wind erosion are the mineralogy and the climate where tailings deposits are found (Csavina et al., 2012; Meza-Figueroa et al., 2009; Redwan and Rammlmair, 2012).

Mine tailings generated from the flotation of metallic ores are characterized by fine granulometry (less than 400 μm) and a mineralogy dominated by silicates and sulphides (Csavina et al., 2012; Kossoff et al., 2014). One of the triggers for eventual mineralogical changes within this type of deposit is the presence of sulfides in the mineralogy, especially pyrite, exhibiting an accelerated dissolution versus silicate minerals at $\text{pH} > 4$ (Kargbo and Chatterjee, 2005). In the presence of oxygen and water, they can oxidize releasing sulfate anions (SO_4^{-2}) and Fe^{+3} (Eqs. 2.1-2.2) (Wang et al., 2019).



Additionally, these reactions liberate protons (H⁺) generating acid solutions which promote further dissolution reactions of ores and gangue (Hayes et al., 2014). O₂ is suggested as a main oxidizing agent. However, when oxidation progresses and Fe⁺³ ions are generated, they become responsible for oxidation (Eq. 2.3), always in the presence of water (Guevremont et al., 1998; Rosso et al., 1999).



This phenomenon explains the concentration of metals within the tailings fluids by dissolution of sulfides and other minerals (Evangelou and Zhang, 1995; Moses et al., 1987; Nordstrom, 1982). Due to the environmental pH, oxidation state and bulk mineralization changes, these solutions precipitate different secondary mineral phases. Fe oxides and hydroxides deposit at neutral and alkaline pH, while Fe sulfates are found more often under acid pH. The value of pH and, as a consequence, the prevalence of Fe sulfates or Fe oxide-hydroxides depend on the exact conditions in which pyrite dissolution takes place; i.e., the abundance of water, temperature, redox conditions and duration of interaction (Clemente and Huntsman, 2019; Nordstrom, 1982; Paktunc, 2013).

The amount of water needed to oxidize pyrite and precipitate secondary products such as Fe oxides and sulfates is fundamental. León et al. (2004) showed that the most effective dissolution of pyrite for optimal acid generation corresponds to the water-rock (W/R) ratio of 0.25-0.75. A similar study carried out by Wang et al. (2019) concluded that in 10 years, 50% of pyrite grains with size of 30 μm can be oxidized under 25% water saturation and temperature of 25°C. Henceforward, the amount of available water limits the generated acidity and determines the precipitation of secondary minerals.

Likewise main components, the dissolution of sulfides liberates potentially toxic metals and metalloids, such as As, Bi, Cd, Co, Sb, Pb, in variable concentrations depending on the deposit of origin (Giuliano et al., 2007; Sims et al., 2013; Yurkevich et al., 2017). Trace elements can be transported and coprecipitated by secondary mineral. The sorption of these by-products via Fe oxyhydroxides have been

extensively studied due to their potential hazard (Gomes et al., 2015; Hartley et al., 2004; Ni et al., 2009; Schaidler et al., 2014). However, there are some other secondary minerals with higher solubility able to uptake heavy metals within their structure (Prieto et al., 2013; Stumbea et al., 2019). The contaminated salt minerals being highly soluble present a greater threat to the environment (Del Rio-Salas et al., 2019; Jambor et al., 2000; Romero et al., 2006).

The formation of efflorescent salts depends on the amount of mineralized solutions and the extent of evaporation rates. The crystallized crust of salt could lead to further consolidation of the surface material preventing wind erosion (Ravi et al., 2006; Redwan and Rammlmair, 2012). In this context, Corriveau et al. (2011) evaluated mineral phases with As emitted from an old tailing with anthropic activity on it. Those authors revealed that the transport transit and other human activities on the deposit release finer As-bearing particles due to crust cracking.

The dust levels in the environment near the mines and waste tailings have been widely studied, since they affect the quality of air in communities and agriculture soils (Boussen et al., 2013). In particular, the emission of particulate matter from the tailings as a consequence of wind erosion has been examined in a number of researches (Corriveau et al., 2011; Hayes et al., 2012; Meza-Figueroa et al., 2009; Moreno et al., 2007; Ojelede et al., 2012; Redwan and Rammlmair, 2012; Soltani et al., 2017). Those particles were found at a distance up to 6 km away from the dams (Castillo et al., 2013).

Chilean tailings facilities provide an excellent opportunity to study the relationship between climatic factors and mineralogy and their effects on dust transported by wind. In Chile, there are more than 740 tailings, of which 80% are located north of 36°S, under arid and semiarid climatic conditions, and 77% are inactive or abandoned (SERNAGEOMIN, 2018). Under these climates, wind-driven erosion and transport are predominant mainly due to low humidity of the soils and the scarce vegetal cover. This makes wind the most important in terms of pollution. A possible reprocessing of those deposits could cause a greater dust pollution than those already emitted by the natural process of wind erosion (Csavina et al., 2012; Reheis, 2006).

The main aim of this work is to estimate the potential dust emission of tailing surfaces affected by two different climate regimes; i.e. arid and semiarid. We examine the factors that promote the degradation of sulfides and the consequent tailings surface change linking with remobilization of pollutants. For this purpose, we evaluated the mineralogy, chemistry and particle size distribution of materials at different depths within the tailings. This study was conducted on assumption that all mineralogical, chemical and granulometrical changes associated with wind weathering occurred at a greater extent in the uppermost horizons of the tailing column and can be assumed negligible at the depth of 50 cm.

2.2. Tailings and study area

We collected 98 samples from Domeyko (-28.956168, -70.886112) and Delirio (-30.878823, -71.240821) tailing deposits located in arid and semiarid climates respectively. The study sites were chosen based on the contrasting rainfalls, an extended period of at least 20 years without operations and any remediation, and the similar mineralogy with presence of pyrite. Fig. 2.1 represents the study areas with locations of sampling points and the climate features, including precipitation, evaporation, directions and speed of wind. The typical views on the sampling sites in both tailings are shown in Fig. 2.2

2.2.1. Domeyko Tailing

The flotation and cyanidation plant were installed in Domeyko in the 1930s. The origin of this material is unknown, since more than 100 Au veins fed the plant according to the records of Mining History of Gold in Chile (Millan, 2001). The internal reports of ENAMI suggest the processed veins belonged to the oxidation zone of the deposits and composed mainly by quartz and calcite with remnants of sulfides, principally pyrite. The Domeyko plant operated until 1990, distinguishing 2 types of tailings within the area studied. Au tailings product of flotation process and subsequent agitation with cyanide in the tail deposited until 1970 (DK_old – points 1-2, 4-9, 11-12, 14, Fig. 2.1). Another one, copper flotation tailings, was deposited until 1990 and nowadays is partly covered with gravel (DK_90 – points 10, 13, 15, Fig. 2.1). In 1974, some drill holes were made in the Au tailing to look at its economic

potential, evidencing a homogeneous mineralogy, where quartz and ochre clays are described as main minerals and, to a lesser extent, sulfides, such as pyrite and chalcopyrite (Villagran, 1974).

These tailings are found in the region of Atacama, Chile, where an arid climate prevails, with an annual mean precipitation of 44 mm, relative humidity of 44% and evapotranspiration of 137 mm (Data provided by CEAZA, obtained from www.ceazamet.cl, and the climate explorer CR2 in <http://explorador.cr2.cl>).

2.2.2. Delirio Tailing

This deposit is the product of the extraction of gold in the mine of the same name. Oyarzun (2001) indicates that the veins of the Mina Delirio are composed by minerals precipitated in the course of two pulses. Magnetite, quartz, calcite, pyrite and tetrahedrite deposited first, while the second pulse corresponds to hematite, chalcopyrite, bornite, native gold and cinnabar mineralization. Likewise, internal geological reports of ENAMI indicate that the mine from which the ore that gave rise to this tailings deposit was mainly exploited for Au presenting in the pyrites and, to a lesser extent, Cu from chalcopyrite and malachite minerals, observing three main mineral zones: primary mineralization, cementation and oxidation. In addition, this deposit had some cinnabar spikes from which Hg was extracted (Flores, 1945). According to internal reports, the metallurgical process at the Delirio plant consisted of a double flotation processes for cementation and primary mineral zones. First, chalcopyrite concentrated, this followed by the recovery of pyrite from the tail of the first flotation and, then, a subsequent cyanidation of the pyrite tailings aimed for Au extraction. On the other hand, the oxidation zone of the deposit was subjected to a cyanidation process by agitation, prior to grinding under 48 meshes (Forster et al., 1947).

In the field, we can observe two zones within the tailings with quite different mineralogy. One from the tailing of the double flotation, located in the western sector, Western Delirio (DR_W - Fig 2.1: points 1-4, 9, 14-18), shows lower consolidation of material and grey coloured tones (Fig. 2.2 a, c), consisting mainly of silicates and only traces of sulfides. Another zone, located in the eastern sector of Delirio (DR_E - Fig 2.1: points 5-8, 10-13, 19-20), is a product of the cyanidation of the oxidation zone of

the deposit, which consists mainly of quartz, sulfates and minor content of sulfides, revealing greater consolidation and ochre tones (Fig. 2.2e, f).

According to weather records since the 1970s, the tailings have been exposed to the semiarid climate dominant in the area. The rainfall in this zone reaches 156 mm annual average, with relative humidity of 72% average and evapotranspiration of 116 mm monthly average (data provided by CEAZA, from www.ceazamet.cl, and the climate explorer CR2 in <http://explorador.cr2.cl>).

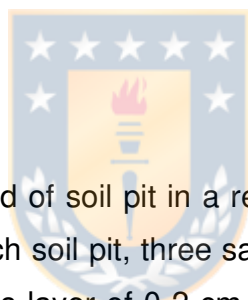
Comparing climatic differences in both study areas, it is possible to note that the precipitations during the last 7 years have been ~3 times higher in the Delirio site (semiarid) than in Domeyko (arid). Moreover, the evaporation rate is higher in the arid climate than in the semiarid, showing more dryness in the soils (Ravi et al., 2006). Both study areas present the most common winds of east direction with speeds between 12 and 28 km h⁻¹.

2.3. Material and Methods

2.3.1. Sampling

The sampling consisted of soil pit in a regular mesh of 20 m, for both tailings, with a depth of 50 cm. In each soil pit, three samples of 5 to 10 kg each were taken: (i) from the uppermost tailings layer of 0-2 cm, (ii) at a depth of 20 cm, and (iii) at a depth of 50 cm. In the Delirio tailing (DR) 60 samples (20 soil pits) were collected, while in the Domeyko tailing (DK) we sampled 15 soil pits (45 samples in total).

Each of these samples was bagged and transported to the laboratory for drying, homogenization and quartering. All analyses, physical, chemical and mineralogical, were made at the Institute of Applied Economic Geology (GEA) of the University of Concepción.



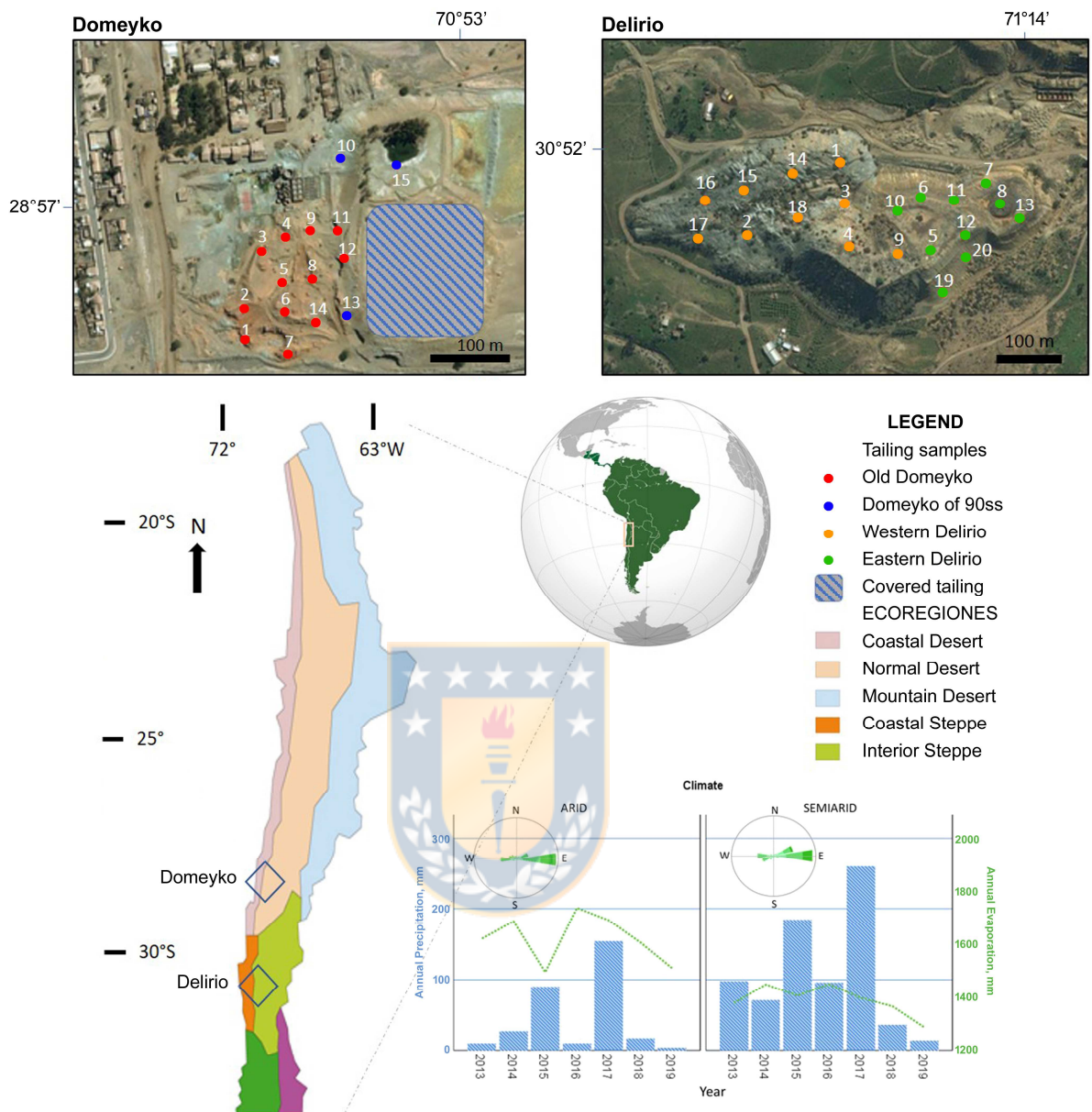


Fig. 2.1. Location of Domeyko and Delirio tailings with sampling points. The map of Chile indicates different ecoregions for each study site (modified from Baixas, 2012). Bottom right: climatic features in the study areas, with respect to precipitation, evaporation and wind direction/speed (CEAZA and CR2 data).

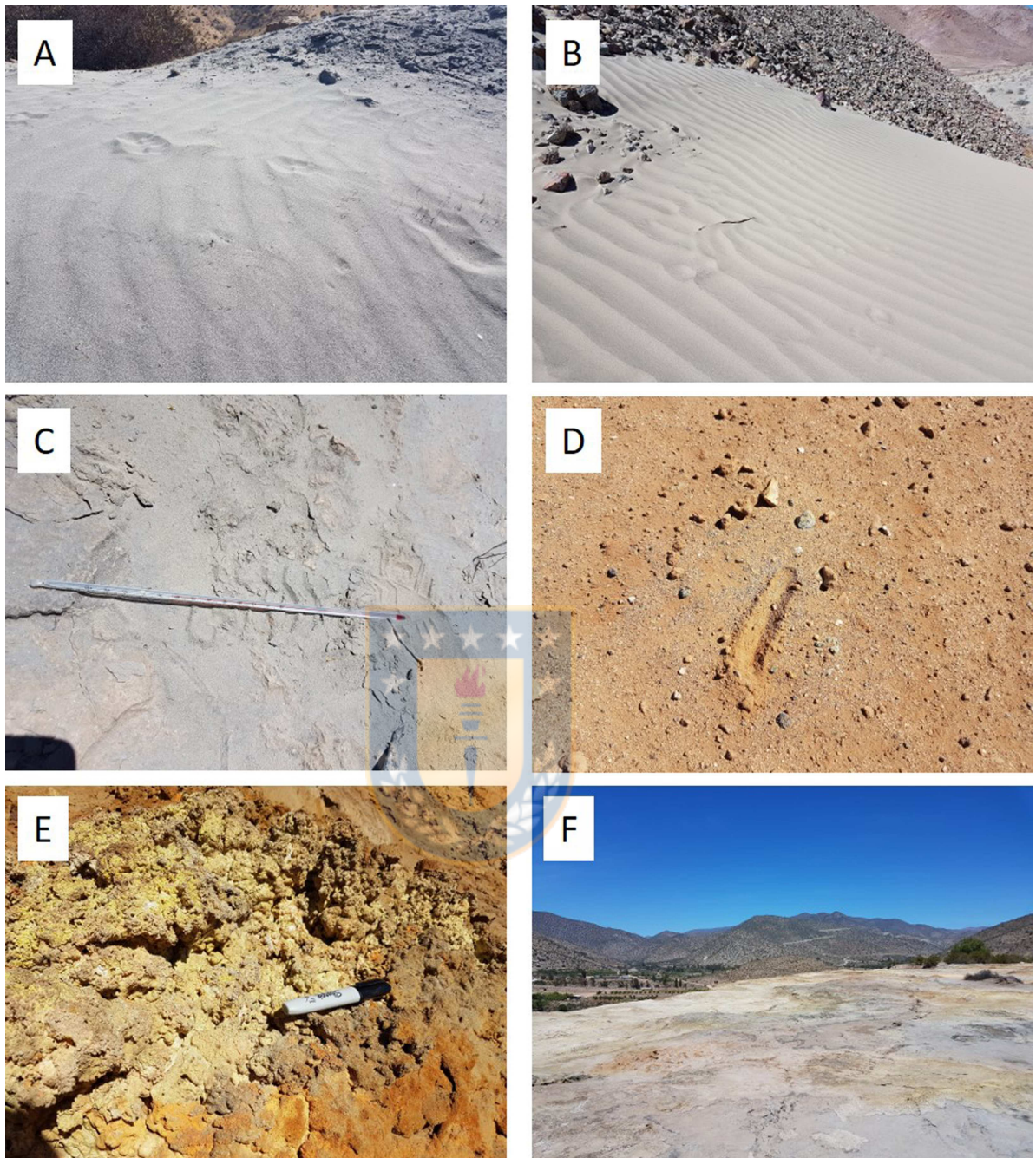


Fig. 2.2. Field photographs of tailings in sampling areas: low particle cohesion with ripple marks for wind erosion in DR_W (A) and DK_90 (B) sites; moderate particle cohesion in DR_W (C) and DK_old (D); high particle cohesion in the DR_E surface with efflorescent salts (E) and a general view of DR_E (F).

2.3.2. Chemical and Mineralogical Characterization

The samples were analyzed by means of different analytical techniques like X-ray fluorescence (XRF, Rigaku ZSX Primus II, Tokyo, Japan), X-Ray Diffraction (XRD, Bruker D4 Endeavor, United States), Automated Mineralogy (QEMSCAN®, Oregon, United States) and Optical Automated Microscopy (SIAMS®, Ekaterinenburg, Russia) with reflected light.

Elemental analyses performed by XRF, after calibration with NIST traceable standards (reported values are accurate to 0.01 wt. %) and operated with Rh radiation. Sample preparation consisted of the fabrication of pressed briquettes from each powdered sample.

Powder XRD measurements were recorded by using Ni-filter with Cu Ka radiation. Phase identification and semi-quantification was by using X'Pert HighScore Plus software.

2.3.3. Moisture and pH

The tailings moisture was measured at surface (0-2 cm) and depth (50 cm) with a Soil handheld meter Test™ - HI98331, then these data were checked in the laboratory by calculating water content in the samples. The pH was directly measured at the different sites, in different sectors of the tailings, using a HANNA Instruments pH-meter HI99121, after calibration with pH 4 and 7 buffer solutions. It was always measured at 20 cm depth.

2.3.4. Particle size distribution and morphological study

The particle size distribution of the samples was done by laser diffraction on the Fritsch Analysette 22 Microtec Plus, operated with ultrasonic dispersion. We performed the analysis in quadruplicate, repeating analysis and sample. A measurement procedure was carried out wet, with 10 seconds of ultrasound and 1 minute of reading in deionized water.

The study of morphology, phase size and mineral associations were performed by optical microscopy under a Carl Zeiss model Axio Imager.A2m microscope coupled with SIAMS® 800 Analyser equipment, and by Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy (QEMSCAN®) automated mineralogy with

a FEI Qemscan 650, and IDiscover 5.3 mineralogical software. Automated mineralogy gives us statistics of the liberated (more than 80% of their free edges), partly liberated (between 30 and 80% of their free edges) and occluded (less than 30% of their free edges) grains, in addition to their main associations between mineral phases.

The pyrite images obtained by optical microscopy were analyzed with the ImageJ software to determine morphological parameters like area (A) and perimeter (P). Then, basing on those characteristics, we calculated the indices of circularity, roundness, solidity, and aspect ratio (Rodriguez and Edeskär, 2013). To calculate the shape descriptors, only free pyrite grains were used, which means that they were not included in other primary phases, such as quartz. Since all estimated shape indices are highly correlated (Fig. 1 in Anexo A), we selected to consider the circularity only:

$$\text{Circularity} = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Comparing the scores of circularity between distinct levels in the tailing profile, the increasing value in the uppermost horizon indicates the rounding work of wind, whereas the dropping shape factor reveals the dominance of pyrite dissolution (Whalley et al., 1987).

2.3.5. Statistical Analysis

The statistical handling was conducted in R 4.0.0 (R Core Team, 2017) using RStudio software version 1.2.5042. We tabulated all chemical, mineralogical and granulometric parameters (53 in total) in the Microsoft Excel dataset. First, we selected 30 most reliable and complete variables avoiding parameters with a strong cross-correlation. To outline relationships between variables, we plotted a correlogram (Fig. 2.3). Then, using the FactoMineR package version 2.3 (Husson et al., 2010; Kassambara, 2017), we made a principal component analysis (PCA). To proceed with the correct breakdown of collected tailings samples ($n = 98$), we can consider no more than $m = 6$ clustering variables ($n > 2m$ – Formann, 1984). Therefore, we adopted the first six principal components resulting from by PCA. Those principle components explain 77 % of variance in the dataset (Fig. 2.4). We

implemented the hierarchical clustering on principal components by means of the HCPC function (Husson et al., 2010). The HCPC function computes the Euclidean distances between normalized parameters of the samples and applies the Ward's agglomeration method to construct a hierarchical dendrogram (Fig. 2.4). The number of clusters was selected using the criterion on the growth of within cluster inertia. The minimal number of clusters should correspond to the greater gain of inertia within them (Husson et al., 2010). Thus, three clusters were outlined and plotted to the factor map of two first principal components (Fig. 2.4).

Each selected group of samples shares a set of common chemical, mineralogical and granulometric properties. To evaluate the contribution of those variables, we performed the v.test (Husson et al., 2010). The greater absolute meanings of v.test corresponds to more important variables for each cluster. Positive v.test scores reveal that a variable is greater than the average for the entire dataset, and, otherwise, a given parameter corresponds to below the average. The threshold for accepting the alternative hypothesis on the group difference by a given parameter is equal to the v.test value of ± 1.96 and correlates with a p-value of 0.05 applying in other statistical test (Husson et al., 2010). We also used Kolmogorov-Smirnov (KS.test) and Mann-Whitney-Wilcoxon (Wilcox.test) non-parametric tests to reveal the parameters affected the breakdown of the dataset (Table 1 in Anexo A). The null hypothesis established no difference between clusters, whereas the alternative hypothesis ($p < 0.05$) evidenced that the selected two groups are statistically distinct by a testing parameter.

Finally, using the features of the object desc.ind (Husson et al., 2010), we found the paragons or the most typical samples of each of three clusters for both tailing deposits and adopted them for detailed mineralogical studies with SIAMS and QEMSCAN.

2.4. Results

2.4.1. Characterization of tailings

Phase identification and chemical composition by means of XRD and XRF show differences within the same deposit in both areas of study, which point to

different behavior of particles on the tailings surfaces exposed to wind erosion (Fig. 2.2).

Both study areas are dominated by SiO_2 and Fe_2O_3 , with variations in Al_2O_3 , CaO and SO_3 . In Delirio tailings, SiO_2 and CaO remain relatively stable in both sectors (SiO_2 : 50.15 wt.% in DR_E and 53.4 in DR_W; CaO : 8.04 wt.% in DR_E and 5.6 wt.% in DR_W), while Fe_2O_3 and SO_3 dominate in DR_E (22.1 wt.% and 16.0 wt.%, respectively) with respect to DR_W (15 wt.% Fe_2O_3 and 0.74 wt.% SO_3) and Al_2O_3 dominates in DR_W (14.9 wt.%). Domeyko tailings show similarities in DK_Old and DK_90 in Fe_2O_3 and Al_2O_3 , while SiO_2 is more abundant in DK_Old than in DK_90 (60.15 wt.% and 36.8 wt.% respectively) and SO_3 and CaO show higher values in DK_90 (19.7 wt.% and 8.0 wt.% respectively). There are differences in the heavy metals content, the Delirio tailings are dominated by Cu and Co (an average of 0.67 wt.% and 0.06 wt.%, respectively) and traces of As, Zn and Sb, while the Domeyko tailings show high values of Pb, As, Cu and Zn (For more details of these analyses see the Table 2 in Anexo A).

With regard to the mineralogy, the western section of Delirio Tailing (DR_W) is characterized by the presence of silicates, such as quartz (an average of 30.8 wt.%), white micas (23.8), plagioclase (20.7), chlorite (7.1), orthoclase (3.9), amphibole (3.8) and magnetite (2.4), with a minor content of pyrite (0.3) without presenting secondary mineralization within the deposit. On the other side of the tailing, the eastern section (DR_E), it presents a predominance of quartz (69.4 wt.%), epidote (8.4), pyrite (6.2) and magnetite (2.9) as primary mineralogy, and gypsum (5.9) and jarosite (3.4) as secondary mineralogy.

The older section of Domeyko (DK_Old) is mainly composed of quartz (69.5 wt.%), with lesser amounts of chlorite (8.9), white micas (8.2), pyrite (3.2) and calcite (2.2) as primary phases, and gypsum (3.5), goethite (1.3), hematite (1.3) and jarosite (quite locally) as secondary minerals. The samples collected from the latter tailings (DK_90) present more varied mineralogy that goes from samples rich in quartz and pyrite, to others rich in feldspars, pyrite, calcite and quartz.

2.4.2. Statistical Analysis

The plotted correlogram from mineralogy, chemistry and grain size data (Fig. 2.3) shows Pearson correlations in the tabulated dataset. Plagioclase and micas correlate positively with elements such as Na, Mg, Al, P, K, and a greater size of particles and negatively with quartz, secondary minerals, Fe and S. This correlation is mainly given by primary minerals and their forming elements and has no relation to processes after tailings deposition. Goethite strongly correlates with elements of environmental concerns such as Zn, As, Pb and, at a lesser extent, Sb and is linked with accumulation of quartz. Epidote, gypsum and jarosite correlate positively with Fe, S, Ca, Co and negatively versus plagioclase and elements linked with this mineral phase. The pyrite content grows together with Cu suggesting its sulfide form. Besides a correlation with plagioclase, particle size indices reveal a linkage of the granulometric fraction of 20-63 μm with hematite and quartz.



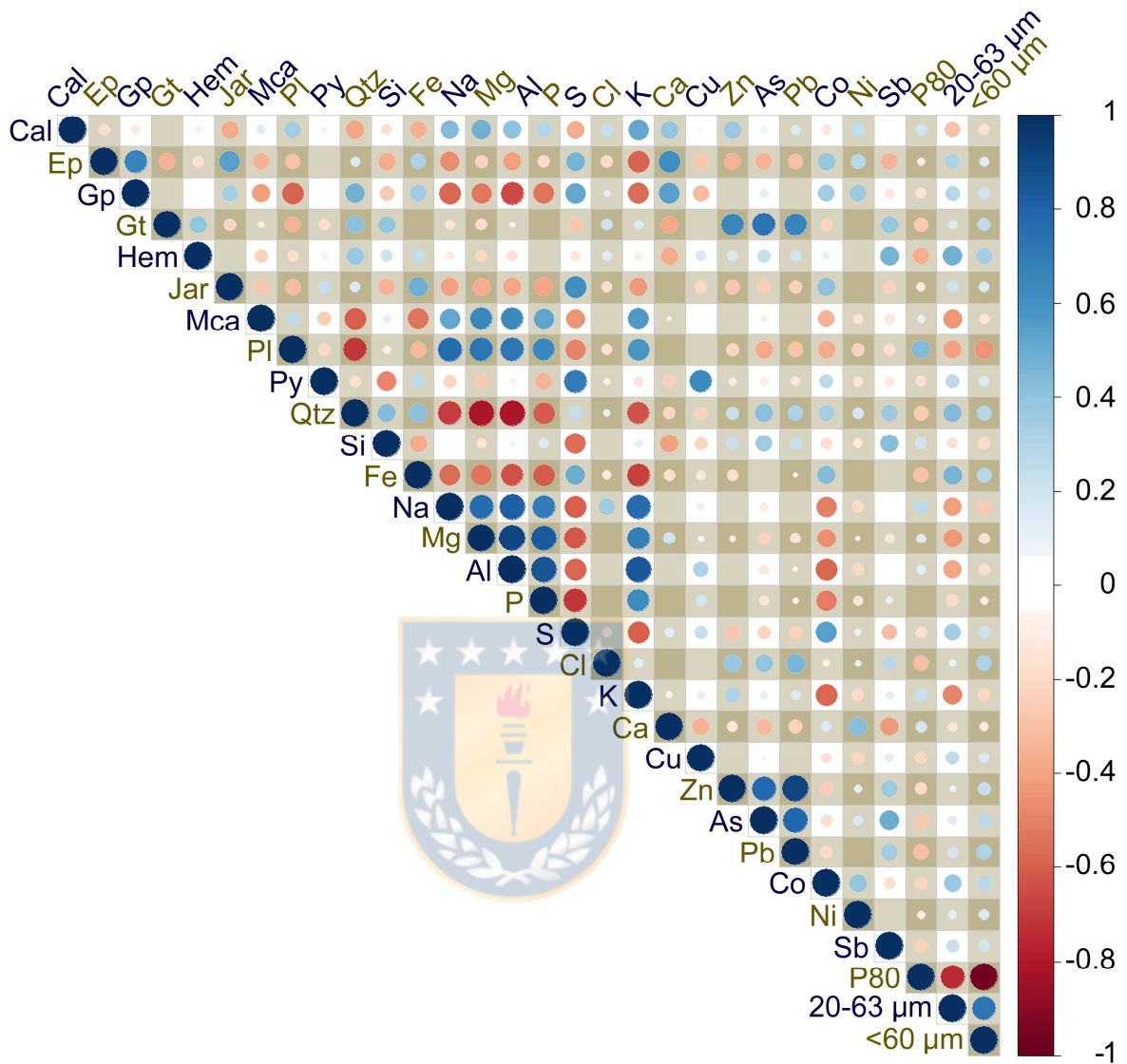


Fig. 2.3. Correlogram with mineralogical, chemical and granulometric parameters adopted in the study. Abbreviations for minerals: Cal – calcite, Ep – epidote, Gp – gypsum, Gt – goethite, Hem – hematite, Jar – jarosite, Mca – mica, Pl – plagioclase, Py – pyrite, Qtz – quartz.

The principal component analysis and hierarchical clustering revealed three well-defined clusters in collected data (Fig. 2.4). These clusters integrate all the samples considered in this study and present a great similarity with what is observed in the previous correlogram (Fig. 2.3). Both Domeyko and Delirio tailing deposits include the samples attributed to each of the clusters. Based on the main mineralogical features of clusters predicted by statistical tests, we entitled them as

(Fig. 2.4) depicts the eigenvectors of plagioclase, mica, Na, Mg, Al, P and P80 linked with the cluster. The scores of v.test characterize this cluster by the low content of quartz and secondary minerals versus elevated plagioclase, mica, lithophile elements and greater grain size. Non-parametric tests express the specifics in the content of plagioclase, pyrite, quartz and granulometrical data (Table 1 in Anexo A). This type of samples can be found in both areas of study, Domeyko and Delirio tailings, appearing as non-cohesive particles and showing ripples as wind erosion structures over them (see pictures in Fig. 2.2 A-B).

Goethite Cluster. This group is also represented in both climates, with samples of DK_old (arid) and DR_W (semiarid). The main mineral phases of this group are goethite, hematite and chlorite and, in a smaller proportion, gypsum. Correlated to these phases it is possible to mention elements such as V, Zn, As, Sb, Pb and Bi, as well as a good correlation with finer particles (<60 μm and <20 μm). The factor map also shows the eigenvectors of Cl and Si associated with this cluster (Fig. 2.4). The results of v.test outline the elevated goethite, hematite, quartz, As, Sb, Si, Zn, Pb, Cl and finer granulometry together with low content of epidote, jarosite, pyrite, Mg, S, Ca, Co and as descriptive for the cluster. KS.test and Wilcox.test defined this group of samples being specific by content of goethite, Si, Ca, Sb and Pb. There are no morphological features of wind erosion, nor efflorescent salts exposed on the surface of this type. It can be observed (Fig. 3.2C-D) that surfaces of places related to this cluster present moderate particle cohesion.

Jarosite Cluster. This group is mainly characterized by the presence of sulfates (jarosite and gypsum), epidote, pyrite and, less abundant, magnetite. Additionally, the plotted eigenvectors reveal a good correlation between Fe, S and Co. Considering v.test scores, this cluster differs by elevated epidote, jarosite, gypsum, pyrite, quartz, S, Ca, Fe, Co and a fraction of 20-63 μm , and decreased contents of calcite, goethite, mica, plagioclase, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Zn, As, Sb and Pb. Epidote, jarosite, mica and Cu were suggested as characteristics for the cluster by the non-parametric tests (Supplementary Table 1). The samples from this group predominate in DR_E (semiarid), but it also includes some samples from DK_90 (arid). Samples present in DR_E are characterized by the presence of efflorescent salts of the copiapite, coquimbite and alunogen groups in a large part of the deposit. In general, in DR_E

tailings, particles have a good cohesion and there are no signs of wind erosion, as depicted in Fig. 2.2 E-F.

2.4.3. Mineralogy, chemistry and particle size distribution of tailings by selected clusters

Figure 2.5 shows the difference between surface samples (0-2 cm) and deeper ones (50 cm) according to changes in mineral composition, granulometry and tau analysis, i.e. gains and losses of chemical elements versus Zr content (Retallack, 2018). The mineral phase distribution (Fig. 2.5 A) does not show any trend as a function of the climate. It is interesting to note that pyrite presents an accumulation in shallow levels in all the clusters, with an accumulation 2 times higher on surfaces of the Jarosite cluster in semiarid climate. In the same cluster, together with the pyrite phase, jarosite also shows an increase towards the surface. The surfaces of both sites accumulate micas and feldspars. However, phases such as gypsum, goethite and calcite, which can be associated with pyrite behavior, do not present that trend in terms of depth profile. In contrast, these phases are reduced on the surface in the Jarosite cluster (Fig. 2 in Anexo A).

Figure 2.5 B shows the behavior of elements associated to the different clusters and climates studied here. It is observed that most of the elements do not presents major variations at different depths. However, there is one cluster standing out. The Jarosite cluster in arid climate present a significant increase in Na, S, Cl, Pb y As. Meanwhile, the same cluster in semiarid climate, where the development of efflorescent salts occurs, presents an increase of Na, Mg, Cl, and Co towards the surface (more detail of heavy metals in Fig. 3 in Anexo A).

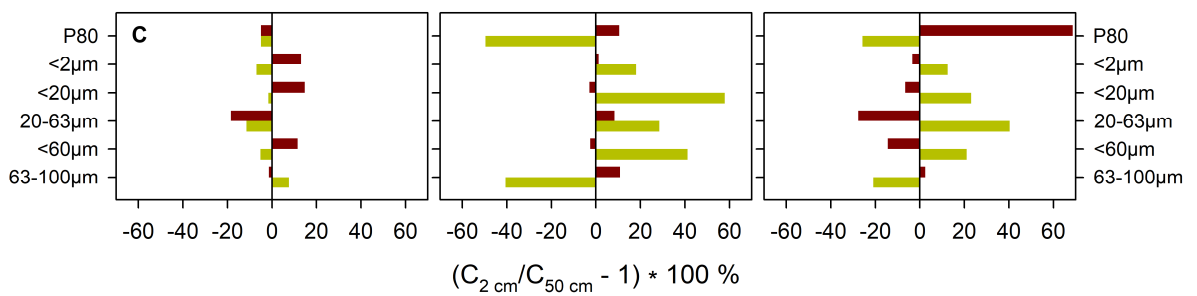
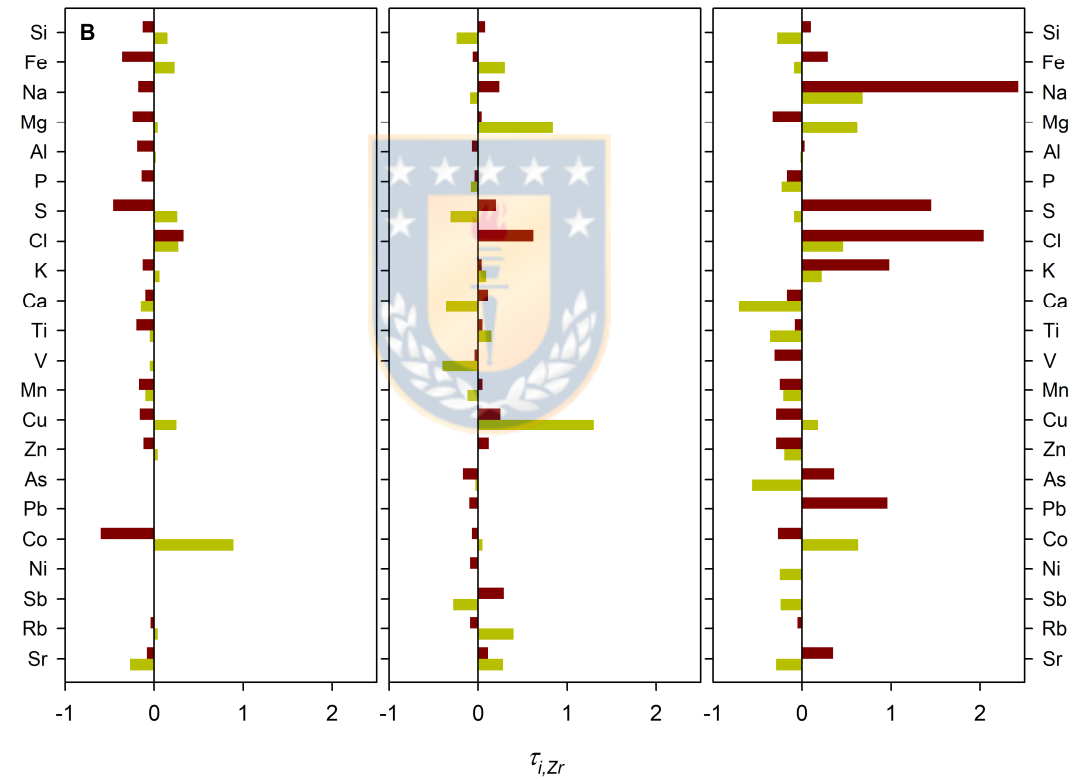
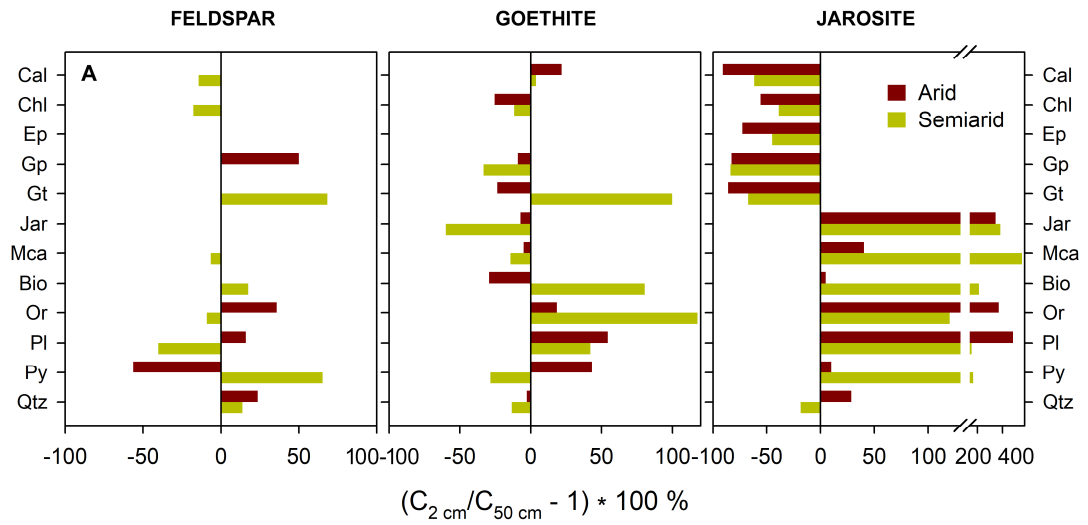


Fig. 2.5. Gains and losses in mineral content (A), chemical composition (B) and granulometry (C) between uppermost layer (0-2 cm) and deeper horizon (50 cm) of tailings in arid (Domeyko) and semiarid (Delirio) areas. Tau analysis performed using the expression: $\tau_{(i,Zr)} = C_{(i,2\text{ cm})} / C_{(i,50\text{ cm})} - C_{(Zr,50\text{ cm})} / C_{(Zr,2\text{ cm})} - 1$, where C_i and C_{Zr} are contents of i-th element and Zr at corresponding horizon (Retallack, 2018).

In the lower section of Figure 2.5 (C), the behavior of the particle granulometric parameters can be seen. In the semiarid climate samples (in Jarosite and Goethite clusters), there is a tendency to increase the number of fine particles (<60 and 20 μm) towards the surface and thus, decreasing the average score of the P80. In the Goethite cluster in arid climate, the amounts of fine particles remain invariant within the same profile depicting only minor losses of 20-63 μm fraction. On the other hand, the Jarosite cluster in arid climate shows a reduction of fine particles on the surface.

2.4.4. Moisture and pH

Data obtained in the field show differences between the two climates in terms of humidity at each study site. Table 2.1 shows that the humidity is always higher in the semiarid climate independent of the cluster and also it is higher in the deeper levels in both climates. The Jarosite cluster stands out for having the highest humidity in both climates.

The pH value presents similarities within the clusters in each climate (Table 2.1). The Jarosite cluster is the most acidic, reaching in some sectors up to 2.5 in semiarid climate. The Goethite cluster is the one that presents greater differences between both climates, exhibiting lower pH in the arid climate. Finally, the Feldspar cluster has the most neutral pH according to the reported mineralogy.

Table 2.1. Moisture and pH data obtained in the field.

Cluster	Climate	Humidity, %		pH
		2 cm	50 cm	50 cm
FELDSPAR	arid	0.31	0.35	6.89
	semiarid	0.64	2.11	7.01
GOETHITE	arid	0.14	0.55	5.7
	semiarid	0.31	1.71	6.5
JAROSITE	arid	0.8	5.4	3.0-5.1
	semiarid	1.01	8.7	2.5-5.7

2.4.5. Morphological Analysis in Pyrite

Detailed analysis of the pyrite particles by Qemscan shows differences in pyrite release in different clusters and climates (Table 2.2). Under arid conditions, pyrite reveals more liberated edges, without contact with other mineral phases. By contrast, in a semiarid climate, the majority of the particles are associated to other phases. Jarosite and Fe oxides/hydroxides are the phases that often occlude pyrite grains, as a result of their replacement.

Our results show trends in the estimated shape factor, according to the sampling level or climate as shown in the Fig. 2.6. These data were studied by comparing sampling levels of 0-2 cm and 50 cm, mineralogical clusters and dominant climates.

Associated to weather, it was observed that the surface samples of the semiarid climate present less circular particles than the arid climate. The shape factor increasing towards the surface reflects the effect of wind erosion on tailings surfaces. The only exception is the tailings overlapped by salt crust (Jarosite cluster in Delirio), where the more rounded particles occur at the depth. This could be interpreted as a consequence of the crust shielding against wind erosion and effective dissolution in

the uppermost layer. Circularity was higher in the samples associated with the Feldspar cluster characterizing by the lower particle cohesion (see Fig. 2.2A-B).

Table 2.2. Characteristics of pyrite grains for each cluster and climate. The liberated grains are those that present >80% of their free edges, without contact with another phase. Partly liberated pyrite grains characterize by the intermediate portion of free edges between 30 and 80%. Occluded grains share <30% of accessible edges. Abbreviations for mineral phases: Gt – goethite, Jar – jarosite.

Pyrite edges	FELDSPAR		GOETHITE		JAROSITE	
	arid	semiarid	arid	semiarid	arid	semiarid
Liberated, %	78.33	58.45	75.80	21.11	64.62	35.46
Partly liberated, %	12.81	25.33	11.75	13	8.63	14.39
Occluded, %	8.86	16.22	12.45	65.89	26.75	50.15
Mineral Association	Jar	Gt-Jar	Gt-Jar	Gt>Jar	Jar	Jar>Gt

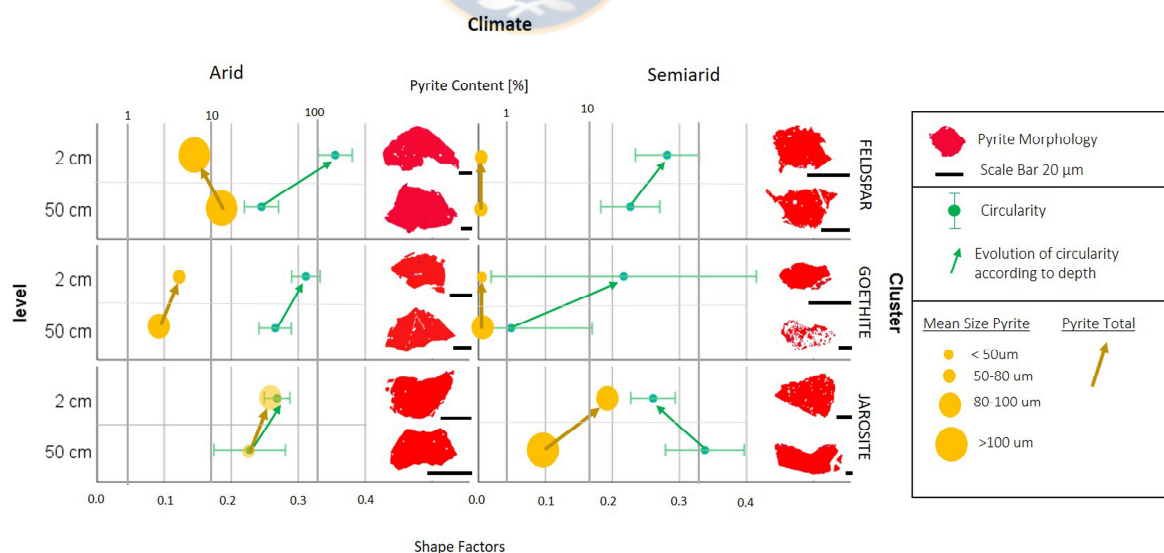


Fig. 2.6. Morphological characteristics of pyrite grains according to cluster, climate and sampling depth. The average pyrite grain sizes are shown in yellow circles and the amount of

pyrite (XRD) from the deep horizon to the surface is shown with yellow arrows. The uncertainty on circularity is σ .

Size of pyrite grains was estimated from measures taken from particles under the optical microscope. It was observed that particle size is related to the shape factor indicating higher values for smaller particles in the surface samples, especially in the Feldspar Cluster (for more details see the Anexo A Figure 4). We found that the size distribution of pyrite particles depends on the climate, level of sampling and cluster. When comparing upper (0-2 cm) and deeper levels (50 cm) with respect to climate, it is possible to observe that the arid climate concentrates thicker particles ($>60 \mu\text{m}$) in superficial levels than deeper levels, in which particle size ranges from 20 to 100 μm . In samples from semiarid climate, however, particle size ranges from 20 to 60 μm independently of the sampling level.

2.5. Discussion

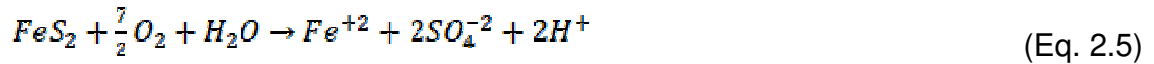
Post-depositional transformations in mineralogy, chemistry and particle size of different tailings are mainly associated to the behavior of pyrite and its by-products due to its oxidation, which in turn is triggered by reactions linked to climate. Since started these alteration processes have a direct effect on the emission of airborne particles by tailing surfaces.

One of the outstanding works in relation to tailings according to climate is that of Dold (2001), which indicates two key climatic scenarios in the behavior of the acid solutions coming from the pyrite dissolution. The first scenario occurs under precipitation-dominated climate, where acidic waters migrate to deeper levels (neutralization zone), generating secondary minerals at depth such as copper sulfides (covellite) and/or Fe oxide and hydroxide. The second model considers the environment dominated by evaporation. In this case acid solutions migrate to the surface by capillary forces, precipitating sulfates, oxides and hydroxides and soluble salts. Our observations have detailed this scheme. The same climatic conditions support at least three distinct scenarios for post-depositional alterations in tailings surface corresponding to Feldspar, Goethite and Jarosite clusters.

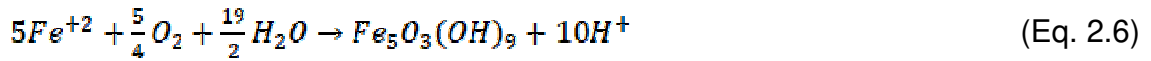
The low reactivity of feldspar-dominated samples in Delirio can be related to the absence of pyrite (less than 1%). However, in Domeyko, the original pyrite

content of 15 wt.% is significant, but the microscopic observation of pyrite grains reveals they are barely corroded. This weak corrosion of pyrite may be linked to the bigger size of individual grains and, as a result, their low specific reactive surfaces. Moreover, granulometric features, P80 of ~390 μm with only <10% lower than 20 μm , provide the elevated permeability contributing to keep the tailings dry (Dold and Fontbote, 2002; Wang et al., 2019). The shape factor of pyrite grains in both sites indicates the rounding by wind. The decrease of pyrite portion in the uppermost level of Domeyko also evidences its removal and the significant contribution of feldspar transported by wind. Pyrite grains of ~20 μm and the silicate airborne particles up to 50 μm are common in the flying dust emitted at the Rio Tinto mining area (Fernández-Caliani et al., 2010). Hence, we observe the formation of positive feedback; the unconsolidated, highly permeable, coarse-grained tailings gradually reduce the pyrite concentration due to the income of silicate dust and, in its turn, gradually lose their reactivity.

The cluster dominated by goethite comprises the samples from western Domeyko (DK_Old) and central portion of Delirio (DR_W). Unlike to the Feldspar cluster, those tailings are characterized by slightly acidic pH and finer grain sizes. Whereas Delirio pyrites reveal dissolution morphology, especially at deeper horizons (Figure 1 in Anexo A), their bulk content is low (<0.1 wt.%). By contrast, much abundant Domeyko pyrites (4 wt.%) show under the microscope a low corrosion rate and the formation of Fe oxides and hydroxides on the edges resembling the morphological features of Egyptian tailings exposed to hyper arid climate (Redwan and Rammlmair, 2012). In case the system has a continuous evolution of pyrite oxidation, it will generate Fe^{+3} which will accelerate the oxidation lowering the pH of the solutions under 4, however this does not happen in those samples (Borek, 1993; Huminicki and Rimstidt, 2009). Under near-neutral conditions, the reaction that occurs only on pyrite surfaces precipitates goethite and other Fe oxides and hydroxides surrounding the pyrite grains, shielding and preventing oxidation of the surfaces (Huminicki and Rimstidt, 2009; León et al., 2004; Paktunc, 2013; Wang et al., 2019). Huminicky and Rimstidt (2009) showed a complete sequence of pyrite oxidation under neutral to alkaline conditions (Eqs. 2.5-2.7). Pyrite oxidases at pH of 2-10, liberating two hydrogen ions:



At near-neutral pH ferrihydrite precipitates doubling the proton production:



Then, goethite is forming by dehydration:



To fit the observed slightly acidic range of pH, those reactions require the compensatory feedback by dissolution of carbonates and silicates. Calcite and plagioclase are present in this type of samples. Therefore, the low content of available pyrite or its weak oxidation rate due to the poor amount of water barely produce acidic solutions that small amounts of calcite and plagioclase can easily neutralize (Clemente and Huntsman, 2019; León et al., 2004).

Caldeira et al (2003) point to a promotion of ferrihydrite transformation towards goethite under dry, warm and near-neutral conditions like those of Domeyko tailings. Both goethite and Fe hydroxides are able to uptake ions from pyrite dissolution or acid mine drainage (Asta et al., 2009; Bladh, 1982). This uptake can be inferred from statistical analysis, in which there is a good correlation between goethite and concentration in some toxic metals and metalloids like Zn, As, Sb and Pb (Fig. 2.3). As a result, although pollutants liberate, the specifics of chemical alterations in the Goethite cluster cause their low mobility.

Similar waste sediments with comparable amounts of Fe sulfides and carbonates were studied by laboratory test under wet conditions, suggesting a high potential of acid-generating waste, which was then proved in the field (Dold and Fontbote, 2002). Nevertheless, under these conditions, dissolution of pyrite can locally produce micro- or nano-sized domains reaching pH ranging from 1 to 2.5, especially in sediments with small particle sizes where it is easier to keep the humidity (Dold and Fontbote, 2002; Graupner et al., 2007). Besides, we found embryos of similar domains with jarosite precipitated in samples attributed to the Goethite cluster in Domeyko.

Jarosite cluster is mainly characterized by the presence of sulfates (jarosite and gypsum) and can be attributed to the evaporation-dominated scenario proposed by Dold (2001). The moisture content of up to 8.7 %, together with the presence of pyrite (6 wt.%) and the absence of acid-neutralizing minerals, make eastern Delirio a potential generator of acidic waters (Jamieson et al., 2015; Martínez, 2019).

Once the oxidation of pyrite (Eq. 2.5) has started, it can evolve towards lower pH, or be neutralized by dissolving carbonates and silicates. The oxidation of Fe⁺² to Fe⁺³ (Eq. 8) accelerates this oxidation process, mostly helped by *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria, and can reach pH below 3 (Morin and Calas, 2006).



Jarosite precipitates in this acidic environment together with the dissolution of some silicates providing K⁺ and Na⁺ ions (Eq. 9) (Leahy and Schwarz, 2009).



Consequently, an important area of the surface in the eastern Delirio deposit is characterized by the presence of efflorescent salts of the Coquimbite, Copiapite and Alunogen groups, from the precipitation of the solutions described above. These salts are particularly rich in Al and Mg (aluminocoquimbite and magnesiocopiapite, respectively), and jarosite phase was identified as Hydronium type, which would suggest the shortage of K⁺ and Na⁺ cations in the solutions, likely derived from the scarce amount of K and Na feldspars in the primary mineralogy (Graupner et al., 2007). Samples of Domeyko, despite having high amount of pyrite particles (27 wt.%), low concentration of carbonates and feldspars, do not promote the growth of efflorescence salts, mainly due to the absence of water, essential for the development of saline crusts in arid areas (Redwan and Rammlmair, 2012). The origin of the jarosite in these samples (DK_90) could be different from the secondary mineralization process, since at least a part of this phase has a metallurgical origin. Besides, morphology of pyrite particles does not present corrosion features, compared to those from Delirio.

Loose and potentially erodible materials with low cohesion are present in the sectors without secondary mineralogy (Feldspar cluster). Moderately cohesive particles cemented by Fe oxide and hydroxide can be found in the Goethite cluster. Highly consolidated materials due to the salt crust formation can be found in the Jarosite cluster. The dust emission by tailings surfaces can be inferred from the complex comparison of changes in mineral composition, granulometry and tau analysis (Fig. 2.5). This comparison is based on the standardization by Zr. Being dense and resistant to erosion, zircon, the main Zr-bearing phase, accumulates in tailing surfaces.

The samples of the Feldspar cluster are most susceptible to mechanical processing by wind due to low cohesion. The content of pyrite in Domeyko samples decreases despite its high density (Fig. 2.5 A). Together with rising sizes and circularity of pyrite grains, this evidences the sorting by wind and emission of sulfide-bearing dust. The sector of this type in Domeyko gets a flux of gypsum, orthoclase, plagioclase and quartz particles shifting balance between silicates and sulfides in the tailing surface. However, the tau analysis reveals that silicate dust also releases. In Delirio site with low pyrite content, the tailing surface mainly emits plagioclase and gains quartz. According to previous studies (Csavina et al., 2012; Kok et al., 2012; Ryder et al., 2013), particles with diameters below 60 μm are prone to be eroded and transported by the wind, being possible to travel long distances of several kilometers, when their diameter is below 20 μm . The samples attributed to the Feldspar cluster mainly lose the granulometric fraction of 20-63 μm (Fig. 2.5C). Together with the surface morphological features (ripples of up to 20 cm in length), this highlights that those sectors are the ones with the greatest particle emission.

Otherwise, our data (Fig. 2.5C) shows that in a semiarid climate these particles tend to accumulate at surface levels of Goethite and Jarosite clusters. The accumulation of fines on the surface may be due to less erosion for reasons of higher surface humidity (McConnell et al., 2007), coverage of efflorescent salts in the eastern Delirio (Jarosite cluster) and dominance of deposition of airborne particles over their removal.

The sectors attributed to the Goethite cluster show the reduced variability in Zr between uppermost and deeper horizons and, therefore, release the least volume of

dust. The mineral composition of airborne particles is dominated by chlorite, Fe oxide-hydroxides, white mica, biotite and quartz. In Delirio, tailing surfaces reveal the significant losses in granulometric fraction of 63-100 μm likely linked with emission of large plate-shaped crystals of mica and chlorite and wind erosion of other grains. Those tailings are characterized by abundant toxic metals and metalloids (Pb, Zn, As and Sb) and fine particles (<60 μm) which has also been reported in other researches (Gomes et al., 2015; Martin et al., 2015; Moreno et al., 2007). However, our data indicate that the relationship between heavy metals and Fe oxides and hydroxides is stable and of low bioaccessibility. The similar materials even can be used to remediate rivers with high metal content or to cover tailings with pollution potential (Fischer et al., 2007; Khorasanipour, 2015).

Samples of Jarosite type from both tailings increase the abundance of pyrite toward the surface (Fig. 2.6). The enrichment of this phase at shallow depths can be related to aeolian erosion, capable to concentrate pyrite particles. This cluster demonstrates the massive losses in calcite, chlorite, epidote, gypsum and goethite (Fig. 2.5A). The deposition of secondary jarosite coupled with acidic pH partly vanishes those minerals. Others can be released by wind. In Domeyko, the emitted particles mostly correspond to the range of 20-63 μm , most suitable for aeolian transport. Both tailings accumulate mica, biotite, feldspar and pyrite removed from surroundings. The Delirio sulfate crusts effectively trap those airborne particles providing their further growth. This process is marked in the positive peak in the granulometric fraction of 20-63 μm , mostly associated with trapped pyrite. Sectors covered by efflorescent salts can concentrate the amount of metals by a factor of up to 90 versus the original tailings (Grover et al., 2015; Meza-Figueroa et al., 2009). The Jarosite cluster of eastern Delirio increases Ni, Co and Cu in the efflorescent salts up to 3, 9 and 5 times respectively. Several researches (Del Rio-Salas et al., 2019; Meza-Figueroa et al., 2009; Sánchez Bisquert et al., 2017) propose that salt crusts precipitated in tailings with smaller particle size, and lower density, placed in semiarid climate, could become more susceptible to the wind erosion.

The change in Zr content, in our data, evidences that tailing surfaces of this type is more productive in mineralogic changes. These gains and losses can be interpreted as a result of wind erosion. However, they contradict the evidence on the

ground; the high cohesion of particles and the lack of wind erosion morphologies (e.g. ripples). Furthermore, the shape factor also shows less reworking of these particles. Nield et al. (2016) evaluated sediment erosion with salt crust generation, and highlighted that in these erosion takes place without the saltation process. This could explain the lower rework of the particles in this cluster (Fig. 2.6) and the absence of typical erosion morphologies. On the other hand, these salts present a dynamic character of dissolution and crystallization depending on the currently prevailing climate (humidity-precipitation). In the first stages of crystallization, when they are less cohesive and the crystals are smaller, these salts are more susceptible to wind erosion (Buck et al., 2011). Research of Nield et al. (2016) further indicated that non-continuous crusts emit up to 50% more dust than undisturbed crusts, similar to the crusts found in the eastern Delirio. Nevertheless, the corresponding airborne particles are more hazardous comparing to silicates or sulfides due to their solubility and bioavailability (Clemente and Huntsman, 2019; Hayes et al., 2012).

Aeolian erosion generates a specific thin layer on the tailing surface, always distinct from underlying horizons. Some minerals accumulate, whereas others are mainly removed by wind. Besides, at the presence of water, secondary alterations significantly modify the makeup of emitted dust. The primary mineralogy regulates the dust flux released by tailings of Feldspar cluster. The formation of Fe oxide-hydroxides depends on the availability of water and dissolution of pH-buffering carbonates and silicates. As a result, a combination of rainfall rates, tailing mineralogy and permeability controls the goethite coating capturing toxic elements. The massive precipitation of jarosite occurs at more humid sites and requires more abundant pyrite with lesser content of calcite and plagioclase than in samples of Goethite cluster.

2.6. Conclusions

The detailed studies of the tailing mineralogy, chemistry and granulometry provide us with information about how waste mining sediments will behave over the years under arid and semiarid climates and how they may affect the surroundings. The results of this research indicate that the combination of pyrite content, prevailing climate, particle size and acid neutralizing phases will determine the post-depositional evolution of the potentially erodible tailings surface. The collected samples give rise

three different groups; i.e. tailings with no secondary alterations (Feldspar cluster), low reactive sectors (Goethite cluster), and highly reactive sites (Jarosite cluster). Comparing the dust emission by cluster, goethite-dominated surfaces release the least amount of airborne particles, whereas Jarosite cluster reveals the maximum losses. Furthermore, samples of Goethite cluster trap potentially toxic elements in Fe oxide-hydroxides prevailing their further distribution by wind, while jarosite-dominated surfaces emit them in a form of soluble salts making those tailing sectors the most harmful to the population and the environment.

2.7. Acknowledgements

We thank Dr. Ursula Kelm (GEA, UdeC) for her support and critical comments on the research and the laboratory staff of the GEA Institute, especially Miriam Oliva Santos, Mónica del Carmen Uribe Sazo, Evelyn Masiel Novoa Campos and Sebastián Ignacio Benedetti Ibáñez, for their technical assistance in chemical and mineralogical analyses. JGG acknowledges ANID for financial support Conicyt/Doctorado Nacional/2019–21181557.

2.8. References

- Andrews, W.J., Moreno, C.J.G., Nairn, R.W., 2013. Potential recovery of aluminum, titanium, lead, and zinc from tailings in the abandoned Picher mining district of Oklahoma. *Mineral Economics* 26, 61-69.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials* 171, 965-972.
- Baixas, J., 2012. *Envolventes: La piel de los edificios*. ARQ (Santiago), 98-101.
- Bladh, K.W., 1982. The formation of goethite, jarosite, and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks. *Economic Geology* 77, 176-184.
- Borek, S.L., 1993. Effect of Humidity on Pyrite Oxidation, *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society, pp. 31-44.
- Boussen, S., Soubrand, M., Bril, H., Ouerfelli, K., Abdeljaouad, S., 2013. Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonated Mediterranean (Northern Tunisia) soils. *Geoderma* 192, 227-236.

- Buck, B.J., King, J., Etyemezian, V., 2011. Effects of Salt Mineralogy on Dust Emissions, Salton Sea, California. *Soil Science Society of America Journal* 75, 1971-1985.
- Caldeira, C.L., Ciminelli, V.S.T., Dias, A., Osseo-Asare, K., 2003. Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing* 72, 373-386.
- Castillo, S., de la Rosa, J.s.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castañedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Science of the Total Environment* 449, 363-372.
- Clemente, J.S., Huntsman, P., 2019. Potential climate change effects on the geochemical stability of waste and mobility of elements in receiving environments for Canadian metal mines south of 60°N. *Environmental Reviews*, 1-41.
- Corriveau, M.C., Jamieson, H.E., Parsons, M.B., Campbell, J.L., Lanzirotti, A., 2011. Direct characterization of airborne particles associated with arsenic-rich mine tailings: Particle size, mineralogy and texture. *Applied Geochemistry* 26, 1639-1648.
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment* 433, 58-73.
- Del Río-Salas, R., Ayala-Ramírez, Y., Loredó-Portales, R., Romero, F., Molina-Freaner, F., Minjarez-Osorio, C., Pi-Puig, T., Ochoa-Landín, L., Moreno-Rodríguez, V., 2019. Mineralogy and Geochemistry of Rural Road Dust and Nearby Mine Tailings: A Case of Ignored Pollution Hazard from an Abandoned Mining Site in Semi-arid Zone. *Natural Resources Research* 28, 1485-1503.
- Dold, B., Fontbote, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology* 189, 135-163.
- 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* 74, 3-55.
- Evangelou, V.P., Zhang, Y.L., 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25, 141-199.
- Fernández-Caliani, J.C., Rosa, J.D.I., Campa, A.S.d.I., Gonzalez-Castanedo, Y., Gonzalez, I., Romero, A., Galan, E., 2010. Datos Químicos y Mineralógicos Preliminares de las Partículas Atmosféricas Sedimentables en la Cuenca Minera de Riotinto (Huelva). *Macla* 13, 79-80.

- Fischer, L., Brammer, G.W., Barrow, N.J., 2007. Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: adsorption and diffusion processes. *European Journal of Soil Science* 58, 1304-1315.
- Flores, H., 1945. Informe geológico sobre las minas Republicana y Delirio de la Cia Minera Delirio de Punitaqui, Departamento de Fomento. Archivo Técnico. ENAMI, Coquimbo.
- Formann, A.K., 1984. Die Latent-Class-Analyse: Einführung in die Theorie und Anwendung. [Latent class analysis: Introduction to theory and application]. in: Weinheim, B. (Ed.).
- Forster, C., American Cyanamid, Flores, H., 1947. Costo planta flotación Oro y Cobre, Minea Delirio Punitaqui, memorándum técnico 317. Departamento de Crédito y Fomento, Ovalle.
- 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* 148, 409-418.
- Gomes, P., Valente, T., Braga, M.A.S., Grande, J.A., Torre, M.L.d.l., 2015. Enrichment of trace elements in the clay size fraction of mining soils. *Environ Sci Pollut Res*, 7.
- Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A., Melcher, F., 2007. Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry* 22, 2486-2508.
- Grover, B.P.C., Johnson, R.H., Billing, D.G., Weiersbye, I.M.G., Tutu, H., 2015. Mineralogy and geochemistry of efflorescent minerals on mine tailings and their potential impact on water chemistry. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 7338-7348.
- Guevremont, J.M., Bebie, J., Elsetinow, A.R., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., 1998. Reactivity of the (100) Plane of Pyrite in Oxidizing Gaseous and Aqueous Environments: Effects of Surface Imperfections. *Environmental Science & Technology* 32, 3743-3748.
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., Barca, D., 2016. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing* 149, 78-83.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131, 495-504.
- Hayes, S.M., Root, R.A., Perdrial, N., Maier, R.M., Chorover, J., 2014. Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 240-257.

- Hayes, S.M., Webb, S.M., Bargar, J.R., O'Day, P.A., Maier, R.M., Chorover, J., 2012. Geochemical weathering increases lead bioaccessibility in semi-arid mine tailings. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5834-5841.
- Huminicki, D.M.C., Rimstidt, J.D., 2009. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry* 24, 1626-1634.
- Husson, F., Josse, J., Pagès, J., 2010. Principal components methods - hierarchical clustering - partitional clustering: why would we need to choose for visualizing data? *Agrocampus*, 1-17.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 303-350.
- Jamieson, H.E., Walker, S.R., Parsons, M.B., 2015. Mineralogical Characterization of Mine Waste. *Applied Geochemistry*.
- Kargbo, D.M., Chatterjee, S., 2005. Stability of Silicate Coatings on Pyrite Surfaces in a Low pH Environment. *Journal of Environmental Engineering* 131, 1340-1349.
- Khorasanipour, M., 2015. Environmental mineralogy of Cu-porphyry mine tailings, a case study of semi-arid climate conditions, Sarcheshmeh mine, SE Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 153, 40-52.
- Kok, J.F., Parteli, E.J.R., Michaels, T.I., Karam, D.B., 2012. The physics of wind-blown sand and dust. *Reports on Progress in Physics* 75, 106901.
- Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry* 51, 229-245.
- Leahy, M.J., Schwarz, M.P., 2009. Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns. *Hydrometallurgy* 98, 181-191.
- León, E.A., Rate, A.W., Hinz, C., Campbell, G.D., 2004. Weathering of sulphide minerals at circum-neutral-pH in semi-arid/arid environments: influence of water content, SuperSoil. University of Sydney, Australia.
- Lottermoser, B.G., 2011. Recycling, Reuse and Rehabilitation of Mine Wastes. *Elements* 7, 405-410.
- Lutandula, M.S., Maloba, B., 2013. Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidized ores. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 1085-1090.
- Martin, R., Dowling, K., Pearce, D.C., Florentine, S., Bennett, J.W., Stopic, A., 2015. Size-dependent characterisation of historical gold mine wastes to examine human pathways of

exposure to arsenic and other potentially toxic elements. *Environmental Geochemistry and Health* 38, 1097-1114.

Martínez, P., 2019. Protocolo de caracterización para la predicción de drenaje ácido en depósitos de relaves mineros Universidad Internacional de Andalucía, Andalucía, España, p. 62.

McConnell, J.R., Aristarain, A.J., Banta, J.R., Edwards, P.R., Simões, J.C., 2007. 20th-Century doubling in dust archived in an Antarctic Peninsula ice core parallels climate change and desertification in South America. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 5743.

Meza-Figueroa, D., Maier, R.M., O-Villanueva, M.d.I., Agustín Gómez-Álvarez, Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C.J., Ricardo Anaya, Palafox-Reyes, J., 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere* 77, 140-147.

Millán, A., 2001. *Historia Minera del oro en Chile*. Editorial Universitaria, Santiago, Chile.

Moreno, T., Oldroyd, A., McDonald, I., Gibbons, W., 2007. Preferential fractionation of trace metals-metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 179, 93-105.

Morin, G., Calas, G., 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2, 97-101.

Moses, C.O., Kirk Nordstrom, D., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1561-1571.

Ni, S., Ju, Y., Hou, Q., Wang, S., Liu, Q., Wu, Y., Xiao, L., 2009. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process. *Progress in Natural Science* 19, 1133-1139.

Nield, J.M., McKenna Neuman, C., O'Brien, P., Bryant, R.G., Wiggs, G.F.S., 2016. Evaporative sodium salt crust development and its wind tunnel derived transport dynamics under variable climatic conditions. *Aeolian Research* 23, 51-62.

Nordstrom, D., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals, in: Kittrick, J.A., Fanning, D.S., Hossner, L.R. (Eds.), *Acid Sulfate Weathering*, Wisconsin.

Ojelede, M.E., Annegarn, H.J., Kneen, M.A., 2012. Evaluation of aeolian emissions from gold mine tailings on the Witwatersrand. *Aeolian Research* 3, 477-486.

Oyarzun, J., Oyarzun, R., Pavicic, S., 2001. Estudio geoquímico prospectivo en un distrito de Cu-Au-Hg asociado a zona de cizalla: Punitaqui, Chile. *Boletín Geológico y Minero del Instituto Tecnológico Geominero de España* 112, 75-84.

- Paktunc, D., 2013. Mobilization of arsenic from mine tailings through reductive dissolution of goethite influenced by organic cover. *Applied Geochemistry* 36, 49-56.
- Prieto, M., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., 2013. Environmental Remediation by Crystallization of Solid Solutions. *Elements* 9, 195-201.
- Ravi, S., Zobeck, T.M., Over, T.M., Okin, G.S., D'odorico, P., 2006. On the effect of moisture bonding forces in air-dry soils on threshold friction velocity of wind erosion. *Sedimentology* 53, 597-609.
- Redwan, M., Rammlmair, D., 2012. Influence of climate, mineralogy and mineral processing on the weathering behaviour within two, low-sulfide, high-carbonate, gold mine tailings in the Eastern Desert of Egypt. *Environ Earth Sci* 65, 2179-2193.
- Reheis, M.C., 2006. A 16-year record of eolian dust in Southern Nevada and California, USA: Controls on dust generation and accumulation. *Journal of Arid Environments* 67, 487-520.
- Retallack, G.J., 2018. The oldest known paleosol profiles on Earth: 3.46 Ga Panorama Formation, Western Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 489, 230-248.
- Rodriguez, J.M., Edeskär, T., 2013. Case of study on particle shape and friction angle on tailings. *Journal of Advanced Science and Engineering Research* 3, 373-387.
- Romero, A., González, I., Galán, E., 2006. The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: The case of Peña del Hierro, southwestern Spain. *The Canadian Mineralogist* 44, 1431-1446.
- Rosso, K.M., Becker, U., Hochella, M.F., 1999. The interaction of pyrite (Carbone et al.) surfaces with O₂ and H₂O: Fundamental oxidation mechanisms. 84, 1549.
- Ryder, C.L., Highwood, E.J., Lai, T.M., Sodemann, H., Marsham, J.H., 2013. Impact of atmospheric transport on the evolution of microphysical and optical properties of Saharan dust. *Geophysical Research Letters* 40, 2433-2438.
- Sánchez Bisquert, D., Matías Peñas Castejón, J., García Fernández, G., 2017. The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain). *Atmospheric Environment* 152, 256-269.
- Schaider, L.A., Senn, D.B., Estes, E.R., Brabander, D.J., Shine, J.P., 2014. Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: Temporal variability and the role of iron oxides. *Science of the Total Environment* 490, 456-466.
- SERNAGEOMIN, 2018. Análisis del Catastro de Depositos de Relave en Chile y guia de estrucutra de datos, 2018 ed, p. 13.
- Sims, D.B., Hooda, P.S., Gillmore, G.K., 2013. Mining activities and associated environmental impacts in arid climates: a literature review. *Environment and Pollution* 2, 22-43.

- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Sorooshian, A., Ahmadi, M.R., 2017. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around Gol-E-Gohar iron mine, a case study in Iran. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 18798-18816.
- Stumbea, D., Chicoş, M.M., Nica, V., 2019. Effects of waste deposit geometry on the mineralogical and geochemical composition of mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 368, 496-505.
- Villagrán, J., 1974. Evaluación relave aurifero planta Ignacio Domeyko, in: 337, M. (Ed.). Empresa Nacional de Minería, Copiapó.
- Wang, H., Dowd, P.A., Xu, C., 2019. A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature. *Minerals Engineering* 134, 345-355.
- Whalley, W.B., Smith, B.J., McAlister, J.J., Edwards, A.J., 1987. Aeolian abrasion of quartz particles and the production of silt-size fragments: preliminary results. Geological Society, London, Special Publications 35, 129-138.
- Yurkevich, N.V., Abrosimova, N.A., Bortnikova, S.B., Karin, Y.G., Saeva, O.P., 2017. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area. *Toxicological & Environmental Chemistry* 99, 1328-1345.



CAPITULO III: Microstructural features of weathered tailings in the Northern Chile

Javiera Gerding^{1,2}, Alexey A. Novoselov^{2*}, Ursula Kelm², Bianca T. Guggiana Nilo¹, Juan Morales³

¹*Departamento Ciencias de la Tierra, Universidad de Concepción, Concepción, Chile*

²*Institute of Applied Economic Geology, Universidad de Concepción, Concepción, Chile*

³*Departamento de Geología, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain*

Abstract

The mining industry in Chile concentrates in the northern part of the country, mostly covered by desert landscapes, including the Atacama Desert and its adjacent areas. Their arid and semi-arid climates cause the predominance of eolian weathering on tailing surfaces. The tailing dust transported by wind is a main factor of metal contamination in the vast areas surrounding mining waste repositories. In this context, we studied with Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis the microstructural characteristics of tailings from the Domeyko and Delirio impoundments exposed to wind erosion under contrasting humidity regimes. Both sites are located near urban areas and have been abandoned for more than 30 years.

Pyrite together with other sulfides trigger the acidification of the system and the activation of the dissolution processes. The proportion between pyrite, pH compensating silicates such as feldspars and water available in the adjacent pores controls the development of three main alteration patterns in the tailings column. Unaltered feldspars, secondary Fe hydroxides or jarosite dominate in the mineral makeup of the matured tailings. Considering BET characteristics, those mineralogical clusters differ by the reactive surface area that links directly to the volume of micropores and mesopores. Microstructural features like bottleneck, plate and cylindrical pores correspond to the specific alteration patterns. Cylindrical pores do not form in the Feldspar cluster, but they are common in samples of the Jarosite cluster. Otherwise, bottleneck-shaped pores, typical for the tailings not affected by chemical transformations, are rare in the Jarosite cluster. Both bottleneck and

cylindrical pores are not found in the sulfate crusts. At the more acidic levels, typical for the Jarosite cluster, the smallest pores are destroyed reducing the reactive surface area. The plate-shaped pores formed in goethite store toxic metals. On the other hand, in the Jarosite cluster, gypsum shares microstructural features linked to the adsorption of hazardous elements. The development of sulfate crusts inhibits the reactivity and shields the tailing surfaces affected by the acid weathering, although sulfate minerals may accumulate toxic metals in their structure. The BET analysis complements the chemical, mineralogical and granulometric properties of abandoned mining waste deposits and improves our understanding of the eolian transport of tailing dust in desert climates.

3.1. Introduction

The National Geology and Mining Service indicates that there are 746 tailings in Chile, of which 80% are located in Atacama and Coquimbo regions and 77% of them are abandoned or inactive (SERNAGEOMIN, 2021). The Northern Chilean regions are characterized by a long history of mining of sulfide minerals usually enriched in hazardous metals and metalloids. Pollution caused by erosion and the transport of dust particles has been an issue that has concerned the people of the surrounding towns for decades (Yohannessen, 2014). For this reason, the scarce control on the surface cover of active and abandoned tailings fosters environmental conflicts.

The BET technique is traditionally applied to study the specific surface area (SSA) and nanoporosity of different artificial materials and natural minerals in order to characterize the metal adsorption (Mercier and Pinnavaia, 1997; Manyangadze et al., 2020). There is a direct relationship between a pore size, SSA and the extent of metal adsorption (Celis et al., 2000; Wang et al., 2003; Burakov et al., 2018). Nanoporosity can be generated in different ways; i.e. due to crystalline defects, gel precipitation, metamorphism, brittle and ductile fracturing (Brantley and Mellott, 2000; Robens et al., 2005). Porosity may also evolve depending on pH of the pore solution. Acid fluids lead to an increase in pore volume improving pore connectivity and facilitating solution transport. In addition, acid weathering contributes to increase the reactive surface area and enhances higher metal adsorption (Jozefaciuk and Matyka-

Sarzynska, 2006). It is necessary to note that metal adsorption is a reversible process. Well-connected pore networks provide effective diffusion of metal ions supporting their rapid desorption (Wigger et al., 2018). In this context, Fe oxides and hydroxides reveal an interesting feature as trap of toxic elements. This property is widely used to remediate contaminated rivers and soils (Li et al., 2007; Zhao et al., 2020).

During our previous research (Gerding et al., 2021) we studied the mineralogical, chemical and granulometric features of tailings from two abandoned mining waste deposits exposed to wind erosion under arid and semi-arid climatic conditions. We identified three main alteration patterns driven by the predominance of physical reworking of particulate surfaces, chemical weathering of tailings under near-neutral pH and dissolution under acidic conditions. According to the predominant minerals, we named the corresponding groups of tailing samples as Feldspar, Goethite and Jarosite clusters. The mineralogical clusters reveal distinct affinity to the potentially toxic metals and metalloids like Mn, Ni, Cu, Zn, As, Mo, and Pb (Table 3.1). However, the exact mechanisms of their concentration and further eolian transport still are not clear enough. For this reason, we conceived this study in order to characterize the surface microstructures of tailing particles, reveal the changes caused by wind erosion and elucidate the ability of different mineralogical surfaces to accumulate hazardous elements.

Table 3.1. Median concentrations of hazardous metals and metalloids in feldspar - FELD, goethite – GOE, jarosite – JAR clusters, mg kg⁻¹.

	FELD		GOE		JAR		
	50 cm	2 cm	50 cm	2 cm	50 cm	2 cm	crust
Mn	3373	3256	2359	2303	775	994	1351
Ni	104	124	131	121	212	133	238
Cu	8735	9781	9048	10057	1300	1869	4805
Zn	396	351	2028	2848	95	85	179
As	128	332	10732	7790	589	389	205
Mo			89	84	83	71	33
Pb	379	473	5323	4704	115	217	

3.2. Study sites

The Domeyko and Delirio tailings impoundments are located in the Atacama and Coquimbo regions respectively (Fig. 3.1). They contain wastes left from the

processing of Cu and Au ores by the mining companies ENAMI (Empresa Nacional de Minería) and Delirio. Both tailings have been abandoned for more than 30 years and neighbor the urban districts of Domeyko and Punitaqui towns. The scarce monitoring of these abandoned sites and proximity to settlements urges the study of their erosion and subsequent emission of airborne particles.

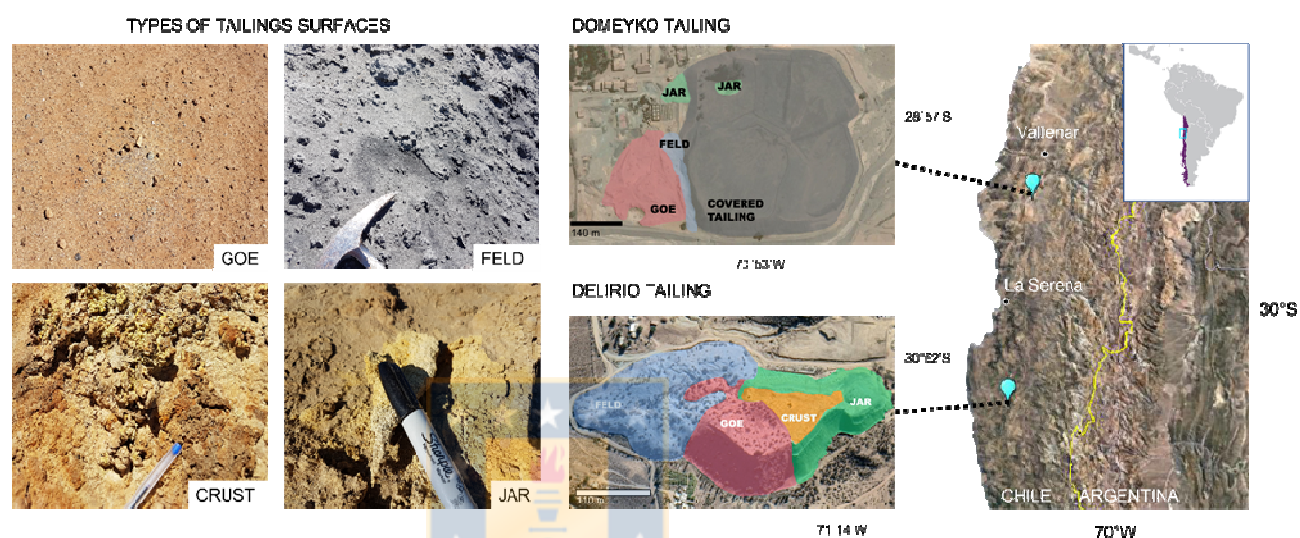


Fig. 3.1. Location of the Domeyko and Delirio study sites and types of tailings surfaces: FELD – cluster of Feldspar, GOE – cluster of Goethite, JAR – cluster of Jarosite, and CRUST – sulfate crusts partly covering the tailings from the Jarosite cluster.

The Delirio tailings originated from the extraction of Au from sulphide-bearing ores. The exploration was mainly focused on this element and to a lesser extent on the extraction of Cu. Au was concentrated in pyrite, whereas chalcopyrite and malachite were the main Cu-bearing minerals. According to Forster et al. (1947), the material for this deposit came from the flotation and subsequent cyanidation of the tailings that had been produced by the extraction of Au. Gerding et al. (2021) described two regions in the Delirio site differing by mineralogy and mechanical features. Eastern Delirio is characterized by consolidated ochre-colored tailings, whereas the opposite Western sector consists of loose grey-colored mining waste rippled by the wind. The Eastern sector also shares sulfate crusts.

The source of the Domeyko ores is unknown, but the flotation and cyanidation plant was installed in the 1930s and ceased all operations in 1990 (Millan, 2001). The

Domeyko processing plant mainly generated two types of tailings. The first corresponds to the waste remaining from the extraction of Au until 1970, and the second was formed by the tailings generated from the Cu ores processed until 1990 (Gerding et al., 2021).

3.3 Materials and methods

3.3.1. Sampling, mineralogical, chemical and granulometric analysis

The 75 samples considered in the present research were collected at the Domeyko (27) and Delirio (48) tailing deposits from the surface (0-2 cm) and shallow pits at the depth of 50 cm. All samples were studied at the Institute of Applied Economic Geology of the University of Concepción (Gerding et al., 2021). Chemical compositions were acquired by means of the X-ray fluorescence (XRF) method with Rigaku ZSX Primus II equipment (Japan). Powder of X-ray diffraction (XRD) was used to identify the mineral composition of tailings and sulfate crusts; a Bruker D4 Endeavor diffractometer (Germany) was used. A laser particle sizer Fritsch Analysette 22 Microtec Plus (Germany) provided the particle size distribution.

3.3.2. BET analysis

Specific Surface area (SSA) and pore size distribution were studied with the adsorption and desorption of N₂ gas at 77°K using a surface area and pore size analyzer Quantachrome NOVA 2200e (United States). SSA was calculated by the multipoint Brunauer-Emmet-Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938). Samples (1.5-2 g) were outgassed at 50°C during 18 hours prior to the adsorption/desorption determinations. Adsorption/desorption isotherms were acquired for a range of relative pressures (P/P₀) between 0.05 and 0.99 (and vice versa) with a step of 0.05, using a 60 sec equilibration interval. SSA was computed by fitting the BET equation to multipoint linear segment data of the N₂ adsorption isotherms in the low relative pressure range from 0.05 to 0.35. To measure the microporosity with a half pore width of 0.16-0.97 nm we applied the Horvath-Kawazoe (HK) method. The mesopores with a half pore width of 0.7-18 nm were studied with the Density Functional Theory (DFT) method. Also, we used Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method to measure the characteristics of the largest pores detectable with the gas

adsorption/desorption technique (Barrett et al., 1951). The validity of BJH method is limited to pore size diameters up to 200 nm (Kuila and Prasad, 2013). Moreover, we registered the fractal number by means of the Frenkel-Halsey-Hill (FHH) method that can be considered as a proxy to the roughness of the particle surfaces.

3.3.3. Pore characteristics

Further processing of obtained data allows determining the specific types of micro-, meso- and macroporosity; i.e. micropores, bottleneck, plate, cylindrical shaped pores, unclassified mesopores and macropores (Fig. 1 in the Annex B).

Micropores are observed at low pressures during a monolayer adsorption of N₂ using the HK method. They can have a form of slits or connect to other larger pores. (Yu et al., 2017; Wang et al., 2020). The maximum pore width available for the HK method corresponds to 1.94 nm. This generally corresponds to the classification recommended by the Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) stating the width of micropores at less than 2 nm (Thommes et al., 2015).

The fact that the N₂ desorption curve is not equal to the adsorption curve generating a hysteresis indicates the presence of mesopores (Schlumberger and Thommes, 2021). Their morphology can be determined through geometry of desorption and adsorption curves (Yu et al., 2017; Li et al., 2019; Wang et al., 2020). First, the cavitation should be evaluated. This sharp inflection in the slope between relative pressures 0.4 and 0.6 on the desorption curve indicates bottleneck (semi-closed) pores (Schlumberger and Thommes, 2021). Another well-detectable microstructure are cylindrical pores. They can be defined both on adsorption and desorption curves by a sharp slope rise at $P/P_0 > 0.9$ (Wang et al., 2020). Finally, pores open on their both sides, so called plate-shaped mesopores, occur whenever there are hysteresis (Yu et al., 2017).

To determine the type of mesopore present in each tailing sample, we analyzed the slopes of adsorption and desorption curves. We used the algorithm reported by Yu et al. (2017) and Wang et al. (2020). Bottleneck pores were determined if the slope of the desorption curve was greater at the P/P_0 range of 0.45-0.55 than between 0.6 and 0.7. The presence of cylindrical pores was detected if the slope of both curves between 0.95 and 1 of P/P_0 is greater than 100, the

dimensionless ratio between adsorbed or desorbed N₂ volume and $\Delta P/P_0=0.05$. Plate-shaped mesopores are present when at the range of 0.6-0.7 the desorption slope is greater than the slope of the same section in the adsorption curve. After defining the pore types, we computed their radii range by means of the Kelvin's equation (Eq. 1 - Shan et al., 2015; Yu et al., 2017):

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma M}{\rho(r-t)} \quad \text{Eq. 1}$$

where R is the universal gas constant, T is the experimental temperature, γ is the surface tension of liquid N₂, M is the molecular mass of gaseous nitrogen, ρ is the density of gaseous nitrogen at 77K, r is the pore radius and t is the average thickness of the N₂ multilayer under considering P/P₀. Further, we applied the found radii ranges to extract the volumes of specific mesopores (Supplementary Materials). Finally, bottleneck, plate and cylindrical pore volumes were summed and subtracted from the total mesopore volume determined with the DFT method. Those values were tabulated as unclassified mesopores. The volume percentage of each of these pores types was calculated multiplying by the sample density (g cm⁻³) and normalized to 100 %.

Bottleneck mesopores are characterized by a locking shape at the entry of the pore. The pore neck is less than 5-7 nm, a threshold for the neck width during the desorption with N₂ at 77° K (Thommes et al., 2015; Schlumberger and Thommes, 2021). The width calculated by the Kelvin equation indicates measurements between 3.6 and 4.8 nm for the pore body. This type of pore can be constricted on one side or on both sides. This constricted structure at the edge of the pore body implies cavitation, which can be observed as a sharp decrease in the desorption curve. According to the Schlumberger classification, the type of hysteresis loop in the studied samples corresponds to a H5 type (Schlumberger and Thommes, 2021) and depicts bottleneck pores together with other open mesopores.

In contrast to the bottleneck pores, plate-shaped pores are open on both sides, generating a smooth gas desorption curve until it meets the adsorption curve. This smooth curve with hysteresis occurs because a pore cavity remains full until the neck

empties at lower pressures. In this case, the pore necks are greater than 7 nm (Schlumberger and Thommes, 2021). This pore type was observed with pore width between 3.6 nm and 36 nm, depending on whether other pore types are found coexisting with it.

Since there is not any pore blockage or cavitation, the mesoporosity can be attributed to the cylindrical-shaped pore type. Cylindrical pores are the main connectors between pores of other types. The cylindrical pores can be observed by the rapid decrease in adsorption and desorption curves at high relative pressures ($P/P_0 > 0.8$). Their width varies between 21 and 36 nm.

Pores described as "unclassified mesopores" refer to a specific range between 1.94 and 3.6 nm pore width. These are outside the range of hysteresis, but mostly larger than 2 nm, the range defined by IUPAC for micropores. Yu et al. (2017) described this type of pores as similar in shape to micropores, as slit-shaped or connecting larger pores.

The volume of pores ranging between 36 and 400 nm can be estimated by subtracting DFT pore volume from the volume obtained with the BJH method. However, the adsorption and desorption technique with N_2 does not allow to characterize their shape. This porosity range in general corresponds to macropores (> 50 nm) established by the IUPAC classification (Thommes et al., 2015).

3.3.4. Statistical Analysis

The statistical handling of collected data was implemented in the RStudio software with use of the R 4.0.0 (R Core Team, 2017). We applied the Shapiro-Wilk test (R function `shapiro.test`) to check for the normality of the data. Based on its results, Spearman's rank correlations were performed between mineralogy, chemical composition, granulometry and BET porosity features of each cluster.

3.4. Results

Comparing Feldspar, Goethite and Jarosite clusters, tailings sampled from the depth of 50 cm are characterized by increasing SSA and mesopore volume, whereas the fractal number depicting surface roughness reduces (Fig. 3.2). The samples attributed to the Feldspar cluster reveal the minimal SSA with median value of $3.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesopore volume of $0.008 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and FHH of 2.66. The median values in the Goethite cluster are equal to $6.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.015 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 2.63 respectively. The Jarosite cluster is characterized by median SSA of $6.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesopores with volume of $0.019 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and FHH equal to 2.61. This reflects the rising reactivity in those sample groups. Moreover, all these features reveal the dispersion increasing from Feldspar to Jarosite cluster that corresponds to heterogeneity in the progress of weathering reactions.

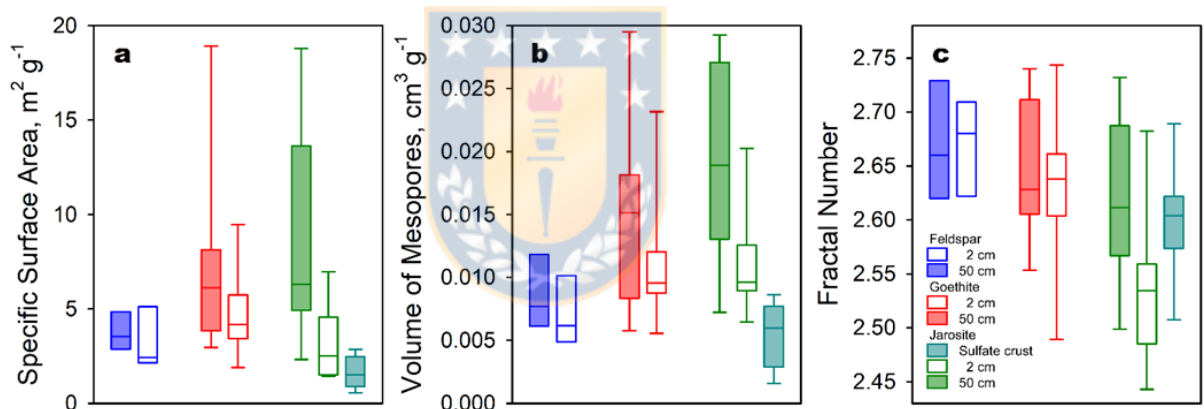


Fig. 3.2. Specific surface area (a), mesopore volume estimated by means of DFT method (b), and FHH fractal number (c) of different tailings and sulfate crusts.

The surface samples show the opposite trend. The eolian erosion and secondary mineralization cause the decrease in SSA values of near-surface tailings. Their medians equal to 2.4, 4.2 and $2.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in Feldspar, Goethite and Jarosite cluster respectively. Sulfate crusts are characterized by an even lower median SSA value of $1.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The tailing surfaces with secondary Fe-hydroxide-oxide mineralization reveal the greatest potential to retain hazardous elements. Mesoporosity of tailing particles accumulated in the uppermost layer also significantly

reduces. Its median value by cluster is equal to 0.006, 0.010 and 0.010 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ respectively. The pore volume in the sulfate crust (0.006 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) is three times lower than the porosity of its protolith at 50 cm depth. Comparing the fractal numbers by cluster (their median values equal to 2.68 (FELD), 2.64 (GOE), 2.53 (JAR), and 2.60 (CRUST)), it is possible to conclude that the wind erosion affects the Jarosite cluster to the greatest extent. Sulfate crusts are less affected by eolian transport than the unconsolidated regions of the same tailing type.

Considering the whole dataset, we found a relationship between pore volume parameters and granulometry of the samples (Fig. 3.3). The content of the less than 2 μm fraction correlates with significant Spearman rank's correlation coefficients (p-value < 0.01) versus the volume of micropores (0.46), content of plate (0.59), cylindrical-shaped pores (0.50), unclassified mesopores (0.34), macropores (0.54) and total porosity (0.63). This linkage may be explained by the fundamental dependence between the surface area of the particle and its size. The entire surface area of smooth spheres of the same total volume decreases with their increasing radius by the exponent law (Brantley and Mellott, 2000, Beckingham et al., 2016). Therefore, to a greater extent the micro and mesoporosity depend on the particle size.

All the clusters have micropores (Table 3.2). The median protolith micropore volume equal to 0.0015, 0.0027 and 0.0028 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ for the Feldspar, Goethite and Jarosite clusters respectively. Near-surface alteration reduces this parameter by 33, 37 and 61% in the corresponding clusters. The median microporosity of sulfate crusts ($6.5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) decreases by 77% compared to its protolith.

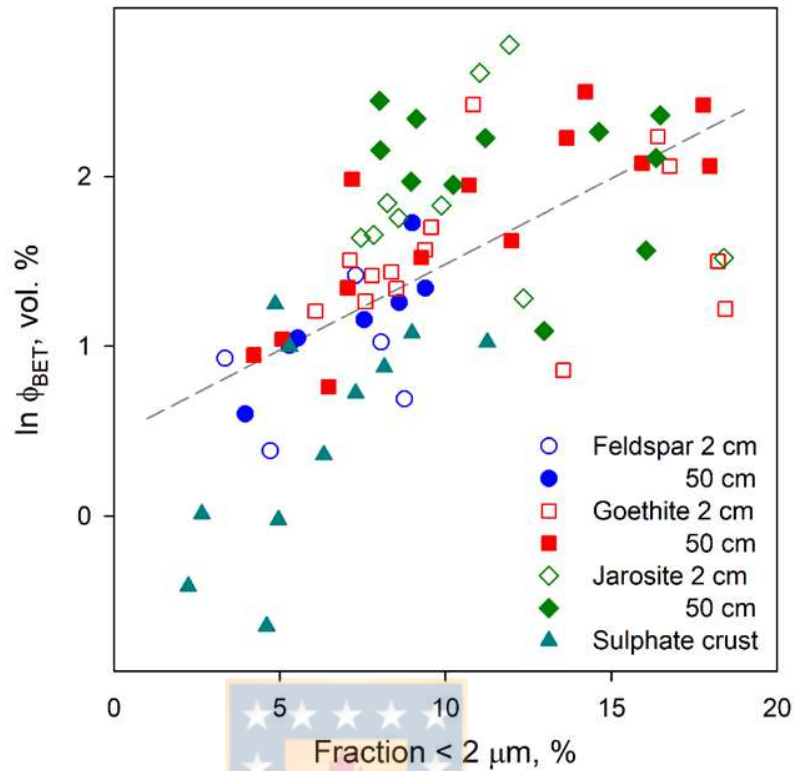


Fig. 3.3 Correlation between granulometric fraction less than 2 μm and BET pore volume ($\rho = 0.63$ $p\text{-value} = 2e^{-9}$).

Table 3.2. Micro-, meso- and macropore volume (median value) in Feldspar (FELD), Goethite (GOE) and Jarosite (JAR) clusters, vol. %.

		Micropore	Unclassified	Bottleneck	Plate	Cylindrical	Macropore	Total porosity
FELD	2 cm	0.29	0.19	0.41	1.21		0.64	2.73
	50 cm	0.42	0.20	0.55	1.31		0.89	3.52
GOE	2 cm	0.49	0.35	0.40	1.81		1.09	4.35
	50 cm	0.70	0.48	0.55	2.43		1.20	7.03
JAR	crust	0.15	0.10		1.10		0.58	2.23
	2 cm	0.33	0.17		1.29	1.44	2.01	5.79
	50 cm	0.79	0.40		3.28	1.40	1.66	8.64

Mesopore features may be associated with the mineralogy of the tailing samples. Only few samples from the Jarosite cluster reveal the presence of bottleneck pores. Sulphate crusts do not have bottleneck-shaped pores. Whereas tailings from the Feldspar and most part of the Goethite cluster together with sulphate crusts do not have cylindrical pores, for the Jarosite cluster this pore type comprises

on average 36% of total mesopore volume. Mesopores classified as other pores were found in all clusters comprising on average 11%.

The bottleneck pores are a typical feature of the samples attributed to the Feldspar cluster. They represent on average 22% of mesopores. By comparison, the Goethite cluster shares on average only 13% of bottleneck-shaped pores. For the Feldspar cluster, this surface feature correlates with the content of amphibole (Mn-cummingtonite) (Fig. 3.4a). The near-surface horizons affected by wind erosion lose this type of porosity.

Although the plate-shaped pores are found in all mineralogical clusters, they are a typical feature of the Goethite cluster (Fig. 3.4b). There are on average 61% of this type of mesopores. Plate-shaped pores are linked to the content of secondary iron oxides and hydroxides abundant in this type of tailings. Otherwise, plate-shaped pores in the Jarosite cluster (52%) and sulfate crusts (76%) correlate with gypsum (Fig. 3.4c). Moreover, for the Jarosite cluster there is a linkage between gypsum and unclassified mesopores (Fig. 3.4d). The width of the plate-shaped type varies depending on the cluster. It changes in the range of 4.8-36, 4.8-20.8 and 3.6-20.8 nm in the Feldspar, Goethite and Jarosite clusters respectively. Sulfate crusts reveal a pore width between 3.6 and 36 nm, where this type of pore predominates and other mesoporosity types are found only occasionally.

Tailings from the Feldspar cluster reveal the affinity of Mn to micropores, unclassified and plate-shaped mesopores and pores larger than 36 nm (Fig. 3.5 and Table 1 in Anexo B). In the Goethite cluster, Mn, Ni, Zn and Pb concentrate in the plate-shaped pores. In addition, the largest pores tracked by the BET analysis may adsorb Zn, As and Pb. The Jarosite cluster may concentrate a number of toxic elements in different types of pores. Micropores are linked to Mn, As, Cu and Mo. Plate-shaped pores relate to elevated content of Mn, Cu, As and Mo. Cylindrical pores and macropores may accumulate Pb. The unclassified mesopore type correlates with Mn, Ni, Cu and Mo. There is no linkage between microstructural features and toxic elements in the sulfate crusts.

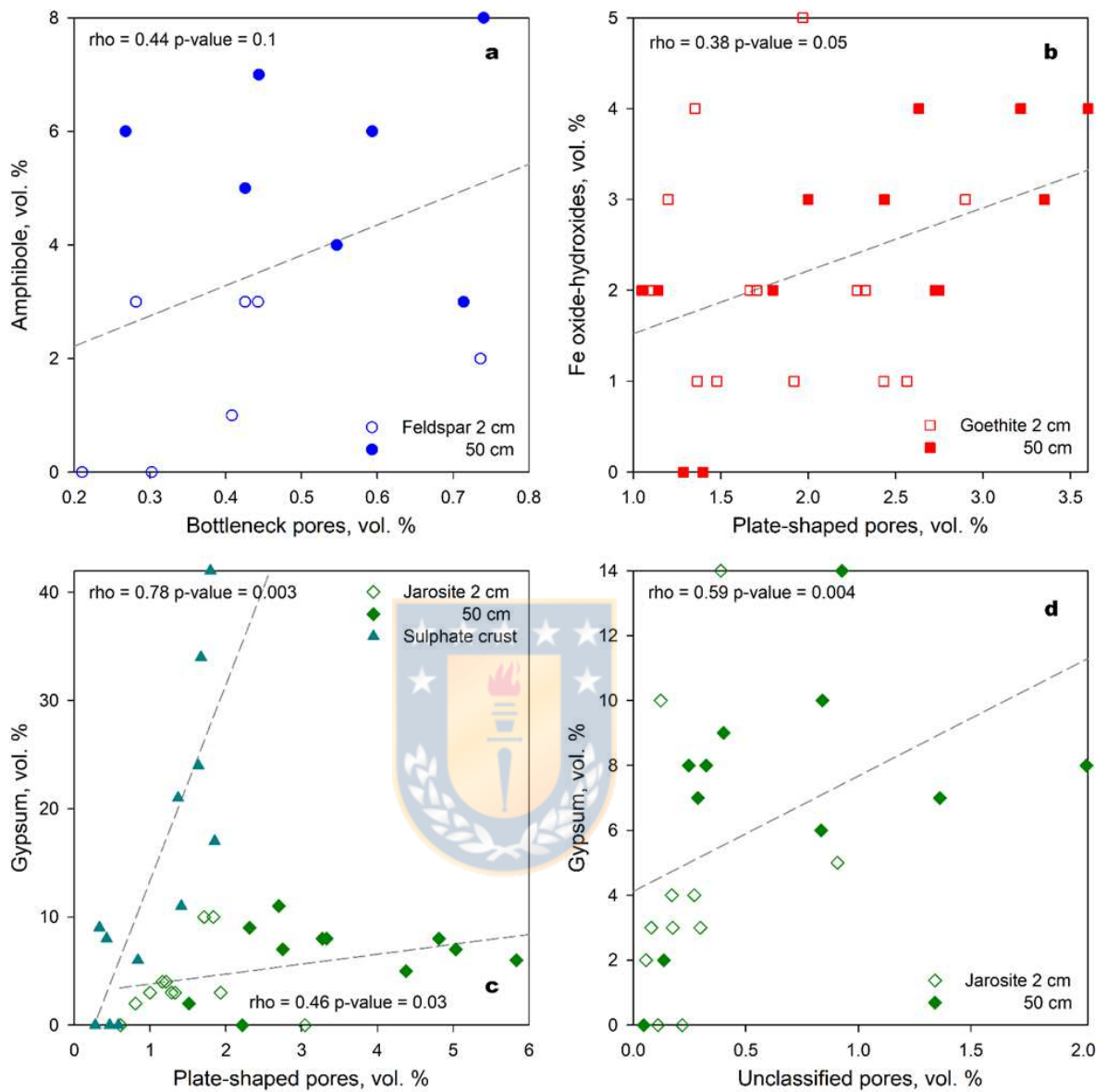


Fig. 3.4. Microstructural features and minerals.

3.5. Discussion

The wind eroded tailing surfaces can be affected by several factors driving the secondary mineralization and pore formation. First, pyrite and other sulphides release acids in the course of their dissolution. Also, they are the main source of hazardous metals and metalloids. By the other hand, the presence of aluminosilicates and carbonates can neutralize the acids emitted by sulphide dissolution. Finally, the lack

of water related to pore configuration may avoid any chemical transformation. These factors control the formation of Jarosite, Goethite and Feldspar mineralogical clusters in the Domeyko and Delirio tailings (Gerding et al., 2021). In this context, it is important to discuss their microstructure features and ability to accumulate and transport toxic elements.

Crystalline defects in precipitating minerals are a prime cause of the pore formation (Robens et al., 2005). Further, the near-surface slow weathering of silicate minerals develops a complex pore morphology increasing the reactive surface area and volume of mesopores (Brantley and Mellott, 2000). Otherwise, some minerals like olivines, carbonates and sulfides are characterized by elevated rates of dissolution and their weathering leads to pore coalescence, decrease in SSA, mesoporosity and surface roughness (Brantley and Mellott, 2000). Acid solutions accelerate this process in many rock-forming minerals like muscovite, biotite, illite and various zeolites (Jozefaciuk and Matyka-Sarzynska, 2006). Therefore, the specific porosity links at a greater extent to primary and secondary tailing mineralogy.

Bottleneck mesopores, characteristic for the less chemically altered Feldspar cluster (Fig. 3.5), are usually associated with certain micro-mesoporous silica, mesoporous zeolites and clay minerals (Thommes et al., 2015). XRD analysis showed for this cluster the presence of only illite and traces of kaolinite group clays. Clay minerals, especially those filling voids in primary silicate minerals, share the higher percentage of bottleneck-shaped pores (Wigger et al., 2018). We found bottlenecks to correlate with Mn-cummingtonite. Otherwise, tailing samples from the Goethite cluster also contain this type of pores (Fig. 3.5) and they are linked to Fe oxides and hydroxides. Bardestani and co-authors (2019) indicated that bottleneck pores are a typical feature of iron oxides. A higher percentage of bottlenecks leads to increased tortuosity and complicates the diffusive transport of ions (Wigger et al., 2018). Therefore, the mesopore specifics together with original mineral composition explain the absence of chemical transformations in the Feldspar cluster. The development of secondary Fe hydroxide mineralization in the Goethite cluster should inhibit chemical reactions.

Plate and cylindrical-shaped pores typically found in the tailings for the Goethite and Jarosite clusters provide for effective ion diffusion contributing to faster

chemical alteration. In the Goethite cluster plate-shaped pores correlate with Fe oxides and hydroxides (Fig. 3.4b), whereas, in jarosite-dominated tailings, they are linked to gypsum (Fig. 3.4c). Although there are pores associated with a particular mineral phase, there may also be pores demarking the boundaries between grains of different phases as cylindrical conduits (Wang et al., 2003). On the other hand, the size difference between these two types of pores (cylindrical and plate-shaped pores) is critical for both adsorption and desorption of metal ions. Wang with co-authors (2003) indicated that the smaller pore size, like that found in the Goethite-bearing tailings, corresponds to the slower ion desorption, which may reduce the bioavailability of adsorbed metals. Otherwise, the Jarosite cluster with a higher percentage of cylindrical pores and absence of bottleneck pores should promote desorption (Wigger et al., 2018).

The adsorption of metals depends on several factors, including their concentration in solution and residence time (Burakov et al., 2018); hence adsorption is more closely linked to smaller pores than to larger pores. The confinement of these metals in solution in micropores or smaller mesopores with low diffusion rates should lead to the accumulation of these metals on the mineral surfaces, where they can be absorbed both chemically and physically by occlusion.

Goethite and other Fe oxides and hydroxides have been recognized as microporous minerals with good performance for metal adsorption (Liu et al., 2014; Jung et al., 2016; Dash et al., 2020). They are poorly crystalline, full of defects and impurities, characterized by elevated SSA (Liu et al., 2014) and a high surface charge density (Villalobos et al., 2003). Fe oxides show a higher metal adsorption capacity than clays (Mercier and Pinnavaia, 1997). Adsorption of heavy metals on goethite depends on pH, but in general terms the affinity with its surface increases in succession $Mn < Ni < Co < Cd < Zn < Pb < Cu$ (Liu et al., 2014). However, goethite can exhibit non-specific and specific adsorption (covalent bonds), which can generate different degrees of immobilization of adsorbed metals. The study conducted by Liu et al. (2014) showed that Pb^{2+} can be completely desorbed from goethite while Cu, Zn, Cd, Ni and Co present a partial desorption. Experiments with As(V) demonstrate the more effective adsorption of this ion in the goethite mesopores with mean diameter of 12 nm than in <4 nm micropores (Zhao et al., 2020). This corresponds with our

findings (Fig. 3.5); Mn, Zn, Pb and Ni accumulate in plate-shaped mesopores associated with this mineral.

The relationship of hazardous elements with some specific pore structures does not always suggest that these elements accumulate in corresponding pores. They also can be incorporated into the crystalline structure of minerals forming solid solutions or be trapped in closed pores. These impurities may control the surface structure and drive the development of its porosity. In particular, gypsum exhibits an effective chemical absorption, even as far as to precipitate encapsulating metal ions (Huang, 1999). Wang et al. (2018) reported a similar mechanism for the As(V) fixation by coprecipitation. Morales et al. (2016) studied the deformation of the crystalline structure of gypsum due to the coprecipitation with Cr(VI), which leads this phase to develop the nanopores. So, Cr(VI) concentrates in gypsum and modifies its microporosity (Morales et al., 2016). Here we found that Mn-cummingtonite might emit Mn. However, this is likely not linked to its bottleneck pores but rather to its chemical composition.

Sulphate crusts composed of gypsum, copiapite, coquimbite and halotrichite favor the chemical activity in the Jarosite cluster, since their formation on the surface inhibits the evaporation of acid solutions and enforces the dissolution of tailing minerals developing the nanoporosity and metal rich fluids. Evaporitic salts may accumulate hazardous metals by absorption or coprecipitation, but not in their pores (Dimitrova et al, 2020). Sulphate minerals from crusts found in the Delirio tailings correlate (p -value < 0.05) with Ni (0.58) and Cu (0.68) contents. The dissolution of these sulphates during occasional rains liberates these metals and may increase the acidity in the underlying tailings. However, sulphate crusts characterized by low SSA and mesopore volume (Figs. 3.2 and 3.5) indicating the depressed chemical activity. Therefore, the formation of sulphate crusts on the most hazardous jarosite-bearing surfaces may reveal an example of negative feedback between acid weathering and dust emitted by the tailings.

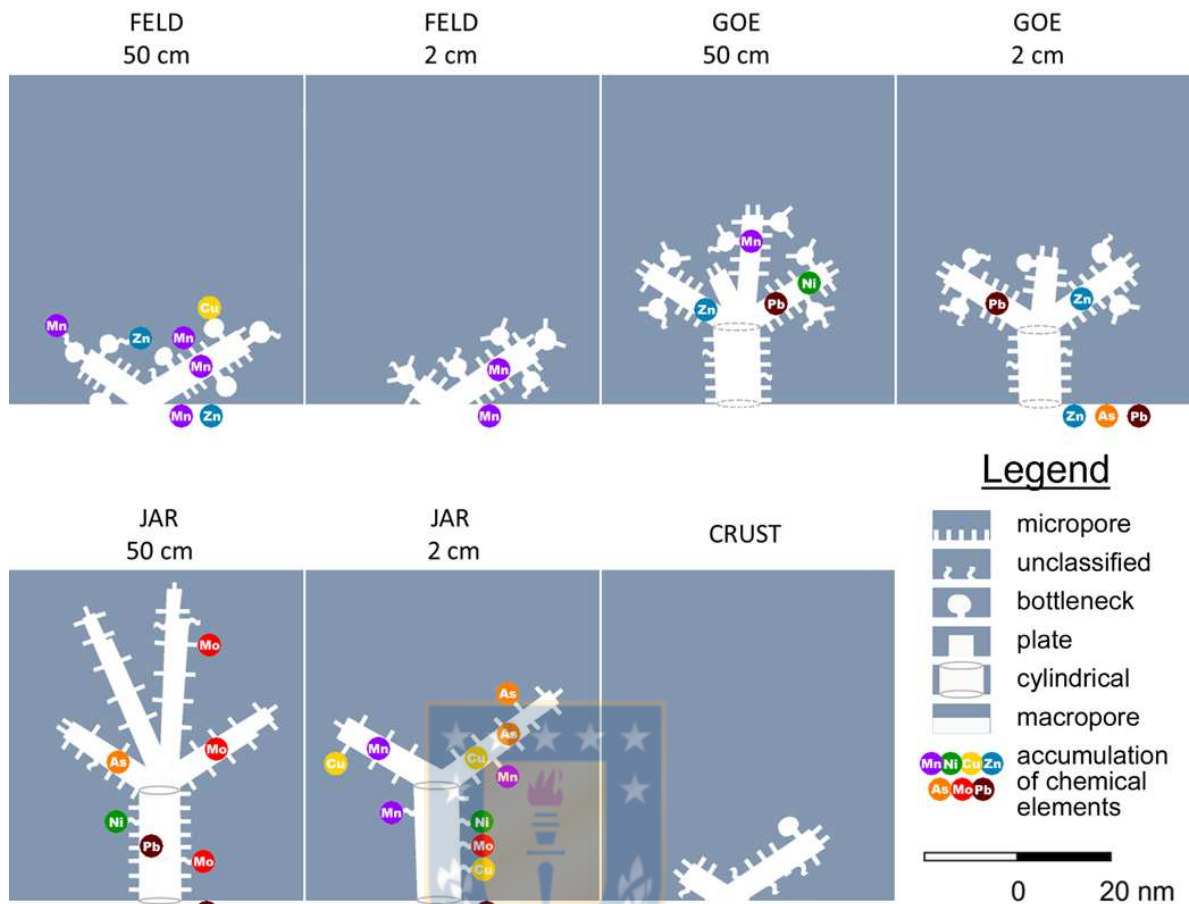


Fig. 3.5. Microstructural specifics on different mineralogical clusters of tailings and their affinity to the toxic elements (significant Spearman's rank correlation with p -value < 0.05).

3.6 Conclusions

The reactivity of mining wastes and their further alteration patterns depends not only on their mineral composition, but also on the microstructure. Tailings with elevated SSA, mesopore volume and connectivity of pores are more likely to provide the chemical transformations linked with effective emission of hazardous metals and metalloids. The main weathering patterns are characterized by specific types of mesopores. The less chemically modified Feldspar cluster shares the bottleneck pores typical for unaltered silicates. Plate-shaped pores are characteristic features of the Goethite cluster. The large cylindrical pores and absence of bottlenecks vanished by acid weathering are found in the cluster of Jarosite. Goethite and gypsum are two secondary minerals controlling the redistribution of potentially toxic elements. Iron

hydroxide accumulates Mn, Ni, Zn and Pb in its plate-shaped mesopores. In the cluster of Jarosite, the mesopore network correlating with gypsum content is more permeable for the diffusive transport. The accumulation of Mn, Cu, As and Mo in plate-shaped pores and Pb in cylindrical pores may suggest their effective emission in the form of airborne dust. Sulfate crusts forming as a final product of acid weathering may mitigate this threat.

3.7 Acknowledgements

This research was supported by VRID UdeC grant N°2021000211INI. JGG acknowledges ANID for financial support Conicyt/Doctorado Nacional/2019–21181557.

3.8 References

- Bardestani, R., Patience, G.S., Kaliaguine, S., 2019. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 97, 2781–2791.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373–380.
- Beckingham, L.E., Mitnick, E.H., Steefel, C.I., Zhang, S., Voltolini, M., Swift, A.M., Yang, L., Cole, D.R., Sheets, J.M., Ajo-Franklin, J.B., DePaolo, D.J., Mito, S., Xue, Z., 2016. Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 188, 310–329.
- Brantley, S.L., Mellott, N.P., 2000. Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist* 85, 1767–1783.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gasses in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319.
- Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K., 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 702–712.

- Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J., 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environmental Science & Technology* 34, 4593–4599.
- Dash, B., Dash, B., Rath, S.S., 2020. A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation. *Separation and Purification Technology* 240, 116649.
- Dimitrova, D., Mladenova, V., Hecht, L., 2020. Efflorescent sulfate crystallization on fractured and polished colloform pyrite surfaces: A migration pathway of trace elements. *Minerals* 10, 12.
- Forster, C., American Cyanamid, Flores, H., 1947. Costo planta flotación Oro y Cobre, Minea Delirio Punitaqui, Memorándum Técnico 317. Departamento de Crédito y Fomento, Ovalle, Chile.
- Gerding, J., Novoselov, A.A., Morales, J., 2021. Climate and pyrite: Two factors to control the evolution of abandoned tailings in Northern Chile. *Journal of Geochemical Exploration* 221, 106686.
- Huang, C.-H., Wu, C.-K., Sun, P.-C., 1999. Removal of heavy metals from plating wastewater by crystallization/precipitation of gypsum. *Journal of the Chinese Chemical Society* 46, 633–638.
- Jozefaciuk, G., Matyka-Sarzynska, D., 2006. Effect of acid treatment and alkali treatment on nanopore properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals* 54, 220–229.
- Jung, H.B., Xu, H., Konishi, H., Roden, E.E., 2016. Role of nano-goethite in controlling U(VI) sorption-desorption in subsurface soil. *Journal of Geochemical Exploration* 169, 80–88.
- Kuila, U., Prasad, M., 2013. Application of nitrogen gas-adsorption technique for characterization of pore structure of mudrocks. *The Leading Edge* 32, 1478–1485.
- Li, W., Zhang, S., Shan, X.Q., 2007. Surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 293, 13-19.
- Li, Z., Liu, D., Cai, Y., Wang, Y., Teng, J., 2019. Adsorption pore structure and its fractal characteristics of coals by N₂ adsorption/desorption and FESEM image analyses. *Fuel* 257, 116031.

- Liu, H., Chen, T., Frost, R.L., 2014. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere* 103, 1–11.
- Manyangadze, M., Chikuruwo, N.H.M., Chakra, C.S., Narsaiah, T.B., Radhakumari, M., Danha, G., 2020. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: a review. *South African Journal of Chemical Engineering* 31, 25–32.
- Mercier, L., Pinnavaia, T.J., 1997. Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Advanced Materials* 9, 500–503.
- Millan, A., 2001. *Historia minera del oro en Chile*. Editorial Universitaria, Santiago, Chile.
- Morales, J., Astilleros, J.M., Matesanz, E., Fernández-Díaz, L., 2016. The growth of gypsum in the presence of hexavalent chromium: A multiscale study. *Minerals* 6, 22.
- R Core Team, 2017. R: A language and environment for statistical computing, www.R-project.org. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Robens, E., Staszczuk, P., Dabrowski, A., Barczak, M., 2005. The origin of nanopores. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* 79, 499–507.
- Schlumberger, C., Thommes, M., 2021. Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry—A tutorial review. *Advanced Materials Interfaces* 8, 2002181.
- SERNAGEOMIN, 2020. *Geoquímica de superficie de depósitos de relaves de Chile*. Informe del Servicio Nacional de Geología y Minería, Subdirección de Minería (SERNAGEOMIN), Departamento de Depósitos de Relaves, Santiago, Chile.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069.
- Villalobos, M., Trotz, M.A., Leckie, J.O., 2003. Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 273–287.
- Wang, Y., Bryan, C., Xu, H., Gao, H., 2003. Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology* 31, 387–390.

Wang, Z., Jiang, X., Pan, M., Shi, Y., 2020. Nano-scale pore structure and its multi-fractal characteristics of tight sandstone by N₂ adsorption/desorption analyses: A case study of Shihezi formation from the Sulige gas field, Ordos basin, China. *Minerals* 10, 377.

Wigger, C., Plötze, M., Van Loon, L.R., 2018. Pore geometry as a limiting factor for anion diffusion in argillaceous rocks. *Clays and Clay Minerals* 66, 329–338.

Yohannessen Vasquez, K., 2014. Efecto de la exposición al MP2.5 proveniente de relaves mineros en la función pulmonar en escolares de Chañaral, III región, Chile, Facultad de Medicina. Universidad de Chile, Santiago, Chile.

Yu, S., Bo, J., Fengli, L., Jiegang, L., 2017. Structure and fractal characteristic of micro- and meso-pores in low, middle-rank tectonic deformed coals by CO₂ and N₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 253, 191–202.

Zhao, Y., Xiao, M., Zhao, S., Fan, H., 2020. Enhanced adsorption of As(V) from aqueous solution by mesoporous goethite: kinetics, isotherms, thermodynamics, and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 250–260.



CAPÍTULO IV: Caracterización de sales eflorescentes

4.1 Introducción

Uno de los principales procesos geológicos en climas donde la evaporación es predominante es el desarrollo de sales eflorescentes conocidas como evaporitas. Estos depósitos sedimentarios resultan de la concentración química concomitante a la evaporación y la consiguiente cristalización de minerales solubles en agua cuando se alcanzan unas condiciones termodinámicas concretas. La naturaleza de estos minerales dependerá de las especies químicas disueltas en la solución de partida. El desarrollo y evolución de estos minerales secundarios está condicionado principalmente por la presencia de agua, que puede proceder bien de la precipitación, o bien de la humedad ambiental. Como es lógico, la composición de las rocas que rodean estos depósitos también juega un papel importante ya que pueden aportar elementos químicos adicionales que favorezcan o no el proceso de cristalización.

La oxidación de la pirita y otros sulfuros de Fe, que se encuentran acumulados en relaves mineros con drenaje ácido, conlleva diversas expresiones de cambios mineralógicos y morfológicos, como el desarrollo de sales eflorescentes que incorporan tanto el azufre como el hierro liberados, en fases solubles que precipitan en las superficies y costados de estos depósitos (Jambor et al., 2000; Jerz y Rimstidt, 2003). Estas sales sulfatadas acumulan temporalmente acidez y metales en forma sólida pudiendo disolverse más tarde en épocas lluviosas debido a su alta solubilidad, con efectos negativos para los ecosistemas acuáticos (Jambor et al., 2000).

La mineralogía asociada a estos procesos es bastante compleja. Los sulfatos hidratados simples de algunos metales divalentes (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), forman grupos de sales como el Grupo de la Melanterita, Grupo de Rozenita, Grupo de la Epsomita, Grupo de la Kieserita o el Grupo de la Chalcantita (Jambor et al., 2000). Cada uno de ellos, incluye minerales que tienen en común su estructura y grado de hidratación. En el caso de los metales trivalentes (Fe^{3+} y Al^{3+}) forman un grupo reducido de fases, entre las que destacan la coquimbita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y el

alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), aunque también existen de forma natural fases como la lausenita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kornelita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o el meta-alunógeno ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$). En este caso, las sustituciones isomórficas entre los metales trivalentes y la variación del estado de hidratación son muy frecuentes. Además, dada la compatibilidad química entre muchos de estos elementos, se forman sales mixtas de elementos divalentes y trivalentes, dando lugar al Grupo de las halotriquititas ($\text{AR}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde A es Mg^{+2} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} o Zn^{+2} , y R es Al^{+3} , Fe^{3+} o Cr^{3+}) y el Grupo de las copiapitas ($\text{AR}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$). En ambos grupos se forman soluciones sólidas -algunas completas y otras incompletas- entre los miembros puros, por lo que la mineralogía de estas sales dobles y triples es muy compleja. Cabe destacar que también hay varios minerales que contienen K, e.g. la goldichita ($\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y la voltaita ($\text{K}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), que también son susceptibles de presentar sustituciones isomórficas.

A pesar de los esfuerzos de algunos grupos por estudiar la termodinámica de las fases sulfatadas de hierro (Grevel y Majzlan, 2011; Majzlan et al., 2006; Nordstrom, 1986; Posnjak y Merwin, 1922), hoy por hoy no existe un diagrama de fases que contenga todas las fases. Precisamente la complejidad del estudio individual para obtener datos de entalpías de formación y disolución de cada sal, y la existencia de soluciones sólidas incompletas, hace imposible este esquema. Sin embargo, estudios experimentales y de caracterización *in situ* en zonas mineras con drenaje ácido, han ido determinando un orden de prelación en la cristalización de las diferentes fases.

Según Nordstrom (1982), después de la oxidación de la pirita, el primer sulfato en precipitar es la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Como se observa en la figura 4.1, a partir de la melanterita y conforme va aumentando o disminuyendo la humedad relativa del ambiente, se pueden formar minerales del grupo de la copiapita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y la halotriquita $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ en ambientes de alta humedad (~90%), o deshidratar a rozenita ($\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o szomolnokita ($\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), estables a 59% de humedad (Hammarstrom et al., 2005). Según Chou et al., 2002, otras fases estables del sistema son el ferrohexitrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el siderotil ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

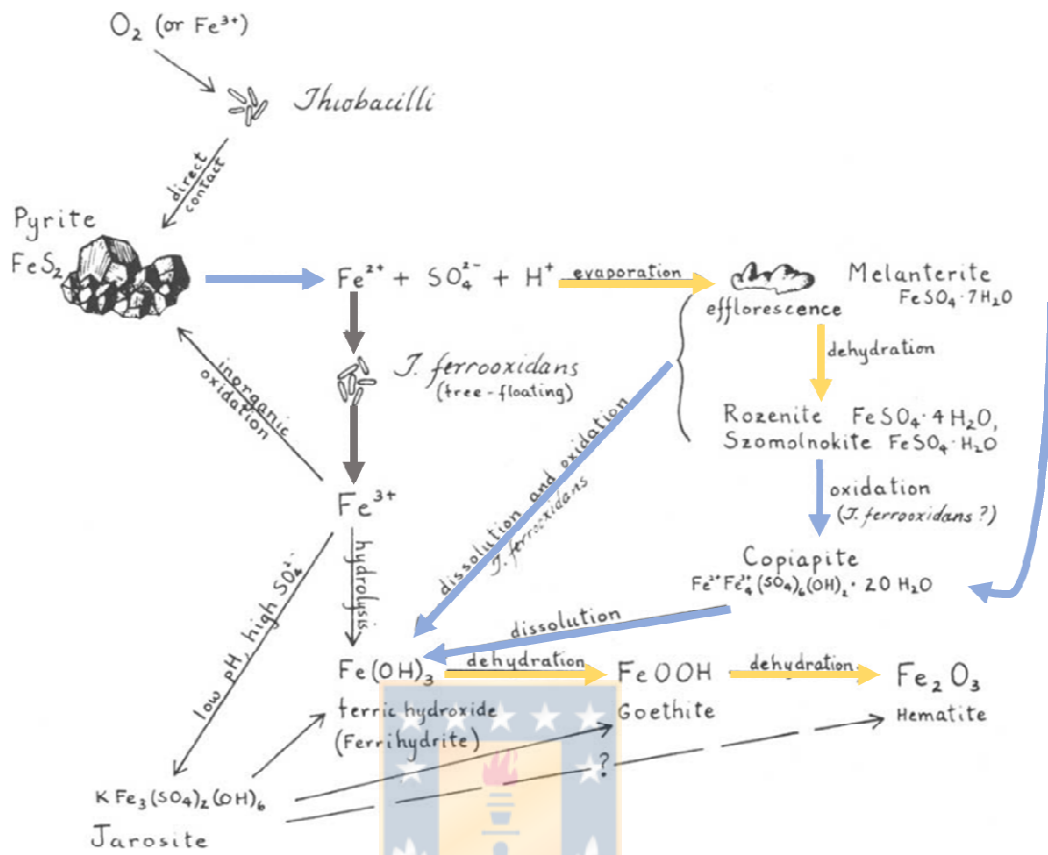


Figura 4.1: Oxidación de pirita y sus productos. En flechas amarillas productos de una disminución de humedad ambiental; en flechas azules un aumento de humedad. Modificado de Nordstrom (1982).

La formación de sales eflorescentes a partir de aguas ácidas ha sido estudiada durante décadas, evidenciando su capacidad de retener metales y metaloides que están en solución, así como su alta solubilidad ante lluvias estacionales y riesgos ambientales (Acero et al., 2007; Jambor et al., 2000; Jamieson et al., 2005; Jerz y Rimstidt, 2003; Nieva et al., 2021; Romero et al., 2006). En efecto, este proceso de origen natural se ha estudiado desde diferentes puntos de vista con variadas finalidades. Por un lado, los procesos de precipitación y cristalización de sales que incorporan elementos químicos de forma selectiva se han estudiado como potenciales técnicas de remediación ambiental (Astilleros et al., 2010; Guo et al., 2017a; Morales et al., 2014). Por otro, la cristalización de diferentes fases que incorporan elementos con cierto valor, ha servido como un proceso de concentración

con múltiples ventajas, como por ejemplo la rápida cinética en comparación con otros procesamientos metalúrgicos lo que hace que sea aún más interesante desde el punto de vista económico (Cao y Xu, 2021; Chrysochoou y Dermatas, 2006).

Las costras de sal pueden contener, además de elementos potencialmente interesantes desde el punto de vista económico, elementos de gran interés por su toxicidad y por el riesgo que puede suponer su erosión y dispersión para la salud pública. El objetivo de este capítulo es la caracterización de las costras de sal que se forman sobre los depósitos, desde una perspectiva ambiental y para el estudio de su empleo como un nuevo recurso útil en la recuperación de elementos con un valor económico. Esta caracterización contribuye a desarrollar el objetivo específico 1 y 4 de la tesis doctoral.

4.2 Metodología

4.2.1 Muestreo.

Se colectaron 12 muestras en relave Delirio asociadas al sector del cluster JAR (definido en Capítulo 2). Estos muestreos se llevaron a cabo en 2 fechas diferentes: i) la primera a comienzos de la estación más seca, en noviembre de 2018 (DRC3, DRC4, DRC5 y DRC6) y, ii) la segunda a finales de dicha estación en marzo de 2019 (DRC10, DRC11, DRC12, DRC13, DRC14, DRC15, DRC16 y DRC17). Cabe destacar que entre las dos campañas de muestreo no hubo precipitaciones en la zona de estudio.

En el relave de Domeyko sólo se observó un sector muy específico con sales eflorescentes (DK03A), donde según los habitantes de la zona, se depositaron los excedentes del molino de bolas al dismantelar la planta metalúrgica durante la década de los 90's, por lo que no se encontrarían ligadas al material del relave de estudio.

4.2.2 Análisis químico y mineralógico.

Todas las muestras fueron analizadas tanto química como mineralógicamente. El análisis químico fue realizado mediante fluorescencia de rayos X (XRF) mediante el equipo Rigaku ZSX Primus II. El análisis mineralógico se realizó por difracción de

rayos X (XRD) a la totalidad de las muestras, con un equipo Bruker D4 Endeavor y la interpretación de difractogramas mediante el software X'Pert HighScore Plus. La información obtenida por XRD fue complementada en algunas muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) con el equipo TESCAN VEGA II LSH, operado en vacío entre 20-30 KV, 1mA, y con muestras metalizadas con carbono.

4.2.3 Ensayo de cristalización de sales.

En base a la mineralogía reportada por XRD de las muestras tomadas en terreno, se escogieron los 2 grandes grupos de sales reportadas para realizar ensayo de cristalización: Grupo de la copiapita y Grupo de la halotriquita.

Las muestras con predominio de cada una de estas sales presentes se disolvieron al 25% en agua destilada. Posteriormente, fueron asperjadas sobre material proveniente del cluster JAR y secadas a temperaturas entre 30° y 40°C, con una humedad relativa del ambiente de 60% durante 10 días. Las sales resultantes fueron evaluadas por XRD, con la finalidad de explicar la disolución y reprecipitación de las sales durante cambios climáticos estacionales.

4.3 Resultados

Las muestras colectadas en la superficie del relave de Delirio presentaron diversos colores y morfologías, tal como se observa en la figura 4.2. Se observaron principalmente en forma de costras, tanto en la parte alta del relave, como en las laderas del depósito.



Figura 4.2: fotografías de todas las sales eflorescentes colectadas en el terreno.

La composición elemental obtenida mediante análisis XRF de las sales eflorescentes se puede observar en la tabla 4.1, donde destacan los valores de SO_3 y Fe_2O_3 asociados a los sulfatos de Fe. Si comparamos con el sustrato de estas muestras (cluster JAR) se observa, en la figura 4.3, un enriquecimiento de algunos elementos como Cu, Co, Ni y Mn.

Tabla 4.1: composición química de muestras de sales por XRF en % en peso.

	DRC3	DRC4	DRC5	DRC6	DRC10	DRC11	DRC12	DRC13	DRC14	DRC15	DRC16	DRC17
MgO	0.41	0.59	0.15	0.86	6.90	0.27	0.86	0.43	0.72	0.78	10.91	0.64
Al_2O_3	4.57	5.07	1.50	7.16	13.15	3.82	3.28	4.37	5.13	5.95	9.02	4.91
SiO_2	1.88	15.58	21.44	2.60	6.03	6.85	6.60	2.54	1.37	21.27	11.37	0.92
SO_3	52.42	38.80	38.56	55.45	54.61	49.57	49.30	52.71	56.39	30.43	49.31	54.67
CaO	0.71	0.71	10.35	1.81	0.77	4.57	2.54	0.61	0.73	3.07	5.33	0.43
MnO	0.13	0.07	0.09	0.31	1.70	0.07	0.23	0.12	0.14	0.06	1.70	0.51
Fe_2O_3	38.78	37.32	27.37	29.90	12.15	33.90	36.18	38.10	34.36	35.45	9.27	34.04
Co_2O_3	0.42	0.26	0.12	0.63	1.47	0.23	0.41	0.40	0.42	0.06	1.18	1.24
NiO	0.02	0.01	0.01	0.05	0.09	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.07	0.09
CuO	0.50	0.30	0.14	1.11	2.55	0.39	0.43	0.46	0.62	0.14	1.24	2.20
ZnO				0.01	0.05					0.00	0.03	
As_2O_3	0.02	0.03	0.02		0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.03

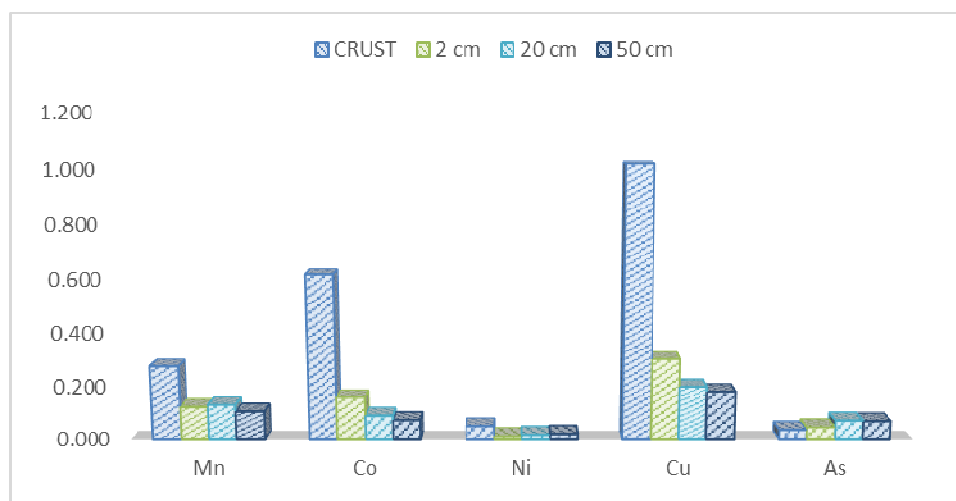


Figura 4.3: Promedios (en % en peso) para costras de sulfatos (CRUST) y para muestras de horizontes 2 cm, 20 cm y 50 cm del cluster JAR.

Los resultados de la identificación de fases mediante XRD se muestran en la tabla 4.2. Como se puede observar, en las muestras procedentes del relave Delirio hay un claro predominio de sulfatos de Fe y Al, con minerales del grupo de la copiapita, coquimbita y halotriquita. Cabe destacar que, de las 12 muestras recolectadas, aquellas que fueron tomadas a principio de temporada estival (DRC3, DRC4, DRC5 y DRC6) presentan mayoritariamente ferricopiapita ($(\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH}) \cdot 20\text{H}_2\text{O})$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mientras que las tomadas al final de la misma temporada presentan zonas con mayor importancia en halotriquitas ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) y las copiapitas son del tipo magnesiocopiapita ($\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$).

La morfología de los diferentes minerales y la relación entre las fases pueden verse en las imágenes SEM-EDS compiladas en la figura 4.4. Destaca el hábito fibroso de la muestra DRC10 (Fig. 4.4 A) identificada mediante XRD como wupatkiita ($(\text{Co},\text{Mg},\text{Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; grupo halotriquita) con fibras alargadas de ancho menor a $10 \mu\text{m}$. Por otro lado, las figuras 4.4 C y D muestran el hábito de la magnesiocopiapita ($\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) con placas de diámetros inferiores a $20 \mu\text{m}$, destacando la imagen D donde se observa en el extremo de estas placas, cristales menores a $3 \mu\text{m}$ de sulfatos ricos en Fe, Co, Cu y Mn (espectro EDS y composición en Fig. 1 en anexo C).

Tabla 4.2: XRD cualitativo y semicuantitativo para las 13 muestras de sales eflorescentes. +++ "presencia mayoritaria", ++ "presencia moderada", + "baja presencia", * "traza"

	DRC3	DRC4	DRC5	DRC6	DRC10	DRC11	DRC12	DRC13	DRC14	DRC15	DRC16	DRC17	DK03-A
Quartz		++	+++		++	++	++	*		++	++		+
Pyrite													++
Hematite		+											
Jarosite Hyd			+		+		+			++			
Gypsum	+	+	+++	+	++	+++	+++		+	++	++		
Ferricopiapite	+++	++	+	+		+++		++	++				
Aluminocopiapite									+++				
Magnesiocopiapite				++			++	+++				+++	
Coquimbite	+			+++		+		+	+++			+++	++
Starkeyite											+++		
Dietrichite					*								
Wupatkiite					+++						++		
Szomolnokite													+++
Rozenite													+
Rhombochalcite													++

Las imágenes E y F (Fig. 4.4) corresponden a rozenita ($\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y szomolnokita ($\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) respectivamente, pertenecientes a la muestra de sulfatos del área de estudio en clima árido. La rozenita (Fig. 4.4 E) presenta hábito hojoso, con cristales inferiores a $5\ \mu\text{m}$, mientras que szomolnokita presenta hábito prismático, con cristales que pueden alcanzar las $100\ \mu\text{m}$ de largo.

El ensayo de cristalización de sales evidenció una reprecipitación de las fases cristalinas de los mismos grupos desde las cuales fueron disueltas. En el caso de la disolución de sales del grupo de la copiapita, compuesta por ferricopiapita ($(\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH})\cdot 20\text{H}_2\text{O})$), aluminocopiapita ($(\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O})$) y coquimbite ($(\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9(\text{H}_2\text{O}))$), el resultado fue una costra de crecimiento vertical y curvo (A y D en Fig. 4.5), compuesta por las mismas fases disueltas (Tabla 4.3). La disolución de sales con wupatkiite ($(\text{Co,Mg,Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$) recristalizó en pickeringita ($(\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O})$) (Tabla 4.3), ambas del grupo de la halotriquita. Esta última cristalizó con una morfología más bien horizontal o arraigada al sustrato, donde las pequeñas fibras se reúnen en cúmulos, presentando formas pseudo botroidales (B y C en Fig. 4.5).

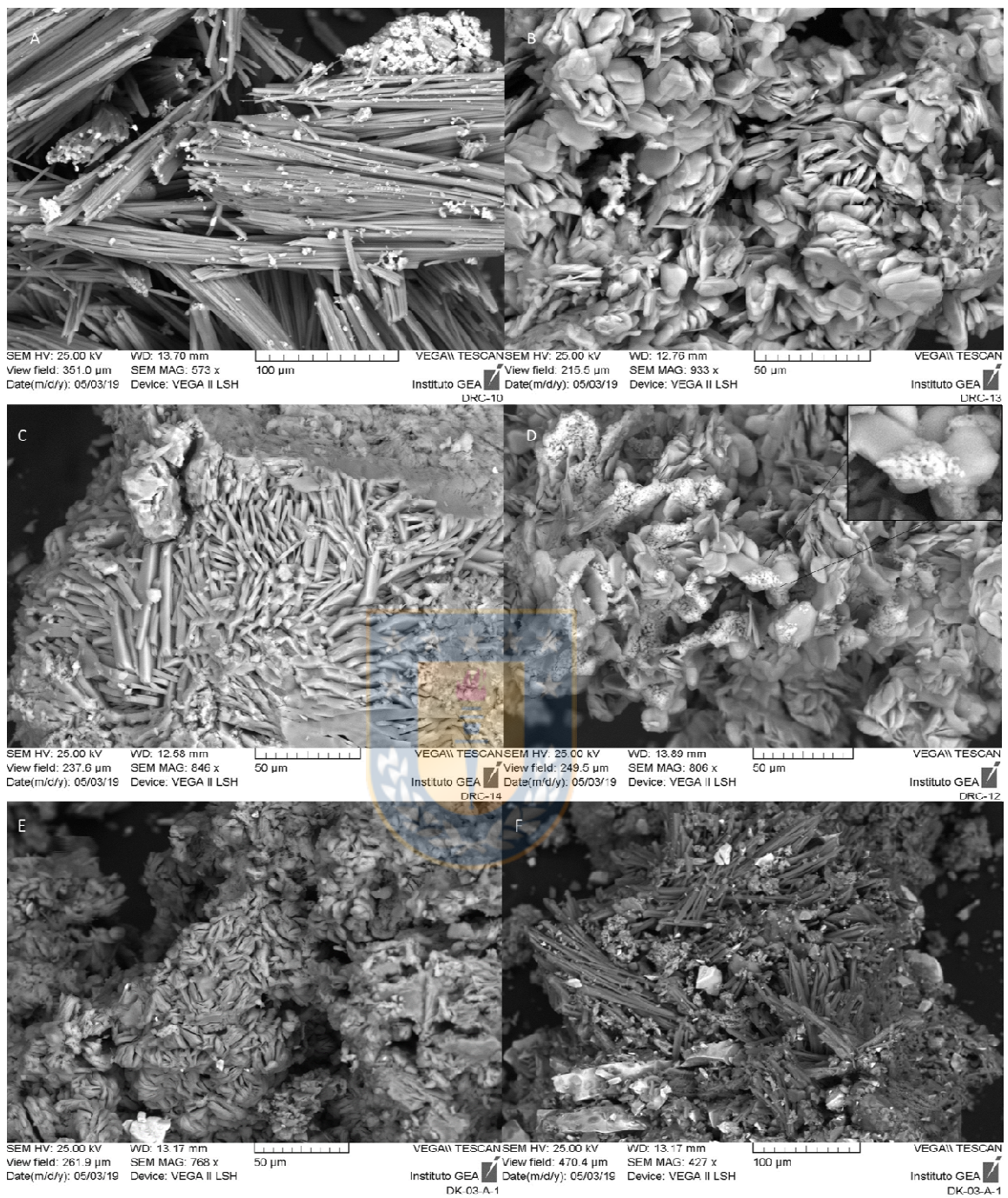


Figura 4.4: Imágenes SEM-EDS. A: wupatkiita, B: ferricopiapita, C y D: magnesiocopiapita, E: rozenita, F: szomolnokita.



Figura 4.5: cristalización de sales controlada. A y D: precipitación del grupo copiapita; B y C: precipitación del grupo halotriquita.

Tabla 4.3 XRD de sales cristalizadas a partir de la disolución de costras tomadas en el terreno.

Precipitación	Disolución de	
	Copiapita	Wupatkiita
Ferricopiapita	++	
Aluminocopiapita	++	
Pickeringita		+++
Coquimbita	++	

CAPÍTULO V: evaluación erosión eólica

5.1 Introducción

Como bien se mencionó en el capítulo 1, la dispersión de partículas de relave por medio del viento es un hecho y así lo han demostrado diversas publicaciones (Andraos et al., 2019; Blight, 2007; Brotons et al., 2010; Castillo et al., 2013; Csavina et al., 2012).

La emisión de partículas y su transporte eólico, se ha estudiado principalmente en zonas desérticas, siendo evaluados el flujo de partículas que se genera sobre la superficie (flujo horizontal), que involucra principalmente partículas en saltación, y el flujo vertical, que se refiere a las partículas que entrarán en suspensión (Shao, 2001). Ambos flujos están asociados, ya que el mayor porcentaje de suspensión de partículas (flujo vertical) se genera por el impacto de partículas o agregados sobre el sustrato (flujo horizontal) (Kok et al., 2012; Shao, 2001) (Fig.5.1).

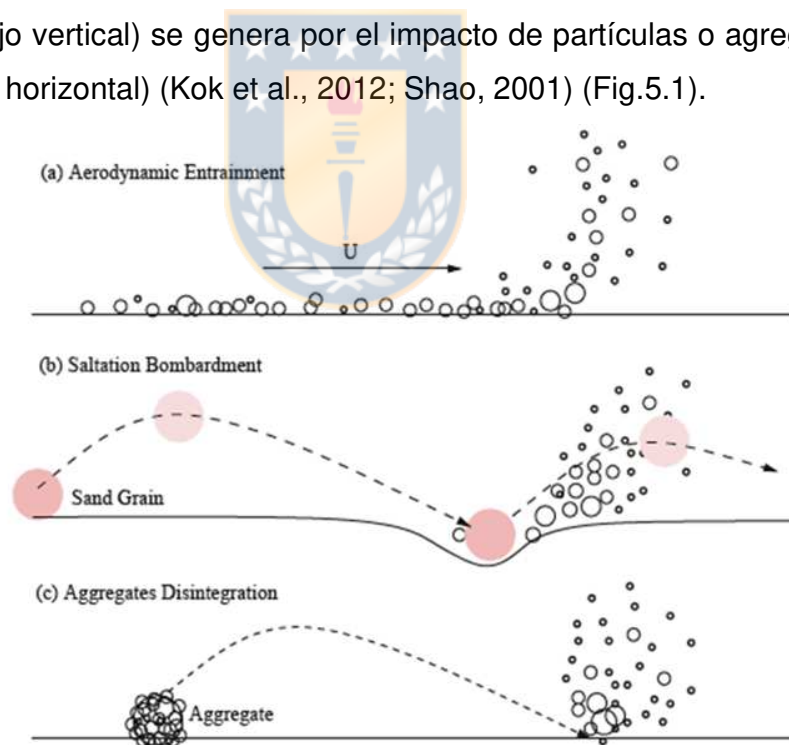


Figura 5.1: Distintas formas de la suspensión de partículas (Tomado de Shao, 2001).

Tanto el flujo de partículas vertical como el horizontal sobre una superficie erodable dependerá entre otros factores de las características físicas de las

partículas (tamaño y densidad, principalmente), así como la humedad del depósito, la rugosidad de la superficie y la velocidad del viento (Marticorena y Bergametti, 1995; Shao, 2001).

En capítulos anteriores se expuso cómo pueden modificar las características de las partículas, factores como el clima, el proceso metalúrgico previo y la mineralogía original, pudiendo incluso llegar a depositarse sales eflorescentes sobre las superficies de los relaves que generarán una mayor cohesión de las partículas superficiales. En base a esto último, la evaluación de la erosión eólica de estas superficies ha sido controvertida, ya que hay investigaciones que señalan que estas formaciones evaporíticas generan mayor polución atmosférica (Del Rio-Salas et al., 2019; Meza-Figueroa et al., 2009) y en otras se sugiere que estos precipitados cohesionan las partículas, cementándolas y disminuyendo la erosión eólica (Acero et al., 2007; Dentoni et al., 2019; Fattahi et al., 2021). Nield (2016) realiza un estudio de erosión de sales depositadas en playas, donde indica que estas emiten partículas de polvo sin la necesidad de un proceso de saltación, es decir, únicamente por el desprendimiento de cristales. También su investigación declara que estas superficies de costras que se presentan degradadas (no uniformes) tienen mayor emisión de polvo que las costras continuas.

Si bien hay estudios de caracterización del polvo emitido por relaves debido a erosión eólica, la mayoría de estos son datos tomados en terreno, ya sea sobre el relave con captadores de polvo o directamente en un muestreo de suelo (Brotons et al., 2010; Meza-Figueroa et al., 2009; Ojelede et al., 2012; Raischi et al., 2019; Sánchez Bisquert et al., 2017). En estos casos es posible que partículas de polvo estudiadas provengan de otra área y no solo del o los relaves en estudio, pudiendo tergiversar la investigación. Por otro lado, existen escasos estudios de erosión eólica de relaves en túneles de viento, tal es el caso de McKenna Neuman et al. (2009) y Dentoni et al. (2020), quienes evaluaron diferentes superficies de relaves en diferentes condiciones. McKenna Neuman et al. (2009) realizan su investigación en el efecto de la saltación y el contenido de agua en la emisión de material particulado (PM), similar a los parámetros estudiados por Dentoni et al. (2020) quien trabaja con relaves provenientes de bauxitas, simulando también grietas de desecación y cómo éstas se comportan con la erosión.

La erosión de partículas ya sea en dunas, suelos agrícolas o cualquier material desagregado, comenzará cuando la velocidad del viento supere la velocidad de fricción umbral del viento, la cual tiene directa relación con el tamaño y densidad de las partículas (Bagnold, 2012). Por lo que se puede suponer que no todas las superficies de los relaves se erosionarán de la misma forma, si su granulometría y mineralogía son distintas. Estas diferencias en la superficie de relaves no han sido evaluadas bajo las mismas condiciones de erosión, con la finalidad de contrastar su emisión y su comportamiento a distintas tasas de viento.

El desarrollo de este capítulo tiene directa relación con el objetivo específico 2 y 4, donde se indica la necesidad de evaluar la resistencia a la erosión eólica de las superficies de relave.

5.2 Metodología

5.2.1 Superficies erosionables

Para el estudio de erosión eólica en túnel de viento se utilizó un compósito de muestras para cada clúster (Jarosita - JAR, Goethita-GOE y Feldespato-FELD), además de sales eflorescentes (CRUST) colectadas en terreno.

Las muestras fueron disgregadas, secadas en horno (40°C) y homogeneizadas en un solo compósito por cada clúster definido en el capítulo 2.1. Para las pruebas de erosión eólica, estos compósitos se montaron en bandejas metálicas de 20 x 30 x 2 cm (Fig. 5.2 A).

Las bandejas fueron rellenas y homogeneizadas en cada simulación de erosión. Todas ellas simulando perturbación antrópica en su superficie buscando reproducir lo observado en terreno (Fig. 2.2), debido a que son relaves con alto tránsito, ya sea animal, humano o vehicular.

Para la evaluación de sustratos con sales eflorescentes, se utilizaron sales colectadas en terreno del grupo halotriquita y copiapita. Estas sales fueron disueltas en agua destilada (25% sulfatos) y luego asperjadas sobre bandejas metálicas con sustrato del clúster JAR (Fig. 5.2 B). Para el desarrollo de las sales sobre la superficie, las bandejas con la solución asperjada fueron secadas a 30°C durante 10 días. Cabe destacar que, en los ensayos con sales evaporíticas, no fue posible

utilizar una bandeja para cada ensayo, solo se utilizó una bandeja repitiendo el ensayo para cada velocidad, a diferencia de los ensayos de los otros clúster, donde la bandeja era rellenada con material posterior a cada medición.

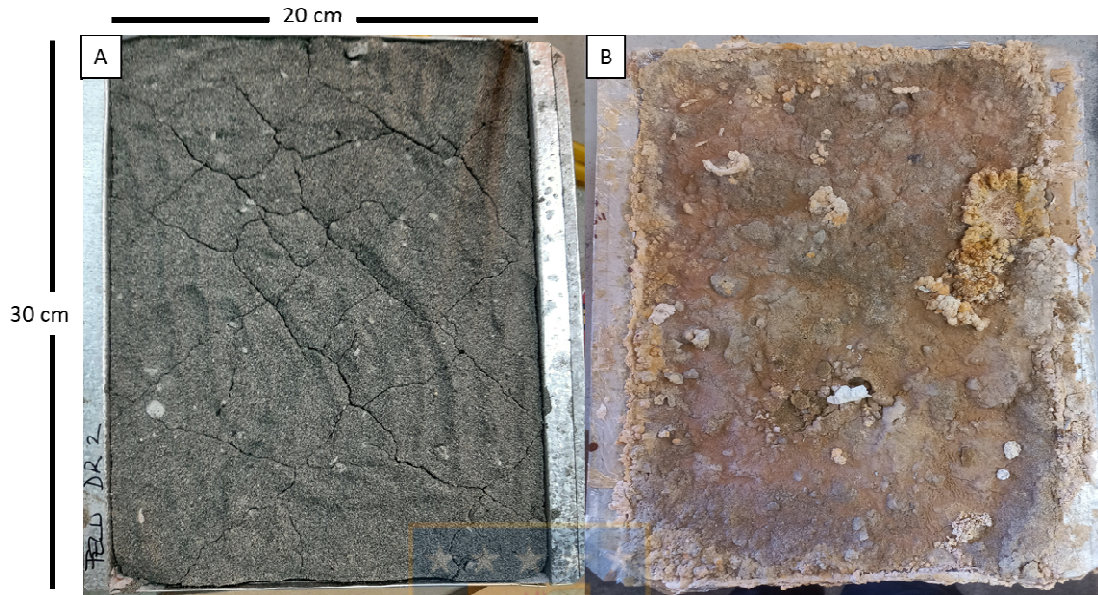


Figura 5.2: bandejas con muestras utilizadas en el túnel de viento. A: cluster FELD; B: costras evaporíticas, CRUST.

5.2.2 Túnel de Viento

El túnel de viento utilizado es parte del Laboratorio de Termofluido de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción. Cuenta con una sección cuadrada de 0.45 x 0.45 m y un largo de 2.6 m.

La bandeja con las muestras de relave fue ubicada a 1.2 m de la entrada del túnel de viento. A 107 cm de la bandeja de muestras y 8 cm desde la base del túnel, se ubicó un medidor óptico de calidad del aire. Por último, a 115 cm de la bandeja de muestras se colocó una cinta de doble contacto para recuperar las partículas que fueron emitidas desde las bandejas por la acción del viento. En la figura 5.3 se puede observar las dimensiones y los distintos instrumentos usados en el túnel.

Para cada tipo de muestras (3 clúster y bandeja con costras) se realizaron 25 ensayos a diferentes velocidades comprendidas entre 1 a 25 m/s, cada una de 90 segundos de duración y a velocidad constante desde el inicio hasta el final, generando un efecto de ráfaga.

La medición de la concentración de material particulado por tamaño fue registrada por un sensor óptico de calidad del aire Plantower PMS5003, midiendo simultáneamente partículas inferiores a $1\ \mu\text{m}$ (PM1), $2,5\ \mu\text{m}$ (PM2.5) y menores de $10\ \mu\text{m}$ (PM10).

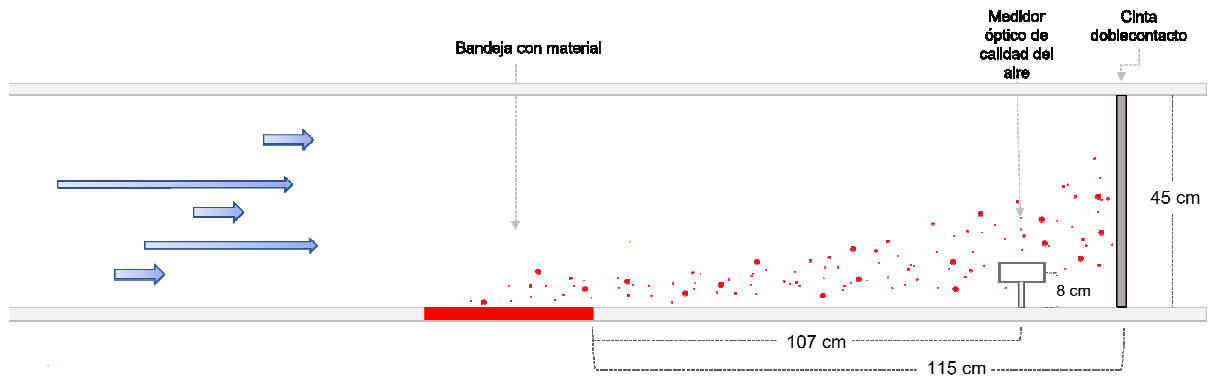


Figura 5.3: diseño del túnel de viento utilizado en los ensayos.

5.3 Resultados

5.3.1 Mineralogía y granulometría

Tanto la mineralogía como la granulometría son fundamentales para el estudio de erosión eólica. La mineralogía de los grupos estudiados está desarrollada en capítulos anteriores (capítulo 2.4.2):

- FELD: plagioclasas, ortoclasa, micas blancas y en menor cantidad se observa clorita, anfíbol y calcita.
- GOE: goethita, hematita, clorita y menor contenido de yeso.
- JAR: jarosita, yeso, epidota, piritita y menos abundante, magnetita.
- CRUST: Grupo copiapita- Grupo halotriquita.

La granulometría de dichos compósitos se presenta en la tabla 5.1. Se observan diferencias importantes en el tamaño de partículas, siendo los grupos con tamaños más gruesos JAR, seguido de FELD. Sin embargo, este último presenta menor porcentaje de partículas inferiores a $20\ \mu\text{m}$. Destaca el clúster de GOE por su

granulometría fina. El grupo CRUST no tiene datos de granulometría puesto que la sales fueron cristalizadas in situ.

Tabla 5.1. Granulometría de compósitos ocupados en la evaluación en túnel de viento.

Cluster	P80 [μm]	max size [μm]	<20 μm
FELD	177	433	23%
GOE	36	195	64%
JAR	216	478	35%

5.3.2 Ensayo erosión eólica en túnel de viento

La medición de la concentración de material particulado emitido durante 90 segundos para cada superficie de relave mostró comportamientos distintos para cada superficie evaluada.

En la figura 5.4 es posible observar la medición para PM10 a distintas velocidades en cada clúster definido anteriormente, los datos para PM2.5 y PM1, presentan tendencias similares, se pueden apreciarse en el anexo D (Fig. 1 y 2). Para los 3 tamaños de partículas evaluados, el clúster de JAR es el que emite partículas a menor velocidad de viento (8 m/s), mientras que FELD y GOE comienzan su emisión a los 9 m/s, esto para los 3 tamaños de partículas evaluados. Si bien JAR domina la emisión de partículas desde los 8 hasta los 17 m/s, es el clúster de FELD el que presenta la mayor concentración de partículas a velocidades mayores de 18 m/s, llegando incluso a doblar la concentración del clúster JAR sobre los 20 m/s. Este cambio de tendencia en la mayor emisión viene dado por un comportamiento más estable en el clúster de JAR entre los 15 y los 22 m/s. Sin embargo, en los últimos 2 ensayos, a 24 y 25 m/s, el clúster JAR presenta los máximos en emisión (PM10) de todo el ensayo ($1180 \mu\text{g}/\text{m}^3$). GOE es el clúster con partículas libres que menos emite, presentando un cambio importante de emisión a partir de los 21 m/s, donde aumenta hasta en $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de una medición a otra. Por otro lado, las muestras preparadas con costras evaporíticas en superficie (CRUST) presentaron una emisión muy baja (no sobrepasan los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e irregular (no aumenta con el aumento de velocidad como los otros ensayos), destacándose valores mayores que los otros clúster en velocidades más bajas (entre 5 y 7 m/s).

En las figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se observa en detalle el comportamiento de las partículas emitidas, para los clúster GOE, JAR, FELD y CRUST respectivamente, evidenciando diferentes comportamientos para estos grupos químico-mineralógicos.

Una de las principales características que se observa en los clúster GOE, JAR y menor medida en FELD, es que el pico de concentración de emisión de partículas (en PM1, PM2.5 y PM10) se da a los 10 segundos de comenzado el ensayo, luego la cantidad de partículas emitidas comienza un descenso. En el clúster de GOE (figura 5.5) vemos que este pico es particularmente notorio, haciéndose evidente a partir de los 9 m/s, y que la emisión de partículas, por sobre la media del ensayo, dura hasta los 30 y 40 segundos de medición. Su mayor emisión la presenta a los 25 m/s en los 10 primeros segundos alcanzando los 794 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

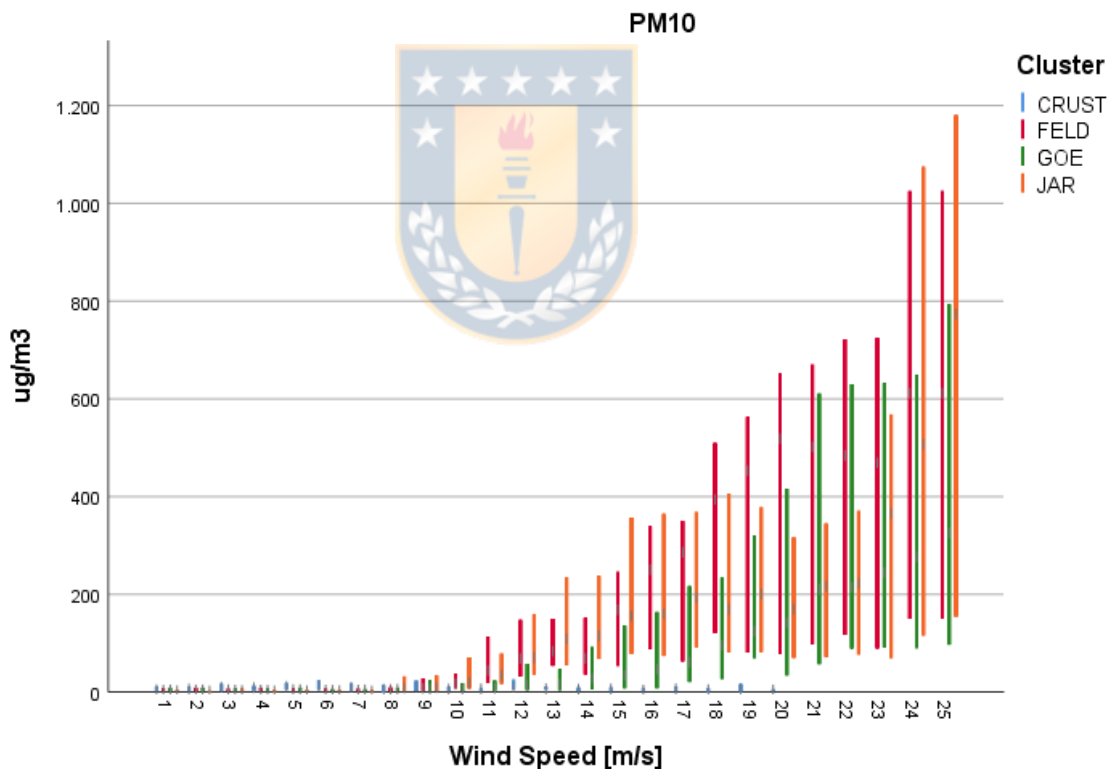


Figura 5.4: Emisión de partículas con diámetros inferiores a 10 μm (PM10), medido entre 1 y 25 m/s en túnel de viento. Para cada uno de los clúster estudiados.

En el clúster de JAR (Fig. 5.6), si bien al igual que GOE presenta su pico de emisión a los 10 segundos iniciado el ensayo, este tipo de partículas comienza su

emisión a partir de los 8 m/s, con $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM10 y $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM1. Las emisiones de este grupo, por encima de la media, son más extensas en el tiempo que clúster GOE, llegando hasta 60 segundos, pudiendo incluso presentar otro pico secundario entre los 30 y 60 segundos (a partir de los 13 m/s). A partir de los 12 m/s presenta concentraciones de partículas superiores a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, llegando a su máxima emisión ($1181 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en el pico de los 25 m/s. A partir del ensayo de 22 m/s se observa una disminución brusca hacia el final de cada medición debido a la emisión total de partículas de la bandeja metálica.

Un comportamiento distinto se observa en la figura 5.7 con el clúster de FELD. Este grupo presenta una emisión casi constante posterior al pico de los 10 segundos, sin caídas bruscas en la emisión de partículas y con picos secundarios de emisión a lo largo de todo el ensayo. La emisión de partículas se observa a partir de los 8 m/s con $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM1 y $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM10. Su emisión más alta se observa a los 24 m/s con $1025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM10 y $173 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM1. Sobre los 19 m/s destaca que el pico de mayor emisión se alcanza entre los 40 y 60 segundos del ensayo. La caída brusca en la concentración de partículas, hacia el final del ensayo, a partir de los 20 m/s se debe a que todas las partículas fueron emitidas fuera de la bandeja.

Por último, el ensayo de erosión sobre material con costras evaporíticas en su superficie se observa en la figura 5.8. En ella se aprecia una baja emisión de partículas, sin un pico particular de emisión, como si se identificó en el ensayo de los otros materiales. Sus mayores emisiones de partículas no sobrepasan los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a los 6 m/s), pero se dan preferentemente a bajas velocidades de viento respecto a los otros clúster. Además, las mayores emisiones de este grupo tienen lugar cuando el ensayo se encuentra entre 40 y 70 segundos, y no a los 10 segundos como en los otros grupos.

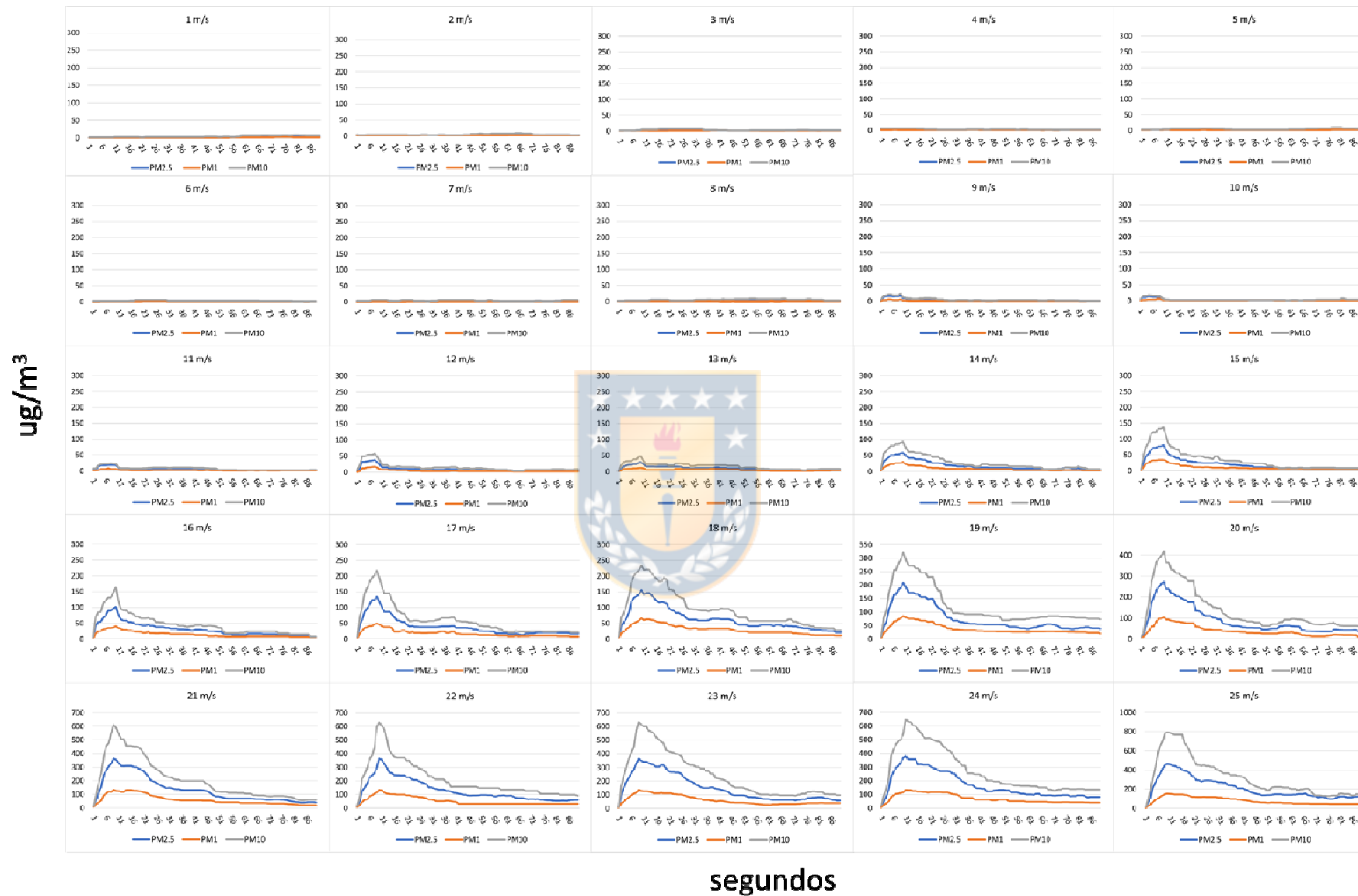


Figura 5.5: medición de concentración de PM10 (gris), PM2.5 (azul) y PM1 (rojo) para el clúster GOE, con velocidades entre 1 y 25m/s



Figura 5.6: medición de concentración de PM10 (gris), PM2.5 (azul) y PM1 (rojo) para el clúster JAR, con velocidades entre 1 y 25 m/s.

ug/m³

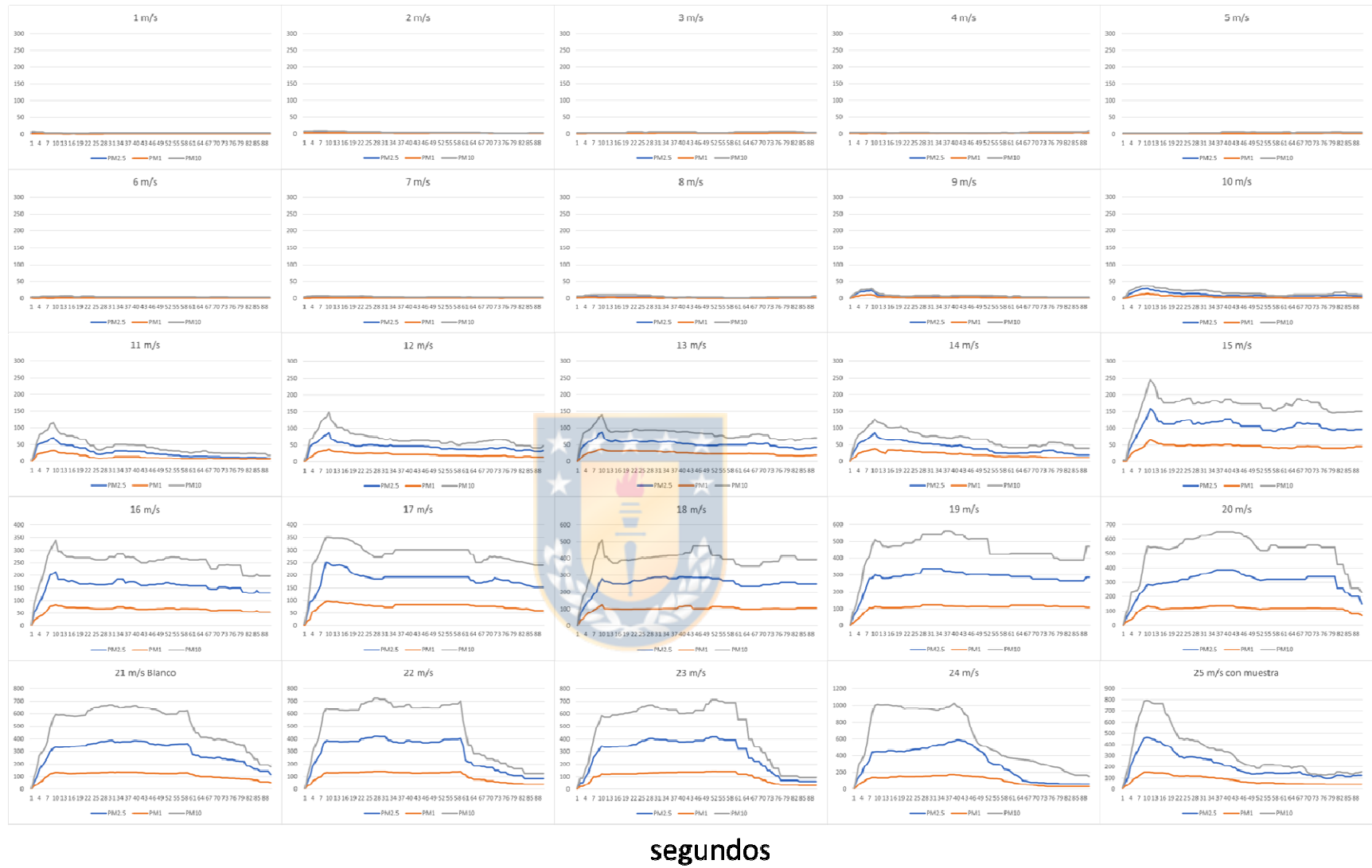


Figura 5.7: medición de concentración de PM10 (gris), PM2.5 (azul) y PM1 (rojo) para el clúster FELD, con velocidades entre 1 y 25 m/s.

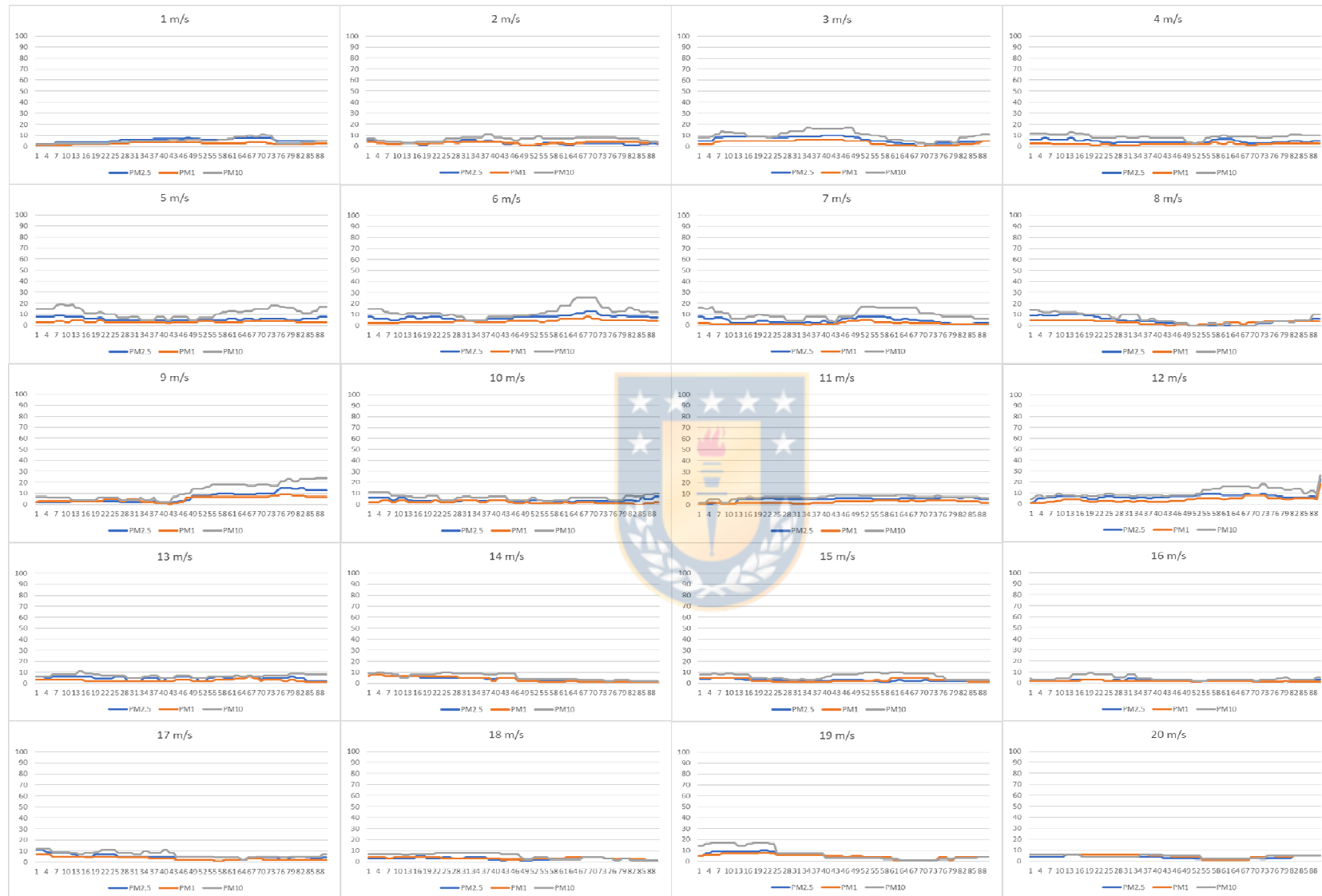


Figura 5.8: medición de concentración de PM10 (gris), PM2.5 (azul) y PM1 (rojo) para el clúster CRUST, con velocidades entre 1 y 20 m/s

CAPÍTULO VI: Discusión

6.1 Evolución química y morfológica de las partículas en relaves mineros.

Si bien se ha estudiado el proceso de oxidación de la pirita, y sus causantes principales como agua y oxígeno, es vital entender cómo este proceso puede secundar a la transformación de las superficies de relaves no tratados y en contacto con la atmósfera. El agua es importante en este proceso, pero debe estar en la proporción correcta, ya que su exceso de agua inhibiría la oxidación de este sulfuro, y su ausencia inhibiría o retardaría el proceso (Acero et al., 2007; Rammlmair, 2002; Wang et al., 2019). La mineralogía original del depósito, es también un factor determinante, ya que esta podría detener la oxidación con fases carbonatadas que actúan neutralizando las reacciones de acidificación. Por ejemplo, los materiales existentes en los relaves de Mina Mt Ida en Queensland, presentan 6 veces más de carbonatos que pirita, en clima semiárido, y aquí la oxidación de la pirita solo alcanza la formación de ferrihidrita y goethita, sin desarrollarse sales eflorescentes ni jarosita (Liu et al., 2018).

Los grupos mineralógicos definidos en esta investigación muestran la evolución química-mineralógica de los depósitos de relaves dependiendo del clima, la mineralogía primaria y el tamaño de las partículas.

El clúster FELD presenta una tasa de oxidación menor o nula, tanto en el clima árido (Domeyko) como en el semiárido (Delirio). En el clima semiárido, este grupo está compuesto mayoritariamente por feldespatos y no presenta pirita, de tal modo que este tipo de relave no sufrirá cambios mineralógicos relacionados con la formación de soluciones ácidas, aunque el clima (agua y oxígeno) lo fomente. Por otro lado, en el relave Domeyko, las muestras contienen cantidades importantes de pirita (entre 7 y 15 %). Sin embargo, hay 2 factores importantes que influyen en que la pirita no se oxide: el clima imperante y el tamaño de sus granos. Las muestras del relave Domeyko, son las más gruesas de todo el estudio, con un P80 de 373 μm . Debido a que el tamaño de las partículas se relaciona directamente con la capacidad para retener la humedad entre ellas, un menor tamaño implicará una mayor capacidad para contener la humedad, favoreciendo la oxidación de la pirita (Dold and Fontboté, 2001). Sumado además a la baja precipitación de esta zona de estudio (38 mm anual), el conjunto de muestras del grupo FELD en clima árido, no evidencia ningún tipo de oxidación ni evolución mineralógica a pesar de presentar pirita.

Dentro del mismo relave con clima árido, la granulometría menor (P80 120 μm) presenta un 3% de pirita, lo que produce una evolución de la mineralogía diferente.

Cuanto menor sea la granulometría, la humedad ambiental y las escasas precipitaciones se mantendrán más tiempo interaccionando con las partículas, pudiendo ocurrir la oxidación de la pirita en unos primeros estadios. De esta forma se origina el clúster de Goethita (GOE), con el desarrollo de óxidos e hidróxidos de Fe, en un ambiente con pH cercanos o superiores a 5 (Tabla 2.1), donde la primera fase en cristalizar en los bordes de la pirita fue ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) con una posterior deshidratación a goethita (FeOOH) como producto final (Jambor et al., 2000). En este caso, la oxidación de la pirita no continúa desarrollándose por falta de humedad (agua), debido al clima, y la presencia de carbonato (2% en promedio), que actúa como neutralizador. Si la oxidación de la pirita no prospera y el pH no disminuye, puede desarrollarse un anillo de óxidos e hidróxidos de Fe alrededor de ella, en un proceso de oclusión, que dificultará que esta siga desarrollándose (Caldeira et al., 2003; Jambor et al., 2000). Esta oclusión está muy bien representada en el análisis de liberación realizado (Capítulo 2), donde el clúster GOE en clima semiárido presenta el mayor porcentaje de oclusión de pirita por óxidos e hidróxidos de Fe (65% en Tabla 2.2).

Por último, se encuentra el extremo de mayor oxidación y generación de soluciones ácidas. En este extremo se sitúa el clúster JAR, característico del relave Delirio en clima semiárido, donde la oxidación y disolución de minerales es mayor, generando aguas ácidas de hasta pH 2 y posterior precipitación de sales eflorescentes en superficie (Fig. 2.2 E - F). Este grupo evidenció la mayor diferencia en la mineralogía entre los distintos niveles muestreados (2 y 50 cm de profundidad en Fig. 2.5), obedeciendo, entre otros factores, a la disolución de fases producto de esta fuerte acidificación de las soluciones. Este bajo pH del sistema se evidencia también en la cristalización en la superficie y en las laderas del depósito de relave, de sulfatos de Al, Mg y Fe, que son característicos de estos medios ácidos. Destacan las sales de Fe, que forman los grupos de la copiapita, coquimbita y halotriquita (ver Capítulo 4). La precipitación de Fe-copiapita (Tabla 4.1) a principios de la temporada seca, indica ambientes de alta acidez, con gran cantidad de Fe^{+3} . Además, el hecho que no se reconozcan sales del tipo melanterita o rozenita, indica una oxidación rápida debido a mayor humedad (Jamieson et al., 2005). El segundo muestreo de sales a finales del verano, caracterizados por la presencia de sales del grupo de halotriquita (Al) y Mg-copiapita, se podría interpretar como una evolución de las soluciones salinas, donde la precipitación temprana de Fe-copiapita, enriquecería las aguas en Al y Mg, dando paso a un segundo grupo de precipitación con sulfatos ricos en esos elementos (Jerz y Rimstidt, 2003; Romero et al., 2006).

La melanterita ($\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) es el primer sulfato en precipitar inmediatamente después de la oxidación de la pirita. Este mismo resultado ha sido observado para la oxidación de otras fases iniciales de sulfuros como la pirrotina (Jerz y Rimstidt, 2003). Una vez precipitada la melanterita puede ir evolucionando a otras fases dependiendo principalmente de la humedad disponible en el ambiente (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982). De tal modo que si la humedad comienza a disminuir, esta se irá deshidratando transformándose primero a rozenita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y posteriormente a szomolnokita ($\text{Fe}^{+2}\text{SO}_4\cdot (\text{H}_2\text{O})$) (Hammarstrom et al., 2005; Jambor et al., 2000). Por el contrario, un aumento en la humedad relativa, hará la oxidación más intensa y extensiva a otras fases, precipitando sulfatos del grupo copiapita y coquimbita (Nieva et al., 2021).

La diferencia en los tipos de sulfatos presentes en ambos sitios de estudio (Delirio y Domeyko), confirma la falta de humedad de la zona de clima árido para seguir desarrollando la oxidación de la pirita. La presencia de rozenita y szomolnokita en el clima árido, producto del vertido húmedo y ácido del molino, indica que una vez que se cristalizó melanterita como primer producto de la oxidación, este se fue deshidratando, sin poder continuar con la oxidación debido a la ausencia de agua. Además, también es posible observar que las piritas presentes entre estas sales tienen una forma bastante angular, sin indicios de una disolución más profunda (Fig 4.4 E y F). La melanterita necesita una humedad ambiental del 59%, mientras que las halotriquitas pueden establecerse en ambientes con humedad ambiental del 90% (Hammarstrom et al., 2005). La no evolución de estas sales hacia sulfatos más hidratados confirma la baja humedad relativa ambiental que tiene y ha tenido esta zona, y por ende, la imposibilidad de evolucionar del clúster de GOE a una paragénesis y acidez más cercana a lo visto en clúster JAR.

El desarrollo de los sulfatos más complejos, desde el punto de vista mineralógico, que forman sales dobles y triples y que alcanzan un mayor grado de hidratación e incorporan Fe^{3+} (y otros elementos como el Al, K, etc.), nos indica el grado de evolución mineralógica del relave. Este dato es relevante porque a partir de estas fases, o mejor dicho, su disolución, será posible disolver también otras fases silicatadas que harán posible la ulterior precipitación de jarosita (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982). En este sentido, las muestras del clúster JAR en el relave Domeyko (clima árido), puede que no correspondan al mismo origen de las muestras de Delirio (clima semiárido), ya que, en Domeyko, no se observan sales eflorescentes en el sector donde las muestras presentan jarosita. Posiblemente estas mineralizaciones de jarosita son previas al relave, estando ligadas a la formación del depósito mineral.

Ahora bien, esta evolución mineralógica recién expuesta, también afectará a características físicas y morfológicas de las partículas que componen estos depósitos. En lo descrito en el Capítulo 3, se observa un modelo en nano porosidad diferente para cada tipo de clúster, incluyendo a las sales evaporíticas (CRUST) como otro grupo característico.

La nano porosidad primaria de cada fase viene dada por distorsiones en la red cristalina en el momento de la cristalización o por la morfología cristalina, que en su conjunto van generando poros entre cristales (Robens et al., 2005). Esta nanoporosidad puede ser alterada por procesos posteriores a la cristalización de fases mediante metamorfismo, deformación tectónica, disolución y/o cristalización de nuevas fases (Jia et al., 2015) o incluso la molienda y/o chancado de rocas (Anbeek et al., 1994).

Así como los clúster evidenciaban una evolución de la oxidación de la pirita en su mineralogía final, en la nanoporosidad también se observa esta misma relación. La acidez de las soluciones condiciona la nanoporosidad de los depósitos de relave, de modo que a mayor acidez, el volumen de poro resulta mayor, así como la superficie específica; tal como lo indican Jozefaciuk y Matyka-Sarzynska (2006) en su trabajo con silicatos, donde se sometió a estas fases a distintos ambientes ácidos y alcalinos, concluyendo que el ambiente ácido es el que mayores cambios implica tanto en el volumen de poro, como en la superficie específica resultante.

La forma y tamaño de los poros también varía de acuerdo con la evolución de acidez del relave, dando lugar a poros con superficies menos abruptas y tortuosas y mejor conectados, con morfologías tabulares y/o cilíndricas, lo que ayuda al tránsito de soluciones, cuando la acidez es mayor (menor pH). Si bien la moda de tamaños de poro no cambia (moda de 21 Å), esta se hace más dispersa (multimodal) con la aparición importante de tamaños de poros mayores (70 y 143 Å).

La disminución del volumen de poro y la superficie específica hacia la superficie (Tabla 3.2), sobre todo en los clúster GOE y JAR, coincide con lo expuesto por Rammlmair (2002) respecto a que la oxidación de partículas desarrollada sobre relaves mineros disminuye la porosidad. Esto es debido al ascenso por capilaridad de soluciones que llegan a la superficie, donde hay mayor evaporación y las sales precipitan, obstruyendo algunos poros o rellenándolos. Por el contrario, donde ya se ha generado alguna costra en superficie, la evaporación a través de ese punto disminuirá, y la condensación será predominante causando así la disolución de material más profundo que las costras, aumentando además, la porosidad en aquellas zonas (Olivella et al., 1996).

6.2 Distribución de elementos potencialmente tóxicos y/o económicos.

La oxidación de la pirita y la subsecuente acidificación del sistema, el relave en este caso, proporcionan la movilidad de ciertos elementos que pueden ser de importancia económica o tener algún impacto ambiental o en la salud de la comunidad.

Los elementos presentes en la evolución del sistema dependerán, obviamente, de la mineralogía original. Sin embargo, los cambios mineralógicos antes descritos pueden ayudar a su removilización, dispersión y/o concentración. Dichos elementos pueden provenir de la disolución de diversos sulfuros ricos en metales base o simplemente de la disolución de la pirita, que es el sulfuro más abundante en la mineralogía existente en los relave en estudio, y que puede contener cantidades importantes de Co, As o Sb entre otros (Deditius et al., 2011; Steadman et al., 2021).

Algunas sales eflorescentes actúan como contenedores temporales de metales. En el Capítulo 4 se observa un aumento de hasta un 100% en elementos como Co, Ni y Cu en sulfatos del grupo copiapita y halotriquita, con relación al sustrato (clúster JAR) (Fig 4.3). Dimitrova et al. (2020) estudia la migración de elementos traza dentro de diferentes sales, destacando los minerales del Grupo de la copiapita, halotriquita y voltaíta ($K_2(Fe^{2+})_5(Fe^{3+})_3Al(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$), como los mayores receptores de metales y metaloides. Carmona et al. (2009) concluye algo similar, relacionando Zn, Al, Cu, Pb, Co y Cd al Grupo de las copiapitas y Zn, Cu y Cd al grupo de la halotriquita. Romero et al. (2006) va más allá y diferencia entre las distintas copiapitas, concluyendo que, dentro del grupo, la Mg-copiapita es la que presenta mayor potencial para retener metales, junto con la pickeringita (grupo halotriquita). Al cruzar los datos de XRF y XRD de las sales colectadas en relave Delirio, como se observa en la Figura 6.1, las sales que presentan mayor concentración de metales son aquellas compuestas por wupatkiita (grupo halotriquita) y Mg-copiapita.

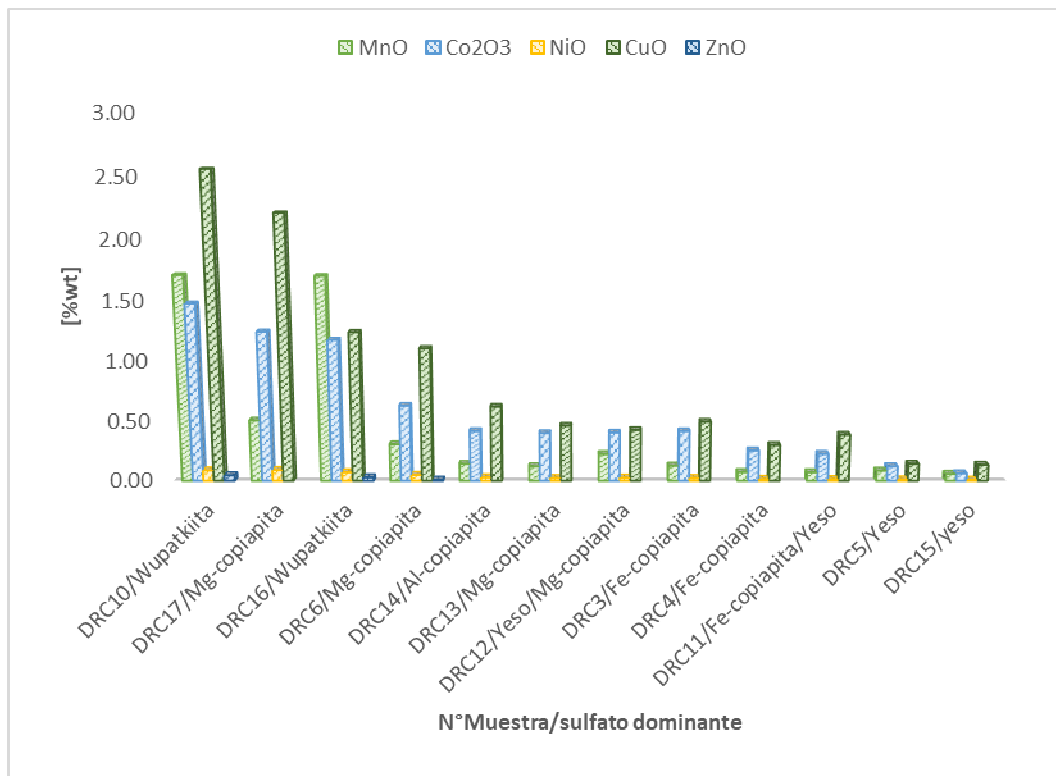


Figura 6.1: Concentración (%) de Cu, Mn, Co, Ni y Zn según el sulfato que domina en las muestras de sales en el relave Delirio.

Destaca el comportamiento del As, el cual tiende a disminuir hacia la superficie en el grupo JAR-CRUST (Tabla 2 en Anexo A), al contrario de lo publicado por Dimitrova et al. (2020) quienes asocian al As con la Mg-copiapita. Sin embargo, Jamieson et al. (2005) y Nieva et al. (2021) indican que la relación entre As y las copiapitas es menor y no tiende a concentrarlo. Romero et al. (2006) concluye que el mejor receptor de As es la coquimbita y no la copiapita. Sin embargo, las muestras que presentan coquimbita en este estudio no tienen dicha relación con el As. Esto puede deberse a que posiblemente las coquimbitas detectadas por XRD fueron cristalizadas durante el secado de las muestras y no en el terreno (Jamieson et al., 2005), además de la baja concentración de As que presenta este depósito. Por otro lado, está demostrado que el yeso es un buen receptor de As, pero sólo en condiciones de pH alto (>7) que no son compatibles con las condiciones de los relaves que se estudian en esta tesis doctoral (Ardau et al., 2013; Fernández-Martínez et al., 2006). Rodríguez-Pacheco et al. (2022) precipitan sulfatos del grupo de la halotriquita y Mg-copiapita desde relaves con valores similares en As a los del presente trabajo, sin embargo, tampoco logra concentrar As en ellos.

La acumulación de metales y metaloides en estos sulfatos por lo general tiende a verse como negativo, ya que ante cualquier lluvia estas sales serán disueltas liberando gran cantidad de metales y acidez al medio ambiente (Hammarstrom et al., 2005). Sin

embargo, Rodríguez-Pacheco et al. (2022) replantean el uso de estas sales, dando un giro hacia la obtención de metales económicamente rentables como el Co, Ni o Zn, que han sido identificados en las muestras estudiadas en este trabajo, a partir de la extracción de estas sales en residuos mineros.

El clúster de GOE destaca por su contenido en Pb, As, Sb y Zn. Sin embargo, no presentan una tendencia clara en la concentración de dichos metales en ningún sentido, ni hacia la superficie, ni en profundidad. Los óxidos e hidróxidos de Fe, y en especial la goethita, han sido ampliamente estudiados por su gran capacidad de adsorber metales desde soluciones, utilizados principalmente en ámbitos de remediación ambiental (Asta et al., 2009; Dash et al., 2020; Gupta and Chen, 1978; Li et al., 2007; Zhao et al., 2020). Además, diversos estudios reportan que los metales pesados están asociados a partículas finas (inferiores a 10 μm) que contienen óxidos e hidróxidos de Fe (Hayes et al., 2012; Moreno et al., 2007; Punia y Siddaiah, 2019).

Este grupo (GOE) presenta un volumen de poro intermedio entre los clúster de JAR y FELD, pero se caracteriza por presentar mayor afinidad a metales y metaloides que los otros grupos. Además, una de las características de este clúster es la presencia más diversa de tipos de poros (bottleneck y en menor medida cilíndricos), además de una alta tortuosidad (FHH). Este tipo de nanoestructuras, con poros tipo bottleneck y mayor rugosidad o tortuosidad interna, están ligadas a una menor difusión de iones (Wigger et al., 2018) y a una desorción más lenta (Wang et al., 2003), lo que conduce a una menor biodisponibilidad de estos metales comparado con los sulfatos antes descritos. Los análisis expuestos en el Capítulo 3, indican una concentración de metales especialmente ligada a los poros tipo placa para este grupo (Fig 3.5).

Tanto los mesoporos como la superficie específica, tienen una relación directa con la adsorción de metales (Mercier y Pinnavaia, 1997; Wigger et al., 2018). Desde ese punto de vista, el clúster JAR debería ser el mayor sumidero de metales, por sus altos valores de superficie específica y volumen de poro reportados (Fig 3.2). Sin embargo, los datos de XRF del presente trabajo no muestran eso (Tabla 3.1), sino que más bien se comporta como un clúster de lixiviación, donde la difusión de cationes y aniones es alta, apoyado por el gran volumen de poro, rugosidades más suaves y poros más amplios (ver Capítulo 3, Fig 3.5). La jarosita se caracteriza más que por adsorber metales, por co-precipitar junto a ellos incorporándolos en su estructura. Sin embargo, según lo expuesto en el Capítulo 3, se observa una relación de metales con las porosidades presentadas en este clúster, que podrían significar una desorción más rápida de metales que en los otros clúster. Conviniendo así, que el grupo JAR, puede ser el que libere mayor cantidad de

iones de metales potencialmente tóxicos al ambiente. El proceso de retención es muy relevante para la atenuación ambiental de metales pesados y metaloides, ya que estos suelen ser altamente solubles y, por lo tanto, móviles en condiciones ácidas (p.ej. Aguilar-Carrillo et al., 2018).

6.3 Erosión eólica de relaves

Durante los ensayos en el túnel de viento se observaron importantes diferencias entre los grupos evaluados. Evidenciando que la combinación de las características físicas de las partículas y la evolución mineralógica del relave son clave para la emisión de partículas.

La menor emisión de partículas la presentó el grupo CRUST, caracterizado por el desarrollo de una costra salina en superficie, coincidiendo con los resultados de Rammlmair (2002) respecto al desarrollo de costras en las zonas de alta oxidación, que aumentarían la cohesión de partículas, contribuyendo a la disminución de su erosión eólica. Nield (2016) evalúa unas costras salinas similares a las de este trabajo mediante el túnel de viento, concluyendo que las costras salinas discontinuas son más propensas a ser erosionadas. Además, el estudio de Nield, verifica que el procedimiento de emisión de sales tiene lugar exclusivamente por desprendimiento, cuando no existe saltación o sandblasting. Las mayores emisiones del clúster CRUST en este trabajo fueron reportadas entre los 40 y 70 segundos después de comenzado el ensayo, reflejando que la emisión de partículas puede ser por desprendimiento y fatiga de cohesión a una velocidad de viento constante.

Por su parte, Fattahi et al. (2021) reportan que las costras de sales pueden ir sufriendo desgaste por la acción del viento, pudiendo romperla después de transcurrir varios minutos, más aún si existe algún tipo de entrada de partículas que puedan generar erosión por saltación. En dicho trabajo los autores someten a erosión eólica 2 costras biocementadas (diseñadas para disminuir la erosión eólica), a una velocidad de 6,8 m/s. Estas costras se deterioraron completamente después de 23 y 449 minutos respectivamente, con sandblasting. En este ámbito, hay que considerar que las costras salinas sobre relaves no son uniformes, ni menos aisladas (Fig 2.2). La acción antrópica dentro de los relaves, es posible verla a simple vista, y corresponde al tránsito de personas y animales, e incluso el paso de automóviles y de bicicletas, que van a hacer que la costra se quiebre y tenga menor cohesión, desarrollándose aún más el sandblasting (Dentoni et al., 2019).

Meza-Figueroa et al. (2009) registran en terreno las partículas emitidas por acción del viento en un relave con eflorescencias de sulfatos, concluyendo que estas sales son las responsables de la distribución de metales por erosión eólica. El trabajo de Meza-Figueroa et al., es desarrollado en un clima semiárido con velocidades del viento promedio de 5 m/s con máximos de 7 m/s. Del Rio-Salas et al. (2019) presentan resultados similares en clima semi árido, con vientos con velocidades inferiores a 7 m/s, donde se registraron sales eflorescentes transportadas, al menos a 1 km en dirección del viento. Resultados similares son obtenidos en el presente trabajo durante el ensayo del túnel de viento, donde bajo los 8 m/s la emisión de partículas, a pesar de ser una emisión menor, está dominada por las superficies que presenta costras, antes que las superficies de relave con partículas disgregadas (Fig 5.4).

Un punto muy importante a tener en cuenta para el estudio de la superficie erosionable es la formación de costras salinas a partir de eflorescencias. Como ya se ha visto anteriormente (Capítulo 5), en este trabajo se han estudiado las costras desde el punto de vista mineralógico y composicional. Las sales se encuentran, mayormente, formando costras sobre los relaves y su evolución dependerá de las condiciones climáticas. En el caso de ausencia de precipitaciones estacionales o baja humedad relativa que disuelvan las costras, estas serán cada vez más gruesas y resistentes, disminuyendo su porosidad (Acero et al., 2007), lo que dificultará más aún su erosión. Por el contrario, un clima con lluvias esporádicas, o humedad relativa alta, con una dinámica diurna-vespertina activa, podría disolver y precipitar fracciones de las sales e impulsar la cristalización de sales más débiles y de menor tamaño, que serán, más susceptibles a la erosión eólica (Buck et al., 2011). Además, los cambios de temperatura favorecen la fragmentación de las sales, disminuyendo su cohesión y por ende, aumentando su posibilidad de ser dispersadas (Del Rio-Salas et al., 2019).

Las morfologías observadas en el ensayo de cristalización presentaron evidentes diferencias entre los grupos de sales obtenidos, donde el grupo copiapita presentó un crecimiento más vertical en comparación a las halotriquitas que cristalizaron más adheridas al sustrato. En base a estas morfologías, es lógico pensar que las sales del grupo de la copiapita podrían desprenderse con mayor facilidad a una velocidad de viento continua (Fig. 4.5). Además, se corroboró que en un periodo de 10 días es posible renovar las superficies de sales eflorescentes, dejando cristales nuevos y más débiles, expuestos a la acción del viento.

El resto de las pruebas se realizaron simulando acción antrópica sobre las muestras de relaves. Todos ellos presentan emisión de partículas importante (mayor a la media), a partir de los 8 m/s.

El grupo de menor emisión, dentro de estas últimas pruebas, fue el caracterizado por óxidos de Fe, clúster GOE. Este desarrolla un único pico de máxima emisión de partículas a los 10 segundos de comenzar la prueba, para luego decaer progresivamente hasta por debajo de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fig. 5.5). Esta emisión indica que no hay una renovación en la superficie a medida que transcurre el tiempo, es decir, se emiten las partículas que eran posibles de sacar de su estado de reposo, pero no se genera una nueva superficie. Este grupo presenta la menor granulometría de los 3 clúster (P80 $36 \mu\text{m}$ y 64% de partículas bajo $20 \mu\text{m}$), lo que no permite desarrollar saltación o sandblasting (Alfaro et al., 1998).

Marticorena y Bergametti (1995) demuestran cómo sedimentos muy finos, a pesar de tener densidad y tamaños que los facultan para ser fácilmente erosionados, necesitan de una mayor velocidad de viento para salir de su estado de reposo. La velocidad de viento necesaria para iniciar un movimiento de las partículas se denomina Velocidad Umbral de Fricción y dependerá básicamente de la densidad y tamaño de las partículas, y densidad del medio donde se mueven, sumado a las fuerzas de cohesión que estas ejercen entre ellas (Iversen y White, 1982).

En la Figura 6.2 se muestra una curva realizada a partir de las ecuaciones de Iversen y White (1982), y Marticorena y Bergametti (1995). En esta figura se puede observar la relación entre diámetro de las partículas y la velocidad del viento necesaria para poner en movimiento una partícula; momento a partir del cual se puede generar sandblasting. A menor diámetro de partícula, independientemente de su densidad (sulfuros y silicatos), se necesita una mayor velocidad de fricción de viento para ponerla en movimiento. El punto de inflexión de esta curva dependerá de la densidad de las partículas, pero oscila entre 80 y $100 \mu\text{m}$. En el caso del clúster de GOE solo el 8% de las partículas presenta un tamaño mayor a $80 \mu\text{m}$, por lo que su comportamiento estará sujeto a la movilidad de las partículas finas.

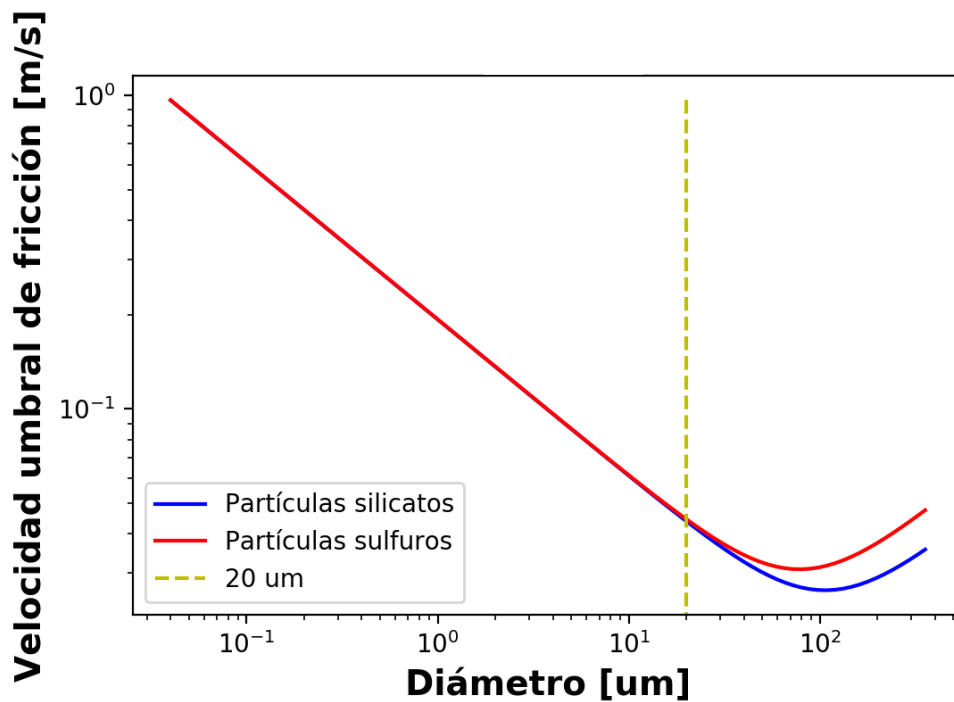


Figura 6.2: Elaboración propia con ecuaciones y datos de velocidad umbral de fricción tomadas de Marticorena y Bergametti (1995), y Iversen y White (1982). Cálculos para partículas de silicatos (densidad media 2,7 gr/m³) y sulfuros (densidad media 5 gr/m³).

A diferencia del clúster de GOE, los clúster JAR y FELD presentan una granulometría mayor y menor porcentaje de partículas menores a 20 μm (Tabla 5.1), evidenciando sandblasting en sus ensayos en el túnel de viento (Fig 5.6 y 5.7).

De igual forma, ambos presentan un pico de emisión a los 10 segundos como GOE, pero con una mayor emisión de partículas después de ese pico. En el grupo dominado por jarosita, se observa desarrollo de un pico de emisiones secundarias, posteriores al pico principal (10 segundos). Este desarrollo de estos picos secundarios, junto a su mayor granulometría (P80 216 μm), pueden indicar el desarrollo del proceso de sandblasting, donde partículas de mayor diámetro van impactando en el sustrato liberando más cantidad de partículas para ser transportadas por el viento (Fig. 5.1 b).

Los picos de mayor emisión de partículas se encuentran entre los clúster de JAR y FELD. Sin embargo, JAR presenta una emisión similar entre los 15 y 22 m/s, mientras que FELD va aumentando la emisión conforme aumenta la velocidad del viento. Otra diferencia entre estos clúster, es que FELD presenta emisión de partículas más constante en el tiempo, con picos principales de emisión posteriores a los 10 segundos. Es en este clúster donde el sandblasting domina, a pesar de tener un P80 inferior a JAR, que puede estar relacionado con un menor porcentaje de partículas finas de FELD respecto a JAR (Tabla 5.1), además de que este último presenta mayor cohesión por desarrollo de

oxidación (Rammlmair, 2002). El grupo FELD incluso presenta morfologías en la superficie ligadas a acción eólica (Fig. 2.2 A y B), bajo condiciones similares a las reportadas por Sánchez-Donoso et al. (2019), donde se señala una mayor erosión en relaves sin oxidación, o más jóvenes.

Si bien, la media de velocidades de viento en el norte de Chile no sobrepasa los 5 o 8 m/s en las principales regiones que presentan estos depósitos (www.meteoblue.com), lo que se observó en los ensayos en el túnel de viento, es que solo se necesitan 10 segundos a una cierta velocidad para poder emitir partículas al ambiente. Es lo que se podría denominar efecto ráfaga, las cuales pueden durar entre 3 a 10 segundos (Bardal y Sætran, 2016; Lombardo, 2021; Suomi y Vihma, 2018), suficiente para poder sacar de su estado de reposo a ciertas partículas, que podrán quedar en suspensión (dependiendo de su densidad) con viento de menor velocidad posterior a la ráfaga. Estas ráfagas comúnmente pueden alcanzar los 10 m/s alcanzando incluso los 20 m/s según los datos histórica de ráfagas de los últimos 2 años el norte de Chile (www.meteoblue.com).

Por otro lado, todas las mediciones en este trabajo están realizadas sobre superficies horizontales. Sin embargo, Blight (2007) indica que la mayor erosión sucede en las paredes de estos depósitos de relaves, idealmente entre pendientes de 30 y 35°. Por lo que se podría asumir que la erosión de dichos depósitos puede ser aún mayor de lo reportado en estos ensayos.

Una vez que las partículas son sacadas de su estado de reposo y puestas en suspensión, pueden ser transportadas por el viento o incorporadas a flujos ascendentes llamados “termales”.

La variación media diaria de la velocidad del viento se asemeja a la dinámica del calentamiento de la superficie por la radiación solar, que comienza a crecer en ~1 hora después de la salida del sol, alcanzando el máximo al mediodía, para declinar y caer al mínimo durante la puesta del sol. Dado que las termales son lanzadas por el calentamiento de la superficie, su intensidad debería estar directamente correlacionada con una curva de actividad solar (Stull, 1988). Por tanto, la velocidad del viento refleja en gran medida la circulación termal de la atmósfera. Los vientos ligeros, de menos de 5 m/s, indican el ascenso de las termales, aunque los vientos moderados de 5-15 m/s las pueden distorsionar. En este caso, las ráfagas de viento de 20 m/s interrumpen completamente la circulación térmica (Heise et al., 2009). Así, las termales sostenidas más fuertes se forman con vientos de ~5 m/s. La velocidad del viento es el mejor indicador de la circulación térmica. La elevación máxima de las termales y la base media de las nubes oscilan en latitudes medias entre 1 y 2 km, con una altura máxima de hasta

5 km en los desiertos (Heise et al., 2009). Como es lógico, cuanto mayor es la altitud alcanzada por las partículas, la capacidad de dispersión de estas desde el relave será mayor.

Al comparar los datos obtenidos en la simulación en el túnel de viento con la Norma Primaria de Calidad del Aire en Chile, se observa que 3 de los 4 grupos evaluados superan, en pruebas de 90 segundos, lo estipulado en la ley para 24 horas (en promedio). La Norma Primaria de Calidad Ambiental para Material Particulado Respirable MP10, según el Decreto 12 del 18 de marzo de 2021, indica que los límites para concentración de PM10 son $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la media de 24 horas, y $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM2.5. En la figura 6.3 se observan los mínimos y máximos de cada ensayo en el túnel de viento para todos los clúster y en línea punteada horizontal el límite de la norma chilena de calidad del aire para PM10. Los clúster JAR y FELD pueden sobrepasar la norma de calidad del aire con ráfagas sobre los 12 m/s, considerando un impacto a comunidades aledañas al relave. El clúster GOE, sin embargo, necesita una velocidad de viento sobre los 16 m/s para superar la norma. Sin embargo, estas velocidades de viento debe ser constantes para poder superar el promedio establecido por la Norma, lo que en la realidad climática del norte de Chile no sucede, viéndose estas velocidades de viento solo como ráfagas puntuales. Si bien CRUST no logra superar el límite impuesto por la Legislación Chilena, se pudo ver en lo expuesto anteriormente que este tendrá emisiones menores, pero a menor velocidad de viento que el resto y pudiendo ser transportado más lejos del depósito original debido a la baja densidad de sus partículas. Además, las costras salinas ligadas a las soluciones ácidas en relaves son un receptáculo de metales pesados y cuentan con una alta solubilidad de sus fases (sulfatos hidratados), lo que se traduce en un foco de mayor impacto ambiental que los otros grupos en el largo plazo. Así también se observa en el estudio de Brotons et al. (2010), quienes evalúan la erosión de 3 relaves, a partir de material recogido en terreno, que es el depósito con generación de costras en época seca, el que menor emisión tiene de partículas, pero al mismo tiempo es que el mayor cantidad de Zn y Pb reporta.

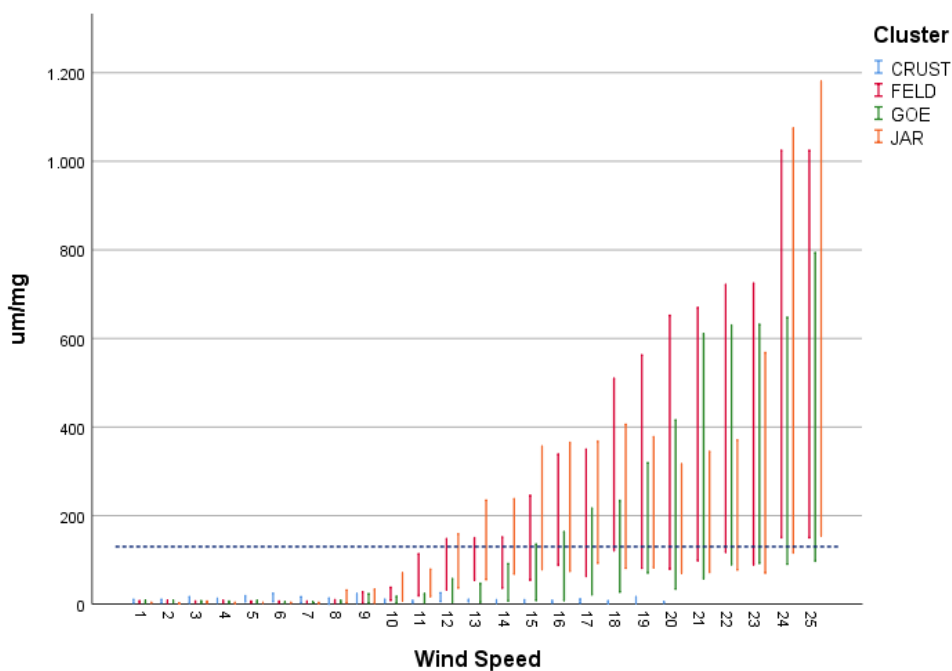


Figura 6.3: máximos y mínimos de emisión particulada ($\mu\text{m}/\text{mg}$) de PM10 para cada clúster, evaluado en 25 velocidades de viento. La línea punteada horizontal que marca $130 \mu\text{m}/\text{mg}$, indica el límite para PM10 en 24 horas de la norma de calidad de aire chilena.



CAPÍTULO VII: Conclusiones

Esta tesis ha podido corroborar el control que ejerce el clima en algunos de los procesos geológicos que tienen lugar sobre la superficie terrestre. Factores como la precipitación, la evaporación, o la humedad relativa, tienen un fuerte impacto en la evolución de la geoquímica superficial, así como en la evolución física y química de las partículas de relaves mineros, procedentes de yacimientos minerales sulfurados, tras la extracción del material de mayor interés económico (Au y Cu). La investigación llevada a cabo en zonas con climas árido y semiárido muestra resultados completamente diferentes, abriendo paso a una nueva línea de investigación sobre los métodos de prevención y remediación ambiental, dado el riesgo que suponen este tipo de depósitos para el medioambiente y la salud pública.

Las principales conclusiones de esta tesis son:

- Clima, mineralogía, nanoestructuras y redistribución de metales

En ausencia de sulfuros (principalmente pirita) o ausencia de humedad necesaria para oxidar estos minerales, el material no presentará cambios importantes en la mineralogía, como es el caso del cluster FELD. Esto puede deberse a la falta de humedad ambiental, a la ausencia de precipitaciones o bien por una granulometría gruesa que no permita retener la humedad. Las superficies de este tipo de relave no presentarán mayor cohesión de partículas como tampoco costras de sulfatos; como no hay disolución de fases, tampoco habrá liberación ni dispersión de metales pesados.

Los depósitos de relave que cuenten con la presencia de pirita y humedad suficiente para su oxidación tendrán 2 caminos posibles. El primero es el desarrollo óptimo de la oxidación de la pirita, sin fases que neutralicen las soluciones ácidas y humedad suficiente para que prospere la oxidación (Cluster JAR). Este tipo de relave presentará una superficie con sales eflorescentes, dando una mayor cohesión a las partículas, y una redistribución de metales, algunos de los cuales se movilizan preferentemente hacia la superficie, siendo incorporados en la estructura de los sulfatos superficiales. En segundo, en caso de ausencia de humedad/precipitación que promuevan la oxidación continuada de la pirita, o que existan fases que neutralicen las soluciones ácidas (p. ej. carbonatos), la oxidación de los bordes de la pirita promoverá la precipitación de ferrihidrita que, al deshidratarse, se transformará en goethita, recubriendo la superficie de la pirita, paralizando el proceso de oxidación. Este tipo de relave no presenta una distribución espacial para los metales, sin embargo, se asocian a partículas más finas y óxidos de Fe.

Cuando tiene lugar la oxidación de la pirita de forma continuada, los diferentes estadios del proceso también generan una evolución en la superficie específica y nanoporosidad de las partículas que forman parte de estos depósitos de relave. A mayor desarrollo de la oxidación de sulfuros y mayor acidez, existe un mayor volumen de poro y mayor superficie específica, además de menor rugosidad intraporo, dando lugar a superficies internas más suaves y amplias. Estos cambios en nanoporosidad y superficie específica, también se observan dentro de un mismo tipo de relave, con diferencias muy significativas entre las partículas que se encuentran a mayor profundidad y partículas que se encuentran en la superficie del relave. En este caso, la mayor porosidad y superficie específica se encuentra en profundidad, asociado principalmente a disolución mineral por soluciones ácidas derivadas de la oxidación de la pirita. Hacia la superficie disminuye el volumen de poro, principalmente por la precipitación de neofases, principalmente sulfatos.

Estos sulfatos presentan menor volumen de poro y superficie específica que las superficies dominadas por partículas individuales.

A medida que avanza la lixiviación de los depósitos de relave, también cambia el dominio de tipo de poro. Los poros de cuellos estrechos, denominados bottleneck, se presentan en depósitos sin desarrollo de oxidación (FELD), asociados a feldespatos y arcillas; y también en depósitos de mediana oxidación (GOE), asociados a óxidos de Fe. Por otro lado, los poros más grandes y de superficies suaves como los tipo cilíndricos, se observan en ambientes mayor oxidación y acidez (JAR). Estas diferencias en el tipo de porosidad también tienen injerencia en la adsorción y desorción de metales, siendo los poros más estrechos (como bottleneck) los más adecuados para la retención de metales por adsorción.

- Erosión eólica de superficies de relaves

Los relaves sin oxidación presentarán superficies menos cohesivas, donde (dependiendo de la granulometría) el proceso de saltación dominará la emisión de partículas durante la erosión eólica (clúster FELD). Los depósitos con desarrollo de zonas de oxidación dependerán del tamaño de las partículas para la emisión eólica. A granulometría menor habrá menor emisión de partículas, como en el clúster GOE.

El desarrollo de costras de sulfatos sobre relaves con fuerte oxidación genera una mayor cohesión en superficie, inhibiendo la emisión de partículas en ráfagas de viento. Sin embargo, a velocidades de viento menores (5 a 7 m/s), la emisión de partículas desde estas costras es mayor que para relaves no consolidados.

Finalmente, evaluando el conjunto de superficies estudiadas, se puede concluir que el desarrollo de características propias del clúster JAR, ligado al clima semiárido (fuerte oxidación, acidificación del sistema, desarrollo de parches de sales eflorescentes en superficies), puede resultar el más nocivo desde el punto de vista de erosión eólica. Esto es debido a una suma de factores como son la alta emisión de partículas reportada por el clúster JAR y su respectivo proceso de saltación, la emisión de partículas solubles por desprendimiento de sulfatos eflorescentes, la alta removilización de metales dentro de este tipo de relaves y su respectiva acumulación en sulfatos solubles o en partículas con poros de fácil desorción. Todo ellos junto a la acción antrópica evidenciada en terreno, puede resultar de mayor impacto hacia las comunidades circundantes y el medioambiente.

CAPÍTULO VIII: Referencias

- Acero, P., Ayora, C., Cama, J., Carrera, J., 2007. Weathering of pyritic tailings in unsaturated columns: experimental and reactive transport modeling, IMWA Symposium.
- Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maillé, M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters* 25, 991-994.
- Anbeek, C., Van Breemen, N., Meijer, E.L., Van Der Plas, L., 1994. The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4601-4613.
- Andraos, C., Dekker, K., Gulumian, M., 2019. Ambient PM10 and Respirable Dust Levels Near Gold Mine Tailings Storage Facilities in South Africa. *CLEAN – Soil, Air, Water* 47, 1800103.
- Arda, C., Frau, F., Lattanzi, P., 2013. New data on arsenic sorption properties of Zn–Al sulphate layered double hydroxides: Influence of competition with other anions. *Applied Clay Science* 80-81, 1-9.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials* 171, 965-972.
- Astilleros, J.M., Godelitsas, A., Rodríguez-Blanco, J.D., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., Lagoyannis, A., Harissopulos, S., 2010. Interaction of gypsum with lead in aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 25, 1008-1016.
- Bagnold, R.A., 2012. The physics of blown sand and desert dunes. Courier Corporation.
- Bardal, L.M., Sætran, L.R., 2016. Wind gust factors in a coastal wind climate. *Energy Procedia* 94, 417-424.
- Barkan, J., Alpert, P., Kutiel, H., Kishcha, P., 2005. Synoptics of dust transportation days from Africa toward Italy and central Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110.
- Béjaoui, I., Kolsi-Benzina, N., Sappin-Didier, V., Munoz, M., 2016. Health risk assessment in calcareous agricultural soils contaminated by metallic mining activity under mediterranean climate. *CLEAN – Soil, Air, Water* 44, 1385-1395.
- Bermudez, G.M.A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2012. Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition. *Journal of Hazardous Materials* 213-214, 447-456.
- Blight, G.E., 2007. Wind erosion of tailings dams and mitigation of the dust nuisance. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 107, 99-107.
- Breshears, D.D., Whicker, J.J., Johansen, M.P., Pinder, J.E., 2003. Wind and water erosion and transport in semi-arid shrubland, grassland and forest ecosystems: quantifying dominance of horizontal wind-driven transport. *Earth Surface Processes and Landforms* 28, 1189-1209.
- Brotons, J.M., Díaz, A.R., Sarría, F.A., Serrato, F.B., 2010. Wind erosion on mining waste in southeast Spain. *Land Degradation & Development* 21, 196-209.
- Buck, B.J., King, J., Etyemezian, V., 2011. Effects of salt mineralogy on dust emissions, Salton Sea, California. *Soil Science Society of America Journal* 75, 1971-1985.
- Caldeira, C.L., Ciminelli, V.S.T., Dias, A., Osseo-Asare, K., 2003. Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing* 72, 373-386.
- Cao, Y., Xu, H., 2021. A rapid Cu enrichment mechanism from Cu-bearing brine in Kuqa Basin, Xinjiang, China: controlled by crystallized sequence of saline minerals. *Geofluids* 2021, 5550271.
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., Lucchetti, G., 2013. The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration* 132, 188-200.
- Carmona, D.M., Faz Cano, Á., Arocena, J.M., 2009. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. *Geoderma* 150, 150-157.
- Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal

deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Science of The Total Environment* 449, 363-372.

Cesar, R., Arruda, F., Ramiro, V., Faria, R., Barcelos, D., Pontes, F., Passos, F., Kaiser, K., dos Santos Teixeira, A.M., Serrano, A., Abreu, L., Siqueira, D., Teixeira, M., Vezzzone, M., Polivanov, H., Castilhos, Z., 2022. Deposition of gold mining tailings in tropical soils: metal pollution and toxicity to earthworms. *Journal of Soils and Sediments* 22, 547-558.

Chrysochoou, M., Dermatas, D., 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* 136, 20-33.

Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of The Total Environment* 433, 58-73.

Dash, B., Dash, B., Rath, S.S., 2020. A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation. *Separation and Purification Technology* 240, 116649.

Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., Walshe, J., 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews* 42, 32-46.

Del Rio-Salas, R., Ayala-Ramírez, Y., Loredó-Portales, R., Romero, F., Molina-Freaner, F., Minjarez-Osorio, C., Pi-Puig, T., Ochoa-Landín, L., Moreno-Rodríguez, V., 2019. Mineralogy and geochemistry of rural road dust and nearby mine tailings: a case of ignored pollution hazard from an abandoned mining site in semi-arid zone. *Natural Resources Research* 28, 1485-1503.

Dentoni, V., Grosso, B., Massacci, G., Cigagna, M., Levanti, C., Corda, C., Pinna, F., 2019. Industrial wind erosion: PM emission from the erodible flat surfaces of tailing basins, in: Widzyk-Capehart, E., Hekmat, A., Singhal, R. (Eds.), *Proceedings of the 18th Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*. Springer International Publishing, Cham, pp. 15-27.

Dentoni, V., Grosso, B., Massacci, G., Pinna, F., 2020. Validation of a wind erosion model for tailings basins: wind tunnel design and atmospheric boundary layer simulation. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 34, 562-572.

Dimitrova, D., Mladenova, V., Hecht, L., 2020. Efflorescent sulfate crystallization on fractured and polished colloform pyrite surfaces: a migration pathway of trace elements. *Minerals* 10, 12.

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* 74, 3-55.

Dold, B., Fontboté, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology* 189, 135-163.

Dong, K., Xie, F., Wang, W., Chang, Y., Lu, D., Gu, X., Chen, C., 2021. The detoxification and utilization of cyanide tailings: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 302, 126946.

Doumas, P., Munoz, M., Banni, M., Becerra, S., Bruneel, O., Casiot, C., Cleyet-Marel, J.-C., Gardon, J., Noack, Y., Sappin-Didier, V., 2018. Polymetallic pollution from abandoned mines in Mediterranean regions: a multidisciplinary approach to environmental risks. *Regional Environmental Change* 18, 677-692.

Espinace, R., Palma, J., Valenzuela, P., Jaramillo, I., Miranda, A., Salinas, R., Bialostoki, J., 2006. Evaluación del efecto eólico en tranques de relave, XVIII Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica (CAMSIG). Universidad Nacional de San Juan, Facultades de Ingeniería y de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. San Juan, Argentina.

Fattahi, S.M., Soroush, A., Huang, N., Zhang, J., Jodari Abbasi, S., Yu, Y., 2021. A framework for predicting abrasion rupture of crusts in wind erosion. *Earth Surface Processes and Landforms* 46, 2565-2581.

- Fernández-Caliani, J.C., Rosa, J.D.I., Campa, A.S.d.I., González-Castanedo, Y., González, I., Romero, A., Galan, E., 2010. Datos químicos y mineralógicos preliminares de las partículas atmosféricas sedimentables en la Cuenca Minera de Riotinto (Huelva). *Macla* 13, 79-80.
- Fernández-Martínez, A., Román-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Charlet, L., Johnson, M.R., Bardelli, F., 2006. Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Physica B: Condensed Matter* 385-386, 935-937.
- Gomes, P., Valente, T., Braga, M.A.S., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2016. Enrichment of trace elements in the clay size fraction of mining soils. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 6039-6045.
- Gonzales, P., Felix, O., Alexander, C., Lutz, E., Ela, W., Eduardo Sáez, A., 2014. Laboratory dust generation and size-dependent characterization of metal and metalloid-contaminated mine tailings deposits. *Journal of Hazardous Materials* 280, 619-626.
- Grevel, K.-D., Majzlan, J., 2011. Internally consistent thermodynamic data for metal divalent sulphate hydrates. *Chemical Geology* 286, 301-306.
- Grover, B.P.C., Johnson, R.H., Billing, D.G., Weiersbye, I.M.G., Tutu, H., 2016. Mineralogy and geochemistry of efflorescent minerals on mine tailings and their potential impact on water chemistry. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 7338-7348.
- Guo, B., Sasaki, K., Hirajima, T., 2017a. Selenite and selenate uptaken in ettringite: Immobilization mechanisms, coordination chemistry, and insights from structure. *Cement and Concrete Research* 100, 166-175.
- Guo, X., Ji, H., Li, C., Gao, Y., Ding, H., Tang, L., Feng, J., 2017b. The sources of trace element pollution of dry depositions nearby a drinking water source. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 3829-3842.
- Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1978. Arsenic removal by adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 50, 493-506.
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology* 215, 407-431.
- Hayes, S.M., Webb, S.M., Bargar, J.R., O'Day, P.A., Maier, R.M., Chorover, J., 2012. Geochemical weathering increases lead bioaccessibility in semi-arid mine tailings. *Environmental Science & Technology* 46, 5834-5841.
- Heise, R., Wolf-Dietrich Herold, W.-D., Hertenstein, R., Hindman, E., Liechti, O., Lorenzen, E., Maul, C., Murer, D., Sigrist, B. & Trimmel, H. 2009. Weather forecasting for soaring flight. Technical Note No. 203. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 82.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Oyarzún, J., Maturana, H., Lillo, J., Morata, D., 2004. Environmental assessment of copper-gold-mercury mining in the Andacollo and Punitaqui districts, northern Chile. *Applied Geochemistry* 19, 1855-1864.
- Iversen, J.D., White, B.R., 1982. Saltation threshold on Earth, Mars and Venus. *Sedimentology* 29, 111-119.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 302-350.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology* 215, 387-405.
- Jerz, J.K., Rimstidt, J.D., 2003. Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *American Mineralogist* 88, 1919-1932.
- Jia, F., Ramirez-Muñiz, K., Song, S., 2015. Mechanism of the formation of micropores in the thermal decomposition of goethite to hematite. *Surface and Interface Analysis* 47, 535-539.
- Jozefaciuk, G., Matyka-Sarzynska, D., 2006. Effect of acid treatment and alkali treatment on nanopore properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals* 54, 220-229.

- Khademi, H., Abbaspour, A., Martínez-Martínez, S., Gabarrón, M., Shahrokh, V., Faz, A., Acosta, J.A., 2018. Provenance and environmental risk of windblown materials from mine tailing ponds, Murcia, Spain. *Environmental Pollution* 241, 432-440.
- Kok, J.F., Parteli, E.J.R., Michaels, T.I., Karam, D.B., 2012. The physics of wind-blown sand and dust. *Reports on Progress in Physics* 75, 106901.
- Kon, L.C., Durucan, S., Korre, A., 2007. The development and application of a wind erosion model for the assessment of fugitive dust emissions from mine tailings dumps. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 21, 198-218.
- Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry* 51, 229-245.
- Li, W., Zhang, S., Shan, X.-q., 2007. Surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 293, 13-19.
- Lombardo, F.T., 2021. History of the peak three-second gust. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 208, 104447.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., McCleskey, R.B., Alpers, C.N., 2006. Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$. *European Journal of Mineralogy* 18, 175-186.
- Marrugo-Negrete, J.L., Urango-Cardenas, I.D., Núñez, S.M.B., Díez, S., 2014. Atmospheric deposition of heavy metals in the mining area of the San Jorge river basin, Colombia. *Air Quality, Atmosphere & Health* 7, 577-588.
- Martcorena, B., Bergametti, G., 1995. Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 16415-16430.
- McKenna Neuman, C., Boulton, J.W., Sanderson, S., 2009. Wind tunnel simulation of environmental controls on fugitive dust emissions from mine tailings. *Atmospheric Environment* 43, 520-529.
- Mercier, L., Pinnavaia, T.J., 1997. Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Advanced Materials* 9, 500-503.
- Meza-Figueroa, D., Maier, R.M., de la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C.J., Anaya, R., Palafox-Reyes, J., 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere* 77, 140-147.
- Morales, J., Astilleros, J.M., Jiménez, A., Göttlicher, J., Steininger, R., Fernández-Díaz, L., 2014. Uptake of dissolved lead by anhydrite surfaces. *Applied Geochemistry* 40, 89-96.
- Moreno, T., Oldroyd, A., McDonald, I., Gibbons, W., 2007. Preferential fractionation of trace metals–metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 179, 93-105.
- Nield, J.M., McKenna Neuman, C., O'Brien, P., Bryant, R.G., Wiggs, G.F.S., 2016. Evaporative sodium salt crust development and its wind tunnel derived transport dynamics under variable climatic conditions. *Aeolian Research* 23, 51-62.
- Nieva, N.E., Garcia, M.G., Borgnino, L., Borda, L.G., 2021. The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and μ -XRF studies. *Journal of Hazardous Materials* 404, 124158.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid Sulfate Weathering*, pp-37-56.
- Nordstrom, D.K., 1986. *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Pub. Ltd., Oxford, England, United States.
- Ojelede, M.E., Annegarn, H.J., Kneen, M.A., 2012. Evaluation of aeolian emissions from gold mine tailings on the Witwatersrand. *Aeolian Research* 3, 477-486.

- Olivella, S., Carrera, J., Gens, A., Alonso, E.E., 1996. Porosity variations in saline media caused by temperature gradients coupled to multiphase flow and dissolution/precipitation. *Transport in Porous Media* 25, 1-25.
- Oyarzún, J., Castillo, D., Maturana, H., Kretschmer, N., Soto, G., Amezaga, J.M., Rötting, T.S., Younger, P.L., Oyarzún, R., 2012. Abandoned tailings deposits, acid drainage and alluvial sediments geochemistry, in the arid Elqui River Basin, North-Central Chile. *Journal of Geochemical Exploration* 115, 47-58.
- Oyarzun, R., Lillo, J., López-García, J.A., Esbrí, J.M., Cubas, P., Llanos, W., Higuera, P., 2011. The Mazarrón Pb–(Ag)–Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments. *Journal of Geochemical Exploration* 109, 113-124.
- Palumbo-Roe, B., Wragg, J., Cave, M.R., Wagner, D., 2013. Effect of weathering product assemblages on Pb bioaccessibility in mine waste: implications for risk management. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 7699-7710.
- Posnjak, E., Merwin, H.E., 1922. The System, Fe₂O₃-SO₃-H₂O. *Journal of the American Chemical Society* 44, 1965-1994.
- Punia, A., Siddaiah, N.S., 2019. Mobility and behaviour of metals in copper mine tailings and soil at Khetri, India. *Mine Water and the Environment* 38, 385-390.
- Raischi, S., Pană, E., Holban, E., Zamfir, S., Raischi, M., Deák, G., 2019. Analysis of air and soil quality regarding the cross-border impact risk of the mining tailings ponds in Moldova Nouă area. *International Journal of Environmental Science and Development* 10, 162-170.
- Rammlair, D., 2002. Hard pan formation on mining residuals, Uranium in the Aquatic Environment: proceedings of the International Conference [on] Uranium Mining and Hydrogeology III and the International Mine Water Association Symposium, Freiberg, Germany, 15-21 September 2002: with 453 figures, 151 tables and a CD-ROM. Springer Science & Business Media, p. 173.
- Redwan, M., Rammlair, D., 2012. Influence of climate, mineralogy and mineral processing on the weathering behaviour within two, low-sulfide, high-carbonate, gold mine tailings in the Eastern Desert of Egypt. *Environmental Earth Sciences* 65, 2179-2193.
- Robens, E., Staszczuk, P., Dabrowski, A., Barczak, M., 2005. The origin of nanopores. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* 79, 499-507.
- Rodríguez-Pacheco, R., Brime, Á., Gascó, G., Pérez-Jodra, C., Martín-Martínez, A., García-García, C., Méndez, A., 2022. Experimental study of efflorescence salt crusts formation in tailings dams: Possibility of metal recovery. *Minerals Engineering* 185, 107673.
- Romero, A., González, I., Galán, E., 2006. The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: the case of Peña Del Hierro, southwestern Spain. *The Canadian Mineralogist* 44, 1431-1446.
- Samara, C., Voutsas, D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59, 1197-1206.
- Sánchez-Donoso, R., Martín-Duque, J.F., Crespo, E., Higuera, P.L., 2019. Tailing's geomorphology of the San Quintín mining site (Spain): landform catalogue, aeolian erosion and environmental implications. *Environmental Earth Sciences* 78, 166.
- Sánchez Bisquert, D., Matías Peñas Castejón, J., García Fernández, G., 2017. The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain). *Atmospheric Environment* 152, 256-269.
- Shao, Y., 2001. A model for mineral dust emission. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 20239-20254.
- Sims, D.B., Hooda, P.S., Gillmore, G., 2013. Mining activities and associated environmental impacts in arid climates: a literature review. *Environment and Pollution* 2, 22-43.
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Sorooshian, A., Ahmadi, M.R., 2017. Distribution of potentially toxic elements (PTEs) in tailings, soils, and plants around Gol-E-Gohar iron mine, a case study in Iran. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 18798-18816.

- Steadman, J.A., Large, R.R., Olin, P.H., Danyushevsky, L.V., Meffre, S., Huston, D., Fabris, A., Lisitsin, V., Wells, T., 2021. Pyrite trace element behavior in magmatic-hydrothermal environments: An LA-ICPMS imaging study. *Ore Geology Reviews* 128, 103878.
- Stull, R.B., 1988. Mean boundary layer characteristics, *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer, pp. 1-27.
- Stumbea, D., Chicoş, M.M., Nica, V., 2019. Effects of waste deposit geometry on the mineralogical and geochemical composition of mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 368, 496-505.
- Suomi, I., Vihma, T., 2018. Wind gust measurement techniques-From traditional anemometry to new possibilities. *Sensors* 18, 1300.
- Wang, H., Dowd, P.A., Xu, C., 2019. A reaction rate model for pyrite oxidation considering the influence of water content and temperature. *Minerals Engineering* 134, 345-355.
- Wang, Y., Bryan, C., Xu, H., Gao, H., 2003. Nanogeochemistry: geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology* 31, 387-390.
- Wigger, C., Plötze, M., Van Loon, L.R., 2018. Pore geometry as a limiting factor for anion diffusion in argillaceous rocks. *Clays and Clay Minerals* 66, 329-338.
- Zhaoa, Y., Xiaob, M., Zhaob, S., Fanc, H., 2020. Enhanced adsorption of As (V) from aqueous solution by mesoporous goethite: kinetics, isotherms, thermodynamics, and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 250-260.



ANEXO A: Capítulo 2

Fig 1. Behaviour of the different shape factors studied in relation to depth, cluster and climate. Circularity ($\frac{4\pi A}{P^2}$), Roundness ($\frac{4A}{\pi Major^2}$) and Solidity ($\frac{A}{Ac}$). Where A=Area, Ac= Convex Area and P= Perimeter.

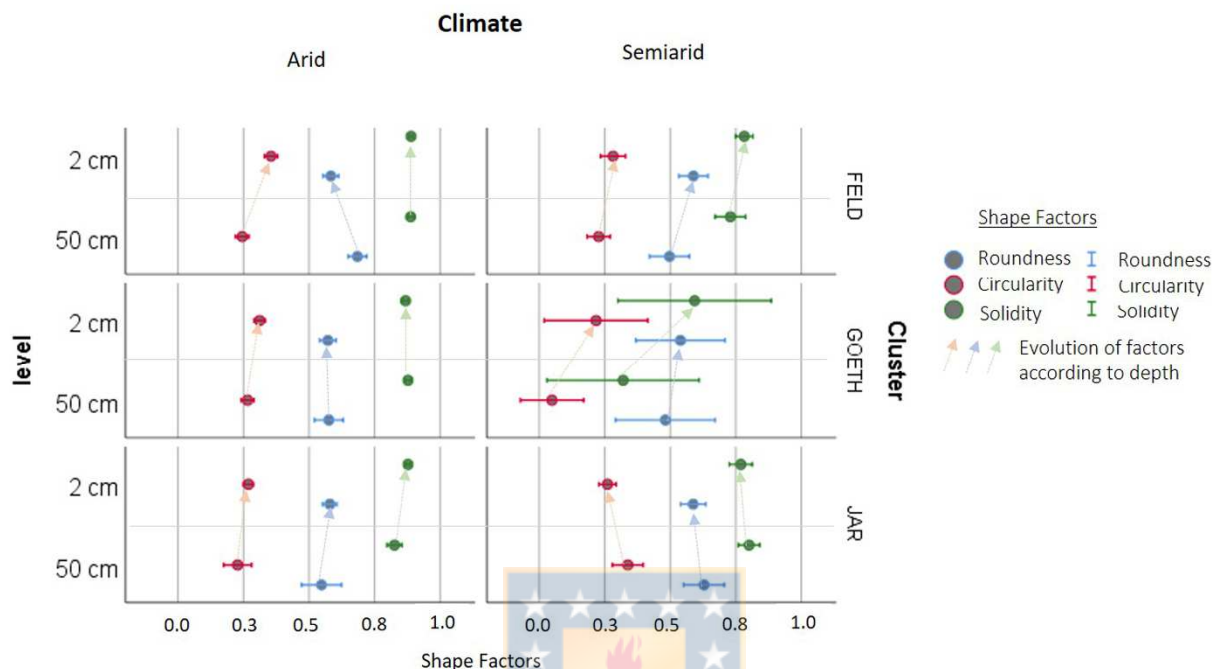


Table 1. Results of Kolmogorov-Smirnov (KS.test) and Mann-Whitney-Wilcoxon (Wilcox.test) non-parametric tests. The tests reveal the parameters affected the breakdown of the dataset. The p-values greater than 0.05 (depicted by green color) evidence that two clusters do not differ by this parameter, and lesser p-values (red color) indicate a significant difference.

Variable	Test	Clusters		
		Feldspar vs. Goethite	Feldspar vs. Jarosite	Goethite vs. Jarosite
Calcite	KS.test	0.04506	2.55E-06	8.07E-05
	Wilcox.test	0.0044	3.03E-06	0.000265
Epidote	KS.test	1	2.41E-09	1.21E-12
	Wilcox.test	0.8805	3.34E-09	3.42E-13
Gypsum	KS.test	9.70E-07	2.41E-09	1.81E-04
	Wilcox.test	1.24E-07	7.38E-10	1.21E-04
Goethite	KS.test	3.10E-08	1	8.12E-09
	Wilcox.test	1.14E-08	0.4104	8.44E-10
Hematite	KS.test	1.85E-12	6.46E-03	2.03E-04
	Wilcox.test	4.87E-12	1.18E-04	3.61E-06

Jarosite	KS.test	1	8.41E-07	1.50E-06
	Wilcox.test	0.1645	1.46E-07	4.94E-08
Mica	KS.test	0.0001	2.32E-06	6.66E-13
	Wilcox.test	0.2083	4.38E-08	4.31E-12
Plagioclase	KS.test	2.38E-09	3.19E-13	0.4292
	Wilcox.test	1.25E-10	3.28E-13	0.0057
Pyrite	KS.test	0.0036	0.0101	0.0017
	Wilcox.test	0.0080	0.0008	0.0497
Quartz	KS.test	8.01E-13	3.54E-08	0.318
	Wilcox.test	2.46E-11	1.90E-09	0.8507
Si	KS.test	1.34E-05	0.06675	3.47E-07
	Wilcox.test	2.08E-06	0.07701	1.87E-10
Fe	KS.test	2.56E-10	9.80E-13	2.24E-10
	Wilcox.test	4.22E-09	7.87E-10	4.63E-10
Na	KS.test	8.01E-11	1.22E-15	3.79E-12
	Wilcox.test	1.40E-10	2.20E-16	3.47E-13
Mg	KS.test	2.27E-12	4.32E-13	2.53E-11
	Wilcox.test	3.00E-12	1.89E-12	5.24E-11
Al	KS.test	2.17E-13	8.74E-10	5.38E-11
	Wilcox.test	2.20E-13	3.54E-10	3.97E-07
P	KS.test	2.67E-06	1.44E-13	1.21E-12
	Wilcox.test	6.45E-06	5.98E-11	8.16E-10
S	KS.test	2.27E-09	1.22E-15	5.55E-16
	Wilcox.test	1.77E-05	2.20E-16	2.20E-16
Cl	KS.test	0.003703	8.04E-06	1.85E-07
	Wilcox.test	0.007355	6.41E-05	2.55E-07
K	KS.test	2.74E-07	4.32E-13	5.88E-15
	Wilcox.test	4.08E-07	1.92E-15	2.20E-16
Ca	KS.test	8.90E-07	0.01791	7.09E-06
	Wilcox.test	1.84E-07	0.3165	3.39E-05
Cu	KS.test	0.7709	3.28E-06	4.83E-11
	Wilcox.test	0.6493	8.06E-06	1.47E-09
Zn	KS.test	1.66E-07	3.33E-06	1.77E-11
	Wilcox.test	0.000112	1.30E-06	1.31E-10
As	KS.test	3.58E-09	2.23E-05	1.77E-11
	Wilcox.test	2.27E-10	0.000345	1.92E-10
Pb	KS.test	2.38E-09	0.2359	1.77E-11
	Wilcox.test	4.15E-08	0.1988	5.67E-10
Co	KS.test	0.00044	9.85E-08	3.86E-07
	Wilcox.test	0.000102	1.42E-08	1.13E-06
Ni	KS.test	0.08498	0.01593	0.08968

	Wilcox.test	0.06438	0.06098	0.3536
Sb	KS.test	1.58E-08	1	5.06E-08
	Wilcox.test	6.77E-09	0.2824	1.04E-09
P80	KS.test	0.00014	9.43E-05	0.2333
	Wilcox.test	0.000363	0.000145	0.2516
<2 μm	KS.test	0.007006	0.00499	0.5695
	Wilcox.test	0.02128	0.002484	0.7072
<20 μm	KS.test	1.17E-05	9.48E-06	0.06499
	Wilcox.test	0.000479	7.42E-06	0.3721
<60 μm	KS.test	6.15E-07	1.22E-09	0.1221
	Wilcox.test	0.000139	2.71E-07	0.6099
20-63 μm	KS.test	4.579e-08	3.045e-12	0.4538
	Wilcox.test	6.869e-09	8.004e-14	0.3409



Table 2. Oxide and element (mean content) by tailing and sampling depth. Data obtained by XRF.

	DR_E				DR_W			DK_OLD			DK_90		
	Crust	2 cm	20 cm	50 cm	2 cm	20 cm	50 cm	2 cm	20 cm	50 cm	2 cm	20 cm	50 cm
SiO ₂	6.703	48.645	48.817	52.977	54.373	53.910	51.964	60.566	59.764	60.128	38.433	36.714	35.115
SO ₃	47.283	17.640	15.836	14.494	0.717	0.631	0.870	4.502	4.000	3.991	20.805	16.906	21.276
CaO	1.449	4.982	9.526	9.605	4.637	5.851	6.329	4.681	4.325	4.074	5.850	10.067	8.096
Fe ₂ O ₃	37.107	24.467	21.984	19.848	17.482	12.923	14.608	15.708	17.015	17.185	15.627	15.732	17.394
Na ₂ O	0.084	0.240	0.222	0.111	2.069	2.518	2.523	1.342	1.048	0.883	1.739	1.180	0.931
MgO	0.561	0.387	0.281	0.190	3.076	3.717	3.857	1.312	1.331	1.289	1.088	2.058	1.958
Al ₂ O ₃	4.403	2.779	2.350	2.067	13.333	15.770	15.487	7.466	8.178	8.082	11.644	11.738	11.506
P ₂ O ₅	0.055	0.054	0.077	0.058	0.289	0.296	0.304	0.156	0.161	0.160	0.151	0.209	0.252
K ₂ O	0.118	0.260	0.360	0.153	2.057	2.433	2.180	1.633	1.769	1.661	2.401	1.980	1.185
Cl	0.006	0.036	0.034	0.018	0.268	0.082	0.063	0.888	0.467	0.324	0.888	0.467	0.324
Ti	0.137	0.183	0.174	0.180	1.113	1.195	1.239	0.471	0.463	0.476	0.471	0.463	0.476
V		0.015	0.015	0.016	0.076	0.079	0.086	0.058	0.069	0.066	0.058	0.069	0.066
Cr		0.014	0.015			0.014	0.010	0.004	0.011	0.013	0.004	0.011	0.013
Mn	0.275	0.121	0.128	0.104	0.369	0.357	0.380	0.277	0.247	0.240	0.277	0.247	0.240
Co	0.616	0.157	0.088	0.071	0.012	0.024	0.017	0.034	0.036	0.031	0.034	0.036	0.031
Ni	0.048	0.010	0.015	0.018	0.042	0.012	0.011	0.013	0.010	0.010	0.013	0.010	0.010
Cu	1.016	0.303	0.198	0.180	1.280	1.061	0.980	1.091	0.936	1.073	1.091	0.936	1.073
As	0.034	0.044	0.069	0.067	0.016	0.028	0.011	0.877	0.934	1.147	0.877	0.934	1.147
Zn	0.003	0.007		0.007	0.020	0.039	0.042	0.345	0.338	0.321	0.345	0.338	0.321
Ga			0.005	0.006	0.006	0.008	0.007	0.001	0.001		0.001	0.001	
Rb			0.008	0.004	0.025	0.026	0.025	0.013	0.016	0.015	0.013	0.016	0.015
Sr	0.015	0.033	0.033	0.037	0.108	0.144	0.151	0.035	0.034	0.034	0.035	0.034	0.034
Y	0.009	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002		0.001			0.001	
Zr	0.031	0.006	0.005	0.006	0.032	0.027	0.029	0.018	0.016	0.019	0.018	0.016	0.019
Nb		0.004				0.002							
Mo		0.007	0.009	0.008				0.007	0.006	0.005	0.007	0.006	0.005
Ba				0.137	0.151	0.171	0.160	0.131	0.113		0.131	0.113	
W	0.044	0.256	0.164	0.160	0.120		0.088	0.213	0.193	0.227	0.213	0.193	0.227

Re	0.006		0.039				0.079						
Pb				0.011				0.518	0.664	0.693	0.518	0.664	0.693
Cd									0.015	0.015		0.015	0.015
Ce								0.011		0.007	0.011		0.007
Sb								0.053	0.029	0.028	0.053	0.029	0.028
Bi								0.007	0.004	0.008	0.007	0.004	0.008



Fig 2. Mineralogical characteristics of cluster according to climate and sampling depth. The arrows indicate evolution (either by wind erosion or dissolution) of characteristic phases within the clusters from bottom to top.

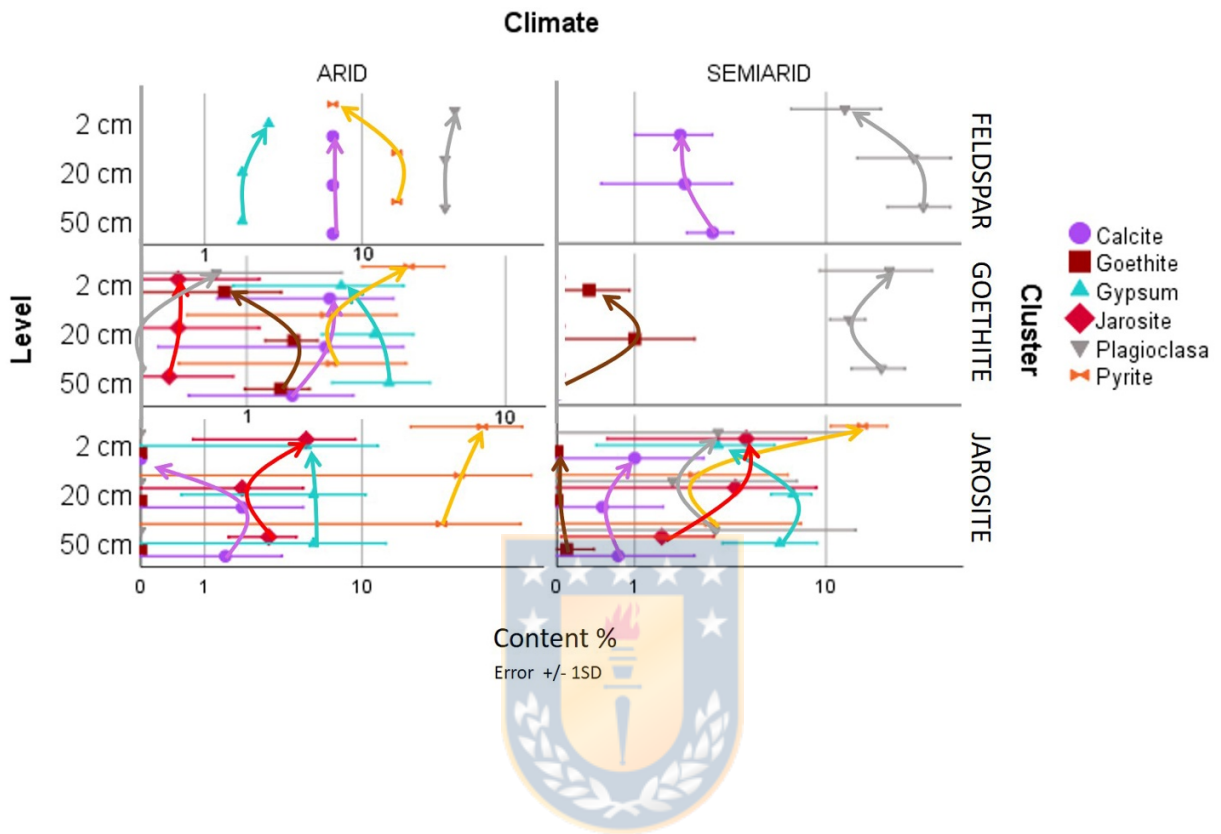


Fig 3. Heavy metal content of cluster according to climate and sampling depth. It is worthy to mention that Jarosite cluster stands out in a semiarid climate with an increase in heavy metals and crust development on the surface This is related to the increase of certain minerals (see Figure 2).

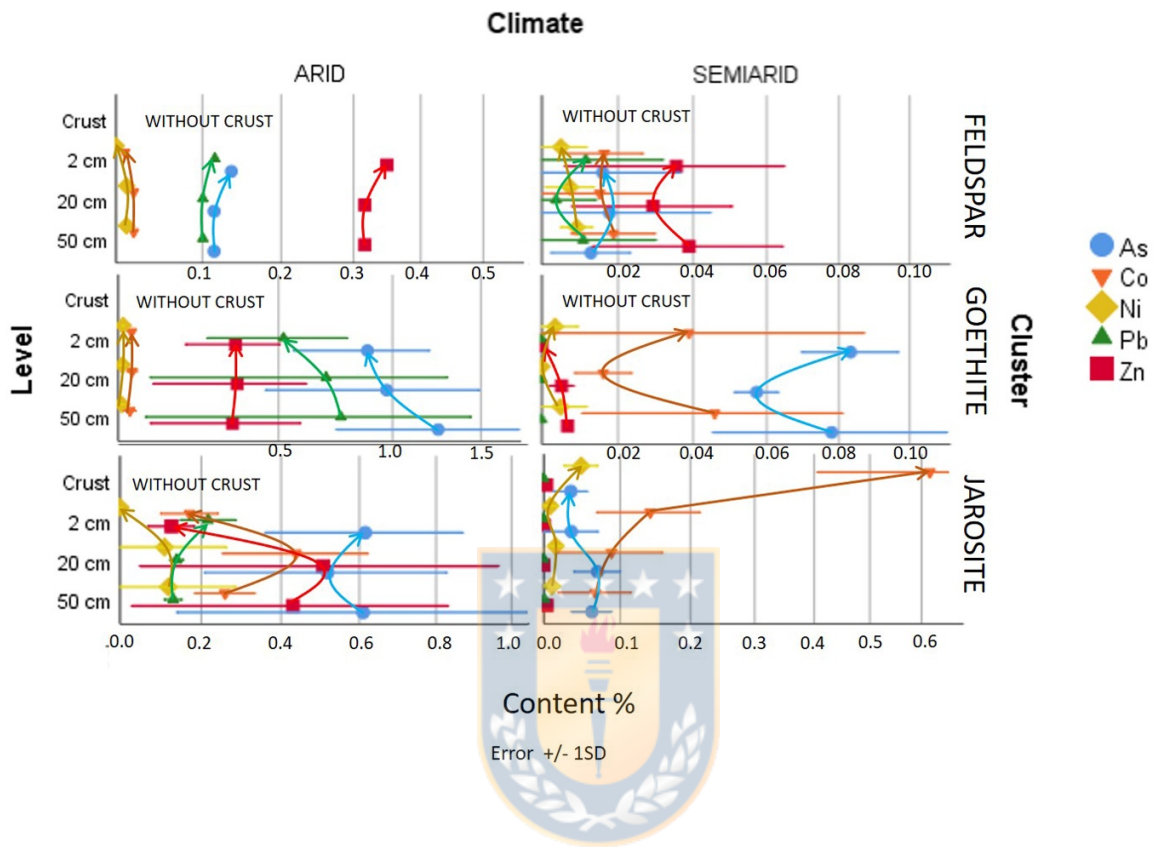
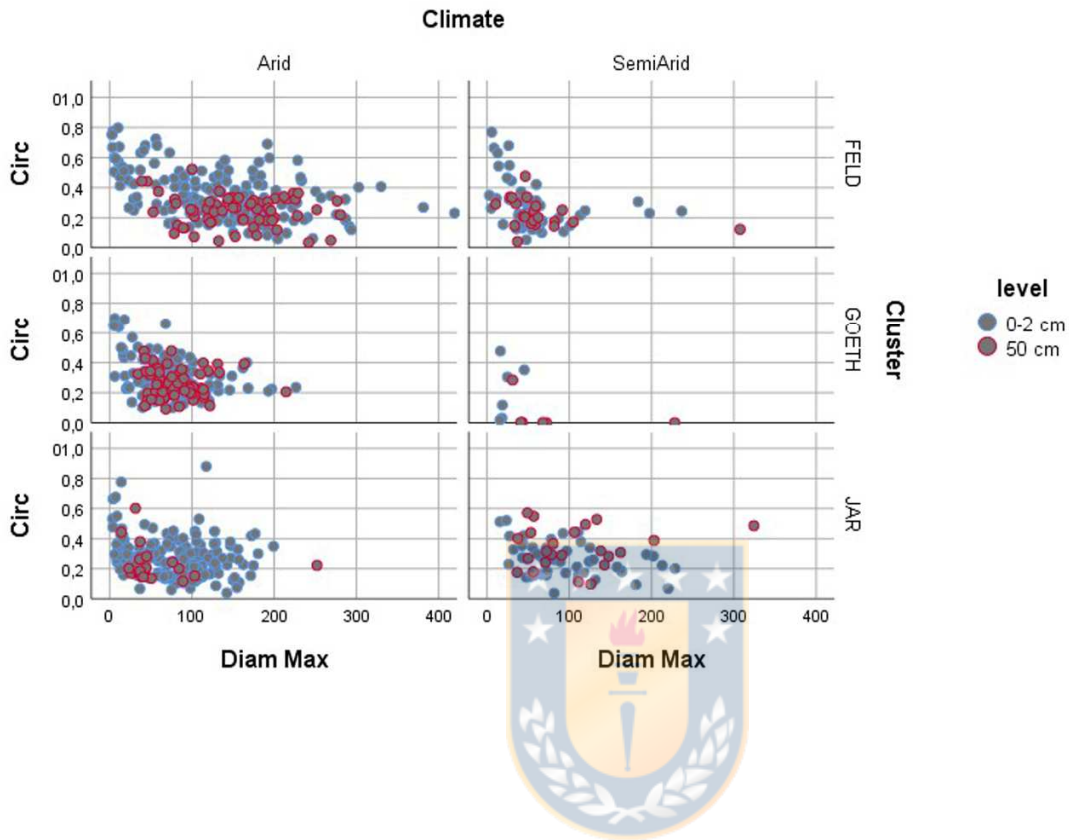


Fig 4. Shape factor (Circularity) of pyrite projected as a function of particle size. It is possible to observe that all the scenarios show a tendency to higher circularity values when particle sizes are smaller, particularly in Feldespar cluster. This could be interpreted as a consequence of the wind action



Anexo B: Capítulo 3

Fig. 1. Mesopore classification algorithm.

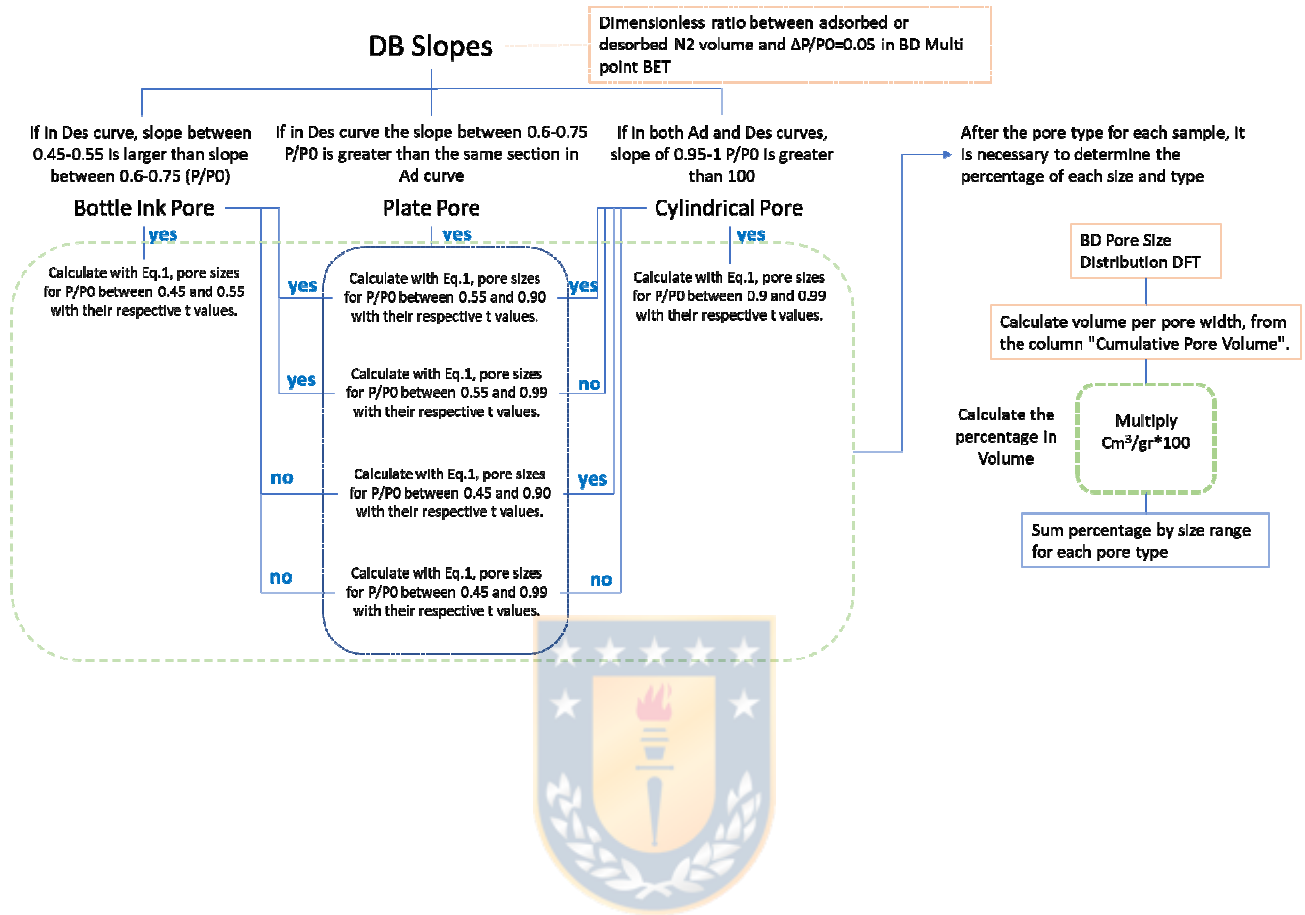


Fig. 2. Spearman rank correlation coefficients. Feldspar 0-2 cm.

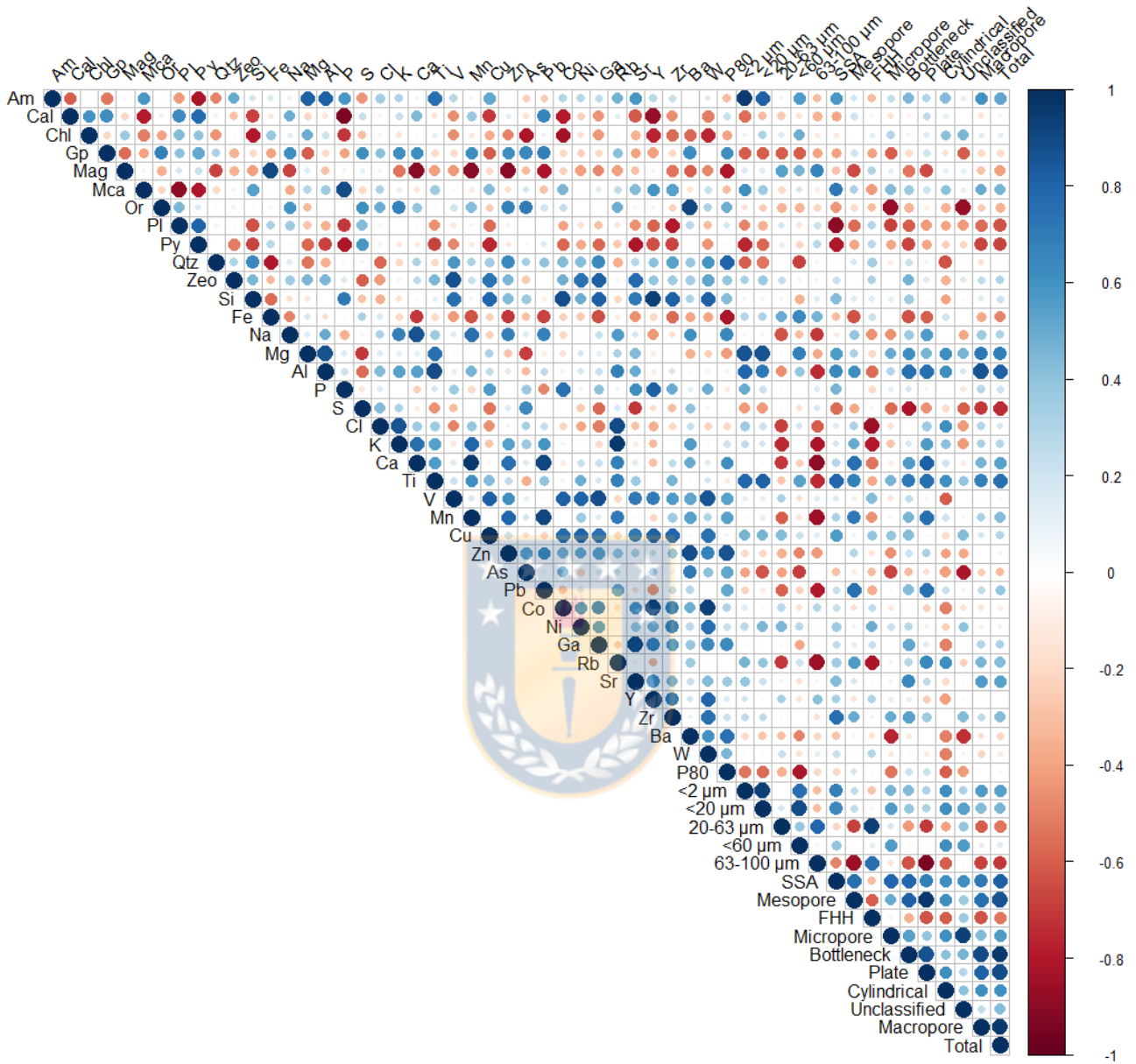


Fig. 3. Spearman rank correlation coefficients. Feldspar 50 cm.

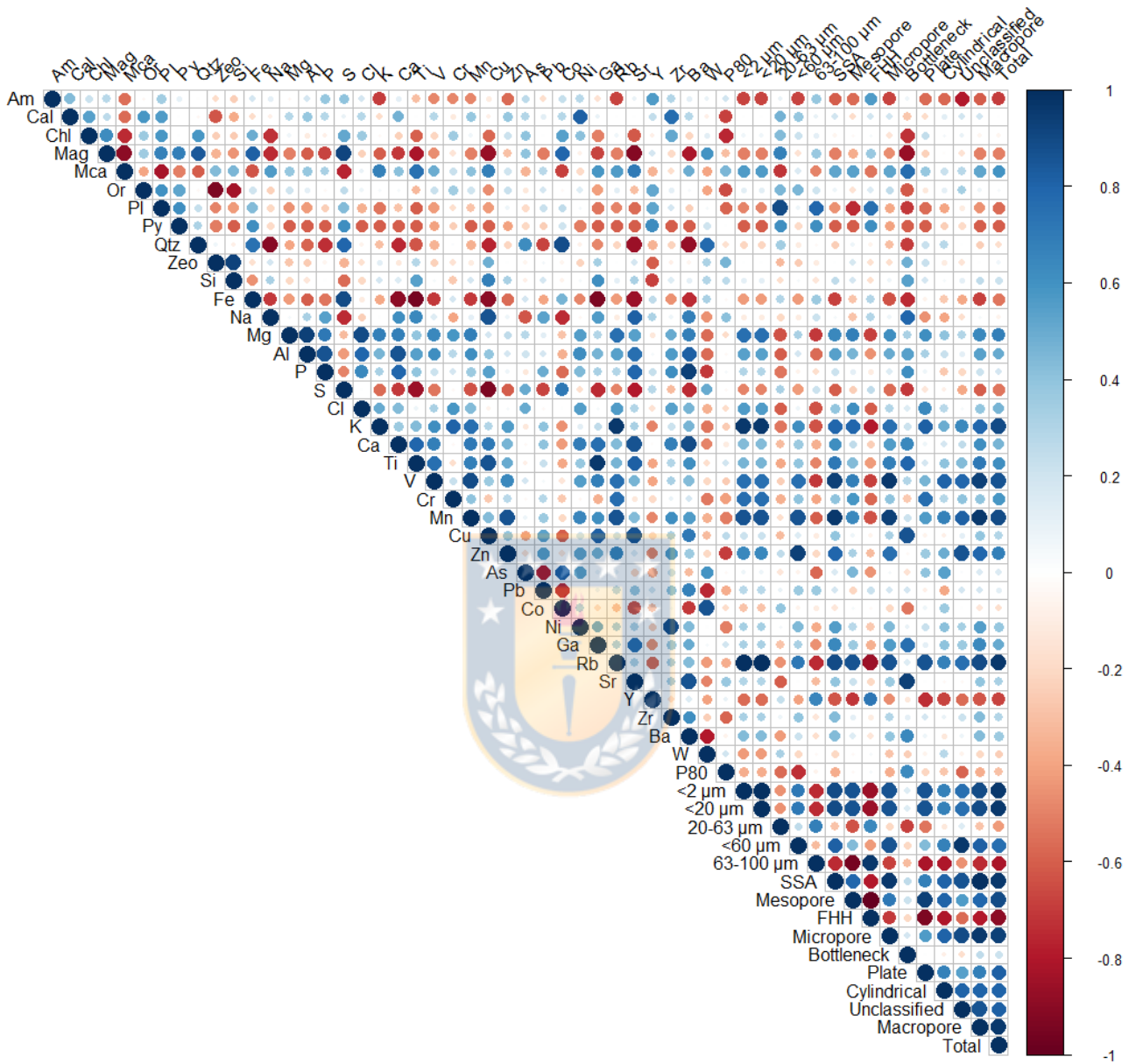


Fig. 4. Spearman rank correlation coefficients. Goethite 0-2 cm.

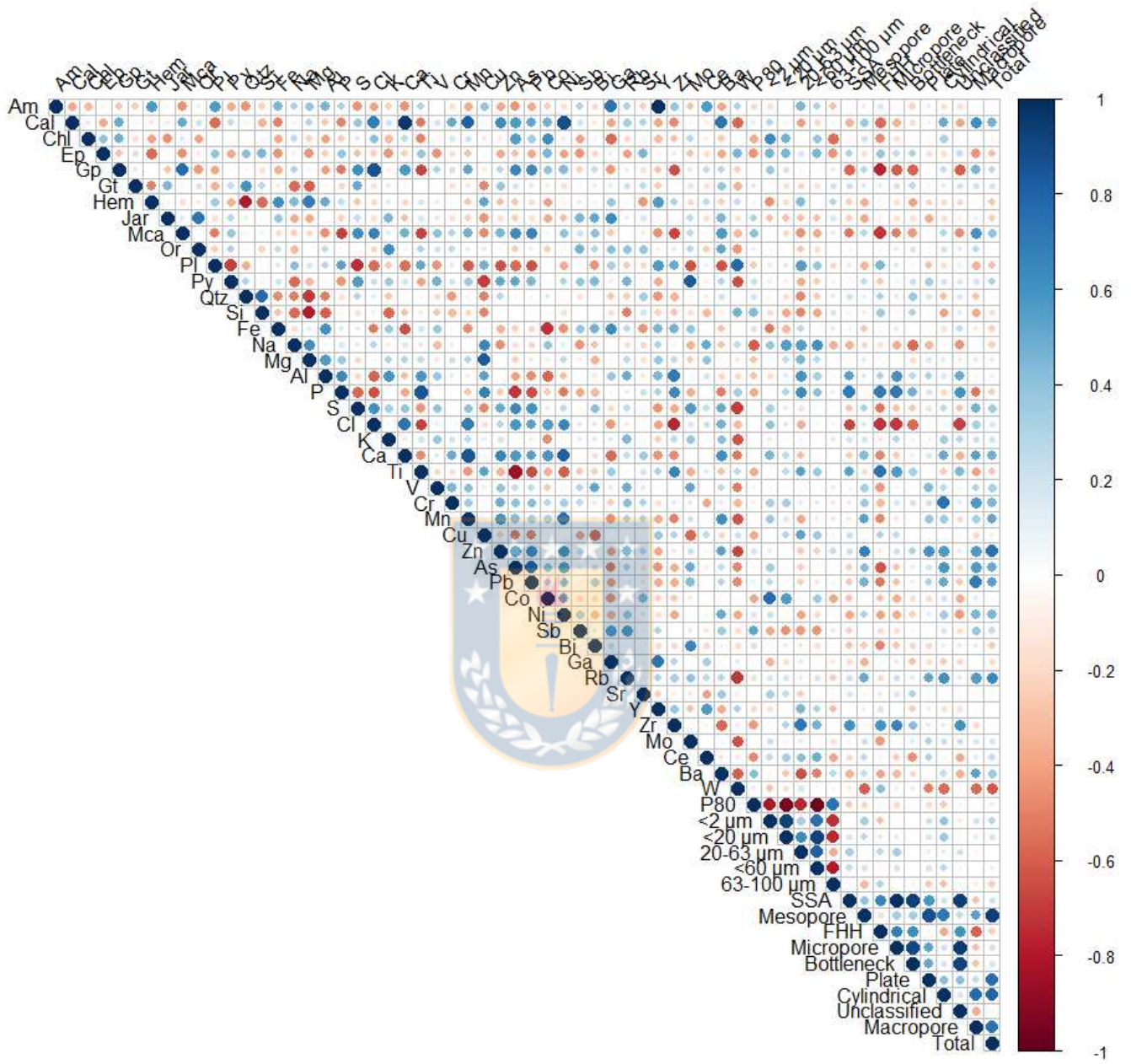


Fig. 5. Spearman rank correlation coefficients. Goethite 50 cm.

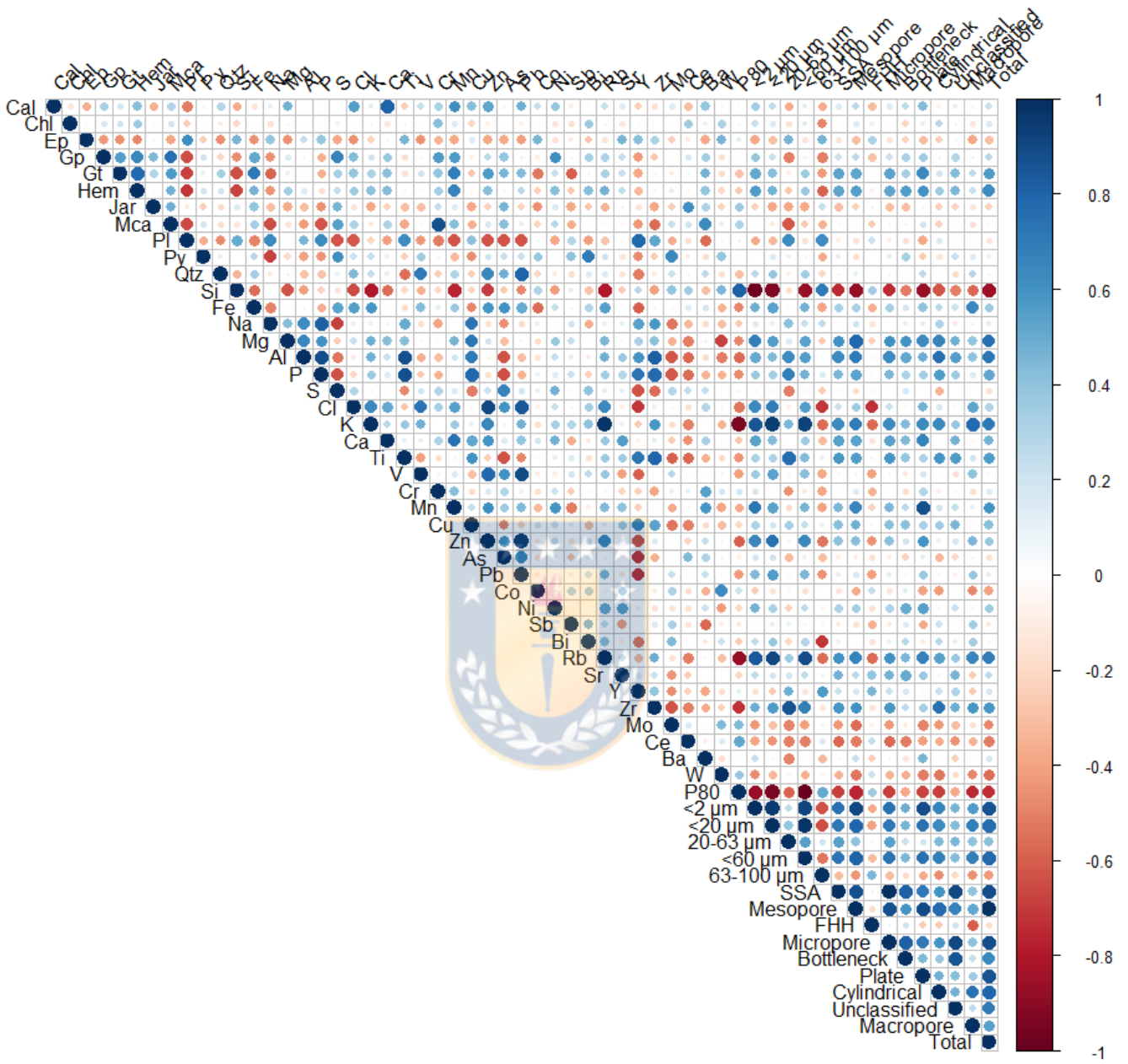


Fig. 6. Spearman rank correlation coefficients. Jarosite 0-2 cm.

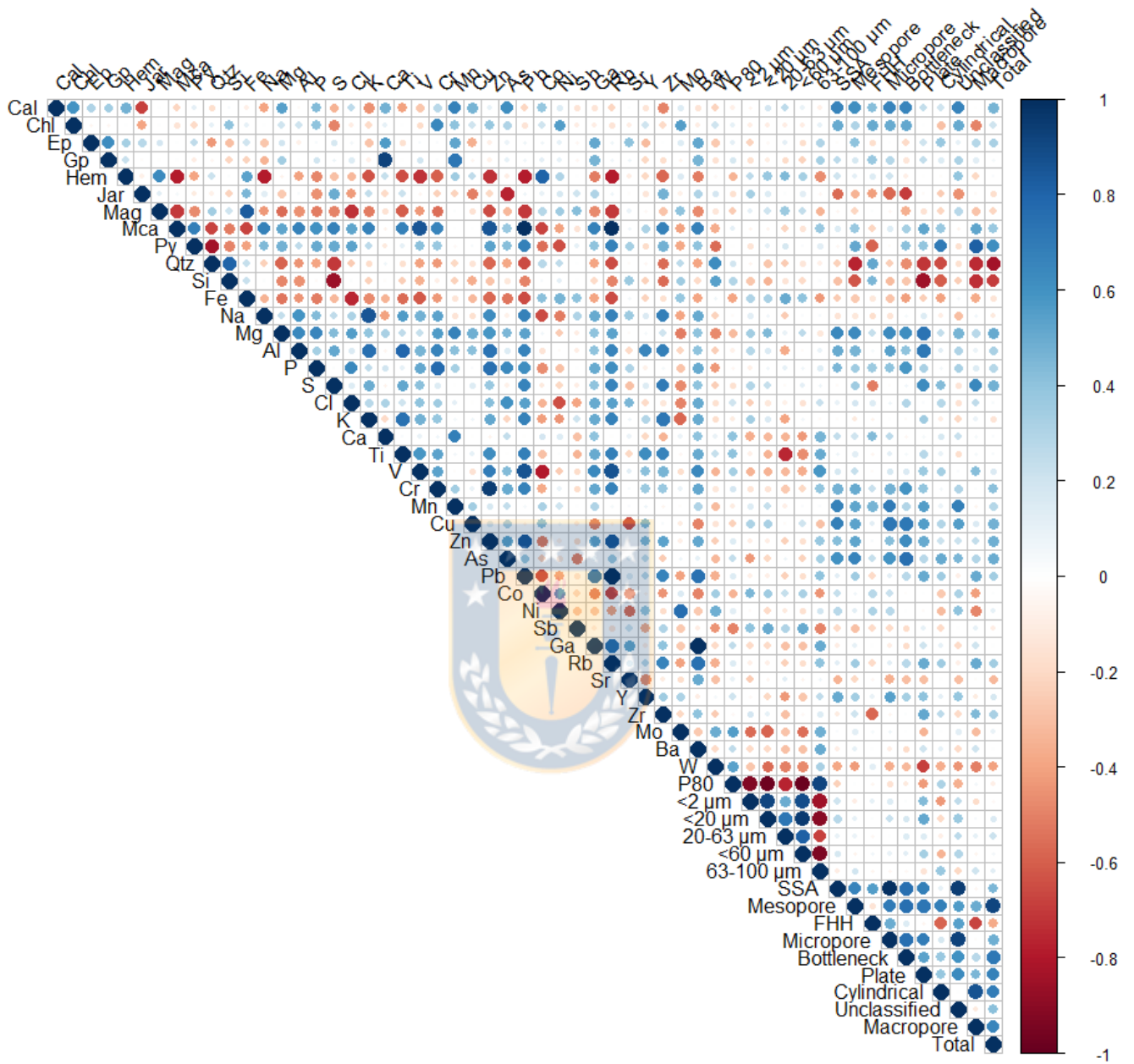


Fig. 7. Spearman rank correlation coefficients. Jarosite 50 cm.

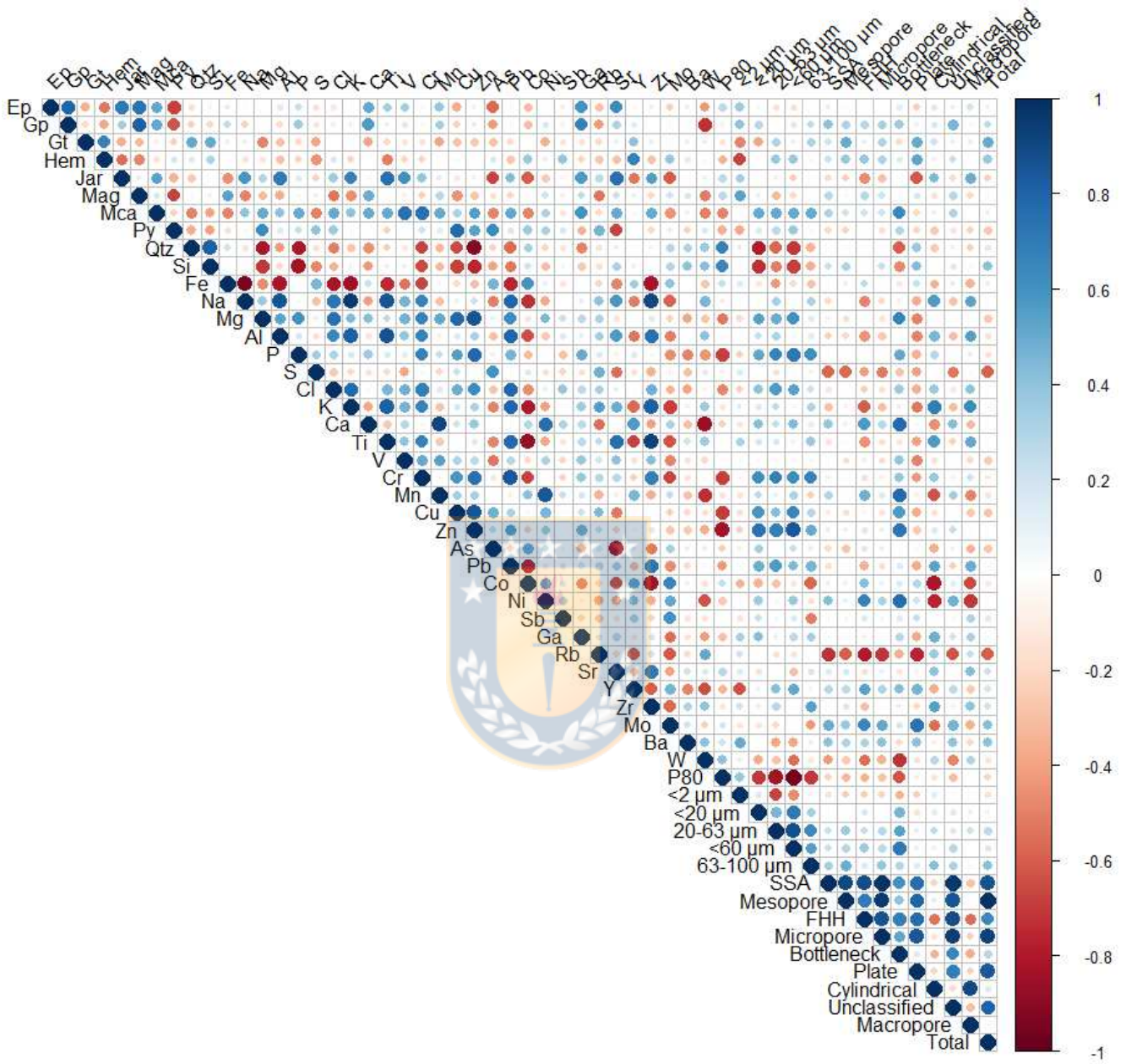


Fig. 8. Spearman rank correlation coefficients. Sulfate crusts.

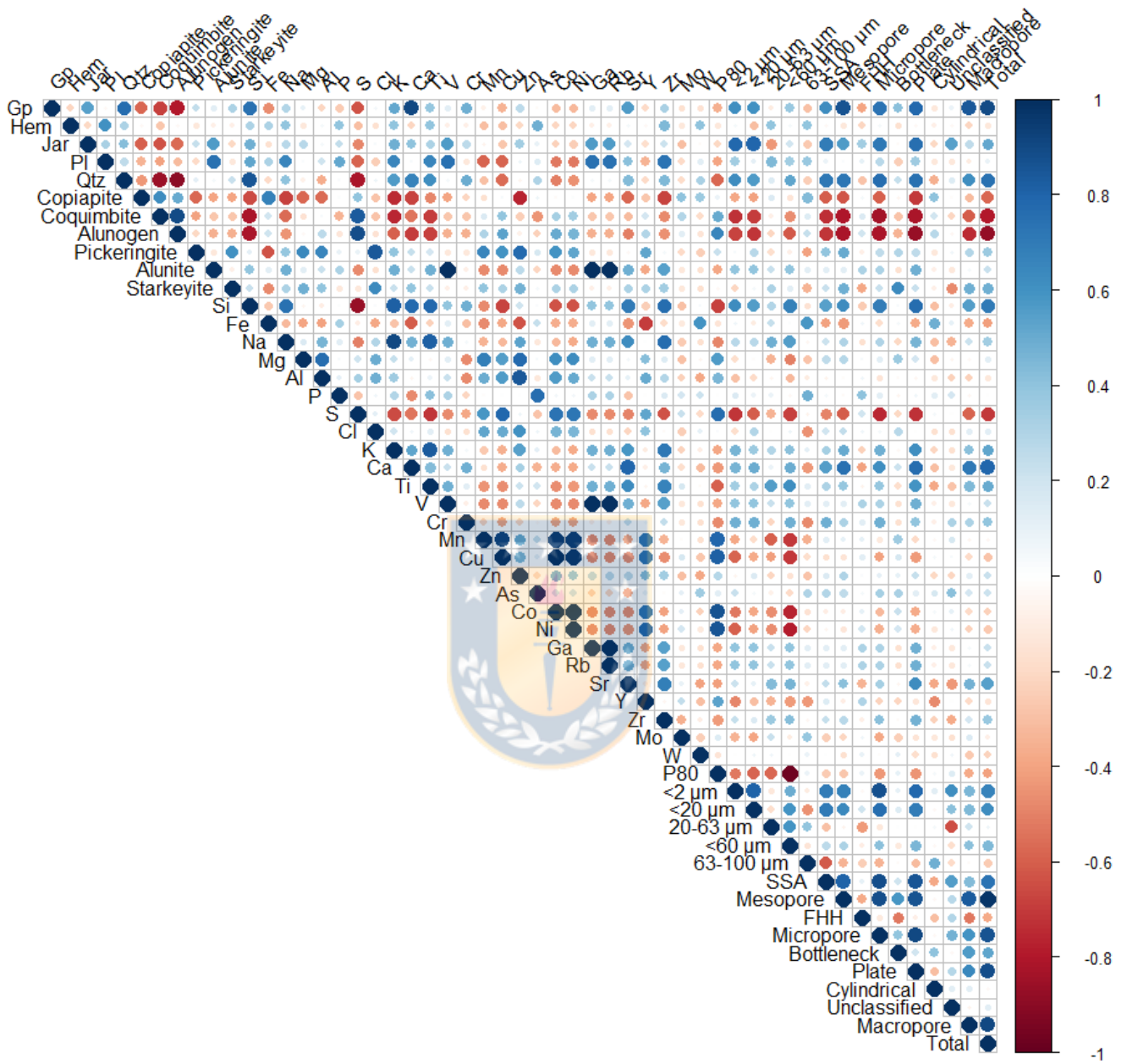


Table 1. Spearman's rank correlations (p-value < 0.05) between pore features and toxic element concentrations in feldspar, goethite and jarosite clusters.

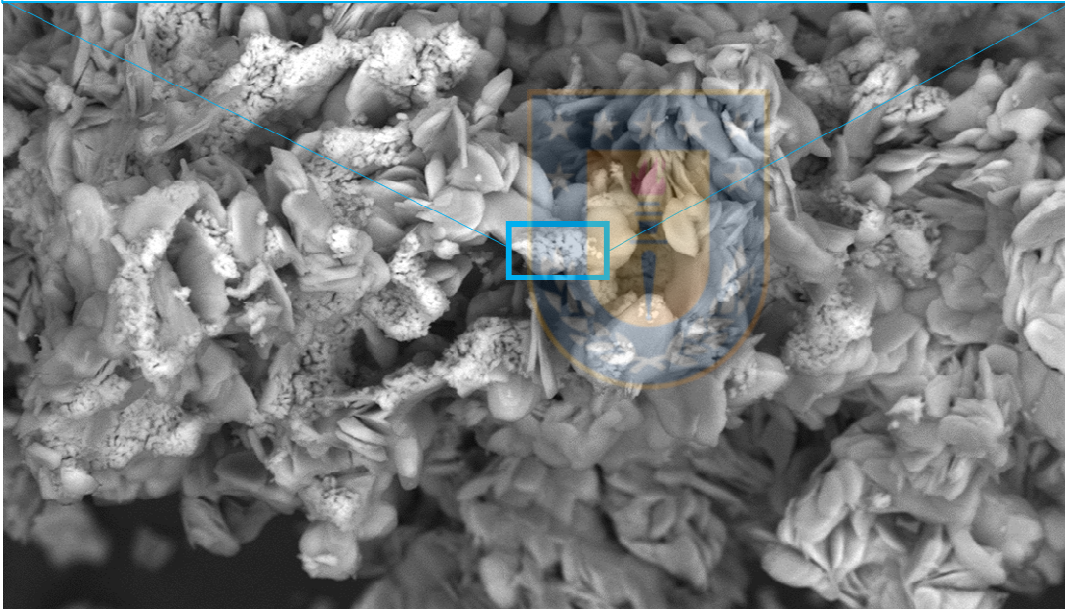
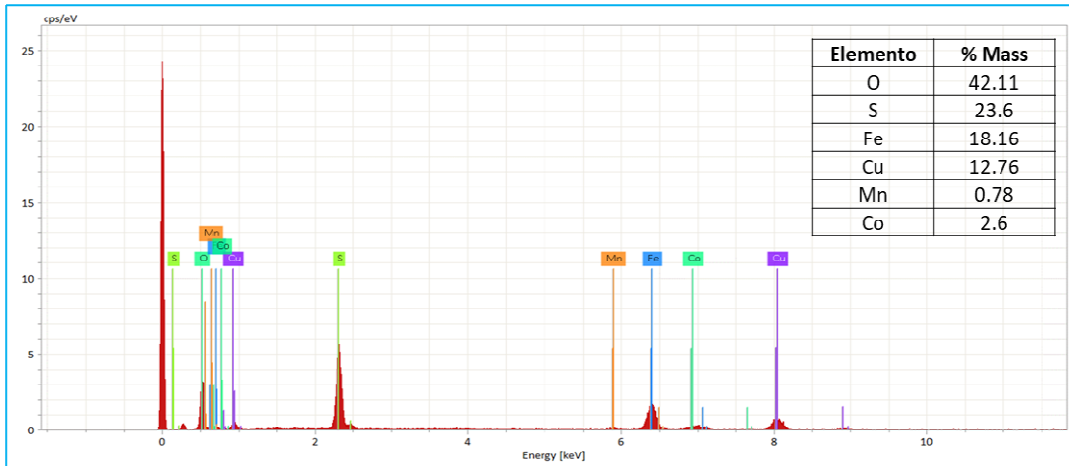
	Micropore			Unclassified			Bottleneck		Plate			Cylindrical	Macropore			Total porosity		
	FELD	GOE	JAR	FELD	GOE	JAR	FELD	GOE	FELD	GOE	JAR	JAR	FELD	GOE	JAR	FELD	GOE	JAR
Mn	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.53	n.s.	n.s.	0.60	0.59	n.s.	n.s.	0.55	n.s.	n.s.	0.62	0.51	n.s.
Ni	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.50	n.s.	n.s.	n.s.	0.38	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.40	n.s.
Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Zn	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.53	n.s.	n.s.	n.s.	0.52	n.s.	n.s.	0.52	n.s.
As	n.s.	n.s.	0.53	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.48	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.42
Mo	n.s.	n.s.	0.51	n.s.	n.s.	0.53	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.51	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Pb	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.39	n.s.	0.43	n.s.	0.51	0.44	n.s.	n.s.	n.s.

n.s. = not statistically significant



ANEXO C: Capítulo 4

Fig 1. Espectro RX de fases ricas en Cu, Co y Mn sobre hojas de Mg-copiapitas



SEM HV: 25.00 kV WD: 13.89 mm
View field: 249.5 μ m SEM MAG: 806 x
Date(m/d/y): 05/03/19 Device: VEGA II LSH



VEGA\\ TESCAN

Instituto GEA

ANEXO D: Capítulo 5

Fig 1. Emisión de partículas PM1 para todos los cluster evaluados en túnel de viento. Ensayo de 90 segundos

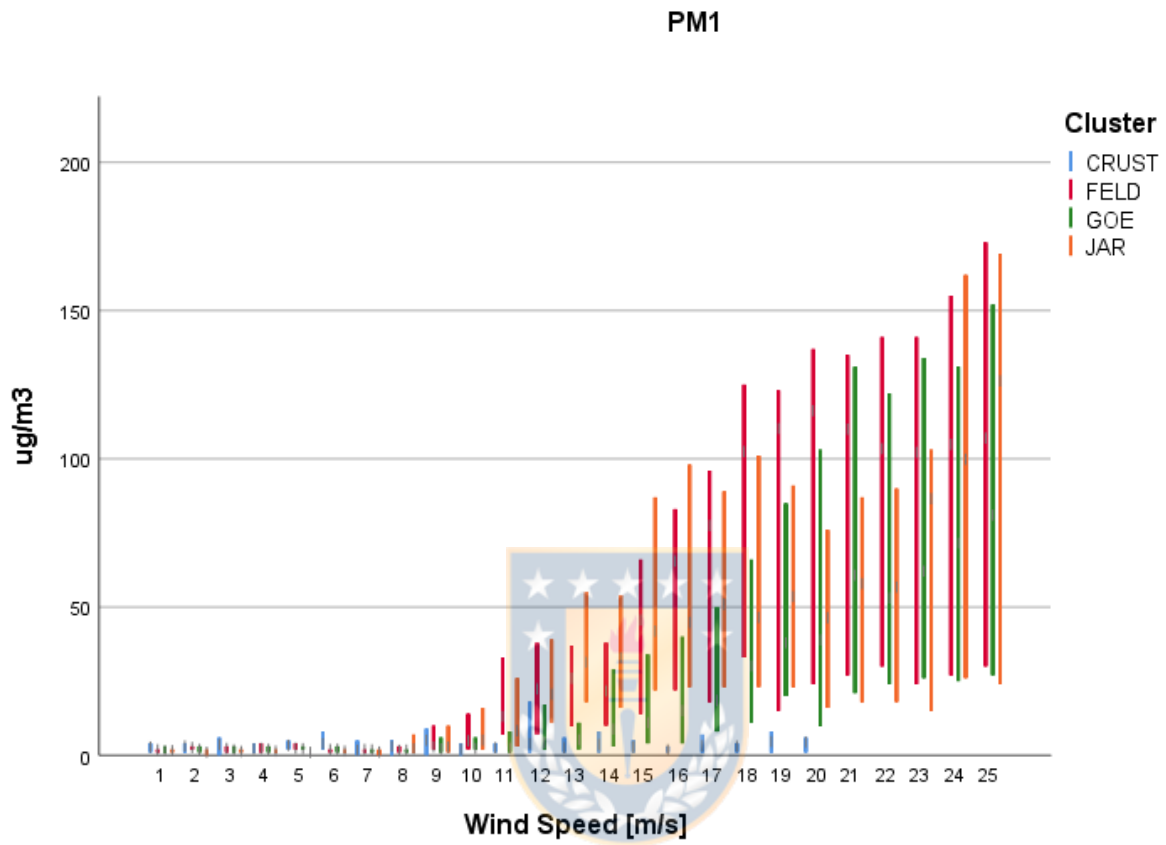


Fig 2. Emisión de partículas PM2.5 para todos los cluster evaluados en túnel de viento. Ensayo de 90 segundos

