



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



PRINCIPALES FACTORES QUE CONTROLAN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS FLUIDOS ACUOSOS DE LOS TRANQUES DE RELAVES CHILENOS

Memoria para optar al Título de Geólogo

Alain Ignacio Ortega Contreras

Profesor Patrocinante: Dr. Alexey Novoselov

Profesores Comisión: Dra. Ursula Kelm

Dra. Verónica Oliveros Clavijo

Concepción, 2020



*A mis padres Luis y Claudia,
y a mis hermanas Paula e Isabella.*

ÍNDICE

Página

RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Definición de la problemática	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Objetivo General	1
1.2.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Ubicación y acceso a los tranques de relaves	2
1.4. Metodología de trabajo	6
1.5. Clima	6
1.6. Reseña histórica sobre los tranques de relaves en estudio	9
1.6.1. Talabre	9
1.6.2. Andacollo	9
1.6.3. La Cocinera	10
1.6.4. Carén	10
1.6.5. Barahona I	11
1.7. Trabajos anteriores	11
1.8. Financiamiento	12
1.9. Agradecimientos	12
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1. Relaves	14
2.1.1. Características generales de los relaves	14
2.1.2. Clasificación de los depósitos de relaves	16
2.1.3. Principales reacciones químicas que ocurren en tranques de relaves ..	17
2.2. Procesos metalúrgicos-tecnológicos extractivos	18
2.3. Marco geológico distrital	19
2.3.1. Chuquicamata	20
2.3.2. Andacollo	20
2.3.3. Panulcillo	21
2.3.4. El Teniente	21
3. CARACTERIZACIÓN GENERAL DE FLUIDOS DE RELAVES CHILENOS	22
3.1. Filtrado de datos	22
3.2. Factores fisicoquímicos: temperatura, pH, pe (o Eh), Alcalinidad	22
3.2.1. Temperatura	23
3.2.2. pH	24

3.2.3. pe (o Eh)	24
3.2.4. Alcalinidad	25
3.2.5. Conductividad y sólidos totales disueltos	26
3.3. Profundidad	26
3.4. Análisis químico	26
3.4.1. Toma de muestras de agua del tranque de relaves La Cocinera	26
3.4.2. Análisis en laboratorio: preparación de las muestras y análisis en ICP-OES	27
3.5. Caracterización de la composición química de aguas de relaves	34
4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	40
4.1. Estadística descriptiva	40
4.2. Metodología del análisis multivariable	41
4.2.1. Regresión y análisis de componentes principales (ACP)	41
4.2.2. Análisis de conglomerados jerárquicos	42
4.2.3. Matrices de correlación	43
4.2.4. Mediana	43
4.2.5. Pruebas estadísticas	44
4.2.6. Muestras típicas	44
4.2.7. Cuartiles	45
4.3. Resultados	45
4.3.1. Análisis de componentes principales (ACP)	45
4.3.2. Análisis de conglomerados jerárquicos	48
4.3.3. Matrices de correlación	50
4.4. Discusión	51
4.4.1. Validez de la clasificación propuesta	51
4.4.2. Los tipos de agua de relaves	52
4.4.3. Elección de muestras típicas	64
4.4.4. Relación entre elementos químicos	66
4.4.5. Comparación con aguas naturales	68
4.4.5.1. Diagrama de Piper	68
4.4.5.2. Diagramas de Stiff	71
5. MODELAMIENTO GEOQUÍMICO-TERMODINÁMICO	75
5.1. Modelo de especiación e índices de saturación	75
5.1.1. Base teórica y metodología	75
5.1.2. Resultados	79
5.1.2.1. Tipo I	80
5.1.2.2. Tipo II	80
5.1.2.3. Tipo III	81
5.1.2.4. Tipo IV	81
5.1.2.5. Tipo V	81
5.2. Modelamiento inverso	82
5.2.1. Base teórica y metodología	83
5.2.2. Resultados	85

5.2.2.1. Agua de canal – Agua de tipo I	87
5.2.2.2. Agua de tipo I – Aguas de tipo II	87
5.2.2.3. Agua de tipo II – Agua de tipo III	87
5.2.2.4. Agua de tipo III – Agua de tipo IV	88
5.3. Discusión final	88
5.3.1. Minerales controladores	88
5.3.2. Aguas de tipo V	107
5.3.3. Factores principales que controlan el contenido de elementos químicos	107
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	110
7. REFERENCIAS	114
ANEXO	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Mapa de ubicación y accesos del tranque de relaves Talabre	3
1. 2. Mapa de ubicación y accesos del relave de Andacollo	4
1. 3. Mapa de ubicación y accesos del tranque de relaves La Cocinera	4
1. 4. Mapa de ubicación y accesos de los tranques de relaves Barahona I y Carén	5
1. 5. Fotografías de los tranques de relaves estudiados. A: Talabre, B: Andacollo, C: La Cocinera, D: Caren y E: Barahona I	5
1. 6. Dirección y magnitud del viento obtenidas desde las estaciones meteorológicas a) El Loa (Talabre), b) La Serena (Andacollo), c) Ovalle (La Cocinera), d) Rancagua (Caren y Barahona I). Fuente: Dirección General de Aeronáutica Civil	8
1. 7. Climas de Chile, basado en la clasificación climática de Köppen. Modificado de Inzunza (2006)	8
2. 1. Partes principales de un depósito de relaves, modificado de SERNAGEOMIN	15
3. 1. Modelo estratificado esquemático propuesto por Novoselov y Kelm (2018)	23
3. 2. Ubicación de los puntos de muestreo de agua en tranque La Cocinera. Pz = pozo. Imagen base tomada de Google Earth	27
3. 3. Partes del equipo de filtración utilizado en laboratorio	28
3. 4. Proceso de preconcentrado de las muestras	29
3. 5. Partes del instrumento ICP-OES utilizado en laboratorio del Instituto GEA. (a) parte inferior, (b) parte superior	31

3. 6.	Procedimiento de titulación para determinación de cloruro. Izquierda: antes de la titulación. Derecha: titulación terminada	33
3. 7.	Materiales y reactivos utilizados en el procedimiento de determinación de sulfato (izquierda) y espectrofotómetro empleado para la medición (derecha)	34
3. 8.	Diagrama de cajas para Na, Cl y SO ₄	36
3. 9.	Diagrama de cajas para K, Ca y Mg	37
3.10.	Diagrama de cajas para Si, Fe, Li, Mn, Sr, Mo, As y B	38
3.11.	Diagrama de cajas para Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Cd, Co, Ti, Se y Sb...	38
4. 1.	Ejemplos de histogramas realizados. A la izquierda, histograma para calcio (distribución normal) y a la derecha, histograma para cloro (distribución log-normal)	40
4. 2.	Gráfico de factor 1 (PC1) y factor 2 (PC2).....	46
4. 3.	Gráfico de factor 3 (PC3) y factor 4 (PC4)	46
4. 4.	Gráfico de factor 5 (PC5) y factor 6 (PC6).....	47
4. 5.	Dendrograma del análisis de conglomerados jerárquico sin estandarización. Notar la diferencia de escala en las muestras de tipo V	49
4. 6.	Diagrama de “torta” del análisis de conglomerados jerárquico sin estandarización	49
4. 7.	Correlograma con muestras de agua de todos los tranques de relaves	51
4. 8.	Gráfico pH vs mineralización. Línea negra punteada, calculada en Excel, indica tendencia de disminución del pH	54
4. 9.	Gráficos de concentración de cloro y sulfato de aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	55
4.10.	Gráficos de concentración de sodio, potasio y calcio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	56
4.11.	Gráficos de concentración de magnesio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	57
4.12.	Gráficos de concentración de cromo y manganeso en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	58
4.13.	Gráficos de concentración de hierro, níquel y cobre en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	59
4.14.	Gráficos de concentración de zinc, rubidio y estroncio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	60
4.15.	Gráficos de concentración de bario, molibdeno y arsénico en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	61
4.16.	Gráficos de concentración de titanio, cobalto y cadmio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	62
4.17.	Gráfico de concentración de antimonio y selenio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta	63
4.18.	Diagramas de cajas que relaciona pirita-Mn-Cd-Co (A) y pirita-SO ₄ (B)	66
4.19.	Diagrama de Piper para aguas de tranques de relaves chilenos	69
4.20.	Diagrama de Piper para diferentes tipos de aguas naturales. Fuente: blog Tiloom	70
4.21.	Diagrama de Piper para las aguas de relaves de la mina Iron Duke, Zimbabwe. Modificado de Klinck y otros, 2002	71

4.22.	Diagramas de Stiff para las muestras típicas de aguas de relaves chilenos. Tipo I: Caren06; Tipo II: Talabre15; Tipo III: Talabre31; Tipo IV Talabre26; Tipo V: Pozo 53 (La Cocinera)	72
4.23.	Diagramas de Stiff para diferentes tipos de aguas naturales. Modificado de Custodio y Llamas, 1983	73
4.24.	Diagramas de Stiff para aguas del tranque Arcturus, Zimbabwe. Modificado de Klinck y otros, 2002	74
5. 1.	Extracto de la base de datos LLNL_DIFF.dat en la interfaz de Notepad++	76
5. 2.	Ejemplo de ingreso de datos en <i>PHREEQC</i> para la muestra Carén06. La expresión “redox O(0)/O(-2)” corresponde al <i>buffer</i> de condiciones redox. Temp: temperatura. El valor 1.0 usado para oxígeno, carbono y silicio significa que la muestra está en equilibrio con dichos elementos de acuerdo a la información que figura a la derecha de cada elemento: para oxígeno y carbono se usan los valores atmosféricos, y para silicio se asume un equilibrio con cuarzo (I.S. = 0,0)	76
5. 3.	Ejemplo de modelo de especiación para la muestra Caren06. Notar que los resultados mostrados en la imagen corresponden sólo a las primeras filas del modelo. Hacia abajo continúan el resto de las especies correspondientes a otros elementos químicos	77
5. 4.	Ejemplo de resultados de un modelamiento inverso. Notar que no se muestra el modelo de especiación e índices de saturación ya que es igual a lo expuesto en el subcapítulo anterior	84
5. 5.	Resultados del modelamiento inverso entre los tipos de aguas de relaves	86
5. 6.	Granos de albita en tranque de relaves Barahona II (El Teniente). Su abundancia relativa en dicho tranque es de 6% vol. en base de análisis Qemscan de una muestra típica	89
5. 7.	Evidencias de granos de yeso secundario en tranque Barahona II.....	91
5. 8.	Gráfico pH versus Ca con las curvas de saturación de calcita y yeso, calculadas en <i>PHREEQC</i> y ploteo de muestras de agua de tipo I. Se asumió saturación por CO ₂ atmosférico y se utilizó un valor de SO ₄ = 1823 ppm	92
5. 9.	Clorita en tranque de relaves Barahona II. Corresponde a una solución sólida 59% Daphnita y 41% Clinocloro	94
5.10.	Fase secundaria de antimonio en tranque Barahona II	95
5.11.	Grano de witherita secundaria (posiblemente) en tranque Barahona II ..	97
5.12.	Grano de baritina primaria en tranque de relaves La Cocinera	98
5.13.	Gráfico pH vs Ba con curva de saturación de baritina y ploteo de muestras de tipo I	99
5.14.	Gráfico de índices de saturación Fe(OH) ₃	100
5.15.	Gráfico de índices de saturación de goethita	101
5.16.	Fase secundaria de hierro cuya posible fórmula química es FeO _x – Fe(OH) _x encontrado en tranque Barahona II	102
5.17.	<i>Mineral Equilibrium Approach</i> para minerales secundarios de hierro. Mh: maghemita, Fou: fougierita, Gt: goethita, Sch: schwertmannita. Tomado de Bascur, 2019.	103
5.18.	Diagrama Eh-pH para especies de cobre (McNeil y Little, 1992)	104

5.19.	Datos termodinámicos sobre tenorita en la base de datos LLNL	105
5.20.	Titanita secundaria (círculo rojo) en tranque de relaves La Cocinera	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1. 1.	Clima predominante en la ubicación de los tranques de relave en estudio	7
2. 1.	Tranques de relaves que se estudiarán en este trabajo y su respecto yacimiento	19
3. 1.	Datos de la preparación de las muestras provenientes de La Cocinera ...	30
3. 2.	Condiciones instrumentales especificadas para la medición en el espectrómetro	31
3. 3.	Longitudes de onda de identificación de elementos	32
3. 4.	Rango de concentraciones de elementos químicos en aguas de relaves. N = número de muestras de cada tranque; b.d. = bajo el límite de detección; guión (-) = elemento no analizado o sin información	35
4. 1.	Factores a considerar del análisis de componentes principales. PC: <i>Principal Component</i>	45
4. 2.	Detalle de las muestras de agua que componen cada grupo del análisis jerárquico	48
4. 3.	Valores de mediana y desviación estándar (esta última señalada en paréntesis junto a cada mediana) de cada grupo definido mediante análisis de conglomerados jerárquico. n = número de muestras por grupo	50
4. 4.	Pruebas estadísticas aplicadas a los resultados del análisis jerárquico. Sign: Sign test; Wilcoxon: signo de Wilcoxon; KS: Kolmogórov-Smirnov	53
4. 5.	Muestras típicas seleccionadas de cada tipo de agua	65
4. 6.	Clasificación de las aguas de relaves según el diagrama de Piper	68
5. 1.	Resumen de los minerales importantes para cada tipo de agua obtenidos de los modelos de especiación e índices de saturación	82
5. 2.	Factores controladores de elementos químicos en aguas de relaves	108

RESUMEN

Los depósitos de relaves corresponden a una mezcla residual de minerales, agua y otros productos químicos derivados del procesamiento minero. En Chile, un país donde la minería constituye unas de las actividades económicas principales, existen 742 tranques de relaves provenientes de diferentes yacimientos. El objetivo de esta memoria de título es conocer cuáles son los factores que controlan la composición química de las aguas presentes en estos depósitos, mediante el procesamiento de datos de análisis químico de 65 muestras de agua provenientes de 5 tranques de relaves: Talabre (Chuquicamata (pórfido de Cu)), Andacollo (pórfido de Cu-Au; epitermal de Au), La Cocinera (Panulcillo (Skarn de Cu/IOCG)), Barahona I (El Teniente (pórfido de Cu)) y Carén (El Teniente). Las muestras de La Cocinera, nuevas de este estudio, fueron analizadas con ICP-OES, espectrofotometría y titulación. El análisis de estos datos comprende la caracterización general, un análisis estadístico multivariable en *Excel*, *R* e *IBM SPSS Statistics*, y el modelamiento geoquímico-termodinámico en *PHREEQC 3.0*.

La clasificación hidroquímica de estas aguas cambia de sulfatadas cálcicas en los tranques Andacollo, Barahona I, y Carén a cloruradas y/o sulfatadas sódicas en Talabre y cloruradas y/o sulfatadas cálcicas y/o magnésicas en La Cocinera. Entonces, según la proporción entre iones, los fluidos menos mineralizados corresponden a aguas de ríos y subterráneas, mientras que los más mineralizadas a salmueras. La temperatura fluctúa en torno a los 15°C, pudiendo variar entre 10°C y 25°C, según el clima de la zona donde está emplazado cada tranque, el cual varía de desértico hasta templado húmedo. El pH está en el rango neutro-alcalino, con escasas excepciones de pH ácido, mientras que las condiciones redox son reductoras in situ y oxidantes hacia la superficie.

El análisis estadístico por conglomerados jerárquicos, sobre la base del análisis de componentes principales (ACP), establece 5 grupos de muestras, en base al grado de mineralización, nombrados como aguas de tipo I (0 – 5.000 ppm), tipo II (5.000 – 8.000 ppm), tipo III (8.000 – 12.000 ppm), tipo IV (12.000 – 30.000 ppm) y tipo V (mayor a 30.000 ppm). Estos grupos constituyen una propuesta de clasificación para aguas de relaves, validada por pruebas estadísticas y basada en la evolución en el tiempo de éstas con respecto al grado de mineralización de cada tranque. Además de la mineralización total, Na y Cl pueden considerarse como los criterios distintivos entre los tipos seleccionados. La diferencia en el contenido de otros elementos no siempre está bien definida. Un hallazgo importante revela la convergencia de las mediciones de pH a valores neutros independiente de los valores iniciales en todos los tranques debido a su evolución. Las matrices de correlación indican un grupo de elementos que puede representar procesos de evaporación mientras que otros grupos conforman indicadores mineralógicos.

El modelamiento geoquímico-termodinámico de muestras típicas estadísticamente seleccionadas, está subdividido en modelos de especiación (junto con cálculos de índices de saturación) y modelos inversos. Los resultados obtenidos predicen la importancia de disolución de plagioclasa, clorita, biotita y pirita. Por otro lado, la precipitación de yeso puede controlar la concentración de Ca y SO₄, la de arcillas a Al, la de brocantita u otro sulfato de cobre a Cu (consecuencia económica positiva), la de óxido u hidróxido de antimonio al Sb (consecuencia ambiental positiva), y la de ferrihidrita y otros óxidos e hidróxidos secundarios a Fe. Los cálculos sugieren que la precipitación de calcita no es típica en los tranques de relaves revisados. Así, la evaporación junto con acumulación de elementos debido de disolución progresiva de minerales primarios es un factor determinante para Cl, Na, K, Mg, Li, B, Rb, Mo, y Ti. La precipitación de minerales secundarios limita el contenido de Ca, Sr, Al, Fe, Cu, y Sb.

Se recomienda aplicar esta metodología de estudio en otros tranques de relaves chilenos, realizando una campaña de muestreo con un mayor número de muestras y mediciones, integrando análisis de la fracción sólida, análisis termodinámicos y cinéticos más específicos para ciertos elementos, y factores climáticos, con el fin de obtener un modelo complejo y predictivo sobre tranques de relaves.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Definición de la problemática

Las actividades mineras comprenden un amplio conjunto de complejos procesos, desde las etapas de exploración y explotación, hasta la extracción metalúrgica. De ésta última se generan los relaves, que corresponden a una mezcla residual de minerales, agua y otros productos químicos, derivados mayormente en el caso de Chile, de la flotación de sulfuros. Estos residuos son transportados y acopiados en los depósitos de relaves, mayormente en los de tipo tranque.

Este tema de memoria parte de la motivación de la escasa información que existe respecto del comportamiento químico de las aguas presentes en los tranques de relaves en Chile, y conocer cuáles son los factores que controlan su composición es de utilidad tanto científica como práctica.

Desde el punto de vista científico se busca encontrar nuevos antecedentes respecto de los procesos de disolución de minerales primarios y precipitación de minerales secundarios, así como también la influencia de los procesos de evaporación. Desde el punto de vista práctico, hay dos aspectos: económico y ambiental. Las aguas de relaves pueden removilizar, acumular, transportar y depositar elementos de valor económico como cobre, molibdeno, zinc, cobalto, tierras raras (ETR) y otros. Por lo tanto, los tranques más antiguos pueden contener capas con un alto contenido de metales. Por otro lado, los fluidos de relaves acumulan elementos contaminantes como el arsénico, mercurio y plomo. Las soluciones mineralizadas pueden evaporarse en la superficie y depositar lo que se conoce como sales tóxicas. Éstas pueden dispersarse hacia los alrededores del tranque debido a agentes climáticos, tales como el viento. Además, estas aguas pueden contaminar las fuentes de agua potable. En resumen, la aclaración de los factores que limitan el comportamiento químico de las soluciones ayudará a comprender de mejor manera los riesgos ambientales y las posibilidades de encontrar recursos económicamente importantes.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Conocer los factores principales que controlan la composición química de los fluidos de los tranques de relaves en Chile.

1.2.2. Objetivos específicos

- a) Caracterizar los fluidos de los tranques de relaves en estudio, tanto química como fisicoquímicamente.
- b) Proponer una clasificación de aguas de relaves.
- c) Determinar aquellos minerales primarios y secundarios que puedan controlar el contenido de los elementos químicos en aguas de relaves.
- d) Modelar el comportamiento geoquímico de los fluidos de relaves bajo distintos escenarios.
- e) Predecir la evolución de las aguas de relaves, estimando los límites de mineralización.

1.3. Ubicación y acceso a los tranques de relaves

El trabajo de memoria contempla el análisis de 5 tranques de relaves chilenos. Estos son, de norte a sur:

- Tranque de relaves Talabre: ubicado en la Región de Antofagasta, a 15 km al este de la ciudad de Calama, por la Ruta 21, pavimentada y en buen estado, en la latitud $22^{\circ}22'28''$ S y longitud $68^{\circ}47'33''$ O. Este tranque pertenece a CODELCO y recibe el material residual de División Chuquicamata (figura 1.1 y figura 1.5).
- Relave en Andacollo: ubicado dentro de la ciudad de Andacollo, en la Región de Coquimbo, en la latitud $30^{\circ}14'44''$ S y longitud $71^{\circ}05'37''$ O. Para acceder a dicha ciudad, se debe tomar la Ruta 43 desde La Serena hacia el sur, por 20 km, para luego desviarse hacia el este por la Ruta D-51 recorriendo 28 km hasta Andacollo. Ambas rutas se encuentran pavimentadas y en buen estado (figura 1.2 y figura 1.5).
- Tranque de relaves La Cocinera: ubicado en la Región de Coquimbo, a 5 km al noreste de la ciudad de Ovalle siguiendo la Ruta 43 (pavimentada), en la latitud $30^{\circ}33'12''$ S y longitud $71^{\circ}10'54''$ O (figura 1.3 y figura 1.5).
- Tranque de relaves Barahona I: localizado en la Región de O'Higgins, a 25 km al noreste de la ciudad de Rancagua, dentro de las instalaciones de División El Teniente, CODELCO, en la latitud $34^{\circ}05'42''$ S y longitud $70^{\circ}30'28''$ O. Para llegar a este tranque se debe acceder en primer lugar por la Ruta H-29 desde Rancagua, unos 10 km hacia el este, hasta la localidad Las Higueras. Luego, se debe continuar por la Ruta H-25 hacia el noreste por 32 km, ingresando a las áreas privadas de CODELCO (figura 1.4 y figura 1.5).

- Embalse de relaves Carén: localizado al sur de la Región Metropolitana, a 35 km al oeste de la ciudad de Rancagua (Región de O'Higgins) en línea recta, en la latitud $34^{\circ}06'40''$ S y longitud $71^{\circ}08'05''$ O. Desde Melipilla, se debe tomar la Ruta G-60 hacia el sureste por 34 km hasta el cruce con la Ruta 66, para luego continuar por esta ruta hacia el sur por 21 km hasta Santa Inés, localidad donde comienza la Ruta G-692, que conduce, en un trayecto de 20 km hacia el este, al Embalse Carén. Este embalse recibe material residual de División El Teniente (figura 1.4).

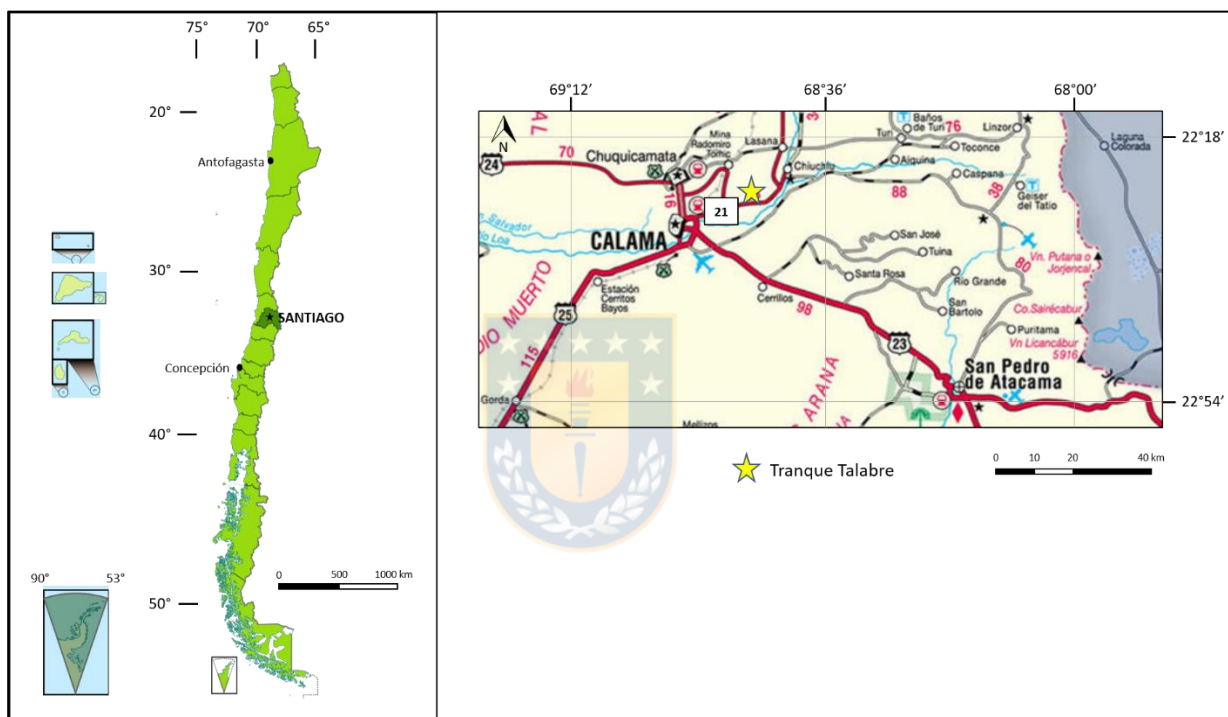


Figura 1.1: Mapa de ubicación y accesos del tranque de relaves Talabre. Mapas obtenidos de *Mapas Ruterros de Chile Astrosurf* (visitado el 16 de abril de 2019).

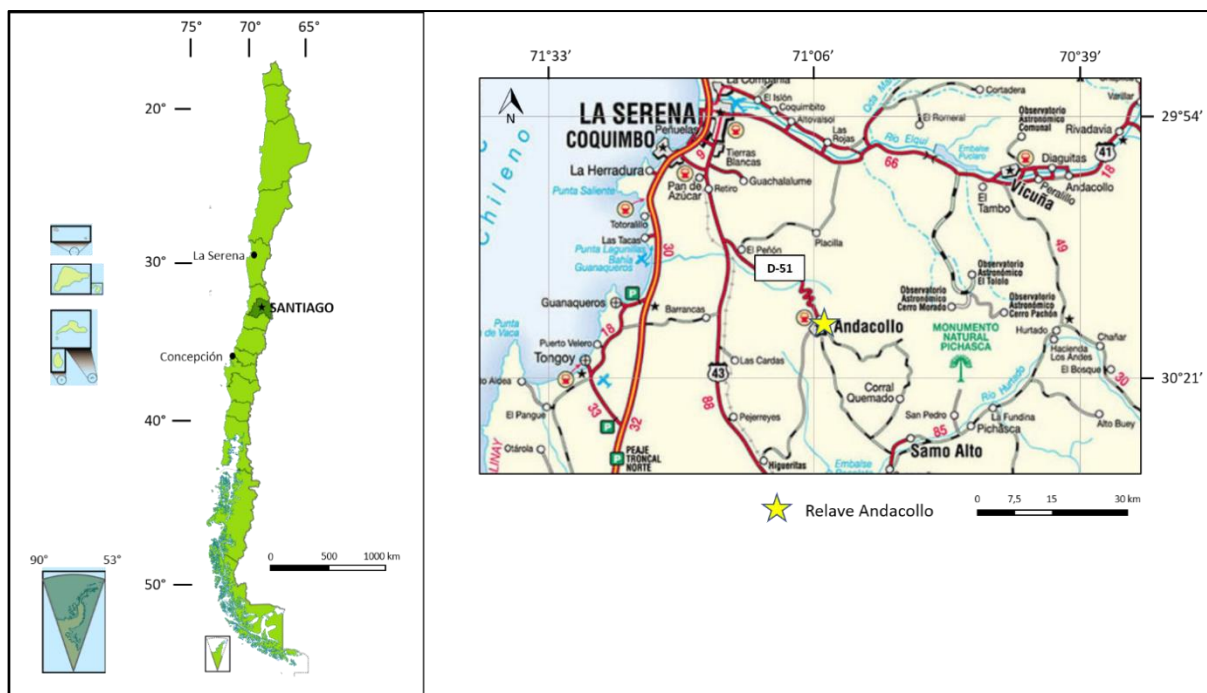


Figura 1.2: Mapa de ubicación y accesos del relave de Andacollo. Mapas obtenidos de *Mapas Ruteros de Chile Astrosurf* (visitado el 16 de abril de 2019).

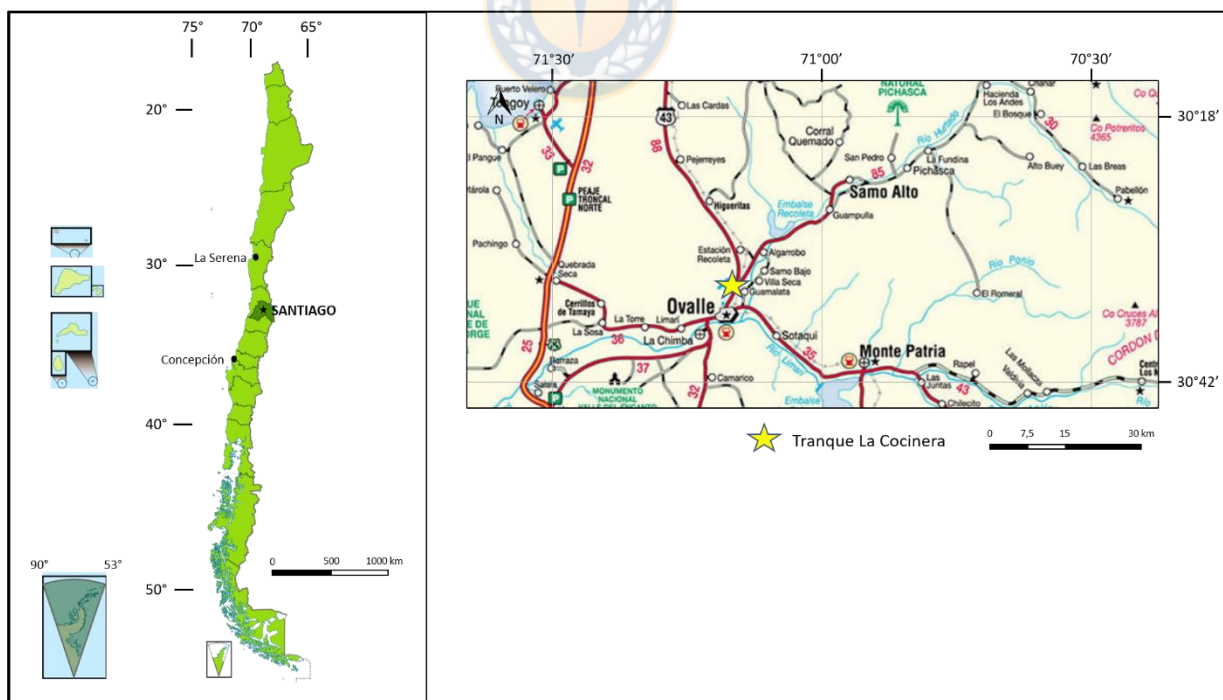


Figura 1.3: Mapa de ubicación y accesos del tranque de relaves La Cocinera. Mapas obtenidos de *Mapas Ruteros de Chile Astrosurf* (visitado el 16 de abril de 2019).

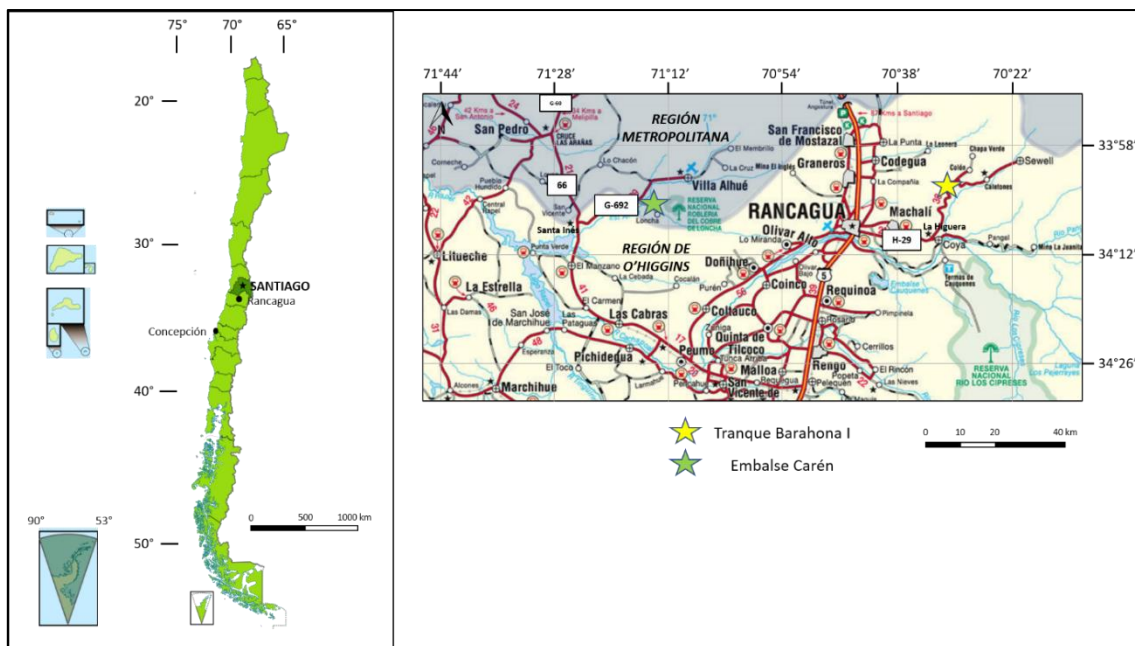


Figura 1.4: Mapa de ubicación y accesos de los tranques de relaves Barahona I y Carén. Mapas obtenidos de *Mapas Ruterros de Chile Astrosurf* (visitado el 16 de abril de 2019).

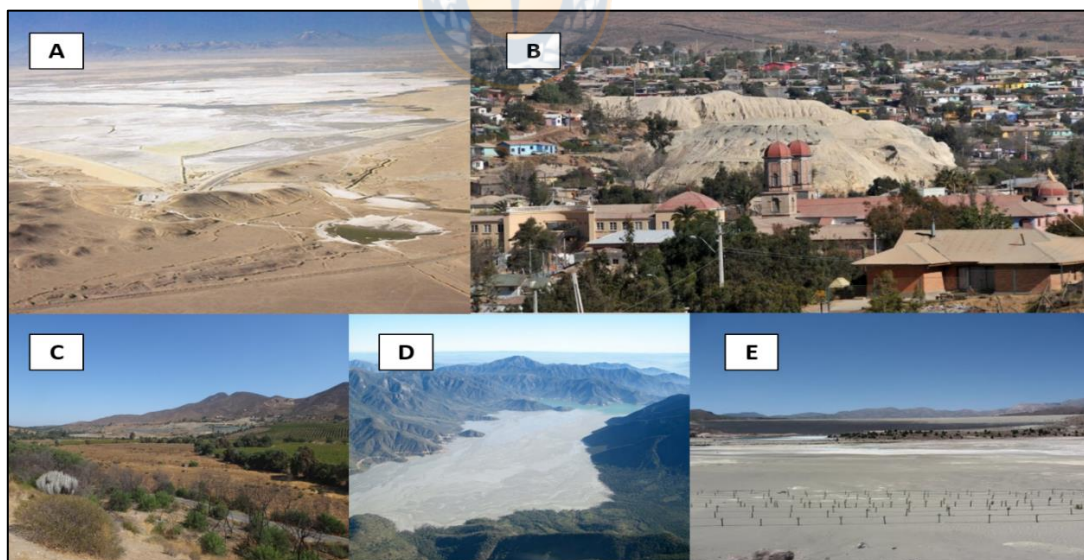


Figura 1.5: Fotografías de los tranques de relaves estudiados. A: Talabre (<http://www.icoldchile.cl/>), B: Andacollo (<http://www.revistatecnicosmineros.com/>), C: La Cocinera (Dr. Alexey Novoselov, este trabajo), D: Caren (<http://www.portalminero.com/>) y E: Barahona I (<https://mapio.net/>). Todas las páginas web señaladas fueron visitadas el 12 de noviembre de 2019.

1.4. Metodología de trabajo

Para el desarrollo de la memoria se pueden determinar las siguientes etapas de trabajo:

Etapa Gabinete 1: revisión bibliográfica de conceptos básicos y trabajos anteriores relacionados con tranques de relaves y su geoquímica, y recopilación de datos de análisis químico de literatura de aguas de relaves (Talabre, Andacollo, La Cocinera, Carén y Barahona I). Con los datos disponibles, comienza la caracterización de las aguas de relaves, análisis estadístico en el *software IBM SPSS Statistics y Excel 2016*, y el modelamiento termodinámico e inverso con el uso del *software PHREEQC*.

Etapa Laboratorio: contempla el análisis químico de elementos de 6 muestras de agua provenientes del tranque La Cocinera y una muestra de agua del río que bordea dicho tranque. Estas muestras fueron recolectadas por el profesor patrocinante durante una campaña de terreno en el mes de octubre de 2018. Para ello se debe realizar la preparación de las muestras en el laboratorio del Instituto GEA, con el filtrado y reconcentrado mediante evaporación, para luego medir la concentración de elementos mayores y traza en espectrometría secuencial (LA-ICP-EOS), en el mismo lugar. Además, se recuperó el sedimento de la filtración de dos muestras de agua de relave para análisis en SEM (*Scanning Electron Microscopy*), también en instalaciones del Instituto GEA, para observar la mineralogía primaria y secundaria.

Etapa Gabinete 2: incorporación y procesamiento de los resultados de laboratorio mediante las mismas herramientas utilizadas en la primera etapa de gabinete, e integración de toda la información disponible, junto con discutir acerca de los factores que controlan el comportamiento químico de las aguas de relaves. Redacción del informe de memoria.

1.5. Clima

Según la clasificación climática de Köppen (1900) (figura 1.7), el clima en las zonas donde se ubican los tranques de relaves en estudio, son los siguientes (tabla 1.1):

- Clima desértico marginal de altura (tranque Talabre): es un tipo de clima desértico que se localiza entre los 2.000 y 3.500 m s.n.m., y con escasas o nulas precipitaciones durante al año, por lo general inferiores a 5,9 mm, aunque en algunos años, en los meses de verano, las precipitaciones alcanzan los 60 mm. Es considerado un clima hiperárido (Houston y

Hartley, 2003) muy característico del Desierto de Atacama. Ferreyra y otros (1997) estiman las precipitaciones anuales en esa zona en unos 3,2 mm/año y gran amplitud térmica, con temperaturas máximas normales entre los 25°C y 30°C, y temperaturas mínimas bajo los 5°C. Los vientos del oeste son los predominantes en esta zona, con intensidad de 15 a 20 nudos (figura 1.6).

- Clima estepárico interior (tranques Andacollo y La Cocinera): se caracteriza por ausencia de nubosidad y sequedad del aire, siendo sus temperaturas mayores a las de la costa, precipitaciones poco abundantes y períodos de sequía largos. En algunas ocasiones puede ingresar nubosidad desde la costa y con ello mayor humedad. Las temperaturas máximas alcanzan normalmente los 22°C y las precipitaciones anuales fluctúan alrededor de los 100 mm. El viento proviene principalmente desde el W y SW con intensidad de 5 a 10 nudos (figura 1.6).
- Clima templado mediterráneo con estación seca larga (embalse Carén y tranque Barahona I): presenta una estación seca de seis meses y un invierno lluvioso. Su temperatura promedio es de 13,9°C y las temperaturas máximas superan los 30°C en verano. A medida que se asciende en altura hacia la Cordillera de los Andes, las temperaturas descienden a bajo cero grados en los meses de invierno. Las precipitaciones anuales varían entre los 500 y 800 mm, mientras que los vientos dominantes provienen desde el sur a tasas de 5 a 10 nudos (figura 1.6).

Tabla 1.1: Clima predominante en la ubicación de los tranques de relave en estudio.

Tranque	Talabre	Andacollo	La Cocinera	Carén	Barahona I
Clima	Desértico marginal de altura	Estepárico interior	Estepárico interior	Templado mediterráneo con estación seca larga	Templado mediterráneo con estación seca larga
T° mínima (°C)	-1,1	3,0	6,9	2,0	2,0
T° media promedio (°C)	12,9	12,1	15,7	14,8	10,4
T° máxima (°C)	24,8	22,0	25,0	30,0	30,0
Precipitaciones anuales (mm)	5,9	97,0	127,0	511	882

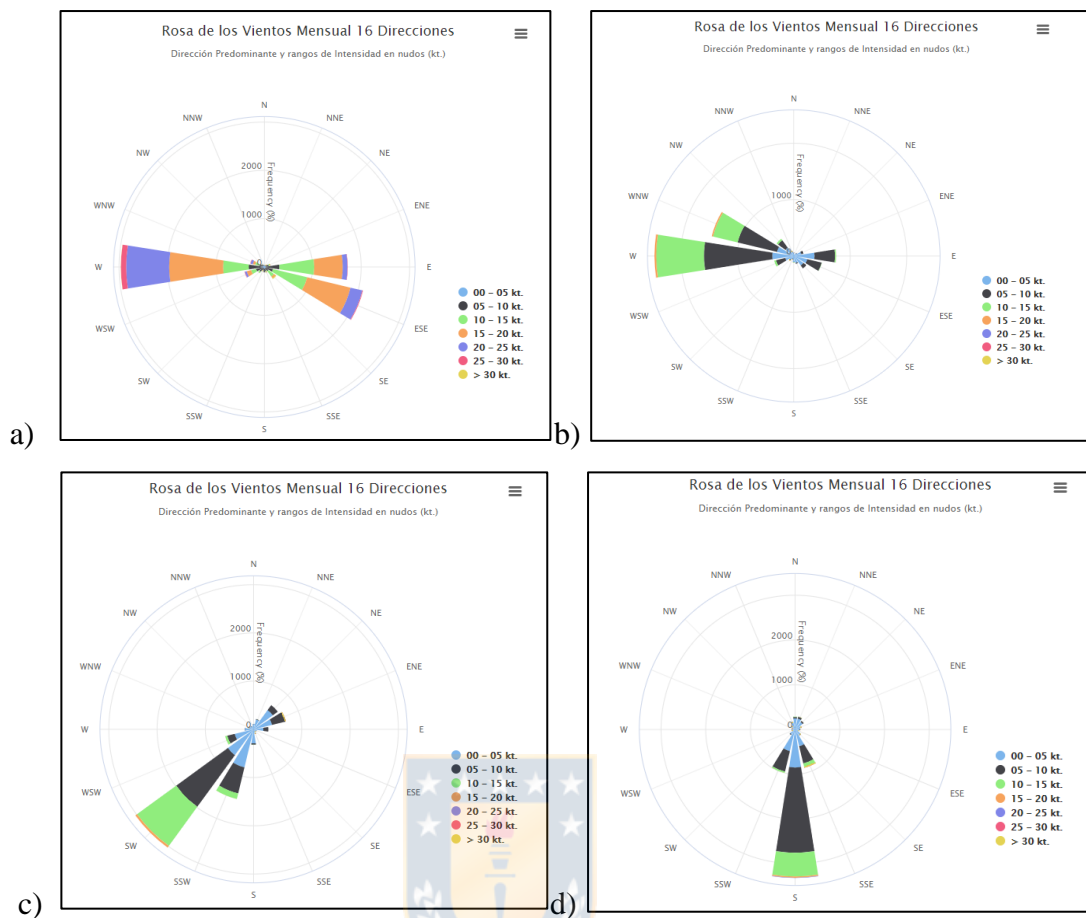


Figura 1.6: Dirección y magnitud del viento obtenidas desde las estaciones meteorológicas a) El Loa (Talabre), b) La Serena (Andacollo), c) Ovalle (La Cocinera), d) Rancagua (Caren y Barahona I). Fuente: Dirección General de Aeronáutica Civil (<https://www.dgac.gob.cl/> visitada el 3 de junio de 2019).

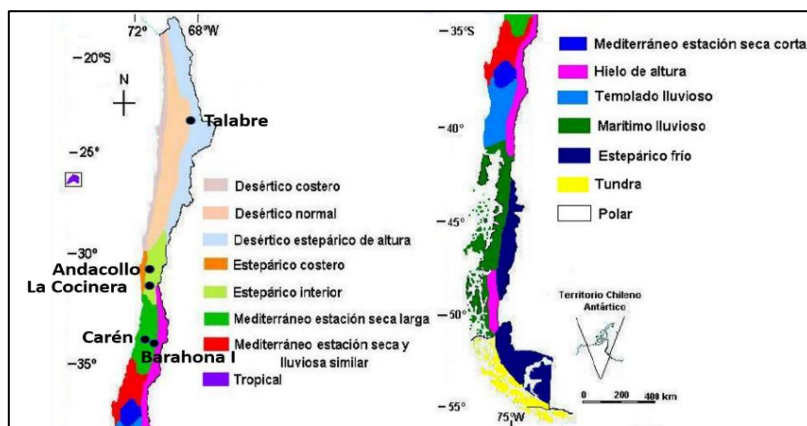


Figura 1.7: Climas de Chile, basado en la clasificación climática de Köppen (1900). Modificado de Inzunza (2006).

1.6. Reseña histórica sobre los tranques de relaves en estudio

1.6.1. Talabre

El tranque de relaves Talabre, ubicado a aproximadamente 15 km de la ciudad de Calama, está en operaciones desde 1952, cuando comenzaron a depositarse los relaves de Chuquicamata, utilizando una depresión natural reconocida como un antiguo salar. Hacia 1986, dicha depresión ya había sido colmatada, lo que llevo a CODELCO a efectuar sucesivas etapas de ampliación del tranque mediante el levantamiento de muros con el fin de alargar la vida útil del tranque. La última etapa de ampliación corresponde a la novena etapa, la cual se encuentra en estado de evaluación al año 2019, por parte de la Dirección General de Aguas (DGA), buscando aumentar la capacidad del tranque en 320 millones de metros cúbicos de relaves mineros, extendiendo la vida útil del tranque hasta 2027. Tanto en este nuevo proyecto de ampliación como en etapas anteriores, las comunidades aledañas han manifestado su descontento y desaprobación en torno a este tema, apuntando a que los desechos tóxicos que almacena este tranque representan un constante riesgo para las personas, el medio ambiente y patrimonios arqueológicos, en especial en escenarios de precipitaciones (página web Portal Minero, visitada el 6 de mayo de 2019). Sin embargo, la empresa ha elaborado planes de protección, restauración y seguimiento para los geoglifos ubicados adyacentes al tranque, y un constante monitoreo, tanto meteorológico y de material particulado mediante estaciones, como de la calidad y estabilidad de los muros de contención, estabilidad sísmica y pozos de monitoreo (CODELCO, 2019)

1.6.2. Andacollo

La ciudad de Andacollo es conocida a nivel nacional por la gran cantidad de relaves que se encuentran insertos dentro de ésta. La comuna alberga un total de 103 relaves, de los cuales 18 están en áreas pobladas y en estado de abandono. La principal actividad de la ciudad es la minería, la cual se ha desarrollado allí desde hace 400 años, pero con mayor fuerza en los últimos 100 años. Actualmente, las empresas mineras Teck y Dayton son las que llevan a cabo operaciones mineras activas y la operación de 5 tranques de relaves. En lo que respecta al impacto que han tenido los antiguos relaves de Andacollo en la comunidad y el medio ambiente, un estudio del Centro Nacional del Medio Ambiente de la Universidad de Chile reveló que la concentración de mercurio más alta registrada en suelos es de 30,34 mg/kg, superando los estándares permitidos de 0,02 mg/kg (Cortés y Rebolledo, 2011). Además, el Ministerio de Salud catalogó en 2010 a la comuna de

Andacollo como zona saturada por material particulado (página web MINSAL, visitada el 17 de noviembre de 2019). Se ha señalado que ambos antecedentes son las causas de los recurrentes problemas de salud que enfrentan los habitantes de Andacollo. No obstante, las empresas han desarrollado labores de extracción de antiguos relaves, convirtiendo dichas zonas en parques y zonas de esparcimiento (Maturana, 2011).

1.6.3. La Cocinera

El tranque de relaves La Cocinera, perteneciente a ENAMI (Empresa Nacional de Minería), está dividido en 3 partes de diferente edad y composición. La parte más antigua corresponde a escoria, un residuo de fundición rico en hierro, y las partes más nuevas están constituidos por relaves del yacimiento Panulcillo. Adyacente al tranque se ubica un río, el cual puede eventualmente infiltrarse en el tranque con el aumento de las lluvias. Además, el agua de río es utilizada por agricultores locales para alimentar sus cultivos (comunicación oral Dr. Alexey Novoselov). Debido a un sismo ocurrido el 14 de octubre de 1997, de magnitud 7,0 el tranque sufrió una falla por licuefacción generando un flujo de relaves fuera de éste. La falla fue reparada posteriormente de manera satisfactoria (Ormazábal, 2008).



1.6.4. Carén

El embalse Carén, operado por CODELCO, está emplazado en la cuenca del río Rapel. Fue creado en el año 1987 para depositar los relaves mineros provenientes de El Teniente. Estos relaves son conducidos a través de un canal de 87 km de largo de la planta concentradora Colón, empleando tecnología avanzada tanto en el sistema de transporte como de almacenamiento y descarga en el mismo embalse, convirtiéndose en uno de los tranques de relaves más modernos de Chile. El muro de contención ha sido ampliado en 4 ocasiones, siendo la última llevada a cabo el año 2011 (página web CODELCO, visitada el 18 de noviembre de 2019). El único incidente ambiental registrado en Carén ocurrió el 16 de abril de 2006, donde se evacuó accidentalmente una mezcla de agua con relaves mineros a través del ducto de evacuación de aguas claras del tranque, evento en el cual no se constató impacto alguno en las aguas del estero Carén ni en el lago Rapel, pero sí en la actividad agrícola y ganadera, generando conflictos con la comunidad de la comuna de Alhué (página web CODELCO, visitada el 18 de noviembre de 2019).

1.6.5. Barahona I

El tranque de relaves Barahona I, ubicado en propiedad privada de División El Teniente, CODELCO, inició sus operaciones el año 1920 y finalizó en 1928, con un gran derrumbe gatillado por una falla de licuefacción tras la ocurrencia de un terremoto de magnitud 8,2. Barahona I es el quinto tranque que se construyó en la cuenca del río Coya para la depositación de relaves mineros de El Teniente (Elorza y Machado, 1929). Los anteriores tranques fueron construidos en zonas aledañas a Sewell, pero fueron colmatados rápidamente. En el año 2013, CODELCO implementó la aplicación de un polímero aglomerante para el control de material particulado removido por el viento desde la cubeta (página web CODELCO visitada el 19 de noviembre de 2019).

1.7. Trabajos anteriores

Dold (1999) estudió seis tranques de relaves chilenos con el fin de caracterizar los cambios mineralógicos y químicos que ocurren en ellos, y su implicancia en la formación de aguas ácidas y la movilidad de elementos, en función de la mineralogía primaria, el clima, los procesos de flotación y las técnicas de construcción de los tranques.

Dold y Fontboté (2001) desarrollaron un estudio geoquímico, mineralógico y microbiológico de tres tranques de relaves en Chile, pertenecientes a los depósitos de pórfidos de cobre El Salvador, La Andina y El Teniente, con el objetivo de comprender los cambios mineralógicos y geoquímicos en la interface entre la zona oxidación (superficial) y la zona primaria del tranque (más profunda), en función del clima y los procesos de flotación que dan origen a estos relaves. Para medir los elementos y su especiación, utilizan una técnica de extracción secuencial establecida por Dold (1999), la que ha sido aplicada en trabajos posteriores. Sólo se estudia la fase sólida, no se incluyen análisis de agua.

Klinck y otros (2002) realizaron un reporte de casos de estudio de tranques de relaves en Chile, Zimbabue y Corea del Sur, sobre impacto ambiental, poniendo énfasis en el peligro de AMD (*Acid Mining Drainage*), contaminación de aguas subterráneas y contaminación de suelos. Los casos de estudio en Chile fueron relaves de El Teniente, Andacollo, La Cocinera, Fachinal (Chile Chico) y Puerto Cristal (Aysén).

Smuda y otros (2008) llevaron a cabo un trabajo sobre geoquímica del embalse de relaves Carén (El Teniente), demostrando la medición de parámetros fisicoquímicos y análisis químico en verano

e invierno, tanto en aguas de relaves como en la parte sólida, permite caracterizar los procesos de meteorización, que incluye la oxidación/disolución de minerales y adsorción/desorción de elementos. Además, con la misma metodología trazan el comportamiento de los elementos químicos y las mezclas de agua de relave con aguas naturales (precipitaciones, ríos y aguas subterráneas).

Smuda y otros (2014) estudiaron el tranque de relaves Talabre (Chuquicamata), con el fin de trazar los cambios geoquímicos, mineralógicos e hidrológicos que ocurren en un tranque activo desde que se depositan los relaves, hasta la formación de una zona de oxidación de condiciones ácidas, con precipitación de minerales secundarios, en un período de cinco años. Combinan análisis mineralógico con análisis químico de la parte sólida, aguas y gases, tanto en elementos mayores y traza como isótopos, junto con mediciones en terreno de pH, Eh y alcalinidad (en aguas).

Alcalde y Kelm (2016) es un reporte de muestreo de relaves frescos en canales que conducen los relaves de El Teniente hacia el embalse Carén. Realizaron una caracterización física, química (tanto de la fase sólida como del agua), y mineralógica de éstos.

Novoselov y Kelm (2018) realizaron un modelamiento, tanto geoquímico-termodinámico como cinético, de la mineralización secundaria en relaves de depósitos porfídicos de cobre chilenos, a partir de los cuales es posible realizar, por una parte, predicciones a largo plazo de su impacto ambiental por elementos tóxicos, y por otra parte, identificar sectores de reprocesamiento de relaves con elementos de alto interés económico.

1.8. Financiamiento

Este trabajo de memoria cuenta con financiamiento por parte del Instituto GEA de la Universidad de Concepción, para análisis químico de las 6 muestras de aguas recolectadas por el profesor patrocinante en la campaña de terreno de 2018, tanto los procedimientos de preparación de muestras como el análisis en espectrometría LA-ICP-OES, y para análisis en SEM. Todos estos trabajos se realizaron en dependencias del instituto.

1.9. Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a Ph. D. Úrsula Kelm, directora del Instituto GEA y responsable del proyecto que hizo posible una parte importante de este trabajo de memoria.

A Sra. Miriam Oliva, Evelyn, Sebastián, y Don Juan, del laboratorio del Instituto GEA, por su ayuda y orientación en la preparación y análisis de muestras de agua de relaves. También a Sra. Nolvía Campos, del laboratorio QEMSCAN del GEA, por preparar los instrumentos y montar las muestras para SEM. Por otra parte, extendiendo mis agradamientos a todos los docentes y funcionarios del Departamento Ciencias de la Tierra, por tanta sabiduría, conocimientos, experiencia y entrega durante toda mi permanencia en la carrera de Geología.

Finalmente, agradecer profundamente a mi familia por su apoyo y amor incondicional durante todo este proceso, sin duda son un pilar fundamental en la vida de este memorista. Y por supuesto, a mis amigos y amigas de la carrera, con quienes hemos compartido más de 6 años de nuestras vidas, aprendiendo uno del otro y apoyándonos en todo momento, y también a todos mis amigos y amigas que de una u otra manera han estado conmigo siempre. ¡Muchas gracias!



2. MARCO TEÓRICO

2.1. Relaves

2.1.1. Características generales de los relaves

Los relaves son un tipo de desecho minero que consiste en una mezcla residual de minerales, agua y otros productos químicos, en forma de suspensión, derivados del proceso metalúrgico-extractivo de la flotación de sulfuros (Ramírez, 2007). Estos residuos son transportados y acopiados en depósitos de relaves. SERNAGEOMIN (2016) contabilizó un total de 718 depósitos de relaves, de los cuales 125 están en estado abandonado, 437 están no activos, 124 son activos, y 32 depósitos de los que no se sabe su estado actual. Están ubicados en diferentes zonas del país y han sido generados principalmente a partir de la explotación de yacimientos de cobre, cobre-oro y cobre-molibdeno.

Las partes principales de un depósito de relave son (figura 2.1):

- Muro: obra de ingeniería de contención que delimita la cubeta.
- Cubeta: es el volumen físico disponible para ser rellenado con relaves.
- Laguna de aguas claras: cuerpo de agua que se forma en la superficie del depósito debido a la sedimentación de las partículas finas.
- Sistema de drenaje: sistema utilizado para retirar una cantidad adecuada de agua desde el interior del muro y mantener controlado el nivel freático dentro del tranque.
- Revancha: diferencia en cota entre la línea de coronamiento del muro y la superficie vecina del relave.
- Coronamiento: parte superior del muro.
- Playa activa: es la zona donde se descargan los relaves al tranque.
- Canal de contorno: es un canal de desvío de las aguas de la cuenca que captan y desvían las escorrentías superficiales, impidiendo que ingresen a la cubeta.

La tendencia general en el tamaño de grano de los relaves es que predomina el tamaño limo (0,002 – 0,062 mm), con más de un 50%, seguido por arcilla (<0,002 mm), con un porcentaje modal entre 20% y 30% y por último arena (>0,062 mm), generalmente con menos de 20% (Smuda y otros, 2014).

La composición mineralógica de los relaves es variable, y depende fundamentalmente del tipo de depósito mineral que se esté explotando y del proceso metalúrgico (Smuda y otros, 2008). Los minerales de ganga más comunes que se encuentran en los depósitos de relaves aquí tratados son cuarzo, feldespatos, biotita, clorita, muscovita, yeso, magnetita y hematita. Los minerales de mena que se encuentran en un relave son generalmente pirita, calcopirita, bornita, tetraedrita-tenantita y molibdenita, dependiendo del tipo de yacimiento del cual proviene.

A los minerales derivados directamente de la explotación, como los antes mencionados, se les llama “minerales primarios”, es decir, son aquellos que se formaron antes de ser depositados en un tranque de relaves, por lo tanto, el concepto incluye minerales hipógenos y supérgenos; por otra parte, los “minerales secundarios” son los que se forman dentro del depósito de relaves (Jambor, 1994). Algunos de los más comunes son yeso, calcita, hidróxido de Fe (III), hidróxido de Al, entre otros.

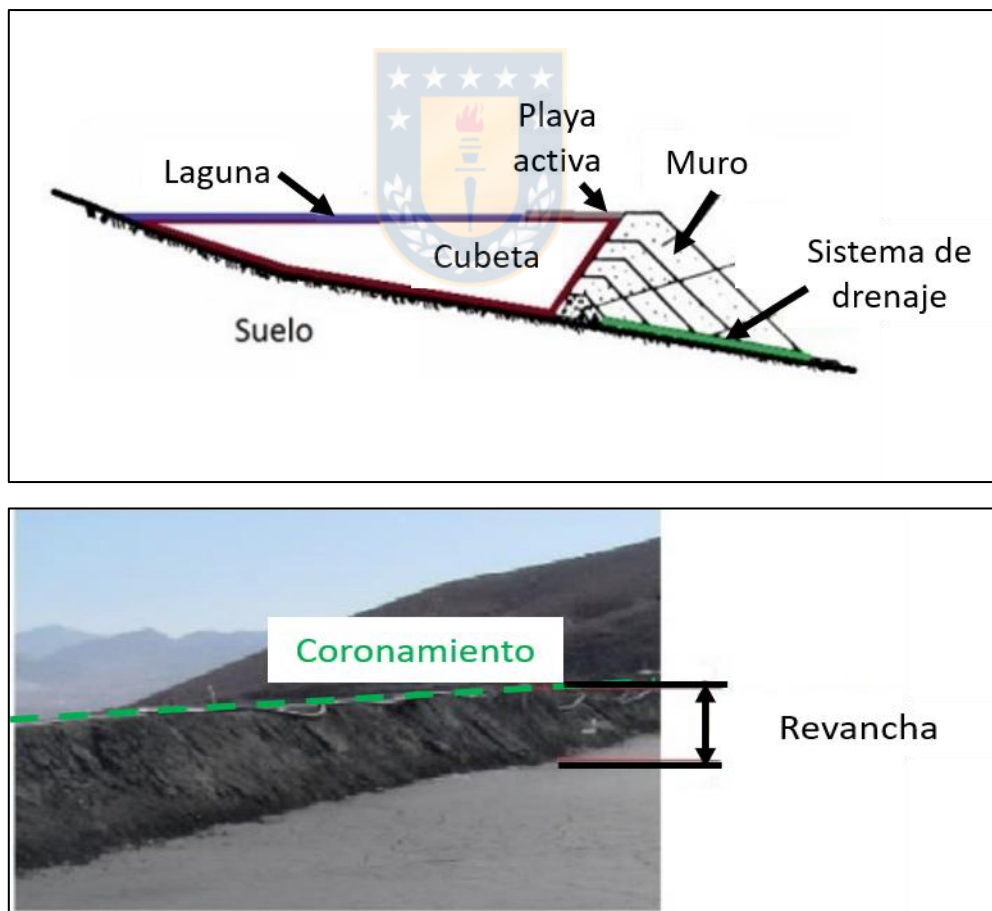


Figura 2.1: Partes principales de un depósito de relaves, modificado de SERNAGEOMIN.

El contenido de agua también es un factor variable. Los relaves contienen entre un 45% y 57% en peso de agua al momento de ser transportados hacia el tranque donde serán depositados (Smuda y otros, 2008; Smuda y otros, 2014).

Luego del proceso de flotación, los relaves producidos son transportados en forma de una suspensión por canales hacia el depósito, el cual en Chile el más común es un depósito tipo tranque (Catastro Depósitos de Relaves en Chile 2016, SERNAGEOMIN). El canal de transporte finaliza en uno o varios puntos de descarga, móviles o inmóviles, los que se mantienen por un cierto periodo de tiempo y luego se cambian a otro sitio dentro del tranque, por lo tanto, el material depositado allí tiene diferentes tiempos de exposición a la atmósfera (Smuda y otros, 2014). Especialmente, los desechos más antiguos van siendo enterrados bajo nuevos desechos y también, producto de la migración del punto de descarga, los relaves también se van depositando lateralmente en diferentes partes.

Una vez que los relaves son depositados en el tranque, se les llama “relaves sedimentados” (Klinck y otros, 2002). En los relaves sedimentados, producto de la gravedad, comienza la separación física de una fase sólida y una fase líquida. La fase líquida es de tipo acuosa, y puede ser utilizada de diferentes maneras: puede ser reutilizada en la planta extractiva; se puede dejar evaporar naturalmente, o es descargada en cuerpos de agua superficiales cercanos. Por otra parte, la fase sólida permanece como material no consolidado y en algunas ocasiones con aspecto estratificado.

2.1.2. Clasificación de los depósitos de relaves

Según SERNAGEOMIN (en su página web, visitada el 12 de abril de 2019), a partir de la densidad del relave y la forma de contener la depositación de éstos, existen los siguientes tipos de depósitos de relaves:

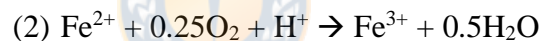
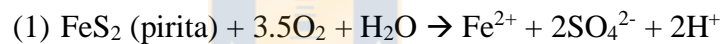
- a) Tranque de relaves: es un depósito en el cual el muro es construido a partir del material de mayor tamaño de grano del relave, el cual es obtenido por un hidrociclón y es posteriormente compactado. Es el tipo de depósito de relaves más común en Chile. De los depósitos analizados en este estudio, todos corresponden a tranques a excepción de Carén, que corresponde a un embalse.
- b) Embalse de relaves: hace referencia a aquellos que cuentan con un muro de contención construido con material de empréstito impermeabilizado, y a aquellos ubicados en

depressiones topográficas sin salida de agua. Su funcionamiento es muy similar al de un tranque.

- c) Relave espesado: es un depósito que ha sido sometido a un proceso de sedimentación de los sólidos con el fin de retirar parte importante del agua que contiene.
- d) Relave filtrado: es similar al relave espesado, con la diferencia que se le ha extraído mayor cantidad de agua, para asegurar una humedad inferior al 20%.
- e) Relave en pasta: es una mezcla de agua y abundantes partículas finas de sólido, de consistencia espesa.
- f) Otros tipos: por ejemplo, depósitos en minas subterráneas y rajos en estado de abandono.

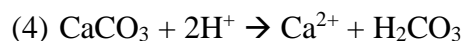
2.1.3. Principales reacciones químicas que ocurren en tranques de relaves

Los relaves dispuestos en tranques, y también en embalses, están expuestos a la atmósfera, y con ello ocurren reacciones químicas tales como oxidación de sulfuros, dado un pH neutro, presencia de agua, y gran disponibilidad de oxígeno por el contacto con el aire. El caso más común es la oxidación de pirita (Klinck y otros, 2002), la cual ocurre en las siguientes etapas:



La oxidación de pirita comienza con la liberación de hierro ferroso (Fe (II)) según lo indica la reacción (1). Luego, la acción de las bacterias produce la oxidación de hierro ferroso a hierro férrico (Fe(III)), siguiendo la ecuación (2), el cual vuelve a reaccionar con pirita (ecuación (3)), liberando una mayor cantidad de protones (H^+) y sulfato (SO_4^{2-}), cambiando el pH.

Otras reacciones que ocurren en los tranques de relaves son las reacciones de disolución, por ejemplo, la disolución de calcita (4) y albita (5) (Klinck y otros, 2002). Estas reacciones actúan como neutralizadores de pH.



2.2. Procesos metalúrgicos-tecnológicos extractivos

Los relaves se generan a partir de la flotación de sulfuros, y en Chile dichos minerales provienen principalmente de yacimientos de cobre, cobre-molibdeno y cobre-oro. A continuación, se explican las etapas del proceso metalúrgico extractivo, basándose en el funcionamiento de una planta convencional de CODELCO, expuesto en su página web (www.codelco.com).

La línea extractiva comienza con el chancado, el cual consiste en un proceso de etapas sucesivas que reducen e igualan el tamaño de grano del material explotado en el yacimiento, hasta un diámetro de media pulgada.

Luego continúa la molienda, donde se reduce aún más el tamaño de las partículas (hasta 0,18 mm de diámetro), con el objetivo de liberar parcialmente los minerales de mena de los de minerales de ganga y hacer más efectiva la etapa posterior: la flotación. En el proceso de molienda se agrega agua, para convertir el material sólido en una suspensión, y también se añaden reactivos que facilitan la flotación.

La flotación de sulfuros consiste en la separación del metal de interés del resto de las partículas, mediante la adición de aire, que genera burbujas, y la acción de reactivos, todo esto en piscinas llamadas celdas de flotación. Los reactivos tienen por función permitir que los elementos de interés, como cobre y molibdeno, se adhieran a las burbujas de aire y suban hacia la superficie de la solución, para luego ser recolectados, mientras que el resto del material es depresado hacia el fondo de la celda (American Cyanamid Company, 1988, en Azañero y otros, 2010). Algunos de los reactivos utilizados en este proceso son cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), como regulador de pH, hidróxido de sodio (NaOH), Xantato de sodio ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2\text{Na}$), metileter, alcoholes, diesel, bisulfuro de sodio (NaHS) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este último, al igual que la cal, se utiliza para regular el pH, entre otros (Smuda y otros, 2008; Smuda y otros, 2014).

Según el contenido de arcillas del material de entrada y el pH que se emplea en el proceso de flotación, existen dos tipos: flotación alcalina y flotación ácida. La flotación alcalina es empleada en la extracción de sulfuros de cobre y de molibdeno en menas con bajo contenido de arcillas, manteniendo valores regulados de pH superiores a 7, por ejemplo, 10,9 y 8,0-8,5 en Chuquicamata, para cobre y molibdeno respectivamente. La flotación ácida se requiere en menas con alto contenido de arcilla, como en el caso de El Teniente, donde se utiliza un pH 4,5 (Moya, 2010). En

el caso particular de la flotación de oro, se recomienda la flotación con pH neutro (Chacón y otros, 2005).

El agua utilizada en flotación es una mezcla de aguas naturales y aguas recicladas, ya sea del mismo proceso de flotación y/o desde los depósitos de relaves, en proporciones variables dependiendo de cada planta. A modo de ejemplo, en la planta Colón, de CODELCO División El Teniente, el agua utilizada proviene en un 33% de ríos y agua de lluvia, y un 67% de la recuperación desde la flotación (Smuda y otros, 2008), mientras que, en CODELCO División Chuquicamata, un 80% del agua proviene del río Loa y un 20% es agua recuperada desde el tranque de relaves Talabre (Smuda y otros, 2014).

La flotación es un proceso que se lleva a cabo en reiterados ciclos, obteniendo un producto cada vez más concentrado en sulfuros, llamado “concentrado”, el cual continua, en el caso del cobre, a las etapas de fundición y electrorrefinación. El resto del material generado en la flotación, con bajo contenido de metales, es lo que conforma el relave y es llevado hacia su respectivo tranque.

2.3. Marco geológico distrital



Los tranques de relaves en estudio provienen de la explotación de los siguientes yacimientos, ordenados de norte a sur (tabla 2.1).

Tabla 2.1: Tranques de relaves que se estudiarán en este trabajo y su respectivo yacimiento.

Tranque de Relaves	Estado del tranque	Nombre del yacimiento	Tipo de depósito
Talabre	Activo	Chuquicamata	Pórfido de Cu-Mo
Andacollo	No Activo	Andacollo	Pórfido de Cu-Au / Epitermal de Au
La Cocinera	No Activo	Panulcillo	Skarn de Cu/IOCG (Iron Oxide Copper-Gold) + Escorias
Barahona 1	No Activo	El Teniente	Pórfido de Cu-Mo
Carén (embalse)	Activo	El Teniente	Pórfido de Cu-Mo

A continuación, se describe brevemente la geología, alteración y mineralización de cada uno de los yacimientos. Las fórmulas de los minerales corresponden a la base de datos Webmineral (www.webmineral.com). Debido a que no fue posible obtener información mineralógica de cada tranque, esta información resulta útil para realizar una aproximación a la mineralogía de los relaves a partir de la mineralogía de los yacimientos de donde provienen.

2.3.1. Chuquicamata

Es un depósito tipo pórfido de cobre genéticamente relacionado a rocas ígneas granodioríticas de edad Eoceno tardío - Oligoceno temprano. Se han reconocido dos eventos de alteración hipógena, éstas son potásica y cuarzo-sericítica (superpuesta a la potásica), y alteración supérgena, con la formación de las zonas de lixiviación, oxidación y enriquecimiento supérgeno (Ossandón y otros, 2001). Además, el transporte lateral de cobre lixiviado debido a procesos paleofluviales formó el depósito Mina Sur (Exótica), con mineralización de atacamita, crisocola y *copper wad* (óxidos hidratados de Cu-Mn) (Camus, 2003).

La mineralización de sulfuros hipógenos está compuesta principalmente por pirita (FeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), digenita (Cu_9S_5), molibdenita (MoS_2), enargita (Cu_3AsS_4), y esfalerita (ZnS). En cuanto a sulfuros supérgenos, los que dominan la mineralización son digenita, covelina (CuS) y djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$)/calcosina (Cu_2S) (Camus, 2003).

Los minerales de ganga son feldespato potásico (KAlSi_3O_8), cuarzo (SiO_2), biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$), clorita ($(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$), sericita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) y anhidrita (CaSO_4)/yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y están acompañados de minerales accesorios como hematita (Fe_2O_3), titanita (CaTiSiO_5) y magnetita (Fe_3O_4) (Camus, 2003).

2.3.2. Andacollo

Los depósitos minerales del distrito minero Andacollo son el producto de un completo sistema hidrotermal que consiste en un depósito tipo pórfido de cobre-oro, de edad Cretácico Inferior, con una gradación a depósito tipo epitermal de oro, depósitos estratoligados en los alrededores del pórfido, y venas con asociaciones menores de metales base. Este complejo hidrotermal está emplazado en rocas volcánicas y piroclásticas de edad Cretácico Inferior y en rocas intrusivas dioríticas a granodioríticas datadas entre 87 Ma y 130 Ma (Reyes, 1991).

Las alteraciones hipógenas que se han reconocido en el pórfido son las alteraciones: potásica, fílica y propilítica (esta última en los bordes del pórfido), con mineralización de calcopirita, pirita, bornita, tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y cobre nativo (Cu). Hacia las zonas más distales del depósito, predomina el reemplazo metasomático por adularia (KAlSi_3O_8) y sericita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), con una mineralización asociada de pirita rica en oro, y cantidades menores de cobre y zinc.

Además, el depósito tuvo un evento de alteración supérgena que generó una zona de lixiviación con óxidos de hierro, una zona de óxidos de cobre, una zona de enriquecimiento supérgeno con calcosina y cantidades menores de calcopirita (Araya y otros, 2011).

2.3.3. Panulcillo

El yacimiento Panulcillo es un depósito tipo skarn de cobre de edad cretácica emplazado en una secuencia estratigráfica de rocas volcánicas y sedimentarias calcáreas afectadas por la intrusión de un plutón, también de edad cretácica, que produjo metamorfismo de contacto y reacciones metasomáticas que formaron skarn (Araya y otros, 1998; Sugaki y otros, 2000).

Los eventos de alteración hipógena formaron minerales tales como feldespato potásico, cuarzo, magnetita, piroxenos, clorita, epidota ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$), calcita (CaCO_3) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), junto con sulfuros como calcopirita, pirita, bornita, pirrotina (Fe_{1-x}S , $x = 0 - 0,17$), esfalerita y galena (PbS); y un evento de origen supérgeno que generó covelina.

2.3.4. El Teniente

El pórfido de cobre El Teniente está genéticamente relacionado a la actividad ígnea del Mioceno tardío - Plioceno temprano (Skewes y otros, 2002). Se han reconocido cuatro fases de alteración hipógena: alteración potásica, dos fases de alteración tipo cuarzo-sericítica, y una alteración local sericítica-clorítica. Además, tiene una fase de alteración supérgena que dejó una zona de lixiviación y una zona de enriquecimiento calcosina-covelina.

Los sulfuros principales que conforman la mineralización son pirita, calcopirita, bornita, molibdenita, blenda, galena y tenantita, y los minerales de ganga que los acompañan son cuarzo, feldespato potásico, biotita, clorita, mica blanca (sericita), anhidrita, carbonatos y localmente turmalina ($(\text{Na,Ca})(\text{Li,Mg,Al})(\text{Al,Fe,Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$).

3. CARACTERIZACIÓN GENERAL DE FLUIDOS DE RELAVES CHILENOS

3.1 Filtrado de datos

La caracterización general de fluidos de relaves chilenos, en cuanto a los factores o parámetros fisicoquímicos y la composición química, se realiza mediante el análisis de los datos de las muestras de agua, con las que se cuenta para este trabajo. En primera instancia, para describir los datos no se llevó a cabo ningún proceso de filtrado de datos, ya que se busca exponer la mayor cantidad de información posible respecto a las características de estas aguas. De esta forma, la caracterización general se basa en la información acerca de temperatura, pH, Eh, alcalinidad, y 34 elementos químicos.

Luego, a modo de unificar esta información para ser procesada y analizada estadísticamente, y posteriormente modelada, se filtraron dichos datos, comenzando con la selección de los elementos químicos. El primer paso fue considerar sólo aquellos elementos que fueron medidos en todos los tranques analizados, ya que en algunos tranques se midieron más elementos que en otros. Luego, en las muestras nuevas de este trabajo, correspondientes al tranque La Cocinera, se eliminaron aquellos elementos químicos cuyos resultados estuviesen en más de un 50% bajo el límite de detección. Así, el *set* de datos final a partir del cual se realizaron todos los análisis estadísticos y el modelamiento geoquímico-termodinámico está constituido por 65 muestras de agua de relaves chilenos, correspondientes a los tranques Talabre (Chuquicamata), Andacollo, La Cocinera (Panulcillo), Barahona I (El Teniente) y Caren (El Teniente), las que a su vez contienen información sobre los 4 factores fisicoquímicos antes mencionados y 20 elementos químicos provenientes de los análisis, además de oxígeno, hidrógeno y carbono que fueron ingresados al análisis como parámetros constantes. Respecto a los factores fisicoquímicos, se consideraron 4 parámetros de los cuales se contaba con suficiente información; estos son temperatura, pH, Eh y alcalinidad, destacando que el parámetro Eh fue convertido a “pe” para efectos prácticos en el análisis en *PHREEQC*.

3.2. Factores fisicoquímicos: temperatura, pH, pe (o Eh), alcalinidad

Los relaves pueden ser considerados como depósitos sedimentarios artificiales, y, por ende, se pueden caracterizar mediante una estratificación vertical bien definida (Novoselov y Kelm, 2018).

Así, en cada zona del tranque de relaves, las condiciones fisicoquímicas tales como temperatura, pH, pe (o Eh) y alcalinidad serán diferentes.

3.2.1. Temperatura

La temperatura es un factor que puede ser obtenido desde las mediciones de campo y también en modelamiento en función del clima y la profundidad.

Las únicas mediciones de campo con las que cuenta este trabajo son las obtenidas en pozos del tranque La Cocinera, las que varían entre 19,8°C y 21,7°C, con un promedio de 21,0°C, para aguas de relaves. En las aguas del río adyacente al tranque antes mencionado, las temperaturas medidas variaron entre 15,8°C y 15,9°C (Anexo, tabla 5).

La temperatura en las aguas de relaves es función del clima y la profundidad (Novoselov y Kelm, 2018). El modelo estratificado propuesto por los autores antes señalados, construido a partir de simulaciones de distribución de temperatura y contenido de agua, indica que la temperatura en las aguas de relave puede alcanzar valores cercanos o incluso sobre los 25°C en los meses de verano (diciembre, enero y febrero), y valores bajo los 10°C en los meses de invierno (junio, julio y agosto). Esta amplitud en la temperatura ocurre en los primeros 5 m de profundidad, denominado “zona no saturada” o “zona vadosa”. Bajo los 5 m, en la “zona saturada”, la temperatura tiende a valores más uniformes, entre 15°C y 20°C (figura 3.1).

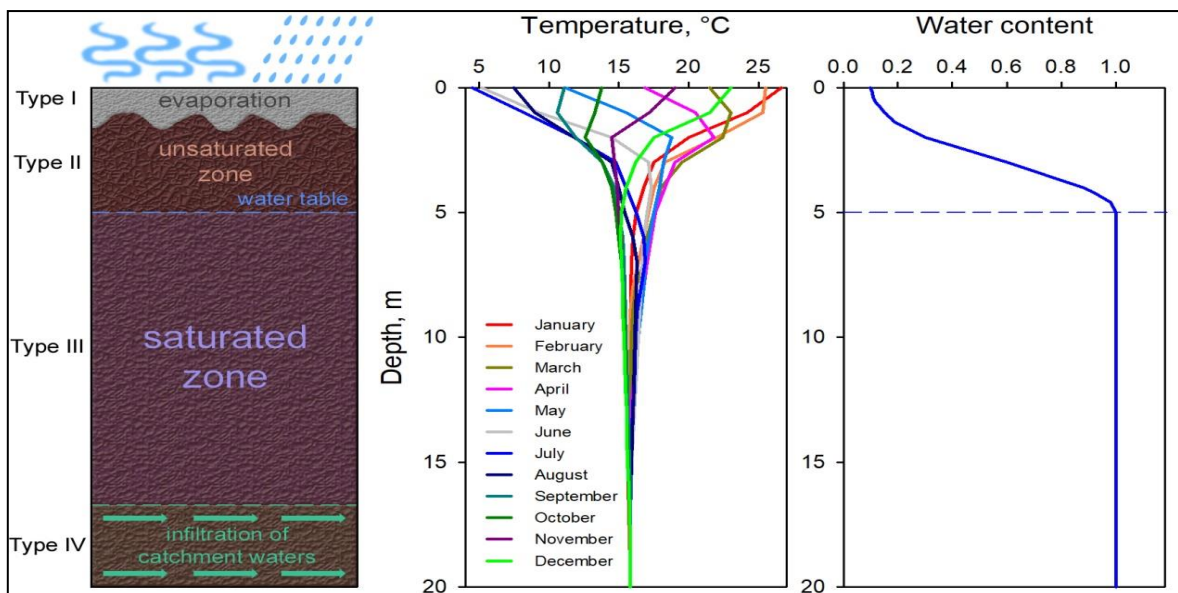


Figura 3.1: Modelo estratificado esquemático propuesto por Novoselov y Kelm (2018).

Tomando en cuenta lo señalado anteriormente es que para el posterior modelamiento en el *software PHREEQC* se utilizarán valores de 10°C y 25°C para los modelos de especiación e índices de saturación, en representación de las temperaturas promedio de invierno y verano, respectivamente.

3.2.2. pH

El “pH” es un parámetro fisicoquímico adimensional que permite cuantificar la acidez/basicidad en sustancias, y se calcula como el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno o “protones”, como lo indica la siguiente fórmula:

$$(1) \text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Todas las muestras en este estudio cuentan con mediciones de campo de pH. En el embalse Carén, el pH fluctúa entre 7,5 y 9,8; en el tranque Talabre, varía entre 6,2 y 10,2, y una muestra tiene pH 3,0; en el tranque La Cocinera oscila entre 6,3 y 7,3, con un valor excepcional de 3,61; y en las muestras únicas de los tranques Barahona I y Andacollo, los valores medidos de pH son 3,25 y 6,46, respectivamente (Anexo, tablas 1, 2, 3, 4 y 5). Así, las aguas de relaves estudiadas se caracterizan como aguas de pH neutro a básico (o alcalino), con algunas excepciones de pH ácido. De manera más específica, se puede caracterizar a los tranques Carén y Talabre como relaves “alcalinos”, La Cocinera como relaves “neutros”, y Barahona I y Andacollo como relaves “ácidos”.

3.2.3. pe (o Eh)

El “pe” es un parámetro adimensional indicador de la actividad de electrón, calculado de una manera similar al pH, esta vez como el logaritmo negativo de la actividad de electrón (a_e).

$$(2) \text{pe} = - \log (a_e)$$

Este parámetro es utilizado para cuantificar el potencial “redox” de una sustancia. Sin embargo, el parámetro más usado para esto, y que normalmente se mide en terreno, es el Eh (potencial de oxidación), derivado de la Ecuación de Nernst, cuya unidad de medida es el mV (milivolt) (Chang y Goldsby, 2013). El pe se utiliza en el modelamiento en *software PHREEQC*, y por ello es necesario conocer la conversión de pe a Eh, en función de la temperatura, como indica la siguiente ecuación (Pankhurst y Appelo, 2013):

$$(3) \text{pe} = \text{Eh} \times \frac{F}{\ln(10) \times R \times T}$$

Donde Eh se mide en Volt (V), F es la constante de Faraday (96.500 J/(V_{eq} x mol)), R es la constante de los gases (8,3147 J/(K x mol)) y T es la temperatura en Kelvin (K).

Los valores más altos (y sobre cero) indican condiciones oxidantes, es decir, con mayor presencia de oxígeno, mientras que los valores más bajos, cercanos a cero o menores que cero, muestran condiciones reductoras.

Las mediciones de Eh en terreno, en los tranques Talabre, Carén, Andacollo y Barahona I, fluctúan entre 50 mV y 589,4 mV (Anexo, tablas 1, 2, 3, y 4). En el tranque La Cocinera, los valores in situ varían entre -38 mV y 4 mV (Anexo, tabla 5), no obstante, este parámetro aumenta rápidamente cuando la muestra entra en contacto con la atmósfera. De esta manera, las condiciones redox en aguas de relaves se caracterizan por ser variables, pudiendo ser en algunos casos reductoras, y en la mayoría de los casos, oxidantes.

3.2.4. Alcalinidad

La alcalinidad se define como la capacidad del agua de neutralizar ácidos, determinada por el contenido total de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, y en menor medida por sales de ácidos débiles de boratos, silicatos, nitratos y fosfatos. Los factores principales que influyen en la alcalinidad del agua son la composición de las rocas o sedimentos con las que está en contacto, y las precipitaciones. Si está en contacto con rocas o sedimentos carbonatados, la alcalinidad será mayor. Por otra parte, en zonas con altas precipitaciones, la alcalinidad es menor.

Este parámetro en las mediciones de campo se mide como el contenido de CaCO₃ equivalente en el agua, en mg/L. Los tranques en estudio tienen una alcalinidad que varía entre 4 y 280 mg/L de CaCO₃. (Anexo, tablas 1, 2, 3 y 4).

Por otra parte, es posible predecir el valor de alcalinidad máxima para una muestra de agua en función de la concentración de bicarbonato y carbonato, calculados en *PHREEQC*, como indica la siguiente fórmula (Harvey, 2018):

$$(4) \text{ Alcalinidad, } gL^{-1} = \left(\frac{m[HCO_3^-], gL^{-1}}{M[HCO_3^-]} + \frac{2 \times m[CO_3^{2-}], gL^{-1}}{M[CO_3^{2-}]} \right) \times \frac{M[CaCO_3]}{2}$$

M[HCO₃⁻]= 61,01684 g/mol; M[CO₃²⁻]= 60,0089 g/mol; M[CaCO₃]= 100,0869 g/mol

3.2.5. Conductividad y sólidos totales disueltos

En muestras del tranque La Cocinera fue posible obtener mediciones sobre conductividad y sólidos totales disueltos. La conductividad se define como la capacidad de transmitir electricidad y generalmente se mide en mS (mili siemens) o uS (micro siemens). Este parámetro varía entre 2,91 y 4,51 mS en aguas de relaves y en el río aledaño al tranque La Cocinera alcanza los 1355 μ S. Los sólidos totales disueltos (TDS) representan la concentración total de sustancias disueltas en el agua, principalmente sales inorgánicas, pero también puede incluir pequeñas cantidades de materia orgánica. Su unidad de medida es ppm (partes por millón) o ppt (partes por trillón). En aguas de relaves, TDS fluctúa entre 1,46 y 2,26, mientras que en el río la medición alcanzó los 680 ppm, es decir, 8 órdenes de magnitud más alto que en relaves (tabla 5, Anexo).

3.3. Profundidad

Las muestras de agua en este trabajo fueron obtenidas a diferentes profundidades, desde 0 m (superficie), hasta 8 m.

El nivel freático, o también llamado “tabla de agua”, es la profundidad que limita la zona insaturada, oxidada o vadosa, con la zona saturada de agua. En el tranque de relaves Talabre, el nivel freático de las aguas se encontró entre los 1,43 m y los 3,40 m de profundidad (Smuda y otros, 2014), mientras que en el embalse Carén, está entre los 0,5 m y los 1,2 m (Smuda y otros, 2008). El nivel freático de La Cocinera, medido en terreno, se encuentra alrededor de los 4 m de profundidad. De los tranques Andacollo y Barahona I no se tiene información exacta del nivel freático.

3.4. Análisis Químico

3.4.1. Toma de muestras de agua del tranque de relaves La Cocinera

Además de los datos de análisis químico de muestras de agua recolectados de trabajos anteriores, en el presente trabajo se incluyen 6 nuevas muestras provenientes del tranque de relaves La Cocinera. Dichas muestras fueron tomadas en una campaña de terreno en octubre de 2018 a través de 5 pozos de perforación en el Sub-Tranque 3, lugar de acumulación exclusiva de relaves provenientes de un depósito tipo skarn, y del río adyacente al tranque, llamado río “Quebrada del Ingenio” (figura 3.2).

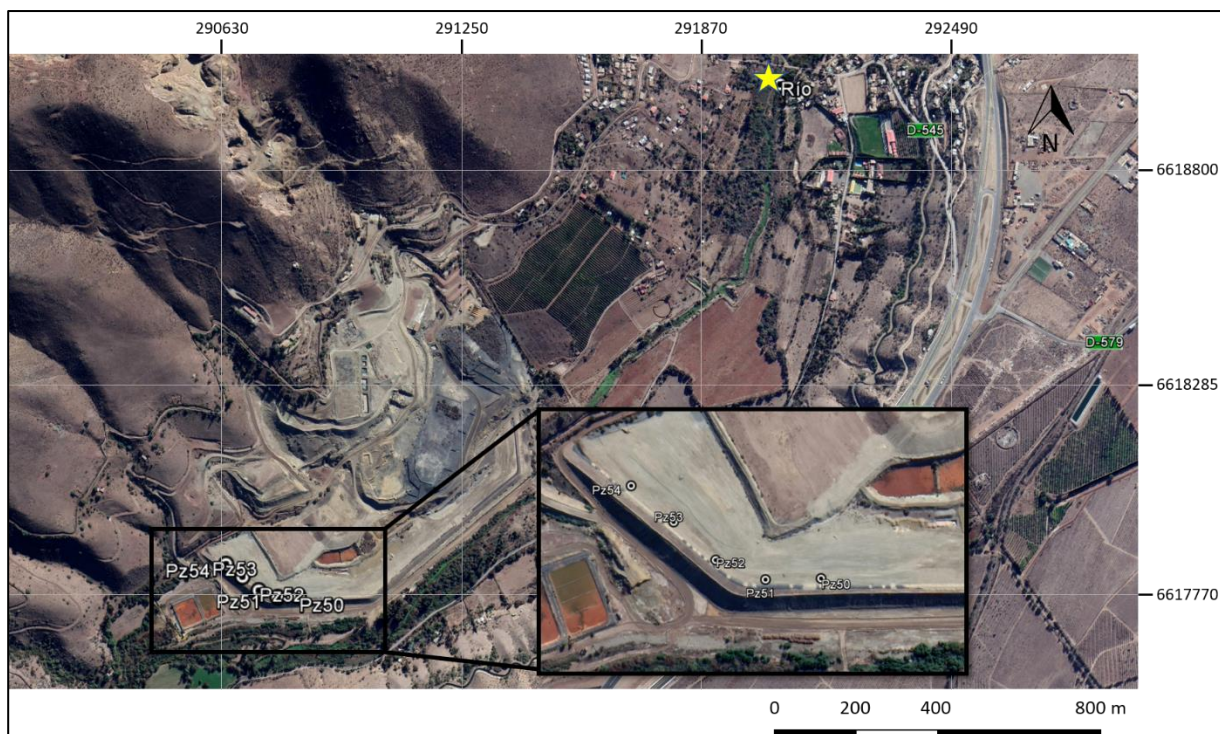


Figura 3.2: Ubicación de los puntos de muestreo de agua en tranque La Cocinera y río aledaño (río Ingenio). Pz = pozo. Imágenes base tomadas de Google Earth.

3.4.2. Análisis en laboratorio: preparación de las muestras y análisis en ICP-OES

Las muestras provenientes del tranque La Cocinera, propias de este estudio, fueron almacenadas en recipientes plásticos y congeladas hasta el momento de su preparación para análisis químico en el Instituto GEA de la Universidad de Concepción, en el mes de enero de 2019.

La preparación de las muestras comienza con la descongelación a temperatura ambiente. Una vez descongeladas, se procede con la filtración (figura 3.3) de la muestra del río y las muestras de los pozos 50, 51 y 52, con el fin de separar el agua de los sedimentos en suspensión. Para la filtración se utilizaron los siguientes materiales: probeta, vasos de precipitado, matraz de kitasato, bomba de vacío, portafiltro, filtro de 0,45 micrones. La probeta y los vasos de precipitados fueron lavados con jabón neutro libre de sulfatos, enjuagados con agua normal y desionizada, y secados en estufa a 40°C. Entre cada muestra se debe cebar la probeta con una pequeña porción de muestra para evitar la contaminación entre ellas, sin embargo, los vasos de precipitado no deben ser cebados. Cabe destacar que el volumen de la muestra Pozo 52 permitió obtener un duplicado. Las muestras de los pozos 53 y 54, al tener un volumen considerablemente menor, fueron centrifugadas en vez

de filtradas. El resultado de esta etapa fueron 6 muestras de 300 mL y 2 muestras de 100 mL. Además, se reservaron los sedimentos de los pozos 53 y 54, con los cuales se prepararon dos “pins” o muestras para análisis en SEM.

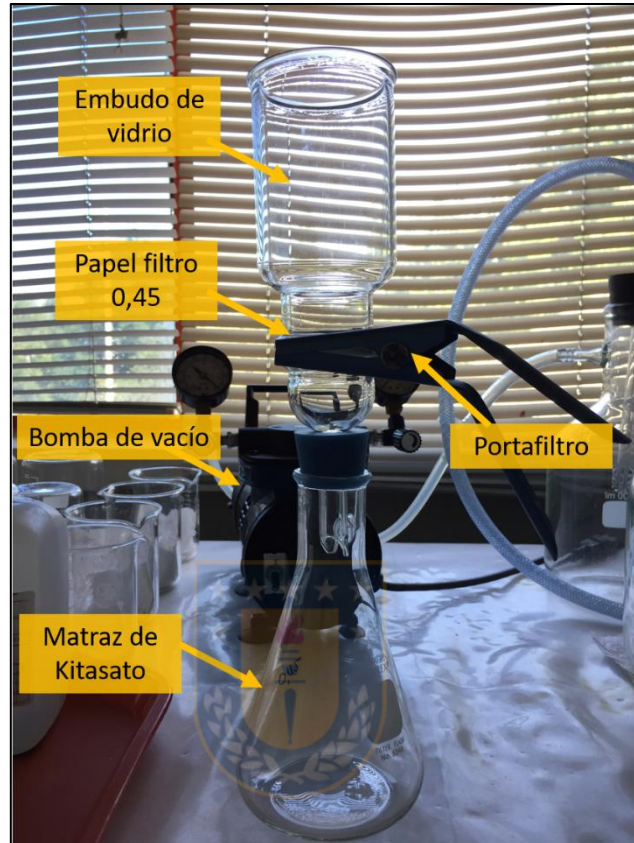


Figura 3.3: Partes del equipo de filtración utilizado en laboratorio.

Adicionalmente, se prepararon tres muestras blanco, dos de 300 mL y una de 100 mL, con agua destilada.

El siguiente paso es preconcentrar las muestras mediante evaporación. Para ello, se colocan los vasos de precipitado, destapados, sobre una plancha caliente (figura 3.4), la cual aumenta la temperatura de manera gradual, permitiendo la evaporación lenta y controlada de las muestras. El vapor es evacuado mediante una campana. En este momento, se agregan 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) 65%. La evaporación se debe detener cuando queden aproximadamente 5 mL de muestra. Este proceso toma varias horas, dependiendo del volumen inicial de muestra y de la potencia de la

plancha. Una vez llegado este momento, se agregan nuevamente 5 mL de HNO_3 65% a cada vaso y son tapados con vidrio reloj, para generar un reflujo dentro de la muestra por unos 15 minutos.

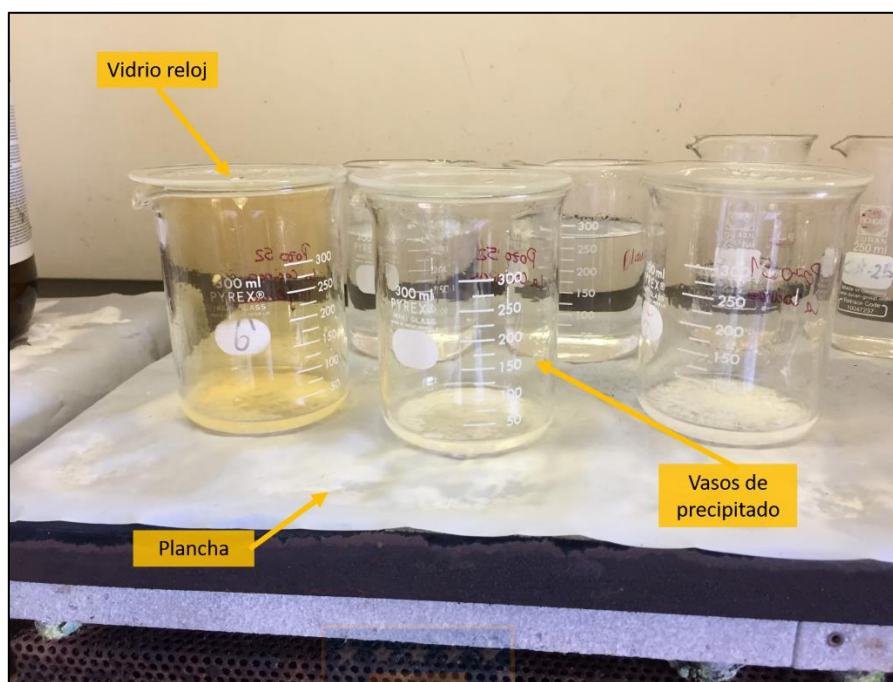


Figura 3.4: Proceso de preconcentrado de las muestras.

Luego, las muestras son retiradas de la plancha, se dejan enfriar a temperatura ambiente hasta que se puedan manipular con las manos. Posteriormente, son traspasadas a matraces de aforo de 25 mL, completando dicho volumen con agua destilada. De esta manera, el factor de preconcentración, que luego es utilizado en el cálculo final de la concentración de los elementos químicos que se analizarán en espectrometría, será de 12 para las muestras cuyo volumen inicial fue 300 mL ($300 \text{ mL}/25 \text{ mL} = 12$), y de 4 para aquellas con volumen inicial 100 mL ($100 \text{ mL}/25 \text{ mL} = 4$) (tabla 3.1).

En este punto, las diez muestras están listas para ser analizadas con espectrometría secuencial ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy* o Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inducido Acoplado).

Tabla 3.1: Datos de la preparación de las muestras provenientes de La Cocinera.

Muestra	Volumen inicial (mL)	HNO₃ 65% utilizado (mL)	Aforo (mL)	Preconcentración
Agua de río	300	10	25	12
Pozo 50	300	10	25	12
Pozo 51	300	10	25	12
Pozo 52	300	10	25	12
Pozo 52 (duplicado)	300	10	25	12
Pozo 53	100	10	25	4
Pozo 54	100	10	25	4
Blanco 300 mL	300	10	25	12
Blanco 300 mL	300	10	25	12
Blanco 100 mL	100	10	25	4

El instrumento ICP-OES utilizado por los analistas del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción es de la marca *Agilent Technologies*, modelo 5110, proporcionado por el proveedor nacional *Arquimed Innovation*. Este instrumento está acompañado de un *autosampler*, de la misma marca, modelo SPS 4, el cual agiliza y automatiza el ingreso de las muestras al análisis.

Las partes principales que componen este espectrómetro son, en su parte inferior (figura 3.5(a)), un tubo para el ingreso de muestra, nebulizador y cámara ciclónica, y en su parte superior (figura 3.5(b)), antorcha, y lectores (axial y radial). La muestra de agua ingresa por el tubo hacia el nebulizador, el cual la inyecta dentro de la cámara ciclónica, hecha de teflón, en la cual se convierte del estado líquido al estado aerosol gracias a la alta presión dentro de ésta. El aerosol asciende hacia la antorcha donde la muestra es sometida a una elevada temperatura para ser convertida en plasma por medio del uso de gas argón (a esto el método debe su nombre de “inducción de plasma”), llevando a los átomos de los elementos que contiene la muestra a un estado de excitación. En este estado, emiten cierta longitud de onda que es captada en los lectores del instrumento y posteriormente traducida en unidades de concentración en el programa de la computadora. En paralelo, un sistema de enfriamiento mantiene estable la temperatura del espectrómetro, y un extractor se encarga de evacuar los gases emitidos.

Las condiciones instrumentales, las que fueron las mismas para todos los elementos, están resumidas en la tabla 3.2, mientras que las longitudes de onda utilizadas para identificar la emisión de los elementos químicos (analitos) están especificadas en la tabla 3.3.

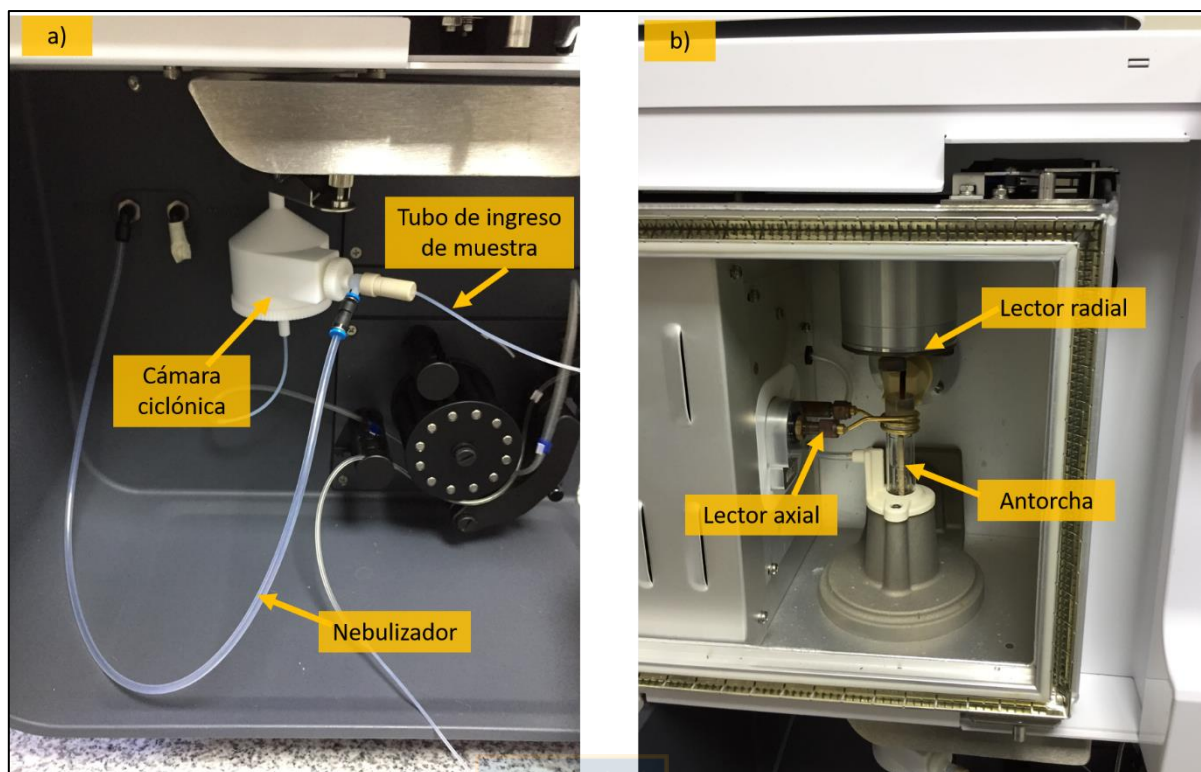


Figura 3.5: Partes del instrumento ICP-OES utilizado en laboratorio del Instituto GEA. (a) parte inferior, (b) parte superior.

Tabla 3.2: Condiciones instrumentales especificadas para la medición en el espectrómetro (comunicación personal Laboratorio Instituto GEA).

Condiciones instrumentales		
Condiciones comunes	Réplicas	3
	Velocidad de la bomba (rpm)	12
	Retraso de captación (s)	20
	Tiempo de enjuague (s)	30
Condiciones de medición	Tiempo de lectura (s)	3
	Poder RF (kW)	1,20
	Tiempo de estabilización (s)	15
	Modo de visualización	SVDV
	Altura de visualización (mm)	8
	Flujo del nebulizador (L/min)	0,70
	Flujo de plasma (L/min)	12,0
Flujo auxiliar (L/min)	1,00	

Tabla 3.3: Longitudes de onda de identificación de elementos.

Elemento	Longitud de onda (nm)
Aluminio (Al)	396,152
Arsénico (As)	188,980
Bario (Ba)	455,403
Cadmio (Cd)	214,439
Cobalto (Co)	238,892
Cromo (Cr)	267,716
Cobre (Cu)	327,395
Hierro (Fe)	238,204
Plomo (Pb)	220,353
Antimonio (Sb)	206,834
Silicio (Si)	251,611
Zinc (Zn)	213,857
Calcio (Ca)	396,847
Potasio (K)	766,491
Magnesio (Mg)	279,553
Sodio (Na)	589,592
Cerio (Ce)	418,659
Disproso (Dy)	353,171
Gadolinio (Gd)	342,246
Lantano (La)	333,749
Neodimio (Nd)	401,224
Escandio (Sc)	361,383
Itrio (Y)	371,029

Las curvas de calibración se construyeron con 1 muestra blanco y 5 estándares para todos los elementos, a excepción del calcio en el cual se utilizaron sólo 3. La muestra blanco tiene una concentración de 0 mg/L, y los estándares son de 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L y 10 mg/L, para los elementos traza y mayores, con excepción del calcio en los que se utilizaron los primeros 3 señalados, y de 0,10 mg/L, 0,30 mg/L, 0,50 mg/L, 0,70 mg/L y 1,00 mg/L para tierras raras. A las curvas de calibración se le aplica un ajuste lineal con un error de calibración de un 20%.

El límite de detección del instrumento fue obtenido anteriormente en este laboratorio midiendo 10 veces una muestra blanco y dos muestras estándar.

Cabe destacar que para la medición de los elementos mayores (Ca, Na, K y Mg) las muestras debieron ser diluidas.

Para la medición de cloruro, se realizó por medio de titulación con nitrato de plata, siguiendo el procedimiento de la norma chilena NCh1444/1. Para la determinación de cloruro se necesitan los siguientes reactivos: indicador de cromato de potasio al 5%, solución 0,1 N de cloruro de sodio (“reactivo A”) y solución normalizada de nitrato de plata (“reactivo B”). El primer paso es normalizar el reactivo B, lo cual comienza con cierto volumen del reactivo A, al cual se agrega el indicador de cromato de potasio, para luego titular con el reactivo B. Se deben registrar los “b” mL del reactivo B para luego calcular el factor de normalidad “ δ_b ” como sigue:

$$(5) \delta_b = \frac{mL \text{ reactivo A}}{b}$$

Luego, se toma una alícuota de 100 mL de la muestra a determinar, filtrada, colocar en vaso precipitado con fondo blanco, añadir 1 mL del indicador de cromato de potasio y titular con el reactivo B (figura 3.6). Se registran los “ b_a ” mL de este reactivo. También se debe efectuar la titulación en blanco y registrar los “ b_b ” del mismo reactivo.



Figura 3.6: Procedimiento de titulación para determinación de cloruro. Izquierda: antes de la titulación. Derecha: titulación terminada.

Finalmente, la concentración de cloruro, medida en kg Cl/kg de muestra, se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$(6) \text{Cloruro} = \frac{(b_a - b_b) \times \delta_b \times 3,545 \times 10^{-6} \times V}{M \times A}$$

Donde “V es el volumen aforado de la solución en mL, M es la masa de agua en kg, y A es el volumen de la alícuota en mL.

Por otro lado, para la determinación de la concentración de sulfato, se utilizó el procedimiento planteado en Balabanoff y Gamé, 1984. Los reactivos requeridos son, a grandes rasgos, una solución acondicionadora a base de glicerina, agua, ácido clorhídrico, cloruro de sodio y alcohol etílico, cloruro de bario, solución de cloruro de sodio y solución patrón a 1000 ppm de SO_4^{2-} . Se debe introducir una alícuota en un matraz aforado de 100 mL junto a la solución acondicionadora y el cloruro de sodio (figura 3.7). Posteriormente esta mezcla es traspasada a un vaso precipitado, el cual es ubicado sobre un agitador, para luego introducir cristales de cloruro de bario, dejando funcionar el agitador durante 1 minutos. Terminado ese tiempo, se deja en reposo por otro minuto y se mide, en un espectrofotómetro, la extinción a 450 nm versus blanco en una cubeta de 1 cm de espesor. La calibración del instrumento de medición se realiza repitiendo el procedimiento con la solución patrón a contenidos de 0 a 4 mg de SO_4^{2-} .



Figura 3.7: Materiales y reactivos utilizados en el procedimiento de determinación de sulfato (izquierda) y espectrofotómetro empleado para la medición (derecha).

3.5. Caracterización de la composición química de aguas de relaves

De los 34 elementos químicos que se tiene información en aguas de relaves, 6 corresponden a elementos mayoritarios en aguas (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4), 23 son elementos traza (Si, Al, Fe, Li, B, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Ba, As, Cd, Co, Ti, Pb, Se, Sb, Sc e Y), y 8 corresponden a tierras raras como La, Ce, Nd, Gd y Dy, estas últimas medidas específicamente en muestras del tranque La Cocinera, al igual que Si y Pb, para este estudio. La clasificación de los elementos en mayores y trazas en aguas corresponde a la de Custodio y Llamas, 1983. Los rangos de

concentraciones de todos los elementos químicos se detallan en la tabla 3.4, integrando la información recolectada desde trabajos anteriores con los resultados del análisis químico de las muestras del tranque La Cocinera.

Tabla 3.4: Rango de concentraciones de elementos químicos en aguas de relaves. N = número de muestras de cada tranque; b.d. = bajo el límite de detección, no especificado por autores; guión (-) = elemento no analizado o sin información.

Elemento	Talabre (N=48)	La Cocinera (N=6)	Andacollo (N=1)	Barahona I (N=1)	Carén (N=8)
Na (ppm)	499-7040	96,85-329,67	53,8	49,2	71,8-585
K (ppm)	40-832	3,67-75,89	9,62	61,1	38,6-288
Ca (ppm)	170-1163	91,26-587,62	45,1	463	597-708
Mg (ppm)	3,27-572,23	43,99-365,68	31,1	98,2	1,056-9,965
Cl (ppm)	309-10281	42000-251000	66	17,6	26,1-137
SO4 (ppm)	356-7260	286-26000	202	3031	1690-2403
Si (ppm)	-	0,047-5,178	-	-	-
Al (ppm)	0,01-23,32	0,007-0,049	0,057	38,5	0,036-0,356
Fe (ppm)	1,272-376,8	<0,071	0,003	108	1,99-2,33
Li (ppm)	1,24-26,24	-	-	-	0,001-0,003
B (ppm)	3,58-147,6	-	0,06	0,7	0,071-0,637
Cr (ppm)	0,004-40,29	0,0002-0,002	0,02	0,5	0,005-0,013
Mn (ppm)	0,003-349,3	-	0,003	16	0,005-0,102
Ni (ppm)	0,016-45,07	-	0,004	0,48	0,019-0,03
Cu (ppm)	0,005-177	0,027-0,335	0,039	356	0,006-0,061
Zn (ppm)	0,013-108,1	0,004-0,045	0,021	4,14	0,013-0,424
Rb (ppm)	0,032-1,032	-	-	-	0,029-0,235
Sr (ppm)	1,61-21,82	-	0,149	1,93	3,64-15,2
Mo (ppm)	0,08-16,04	-	0,165	0,114	1,57-9,82
Ba (ppm)	0,009-0,3	0,004-0,018	0,034	0,04	0,029-0,067
As (ppm)	0,014-98,13	<0.028-0,036	0,012	0,127	0,068-0,126
Cd (ppm)	b.d.-1,0	b.d.-0,03	b.d.	0,17	-
Co (ppm)	0,001-1,336	0,009-0,252	0,057	0,887	-
Ti (ppm)	0,004-0,053	-	-	-	-
Pb (ppm)	-	0,018-0,074	-	-	-
Se (ppm)	b.d.-0,115	-	-	-	-
Sb (ppm)	b.d.-0,323	0,005-0,010	-	-	-
Sc (ppm)	-	<0.010	-	-	-
Y (ppm)	-	<0.010	-	-	-
La (ppm)	-	<0.010	-	-	-
Ce (ppm)	-	<0.010	-	-	-
Nd (ppm)	-	<0.010	-	-	-
Gd (ppm)	-	<0.010	-	-	-
Dy (ppm)	-	<0.010-0,015	-	-	-

La información de la tabla 3.4 también se puede representar en diagramas de caja o *boxplots*, para visualizar de mejor manera la distribución de los datos correspondientes a cada elemento, según cada tranque de relaves. Los elementos fueron repartidos en 4 diagramas según sus rangos de concentración para lograr una mejor representación visual. Estos grupos son:

- Na, Cl y SO₄ (figura 3.8).
- K, Ca y Mg (figura 3.9).
- Si, Fe, Li, Mn, Sr, Mo, As y B (figura 3.10).
- Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Cd, Co, Ti, Se y Sb (figura 3.11).

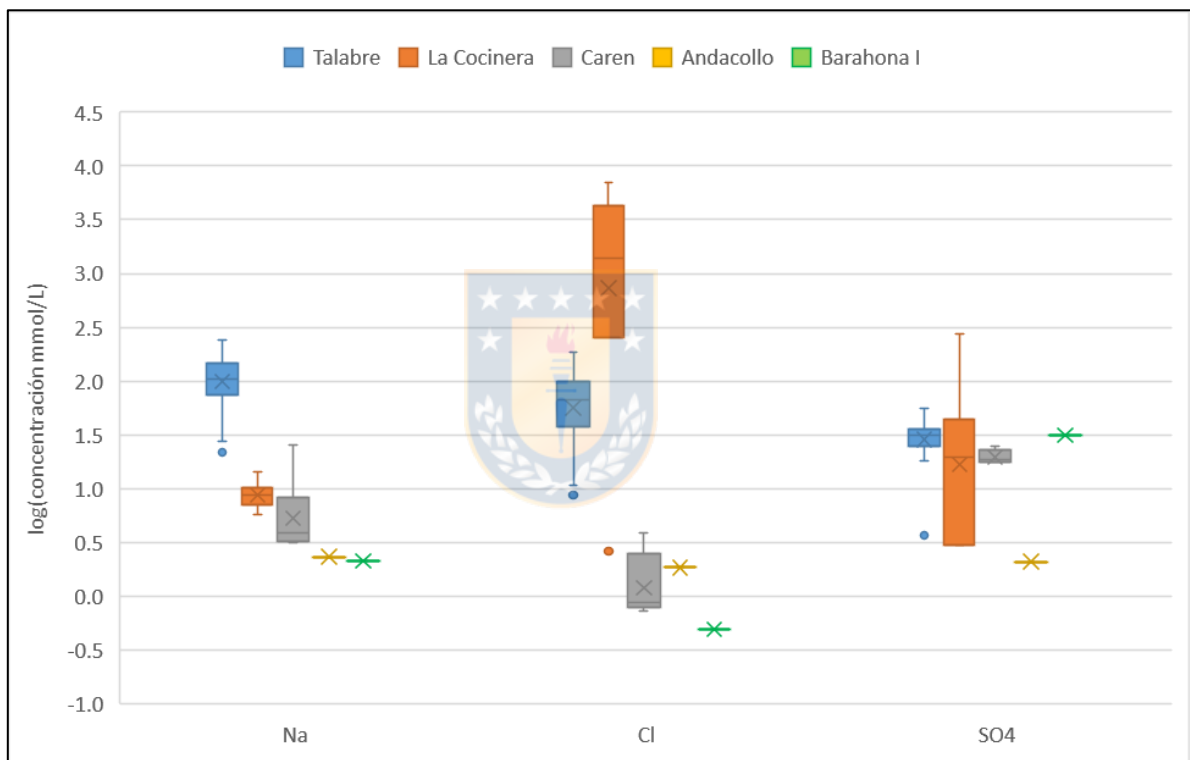


Figura 3.8: Diagrama de cajas para Na, Cl y SO₄.

En los elementos mayores, la concentración más alta de sodio se encuentra en el tranque Talabre, mientras que la concentración más alta de cloro y sulfato está presente en el tranque La Cocinera, probablemente por procesos de evaporación. El embalse Carén, con respecto a estos 3 elementos, se encuentra en una posición intermedia, mientras que Andacollo y Barahona I representan los fluidos menos mineralizados, con la excepción de sulfato para este último, ya que presenta concentraciones similares a las de Talabre. Sodio y cloro son los elementos más variables entre los

5 tranques, mientras que la concentración de sulfato es relativamente similar entre ellos, lo cual indica la precipitación de una fase secundaria como podría ser yeso, baritina, entre otros.

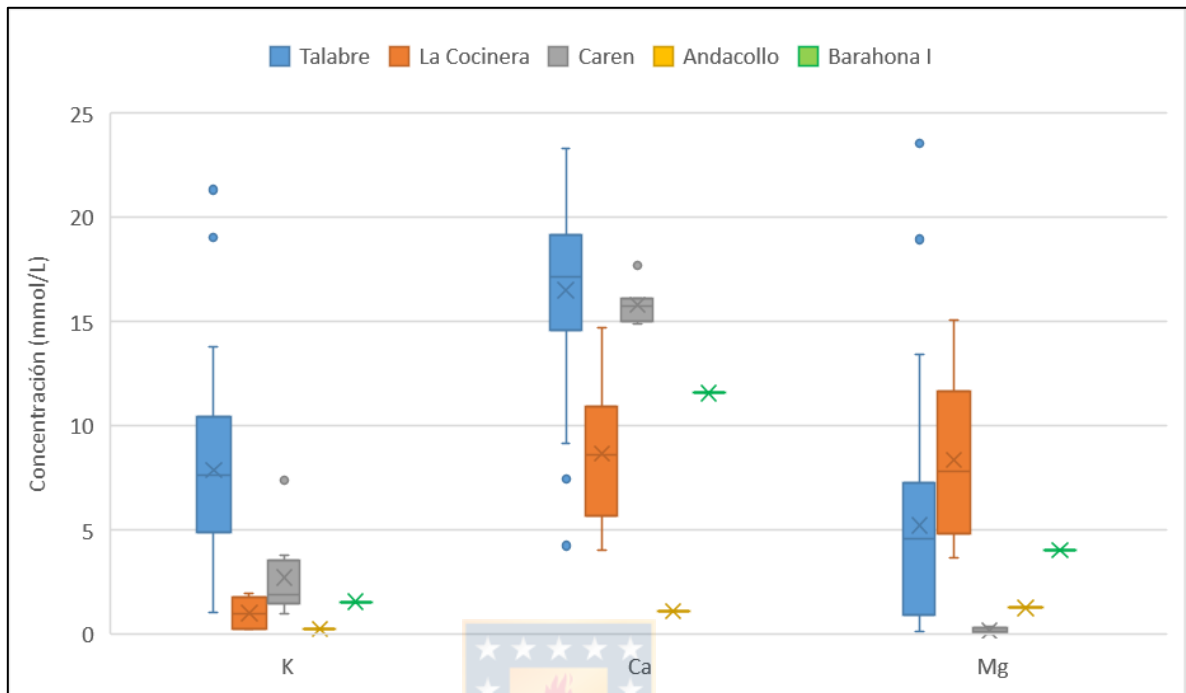


Figura 3.9: Diagrama de cajas para K, Ca y Mg.

El tranque Talabre es aquel que alberga la mayor concentración de potasio y calcio, mientras que la mayor concentración de magnesio se encuentra en La Cocinera. Respecto a este último elemento, Talabre tiene valores anómalos en torno a los 20 mmol/L, lo cual podría ser explicado por la presencia de fluidos más evolucionados con mayor tasa de disolución de minerales magnésicos como clorita. Asimismo, la alta concentración de magnesio en La Cocinera estaría relacionada a la mineralogía primaria del tranque, el cual proviene de un yacimiento tipo Skarn e IOCG, respaldado por la correlación con el contenido de calcio.

Estos 3 elementos se encuentran en rangos de concentraciones similares, lo cual podría indicar que en todos los tranques ocurre precipitación de arcillas, ya que son capaces de albergar en su estructura a estos 3 cationes y así controlar su contenido en el agua.

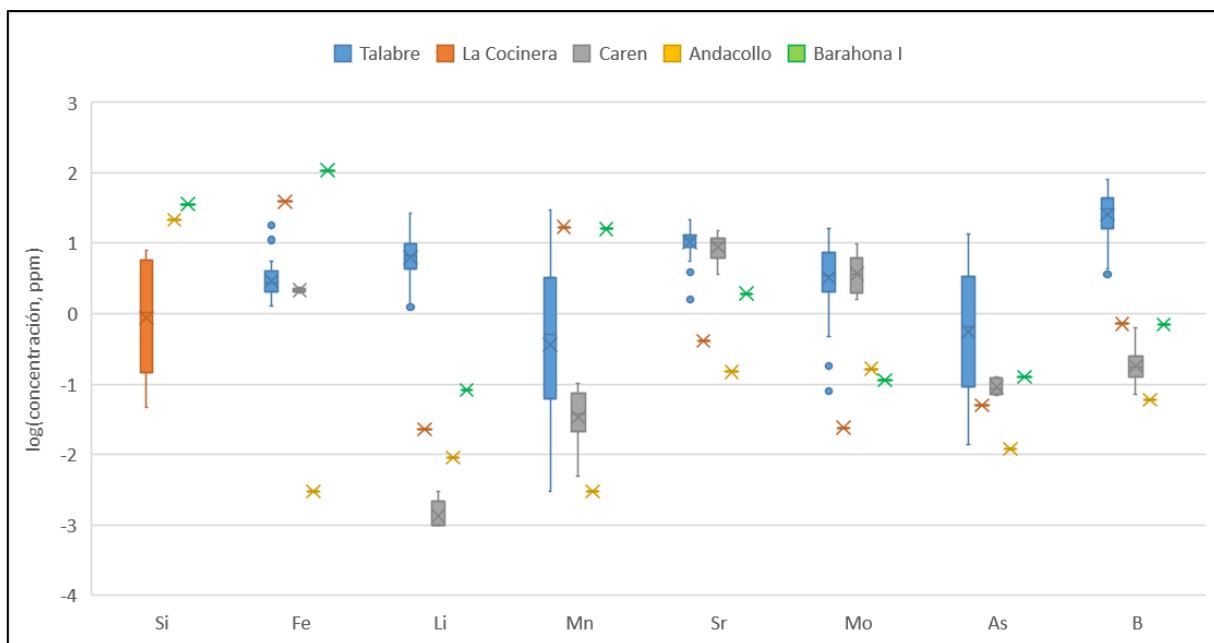


Figura 3.10: Diagrama de cajas para Si, Fe, Li, Mn, Sr, Mo, As y B.

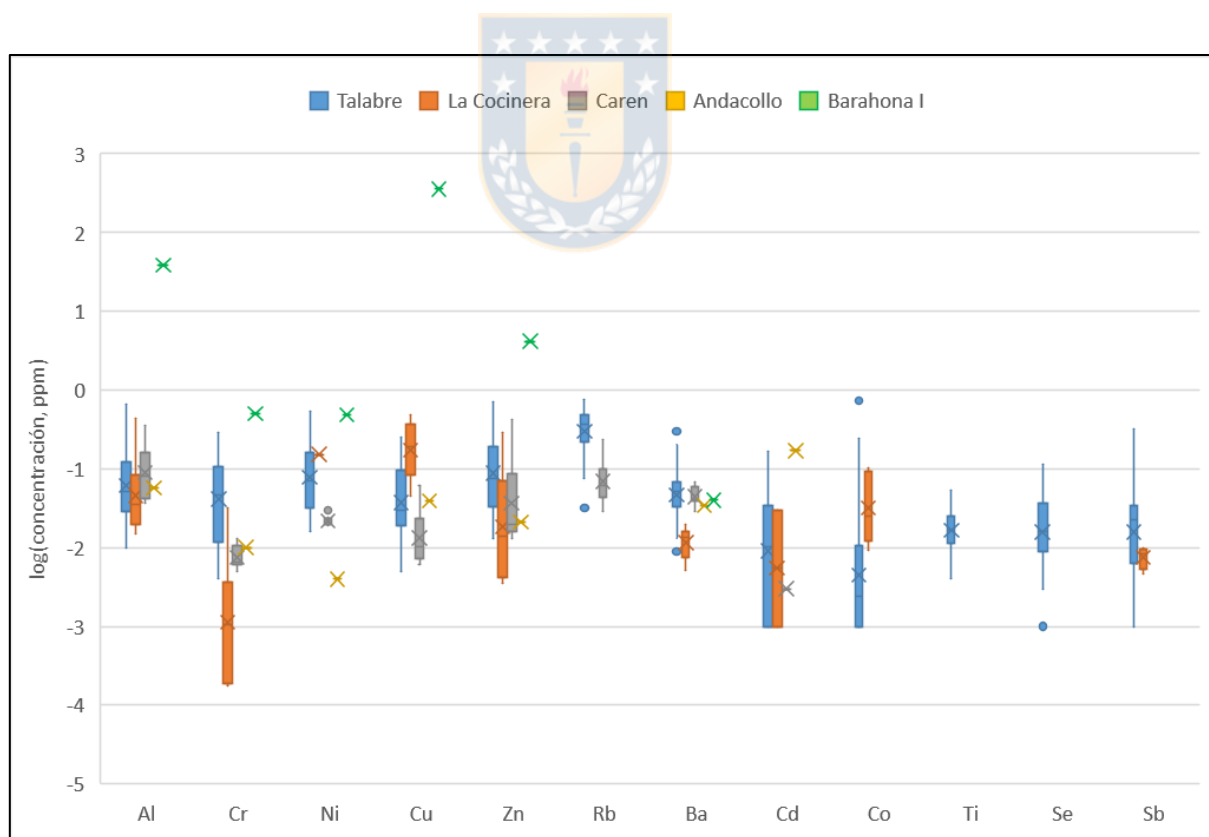


Figura 3.11: Diagrama de cajas para Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Ba, Cd, Co, Ti, Se y Sb.

Respecto a los elementos traza, el tranque Talabre es el que cuenta con las más altas concentraciones, con excepción de hierro, aluminio, cromo, cobre, zinc, y de silicio, puesto que de este último no se tiene información para dicho tranque. Esto se debe a su mayor mineralización, dominada con la alta concentración de los elementos mayores. Barahona I presenta valores anómalos de silicio, hierro, aluminio, cromo, cobre y zinc, lo cual podría ser explicado por la presencia de ciertos sulfuros con alto contenido de hierro y cobre como calcopirita, también con sulfuros de metales de base como esfalerita, mientras que la anomalía de silicio puede ser explicada por disolución de calcedonia, o bien por ausencia de interacción con agua de lluvia, ya que ésta puede diluir la concentración de elementos, y la muestra de este tranque tiene, en general, altas concentraciones. Así también, la mayoría de los elementos traza son muy variables entre todos los tranques, lo cual indica que la disolución y precipitación de minerales juega un rol fundamental en el contenido de estos elementos. Algunas excepciones a esto, es decir, elementos menos variables entre los tranques, serían el aluminio, cobre, zinc y rubidio, quienes tendrían un comportamiento más conservativo.



4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

4.1. Estadística descriptiva

Mediante estadística descriptiva se busca realizar una primera evaluación del comportamiento de los elementos químicos analizados. Para ello, se consideró el promedio (\bar{X}) y la desviación estándar (σ) de los datos del análisis químico, para todos los tranques juntos, con el fin de calcular los coeficientes de variación (C.V.) de cada elemento:

$$C.V. = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\%$$

El coeficiente de variación permite estimar a grandes rasgos qué elementos tienen concentraciones más variables y cuáles son menos variables. Si el coeficiente de variación es bajo, es un elemento más conservativo, mientras que, si es más alto, es un elemento más variable. Así, los elementos más conservativos corresponden a Ca, SO₄, Ti, K, Na, Ba, V, Cl, Se y Sb, cuyo C.V. fluctúa entre 7% y 30%, mientras que los más variables son Al, B, Fe, Zn, Mo, As y Mn, cuyo C.V. fluctúa entre 75% y 435% (este alto porcentaje se debe a que la media para algunos elementos resultó ser significativamente menor a su desviación estándar). El resto de elementos tiene un comportamiento intermedio.

Además, la elaboración de histogramas permite determinar si la distribución de los elementos es normal, log-normal u otra. En este caso, sólo calcio y estroncio presentan distribución normal. El resto de los elementos tiene distribución log-normal. A continuación, son presentados dos ejemplos de los histogramas, uno para el calcio (normal) y otro para sodio (log-normal).

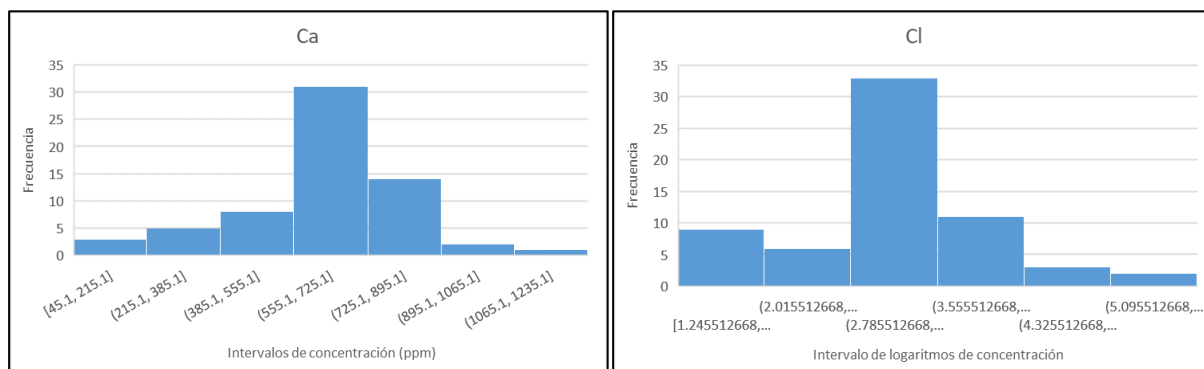


Figura 4.1: Ejemplos de histogramas realizados. A la izquierda, histograma para calcio (distribución normal) y a la derecha, histograma para cloro (distribución log-normal).

Esto implica que, bajo este análisis, se puede afirmar que Ca y Sr son elementos controlados por la disolución o precipitación de un mineral común a todos los tranques de relaves, como podría ser plagioclasa, yeso, u otro, mientras que los otros elementos están en concentraciones variables y por ende están controlados por algún factor específico.

4.2. Metodología del análisis multivariable

Un total de 64 análisis químicos de muestras de aguas, de los cuales 48 provienen del tranque de relaves Talabre, 8 del embalse Carén, 1 de Barahona I, 1 de Andacollo y 6 de La Cocinera, fueron analizados con estadística multivariable. En este caso, las variables que se relacionarán estadísticamente corresponden a los elementos químicos y en algunos casos a parámetros fisicoquímicos.

4.2.1. Regresión y análisis de componentes principales (ACP)

La regresión de los datos de análisis químico de muestras de agua de tranques de relaves consiste en encontrar aquellos valores “perdidos” o faltantes en la base de datos. La falta de estos datos puede deberse a que algunos elementos se encontraban bajo el límite de detección del instrumento que se utilizó para realizar el análisis, o bien, a que no en todos los tranques se midieron los mismos elementos; en algunos se midieron más elementos y en otros menos.

Este paso es esencial para poder realizar el análisis de componentes principales (ACP) en lenguaje de programación R (R Core Team, 2017), ya que no es posible llevar a cabo este análisis con datos perdidos. El tipo de regresión utilizado depende del tipo de distribución del elemento, por lo tanto, para calcio y estroncio, al tener distribución normal, fue utilizada la regresión lineal, mientras que, para el resto de elementos químicos, con distribución log-normal, fue utilizada la regresión logarítmica.

El ACP es un análisis multivariable que busca encontrar “factores” virtuales, llamados componentes principales, los cuales matemáticamente corresponden a vectores propios o “*eigenvectors*” derivados de la descomposición de la matriz de covarianzas. Estos vectores, no correlacionados entre sí, agrupan las variables, en este caso los elementos químicos, de tal modo que, en dicho factor, los datos de las variables alcanzan la varianza máxima, para luego ir disminuyendo hacia los siguientes factores. El objetivo de realizar un ACP es disminuir el número

de variables que serán introducidas al análisis de conglomerados jerárquico, ya que el valor óptimo de variables (n) para esta cantidad de muestras ($m=64$) es de 5 variables (Peres-Neto y otros, 2005).

$$m > 2^n$$

Es importante destacar que la varianza total explicada por estos 5 componentes principales debe ser igual o mayor al 70-80% para que sea representativo del total de datos.

Para la visualización de los resultados en R se utilizó el paquete o librería de visualización “*ggplot2*” (Wickham, 2010), uno de los más difundidos para generar diferentes tipos de gráficos en R.

4.2.2. Análisis de conglomerados jerárquicos

El análisis de conglomerados jerárquicos por muestras se realizó en el *software IBM SPSS Statistics* y *RStudio* con uso de lenguaje de programación *R* (R Core Team, 2017). Este procedimiento permite aglomerar tanto “casos” (elementos químicos en este estudio) como “variables” (muestras) de manera jerárquica, es decir, siguiendo un orden de agrupación de datos, a partir de la asociación de los dos elementos más próximos u homogéneos, para luego agrupar los elementos en conglomerados cada vez más grandes y heterogéneos entre sí, hasta que todos los datos queden dentro de un solo conglomerado global (Vilà Baños y otros, 2014). Para efectos de este trabajo, se conglomerará por variables, es decir, por muestras.

El análisis comienza con el cálculo de la matriz de distancias, en este caso con el método de la distancia euclídea al cuadrado (ecuación 1), el cual consiste en una medida de disimilaridad (pone énfasis en el grado de diferencia o lejanía entre dos elementos) correspondiente a la sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre los valores de las variables (X e Y) (Bourbaki, 1987).

$$SEUCLID (X, Y) = \sum_i (X_i - Y_i)^2$$

Dentro de las opciones de configuración de los conglomerados jerárquicos en el *software*, está la transformación de valores, mediante estandarización, que consiste en normalizar los datos a un rango de valores definidos, por ejemplo, de 0 a 1, proporcionalmente. En este trabajo de memoria se llevaron a cabo análisis sin estandarización y con estandarización (en el rango de 0 a 1).

El resultado que mejor muestra los resultados gráficamente es el dendrograma, otorgado por el mismo programa al momento de ejecutar este análisis. En este tipo de diagrama se pueden visualizar tanto los conglomerados (o grupos) pequeños como los conglomerados más grandes, y a su vez las relaciones de distancias entre las muestras de manera gráfica. Así, las variables unidas por líneas más cortas tienen una relación de distancia menor, y por ende es posible interpretarlas como variables con alguna característica en común.

En aquellas muestras que no tengan información sobre algún elemento químico, ya sea porque se encuentra bajo el límite de detección o porque no se midió, el análisis de conglomerados jerárquicos lo considerará como un valor perdido (Vilá Baños, 2014), pero de igual manera agrupará los otros datos de dichas muestras en el resultado final.

4.2.3. Matrices de correlación

Corresponde a un tipo de análisis factorial que consiste en una tabla de doble entrada, con las mismas variables en la horizontal y en la vertical, en la que se relacionan linealmente dos variables mediante un número entre -1 y 1 llamado coeficiente de correlación de Pearson, el cual muestra la interdependencia en cada pareja de variables. Un coeficiente de correlación mayor o igual a 0,75 indica que las variables tienen un alto grado de correlación, positiva (o directa), o, dicho de otra forma, una dependencia lineal en la que, si una de las variables aumenta, la otra lo hace en la misma proporción. Un valor cercano a -1 indica una correlación negativa (o inversa), es decir, si una aumenta, la otra disminuye en igual proporción (Cuadras, 2019).

Para este estudio, las matrices de correlación, realizadas en *Excel* y *RStudio* (en este último en forma de correlograma), se utilizaron para obtener algunas relaciones entre elementos químicos, de manera complementaria al análisis de conglomerados en *IBM SPSS Statistics* y *RStudio*.

4.2.4. Mediana

La mediana representa el valor de la variable de posición central en un conjunto de datos ordenados de menor a mayor valor (Johnson y Kuby, 2008). En estudios estadísticos en los que se cuenta con un bajo número de datos para una variable, como es el caso de este trabajo con 64 muestras, se recomienda utilizar la mediana en lugar de la media, puesto que la media es más útil en datos más uniformes, lo que se puede lograr contando con un mayor número de datos, mientras que la mediana permite trabajar con valores atípicos disminuyendo el sesgo que éstos puedan introducir en los

resultados (Página web Zendesk, consultada el 15 de noviembre de 2019: <https://support.zendesk.com/hc/es/articles/228989407-La-media-vs-la-mediana>).

Se calculó la mediana para cada grupo obtenido del análisis de conglomerados jerárquico para caracterizar cada uno de ellos, y también fue usada para determinar las muestras típicas de cada grupo que luego serán analizadas en el *software PHREEQC*.

4.2.5. Pruebas estadísticas

Las pruebas estadísticas son usadas para determinar si los grupos definidos con los resultados del análisis de conglomerados jerárquicos corresponden efectivamente a grupos diferentes o no. Las pruebas que se realizarán son las de Kolmogorov-Smirnov (KS), signo de Wilcoxon (W-Sign) y *Sign test*. En todas estas pruebas, el *software IBM SPSS Statistics* calcula un valor “p”, el cual en las pruebas W-Sign y *Sign test*, de ser menor a 0,05, indica que los dos grupos comparados no tienen una diferencia clara que los separe, o pueden ser interpretados como un mismo grupo, y si es mayor a 0,05, son grupos bien definidos. Para la prueba KS, el valor límite es 0,1, ya que este método considera ambos lados de la curva de distribución de datos y por ende el valor p es el doble de las otras dos pruebas (Quezada, 2014).

Cabe destacar que estas pruebas fueron aplicadas a los parámetros fisicoquímicos y a los elementos mayoritarios (Cl, SO₄, Na, K, Ca, Ng), puesto que, en el análisis sin estandarizar de los conglomerados jerárquicos, al ser éstos los elementos químicos con mayor valor numérico en términos de su concentración, son los que finalmente definen las agrupaciones de muestras. Notar que cloro y azufre, en forma de cloruro y sulfato, respectivamente, son elementos químicos que en geoquímica son considerados como elementos traza en la corteza; sin embargo, en hidrogeoquímica son parte de los aniones mayores, junto con carbonato y bicarbonato (Custodio y Llamas, 1983).

4.2.6. Muestras típicas

El método de la distancia de vector fue utilizado para determinar las muestras típicas que serán representativas de cada grupo de muestras, en función de disminuir la cantidad de análisis en *PHREEQC*. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\min d_x = \sqrt{\sum_i (M_i - x_i)^2}$$

Donde d es la distancia de vector, M_i es la mediana de un elemento químico, x_i son las concentraciones de dicho elemento en cada muestra, e i son todos los elementos químicos en estudio.

4.2.7. Cuartiles

Los cuartiles son los 3 valores de una variable que dividen el conjunto total de datos ordenados en 4 partes iguales. De esta manera, el cuartil 1 (Q1) representa al 25% de los datos, el cuartil 2 (Q2) al 50% de los datos, equivalente a la mediana, y el cuartil 3 (Q3) representa al 75%. Este criterio fue aplicado tanto a los parámetros fisicoquímicos como a las concentraciones de los elementos químicos de cada grupo, para comprobar que las muestras típicas elegidas tengan valores de dichas variables entre el cuartil 1 y el cuartil 3, ya que de esta manera se asegura que es una muestra representativa del grupo, es decir, que no presenta anomalías (Mendenhall y Sincich, 1997).

4.3. Resultados

4.3.1. Análisis de componentes principales (ACP)

El ACP arroja 6 factores que explican el 75,8 % de la varianza total (tabla 4.1).

Tabla 4.1: Factores a considerar del análisis de componentes principales. PC: *Principal Component*.

Factor	Varianza explicada (%)
PC1	27,7
PC2	15,0
PC3	12,4
PC4	7,4
PC5	6,8
PC6	6,5
Total	75,8

La representación vectorial del factor 1 indica que está correlacionado de forma positiva con Na, K, Li, Rb y Ti, y con menor fuerza con Ba, Cs, B y Se. Además, existe cierta correlación de este factor con alcalinidad, la que a su vez está relacionada con Ca, y es posible observar una relación

entre las muestras del tranque Talabre con el factor 1, ya que dichos puntos están agrupados en dirección paralela a este factor (figura 4.1).

Por otro lado, el factor 2 está fuertemente correlacionado de manera positiva con pH, As y Sb, y con menor fuerza con Mo, y tiene una correlación negativa con Cl, Cu, Al y mineralización. Con respecto a los tranques, no existe una correlación directa con este factor (figura 4.2).

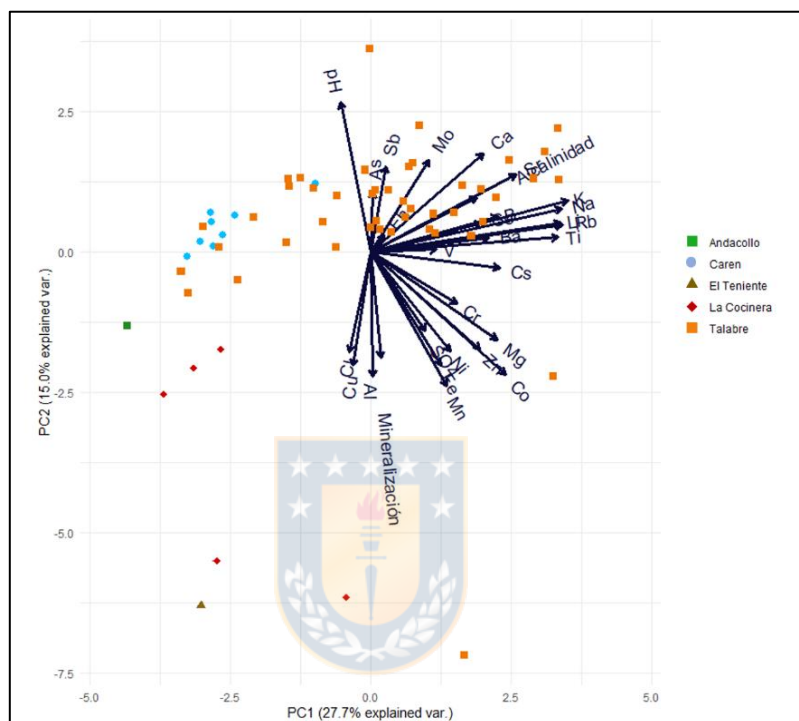


Figura 4.2: Gráfico de factor 1 (PC1) y factor 2 (PC2).

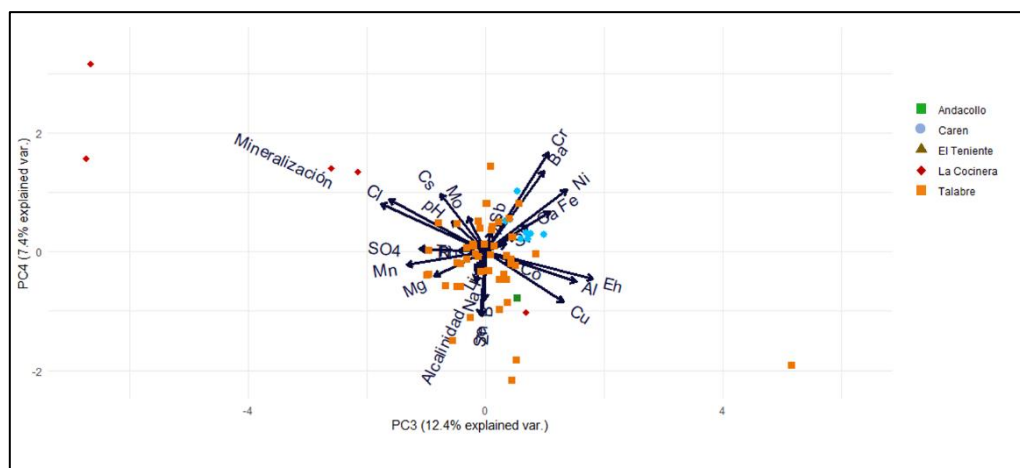


Figura 4.3: Gráfico de factor 3 (PC3) y factor 4 (PC4).

El factor 3 muestra una correlación positiva con Eh y Al, y negativa con SO_4 y Mn, mientras que el factor 4 sólo tiene correlaciones negativas, con los elementos Se, Zn, B, Na y con la alcalinidad. La agrupación por tranques en este gráfico es dispersa, pudiendo identificar una relación, aunque difusa debido a la baja cantidad de puntos, entre el tranque La Cocinera y el factor 3 (figura 4.3).

Tanto el factor 5 como el factor 6 no tienen correlaciones directas con las variables en estudio. No obstante, los vectores diagonales a los ejes muestran que existen variables que se relacionan con ambos factores a la vez (o de forma conjugada), como lo son la alcalinidad, V, Mo, As y Sb (figura 4.4).

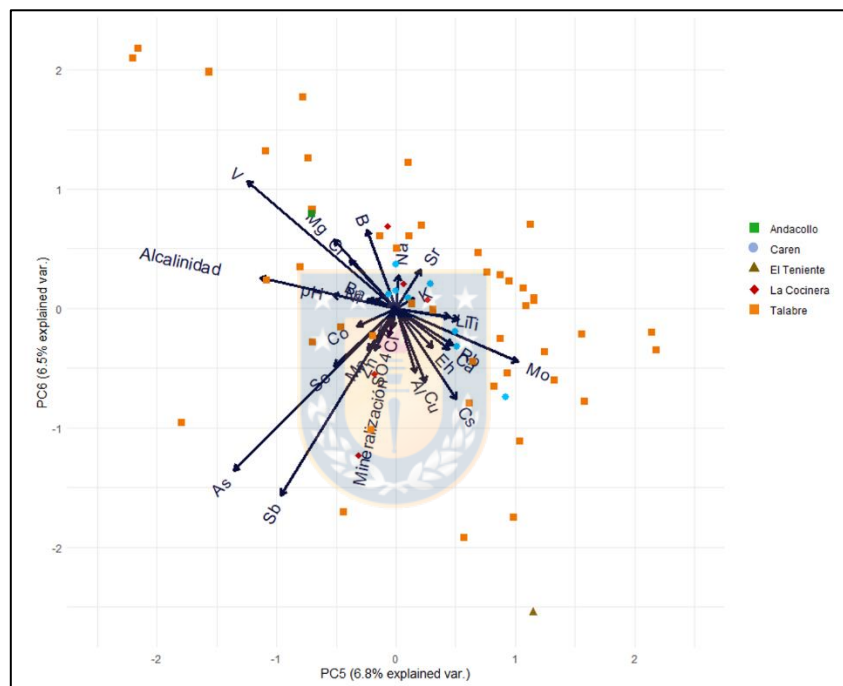


Figura 4.4: Gráfico de factor 5 (PC5) y factor 6 (PC6).

En resumen, las variables que juegan un rol principal en la composición de aguas de relaves, según el ACP, son alcalinidad, pH y mineralización. El crecimiento de la alcalinidad está relacionado con el crecimiento de Na, K, Rb, Li y Ti; de forma análoga, el pH está ligado a As, Sb y Mo, y la mineralización con Cu, Al y Cl.

4.3.2. Análisis de conglomerados jerárquicos

El análisis de conglomerados jerárquicos sin estandarización muestra como resultado 5 grupos de muestras (figuras 4.5 y 4.6), a los que se les ha asignado el nombre de aguas tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV y tipo V. Las muestras que componen cada tipo de agua están indicadas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Detalle de las muestras de agua que componen cada grupo del análisis jerárquico.

Grupo de muestras de aguas	Muestras que lo componen	Número total de muestras por grupo
Tipo I	Caren04, Caren06, Caren07, Caren03, Caren05, Caren08, La Cocinera, Caren01, Caren02, Talabre 11, Talabre20, Talabre07, Teniente, Andacollo.	14 muestras (8 muestras de embalse Carén, 3 muestras de Talabre, y las muestras únicas de La Cocinera, Barahona I (El Teniente) y Andacollo.
Tipo II	Talabre05, Talabre21, Talabre36, Talabre06, Talabre10, Talabre15, Talabre35, Talabre16, Talabre47, Talabre12, Talabre33, Talabre37.	12 muestras (todas de tranque Talabre)
Tipo III	Talabre38, Talabre39, Talabre04, Talabre27, Talabre17, Talabre28, Talabre46, Talabre23, Talabre18, Talabre19, Talabre08, Talabre14, Talabre02, Talabre22, Talabre01, Talabre48, Talabre31, Talabre41.	18 muestras (todas de tranque Talabre)
Tipo IV	Talabre26, Talabre40, Talabre43, Talabre09, Talabre25, Talabre03, Talabre24, Talabre30, Talabre42, Talabre45.	10 muestras (todas de tranque Talabre)
Tipo V	Pozo 50, Pozo 51, Pozo 52, Pozo 53, Pozo 54	5 muestras (todas del tranque La Cocinera)

El orden correlativo en el nombre de los grupos, del 1 al 5, fue asignado manualmente de acuerdo con las características propias de cada grupo, que luego serán comentadas en el subcapítulo de discusión. El programa no entrega los grupos con nombres y a priori, no necesariamente existe una relación entre ellos.

Las medianas y desviaciones estándar aproximadas, tanto de los parámetros fisicoquímicos como de las concentraciones de elementos mayoritarios, de cada grupo, están representadas en la tabla 4.3. La mineralización en una muestra de agua corresponde a la suma de todas las concentraciones de los elementos químicos medidos que contiene (Armijo y San Martín, 1994), teniendo en cuenta que los elementos mayores (Na, K, Ca, Mg, SO₄, Cl, HCO₃⁻ y CO₃²⁻) son los que aportan la mayor parte del valor numérico de este parámetro. Los iones bicarbonato y carbonato no fueron medidos en el análisis químico, pero fueron calculados posteriormente en *PHREEQC*, al igual que la alcalinidad, en función de la temperatura, pH, Eh, composición de elementos mayores medidos y CO₂ atmosférico, obteniendo valores para bicarbonato entre 0,001 y 257 ppm y para carbonato entre 0,001 y 74 ppm. Debido a los bajos valores obtenidos para estos dos componentes, no fueron considerados en la descripción estadística de los datos.

Tabla 4.3: Valores de mediana y desviación estándar (esta última señalada en paréntesis junto a cada mediana) de cada grupo definido mediante análisis de conglomerados jerárquico. n = número de muestras por grupo.

Factor	Unidad de medida	Tipo I (n = 14)	Tipo II (n = 12)	Tipo III (n = 18)	Tipo IV (n = 10)	Tipo V (n = 5)
Profundidad	m	1 (2)	3 (3)	1 (3)	3 (3)	4 (0)
pH	-	8,1 (2)	8,3 (1)	7,7 (1,4)	7,2 (0,7)	6,68 (0,32)
Eh	mV	307 (104)	296 (123)	332,5 (92.4)	280 (104)	-14 (18)
Alcalinidad	mg/L de CaCO ₃	34 (29)	80 (73)	100 (74)	95 (82)	2 (2,6)
Cl	ppm	50 (190)	1212 (648)	2725 (702)	4878 (1203)	52000 (89447)
SO ₄	ppm	1823 (600)	2514 (511)	3071 (426)	3686 (765)	1980 (11391)
Na	ppm	107 (312)	1515 (826)	2359 (431)	3895 (665)	202 (60)
K	ppm	69 (72)	185 (102)	287 (67)	443 (114)	39,6 (26,1)
Ca	ppm	603 (190)	623 (173)	712 (73)	774 (221)	372 (153)
Mineralización	ppm	2782 (994)	6462 (1033)	9770 (1230)	13703(2258)	73526 (86670)

4.3.3. Matrices de correlación

Las matrices de correlación obtenidas para los tranques Talabre, Carén, La Cocinera (Anexo *Excel*), y el conjunto de los 3 tranques, representadas mediante un correlograma (figura 4.7), muestran una alta correlación positiva entre los siguientes elementos químicos:

- Talabre: SO₄-Mn, SO₄-Cd, Al-Cu, Al-Ni, Ca-Sr, Mn-Co, Fe-Ni, Sb-As.
- Caren: Cu-Cl, Cl-Mo, Cu- SO₄, SO₄-Mo, Na-Mo, B-Mo, Ba-Cr, Mg-As.

- La Cocinera: Ba-Sb, Ba-Co, Na-Al, Ca-Al, Si-Al, Co-Cu, Co-Sb, Co-Zn, Cu-Zn, Ca-Co, Sb-Si, Ca-Sb, Ca-Si, Ba-Ca.
- Todos los tranques: Cl-Na-K-Li-Rb-SO₄, Cu-Al, Ca-Sr, Cr-Ni, Cr-Ba, Mn-Zn.

La interpretación de estos resultados se detallará en el apartado de discusión de este capítulo.

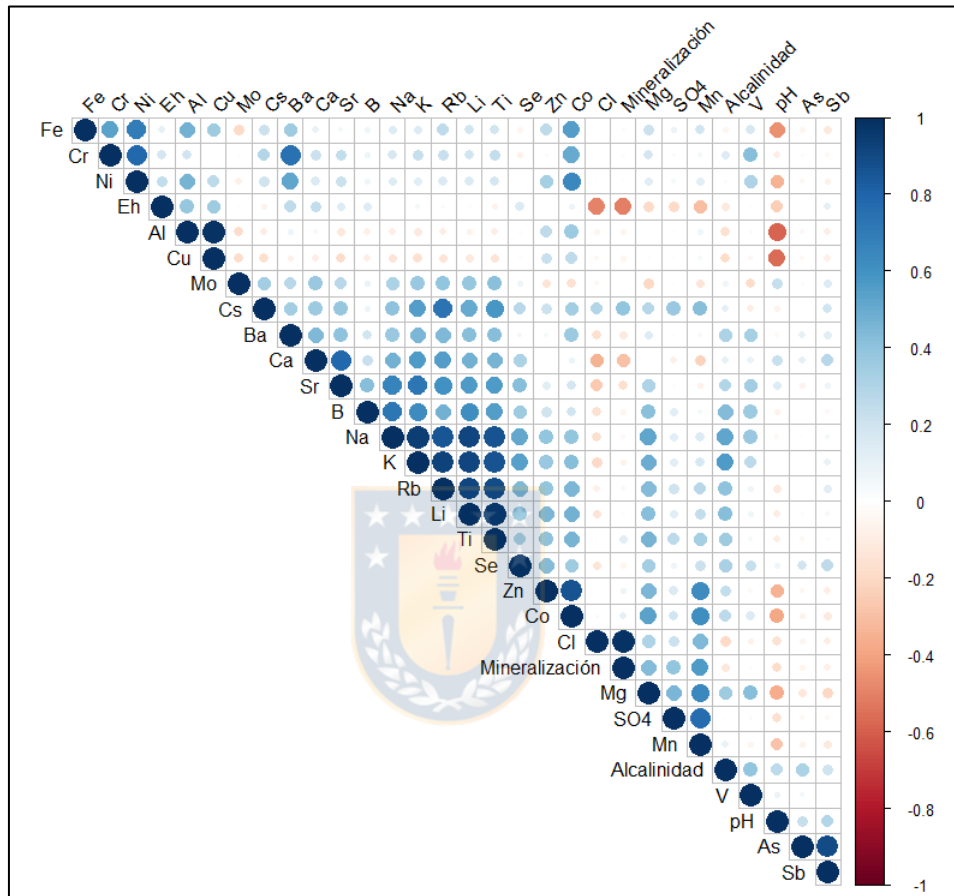


Figura 4.7: Correlograma con muestras de agua de todos los tranques de relaves.

4.4. Discusión

4.4.1 Validez de la clasificación propuesta

Con el análisis estadístico se propone una clasificación para las aguas de relaves, basada en la mineralización que contienen. La clasificación consiste en 5 tipos de aguas, enumeradas con números romanos desde I a V, donde las aguas de tipo I son aquellas que tienen una mineralización que va desde 454 ppm hasta las 5000 ppm, seguidas por las aguas de tipo II, desde 5000 ppm hasta

8000 ppm, luego las de tipo III desde 8000 ppm a 12000 ppm, posteriormente las aguas de tipo IV, que serán aquellas con una mineralización sobre las 12000 ppm a 30000 ppm, y finalmente las aguas de tipo V, que abarcan desde las 30000 ppm hasta 253790 ppm de mineralización.

Para comprobar que la clasificación de grupos es adecuada, se aplicaron las tres pruebas estadísticas señaladas anteriormente (tabla 4.4), excepto para tipo V ya que la clusterización jerárquica indica que es un grupo de aguas muy diferentes y por lo tanto no es necesario realizarlas.

Los valores “p” en las pruebas estadísticas indican que los grupos de muestras definidos sí son diferentes unos de otros.

Cabe destacar que las pruebas estadísticas no se aplicaron para las muestras de tipo V puesto que es un grupo con valores de mineralización muy alejados del resto de los grupos.

4.4.2 Los tipos de agua de relaves

Las aguas de tipo I son aguas con baja mineralización, con una mediana de 2782 ppm, a la cual le siguen las aguas de tipo II, con 6462 ppm, las de tipo III con 9770, las aguas de tipo IV, con alta mineralización, cuya mediana es 13703 ppm, y por último las aguas de tipo V con 73526 ppm (tabla 4.3). De este análisis surge la hipótesis que aquellas aguas con valores de mineralización más bajo, en este caso las de tipo I, son aguas más jóvenes, o, dicho de otra manera, son aguas que llevan menos tiempo en el tranque de relaves, y así la disolución de minerales de la fase sólida, que libera elementos químicos hacia el agua, se encontraría en sus primeros estadios. Otra posibilidad es que correspondan a aguas diluidas por el agua de lluvia. Por el contrario, las aguas con mayor valor de mineralización, las de tipo IV y V, han permanecido durante más tiempo en el tranque y por ende han estado expuestas a diferentes procesos como evaporación, contacto con evaporitas, o disolución/precipitación de minerales, ocasionando su re-concentración. Las aguas de tipo II y tipo III representan las características de las aguas en períodos de tiempo intermedio, marcando la transición desde las aguas menos evolucionadas hacia las más evolucionadas. Esta hipótesis será discutida con los resultados del modelamiento termodinámico realizado en *PHREEQC*.

Por otra parte, las aguas de tipo I son más superficiales, al igual que las de tipo III. Sin embargo, el parámetro de la profundidad muestra una alta desviación estándar y valores “p” altos en las pruebas estadísticas, por lo que no se puede afirmar con seguridad. Lo mismo sucede con el Eh y la alcalinidad, no hay una relación clara entre los diferentes tipos de aguas.

Tabla 4.4: Pruebas estadísticas aplicadas a los resultados del análisis jerárquico. Sign: Sign test (valor crítico $p=0,005$); Wilcoxon: signo de Wilcoxon (valor crítico $p=0,005$); KS: Kolmogórov-Smirnov (valor crítico $p=0,01$). Los colores indican el significado del resultado. Rojo: no hay diferencia entre los tipos comparados; verde: tipos diferentes; amarillo: no muestra tendencia clara.

Variable	Prueba estadística	Tipo I-II	Tipo I-III	Tipo I-IV	Tipo II-III	Tipo II-IV	Tipo III-IV
Profundidad	Sign	1,000	0,727	0,070	0,754	0,727	0,727
	Wilcoxon	0,594	0,401	0,069	0,241	0,263	0,674
	KS	0,355	0,461	0,282	0,620	0,599	0,884
pH	Sign	0,180	0,774	0,109	0,388	0,754	0,002
	Wilcoxon	0,272	0,308	0,333	0,071	0,386	0,005
	KS	0,763	0,928	0,150	0,635	0,517	0,009
Eh	Sign	0,424	0,146	1,000	0,774	1,000	0,344
	Wilcoxon	0,363	0,084	0,721	0,272	0,878	0,508
	KS	0,727	0,718	0,612	0,512	0,517	0,645
Alcalinidad	Sign	0,109	1,000	0,008	0,549	0,754	1,000
	Wilcoxon	0,022	0,214	0,012	0,824	0,683	0,286
	KS	0,104	0,206	0,032	0,956	0,647	0,831
Cl	Sign	0,000	0,000	0,002	0,006	0,021	0,002
	Wilcoxon	0,001	0,002	0,005	0,003	0,009	0,005
	KS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO4	Sign	0,000	0,039	0,002	0,006	0,344	0,021
	Wilcoxon	0,001	0,010	0,005	0,003	0,169	0,037
	KS	0,000	0,003	0,001	0,164	0,044	0,002
Na	Sign	0,000	0,000	0,002	0,146	0,002	0,021
	Wilcoxon	0,001	0,002	0,005	0,019	0,005	0,007
	KS	0,000	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000
K	Sign	1,000	0,388	1,000	0,146	0,002	0,021
	Wilcoxon	0,245	0,041	0,799	0,041	0,005	0,007
	KS	0,039	0,186	0,108	0,036	0,000	0,000
Ca	Sign	0,013	0,388	0,021	0,146	0,344	0,344
	Wilcoxon	0,007	0,347	0,009	0,084	0,139	0,047
	KS	0,003	0,718	0,007	0,164	0,318	0,090
Mineralización	Sign	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,002
	Wilcoxon	0,001	0,002	0,005	0,002	0,005	0,005
	KS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Los cuatro grupos definidos mediante este análisis tienen rangos de mineralización bien definidos, por lo que corresponde a la característica distintiva que permite realizar esta clasificación y caracterizar de mejor manera los grupos. De igual forma, el cloro es un elemento que marca diferencias entre los grupos.

El pH no muestra diferencia en los grupos excepto entre los tipos III y IV, sin embargo, los datos indican una tendencia a la disminución gradual desde valores alcalinos en los tipos I y II hacia valores neutros en los tipos III y IV (figura 4.8). Además, dos de las tres pruebas estadísticas aplicadas muestran que entre las aguas de tipo III y IV hay diferencia en el pH, siendo las de tipo IV más ácidas que las de tipo III. Esto apoyaría a la hipótesis propuesta por Smuda y otros (2014), en donde se plantea que las aguas de los relaves evolucionan desde estados alcalinos hacia estados neutros-ácidos conforme transcurre el tiempo, y, además, respalda la hipótesis propuesta anteriormente, de que la mineralización en las aguas es proporcional al tiempo transcurrido desde que los relaves fueron depositados en el tranque.

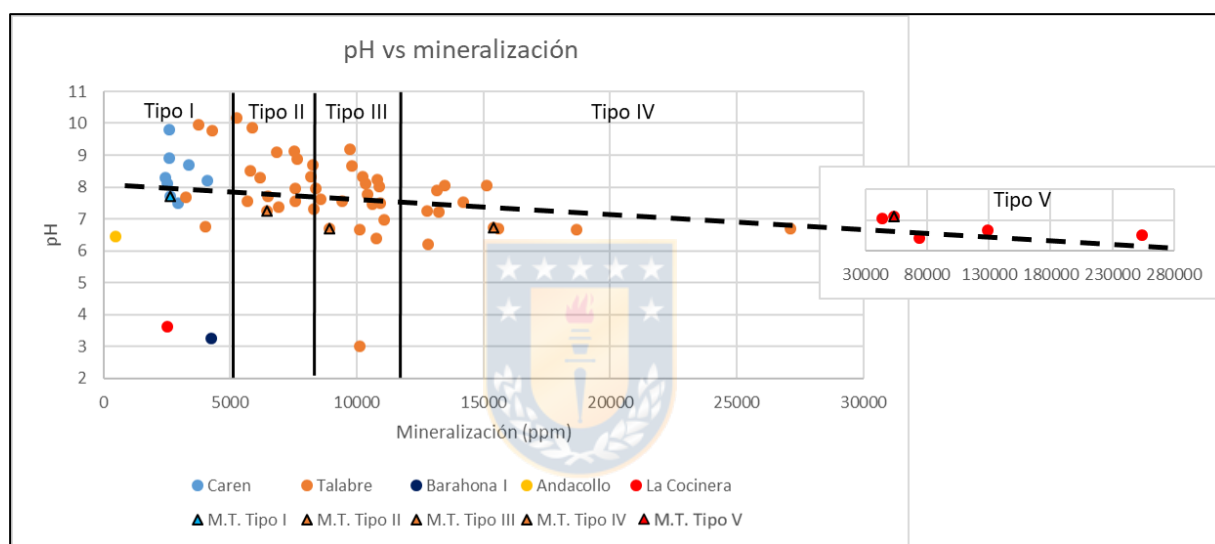


Figura 4.8: Gráfico pH vs mineralización. Línea negra punteada, calculada en *Excel*, indica tendencia de disminución del pH.

Los elementos con mayor concentración en aguas de relaves, o elementos mayores, corresponden a sodio, potasio, calcio, azufre (en forma de sulfato), cloro, y magnesio (en algunos casos). En general, la concentración de éstos supera las 200 ppm. La relación de cada uno de estos elementos con la clasificación propuesta se muestra en los gráficos a continuación (figuras 4.9, 4.10 y 4.11). Al igual que los elementos mayores, la relación de los elementos traza con la clasificación se muestra en los gráficos que siguen a continuación (figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17). Notar que algunos elementos no fueron medidos en algunos tranques de relaves.

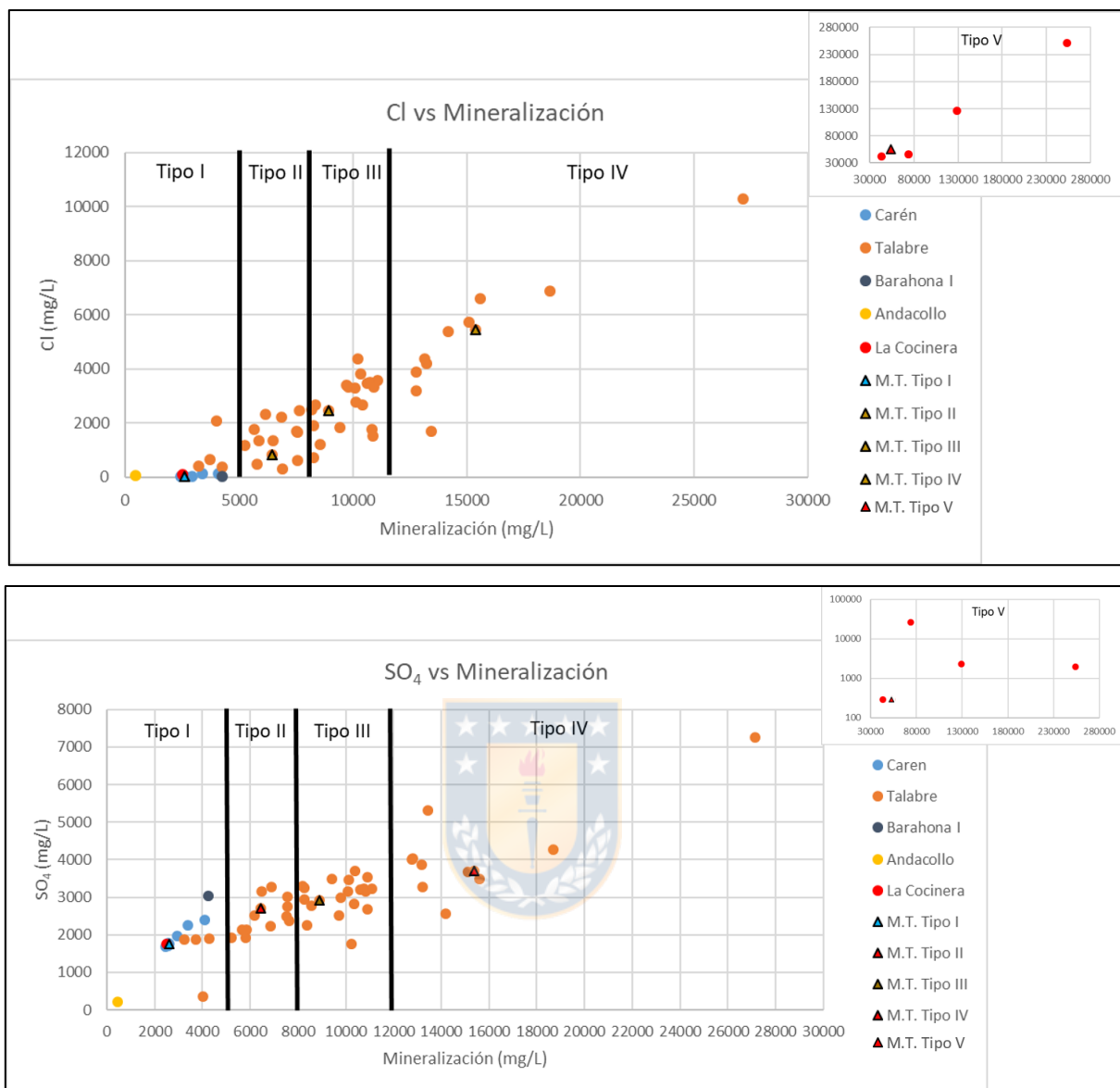


Figura 4.9: Gráficos de concentración de cloro y sulfato de aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

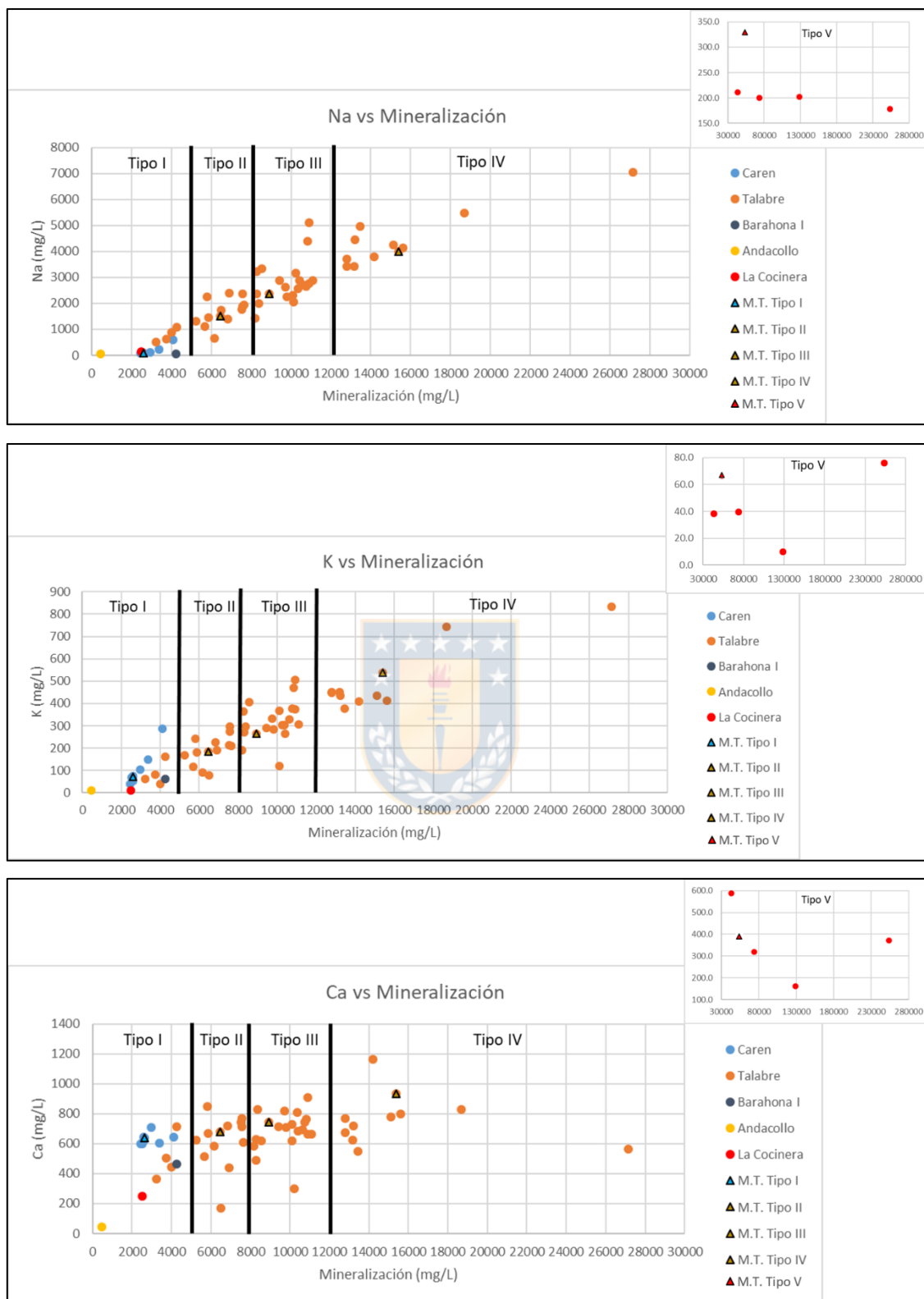


Figura 4.10: Gráficos de concentración de sodio, potasio y calcio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

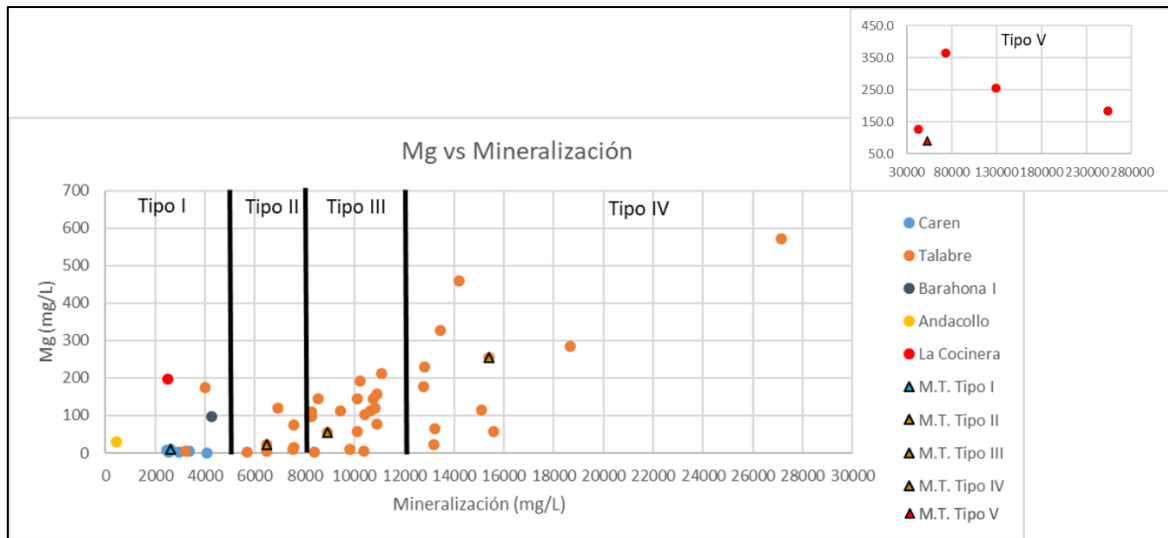


Figura 4.11: Gráficos de concentración de magnesio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

A modo general, es posible apreciar que existe una tendencia, para los 6 elementos mayores (Cl, SO₄, Na, K, Ca y Mg), de aumento de éstos conforme aumenta la mineralización total. Sin embargo, esta tendencia es más fuerte en los elementos Cl y Na, cuyos gráficos muestran que las aguas de tipo I son las que tienen menor concentración, seguidos por las de tipo II, tipo III y finalmente tipo IV, con las aguas más concentradas en estos elementos. Lo anterior, podría ser explicado por procesos de evaporación, puesto que es un proceso que permitiría el aumento de la concentración sin un límite, siendo las aguas de tipo IV las aguas que representan los estados más evolucionados con respecto a la evaporación.

El resto de los elementos mayores, si bien aumentan con la mineralización total, muestran cierto “traslape” en los grupos. Por ejemplo, algunas muestras de agua de tipo III tienen igual o incluso menor concentración de azufre que las aguas de tipo II. Esto es consistente con los resultados de las pruebas estadísticas donde se indica que no todos los grupos presentan una diferencia entre sí con respecto a estos elementos. Además, a excepción del potasio, estos elementos muestran un límite en su concentración. Para azufre es aproximadamente 3.500 – 4.000 ppm, para calcio fluctúa en torno a las 800 ppm, y para magnesio entre 250 y 300 ppm. De esta forma, es posible afirmar que azufre, potasio, calcio y magnesio son elementos susceptibles a los procesos de evaporación, debido a la tendencia general de aumento de concentración desde las aguas de tipo I (menos mineralizadas) hacia las aguas de tipo IV (más mineralizadas), pero estos procesos se combinan

con el control por disolución de minerales primarios y/o precipitación de fases secundarias, específicas para cada elemento. Preliminarmente, el control de azufre y calcio puede estar marcado por la precipitación de yeso secundario, el control de potasio puede estar asociado a la disolución de feldespato potásico, y el control de magnesio por la disolución de clorita.

Con respecto a este último elemento (magnesio), es interesante destacar las altas concentraciones en las aguas de tipo V, conformado únicamente por muestras de La Cocinera, ya que puede ser una tendencia específica para este tranque de relaves.

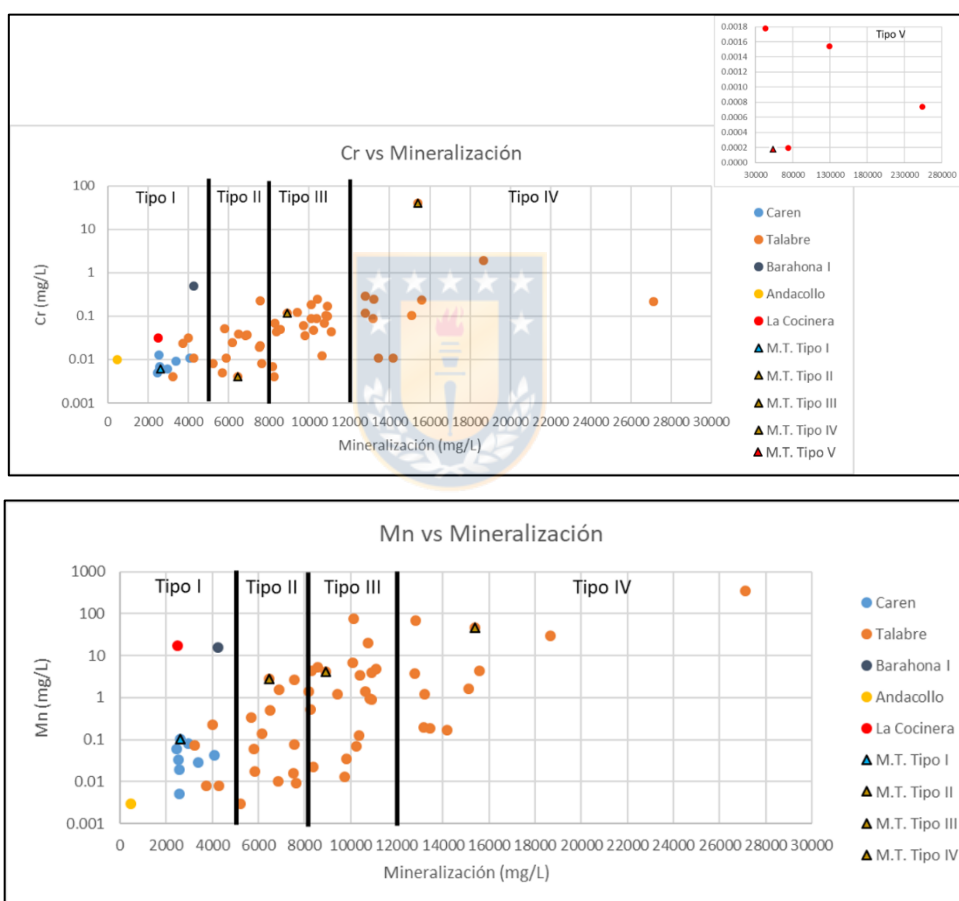


Figura 4.12: Gráficos de concentración de cromo y manganeso en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

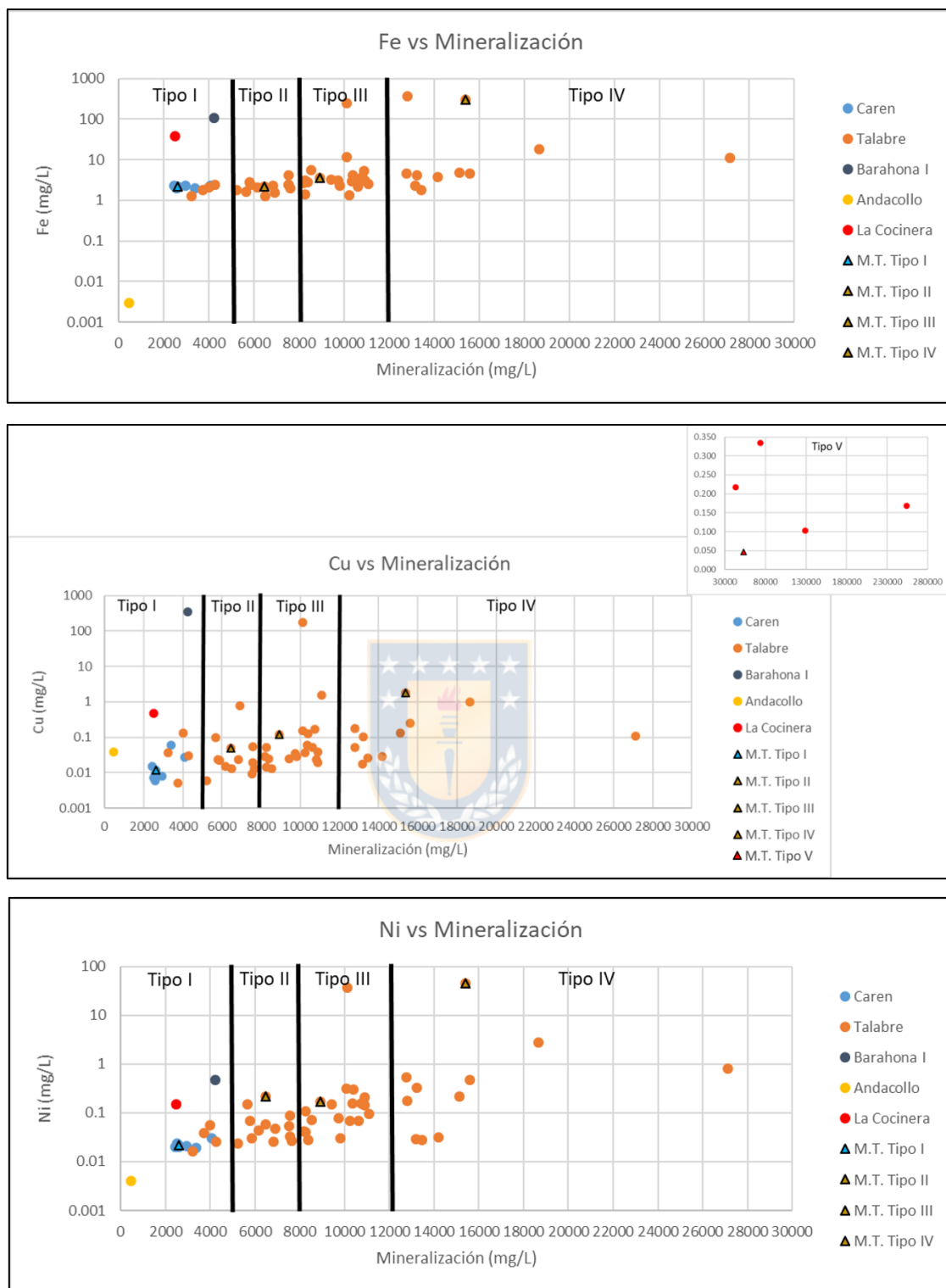


Figura 4.13: Gráficos de concentración de hierro, níquel y cobre en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

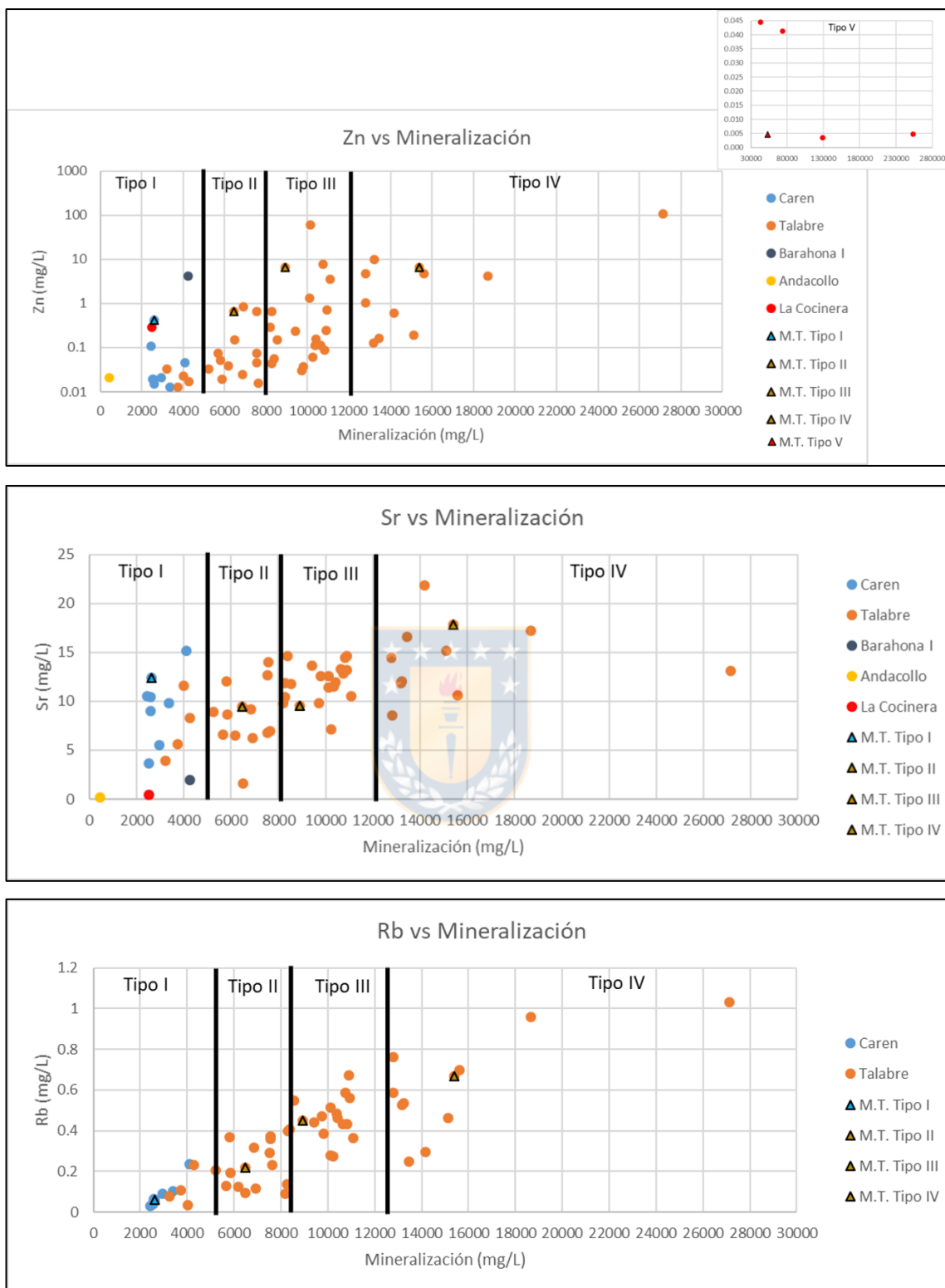


Figura 4.14: Gráficos de concentración de zinc, rubidio y estroncio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

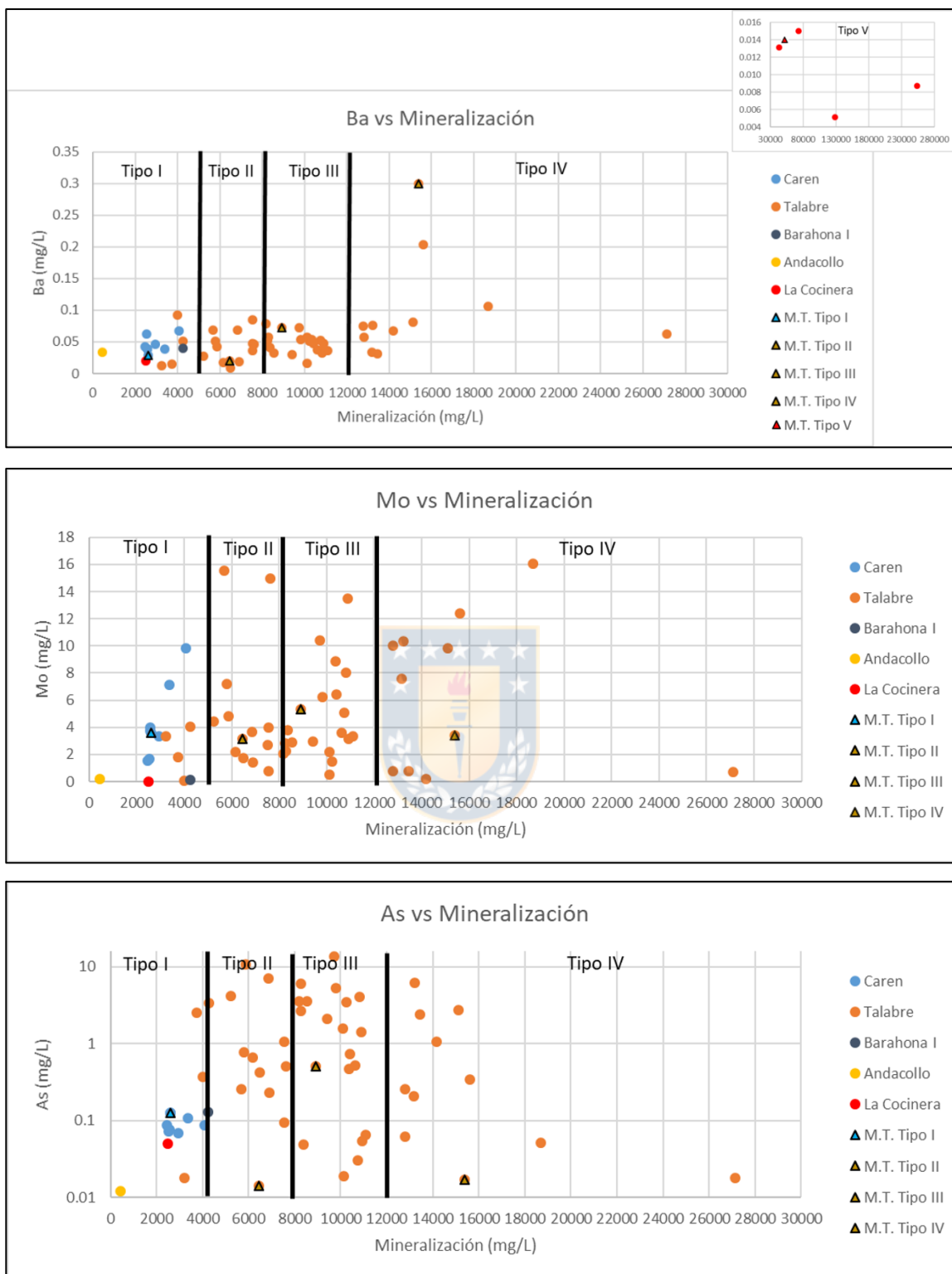


Figura 4.15: Gráficos de concentración de bario, molibdeno y arsénico en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

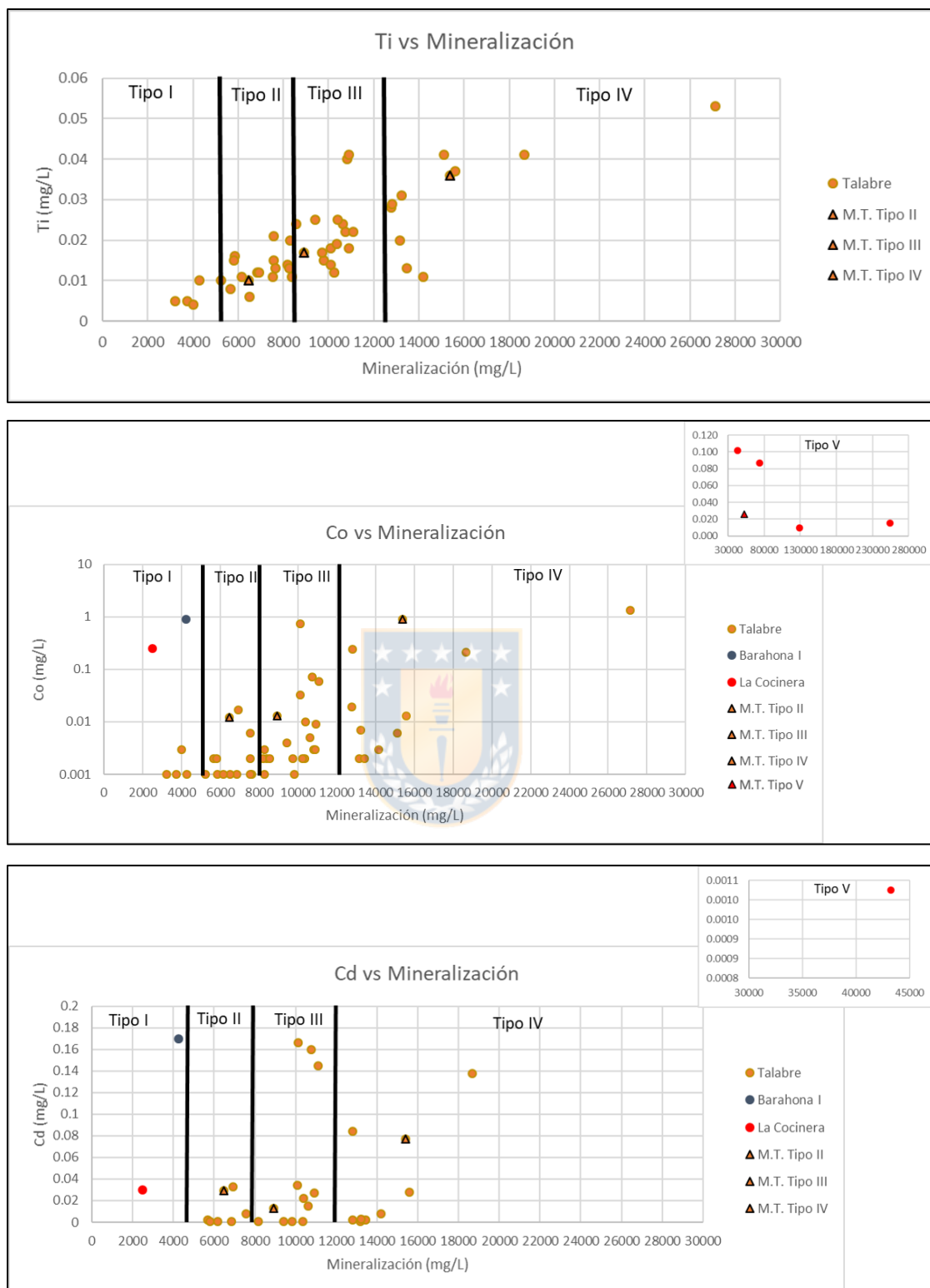


Figura 4.16: Gráficos de concentración de titanio, cobalto y cadmio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

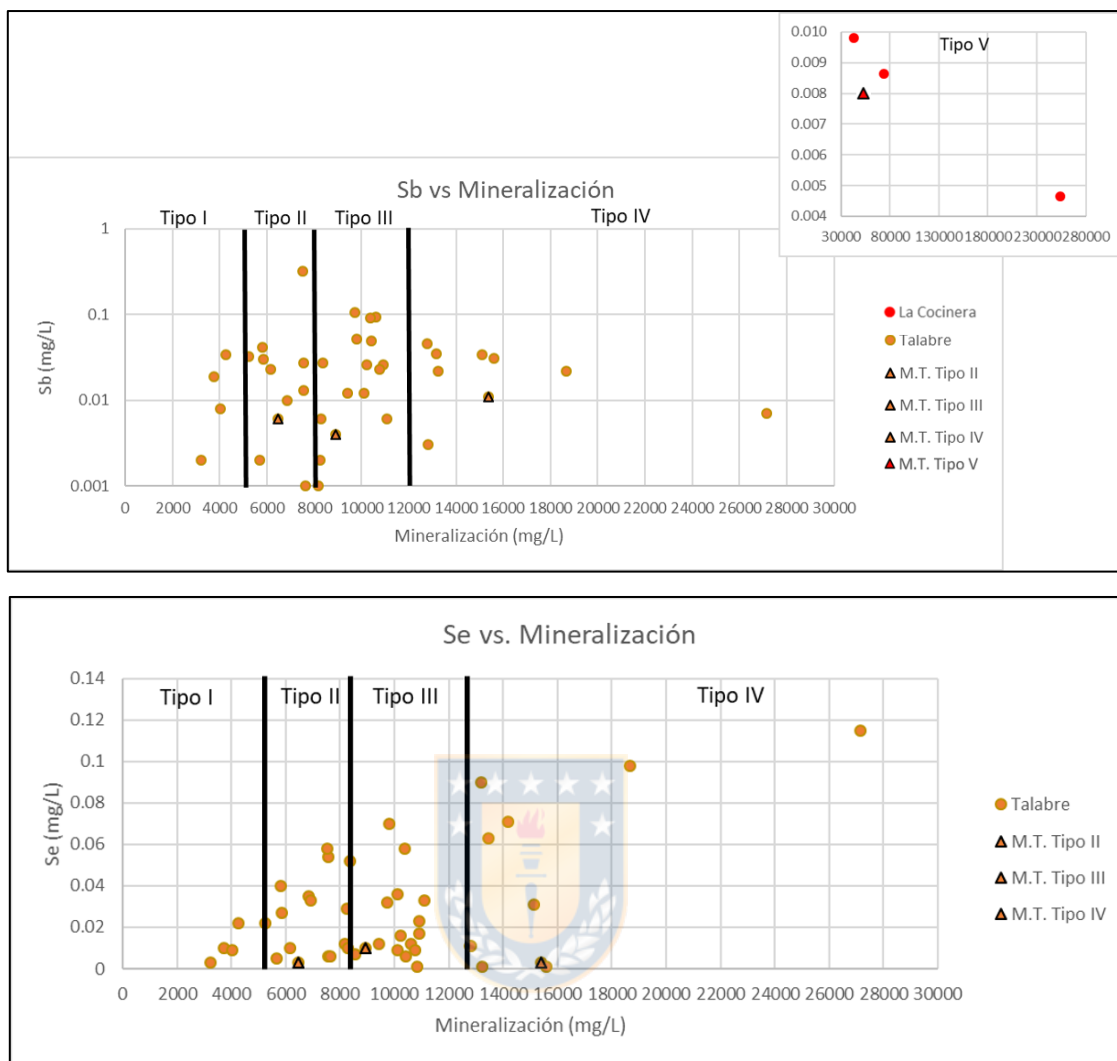


Figura 4.17: Gráfico de concentración de antimonio y selenio en aguas de relaves en cada tipo de agua según la clasificación propuesta.

Con respecto a los elementos traza, Rb y Ti son elementos con comportamiento similar a Na y Cl, con un aumento progresivo con el aumento de la mineralización total. Esta comparación permite establecer que son elementos controlados por evaporación, o bien, que tienen un comportamiento conservativo en este sistema, es decir, poca o nula afinidad por alguna fase mineral, ya sea primaria o secundaria.

En otros elementos como As, Co, Cd, Sb, Mo y Cr, no existe un aumento de concentración con la mineralización, sino una tendencia a mantener valores constantes entre los grupos. Por ejemplo, en todos los tipos de agua, el arsénico alcanza límites de 10 ppm, y, además, es posible observar que

muestras de agua con alta mineralización en tipo IV tienen concentraciones de As mucho menores que las de tipo I. A priori, desde el punto de vista ambiental, esto tiene consecuencias positivas, ya que existe algún factor, el cual podría ser un grupo de minerales saturados (termodinámicamente), que impide el aumento progresivo de estos elementos tóxicos.

Elementos tales como Mn, Cu, Ni, Zn y Se poseen una débil tendencia, pero no menor, al aumento de concentración desde las aguas de tipo I hacia las de tipo IV, debido probablemente a la disolución de sulfuros.

Por último, los elementos Fe y Ba evidencian un claro control por minerales saturados, ya que están restringidos a intervalos de concentración bien definidos y comunes a todos los tipos de agua (1 – 10 ppm y 0,01 – 0,1 ppm, respectivamente), con pocas excepciones de valores anómalos a estos rangos.

Las aguas de tipo V son las aguas con mayor mineralización, muy alejadas de los otros tipos de agua. Por lo tanto, tienen una tendencia diferente de los otros grupos, posiblemente con procesos específicos que ocurren en el tranque La Cocinera.

El paso siguiente a la construcción de estos gráficos es encontrar las razones o factores que expliquen la tendencia general de cada elemento en este grupo de muestras, específicamente en aquellos casos en que los gráficos muestran un “límite” de concentración del elemento, o en la situación contraria, de que no lo presente. Estos factores pueden ser parámetros fisicoquímicos tales como temperatura, pH, condiciones de oxidación o profundidad; factores mineralógicos, por ejemplo, la disolución de ciertos minerales primarios o precipitación de minerales secundarios dentro del tranque de relaves; u otros procesos como evaporación (que puede reconcentrar elementos) o flujos verticales y laterales (que pueden diluir la concentración de los elementos).

Para ello, es necesario hacer uso de herramientas de modelamiento termodinámico, en esta ocasión el *software PHREEQC*, análisis mineralógico por medio de SEM, tanto de resultados expuestos en literatura como los obtenidos en este trabajo, y otros datos bibliográficos de trabajos anteriores.

4.4.3 Elección de muestras típicas

En las concentraciones de los elementos químicos mayores, las pruebas estadísticas indican que los grupos de agua están bien separados, con algunas excepciones en el calcio y potasio. Por lo

tanto, es posible continuar con la selección de una muestra típica de cada tipo de agua (tabla 4.5), con el fin de reducir el número de análisis en *PHREEQC*.

Tabla 4.5: Muestras típicas seleccionadas de cada tipo de agua.

Grupo	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	Tipo 5
Muestra	Carén06	Talabre15	Talabre31	Talabre26	Pozo 53
Profundidad (m)	3	0.59	8	1.2	4
pH	7,7	7,25	6,7	6,73	7,12
Eh (mV)	272	371	299	445	-38
Alcalinidad (mg/L CaCO3)	44	4	76	160	6
Cl (ppm)	28,1	830	2465	5435	52000
SO4 (ppm)	1756	2714	2925	3693	286
Na (ppm)	90,5	1515	2360	4006	329,7
K (ppm)	71,2	185	264	539	66,6
Li (ppm)	0,001	5,07	7,89	13,68	-
B (ppm)	0,18	27,52	32,46	43,56	-
Mg (ppm)	9,965	22.4	54,31	255,33	88,6
Al (ppm)	0,036	0,052	0,04	9,269	0,040
Ca (ppm)	638	681	744	932	387,9
Cr (ppm)	0,006	0,004	0,115	40,29	0,0002
Mn (ppm)	0,102	2,802	4,11	45,36	-
Fe (ppm)	2,15	2,15	3,56	298	-
Ni (ppm)	0,022	0,214	0,17	45,07	-
Cu (ppm)	0,012	0,048	0,122	1,752	0,045
Zn (ppm)	0,424	0,66	6,613	6,472	0,004
Rb (ppm)	0,06	0,219	0,451	0,67	-
Sr (ppm)	12,4	9,47	9,55	17,84	-
Mo (ppm)	3,57	3,14	5,32	3,42	-
Ba (ppm)	0,029	0,02	0,072	0,3	0,014
As (ppm)	0,126	0,014	0,505	0,017	-
Cd (ppm)	0,03	0,029	0,013	0,077	-
Co (ppm)	0,252	0,012	0,013	0,914	0,025
Ti (ppm)	0,005	0,01	0,017	0,036	-
Se (ppm)	0,01	0,003	0,01	0,003	-
Sb (ppm)	0,019	0,006	0,004	0,011	0,008
Mineralización (%)	0,261	0,646	0,892	1,539	5,317

Para ello, se calculan las medianas de cada grupo, y con ella se calcula la distancia de vector de cada muestra a la mediana (tablas 7, 8, 9, 10 y 11, Anexo). Luego, se selecciona la muestra con menor distancia de vector, teniendo en cuenta que las concentraciones de elementos en dicha

muestra estén dentro de los cuartiles Q1 y Q3. Conforme a lo anterior, se logró elegir una muestra típica representativa de cada tipo de agua, con restricciones para los elementos Al, Fe, Ni, Cu, Zn y As, ya que fueron aquellos que no se ajustaron correctamente en el análisis por cuartiles.

4.4.4. Relación entre elementos químicos

Los resultados de las matrices de correlación indican una alta correlación entre ciertos elementos químicos, tanto para cada tranque como para todos los tranques juntos. Cabe destacar que no se realizó un análisis individual a las muestras de Andacollo, Barahona I y La Cocinera obtenidas de Klinck y otros (2002) puesto que corresponden a única muestra por cada tranque, pero sí fueron incluidas en el análisis de todos los tranques en conjunto.

En el tranque Talabre, las correlaciones entre SO_4 -Mn-Cd-Co, indican que manganeso, cadmio y cobalto podrían estar presentes en sulfuros o sulfatos dentro del tranque. En el caso de que estén asociados a sulfatos, significa que pueden existir fases solubles. Sin embargo, al visualizar la relación que tienen dichos elementos con el porcentaje de pirita (figura 4.18), es posible afirmar que el contenido de sulfato es independiente del contenido de pirita de los tranques, por lo tanto, este elemento no está controlado directamente por este mineral, si no por el tiempo que llevan disolviendo los sulfuros. Además, al comparar el tranque Talabre (de mayor porcentaje de pirita) con el tranque La Cocinera (menor contenido de pirita), los elementos manganeso, cadmio y cobalto tienen un comportamiento similar, lo cual significa que el origen de esta relación estadística es el tiempo de disolución de sulfuros.

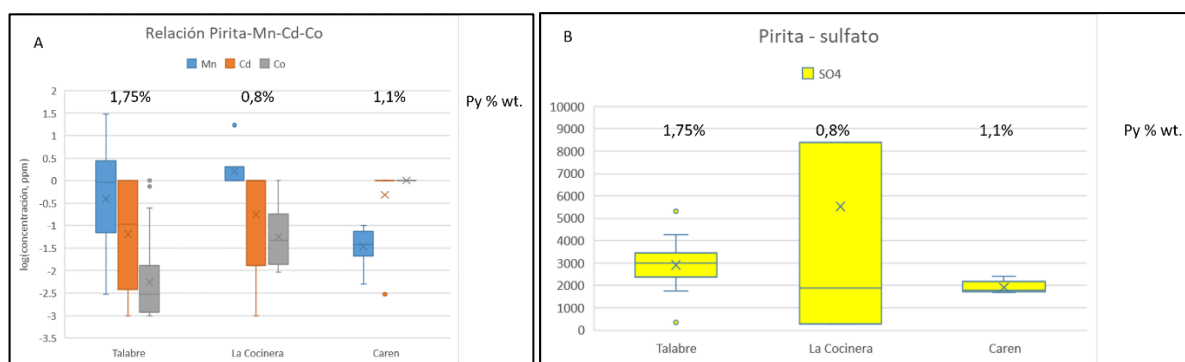


Figura 4.18: Diagramas de cajas que relaciona pirita-Mn-Cd-Co (A) y pirita- SO_4 (B).

Por otra parte, la asociación Al-Cu indicaría la presencia de crisocola, mientras que la asociación Fe-Ni es típica de sulfuros primarios, principalmente pirita. Ca y Sr pueden estar relacionados en

plagioclasas y Sb-As en menas de tipo sulfosales como tetraedrita-tenantita y/o enargita. Todos estos minerales es posible encontrarlos en tranque de relaves ya sea por mineralogía primaria de los yacimientos a partir de los cuales provienen, o por caracterización directa de la fase sólida (Smuda y otros 2008, Smuda y otros, 2014).

En el embalse Caren, hay una importante correlación entre Cl-Cu-Mo-SO₄-Na-B. Este grupo es indicador bastante claro de un proceso de evaporación, debido a la asociación con Cl y Na, que pueden ser más fuertes en períodos cálidos (verano) o más débiles en meses fríos (invierno), con la subsecuente formación, en ambos casos, de sales eflorescentes. En esta correlación, la ausencia de K y Rb se puede deber a que el embalse Carén es el tranque más reciente de los tranques en estudio, puesto que el feldespató potásico, principal mineral que puede aportar estos elementos por disolución, tiene una lenta cinética de disolución (Brantley, 2008, en Novoselov y De Souza Filho, 2015) y a la afinidad de este mineral en el sistema, reflejado en la reducción de la tasa de disolución/precipitación por cercanía al equilibrio (Novoselov y De Souza Filho, 2015).

En particular resulta interesante asociar este proceso a los elementos cobre y molibdeno, dos elementos de interés económico, y en el caso del molibdeno, como un factor ambiental importante de analizar a futuro. Mg-As puede representar la disolución de biotita y/o clorita, puesto que se ha encontrado que dichos minerales presentan arsénico en su estructura en el tranque Barahona II, también de El Teniente (Anexo, tabla 15). El mecanismo más probable para la ocurrencia de arsénico en dichos minerales es la adsorción (Chakraborty y otros, 2007).

En el tranque La Cocinera, existen dos grupos bien identificados. El primero, el grupo de elementos Ba-Sb-Ca-Co-Zn, cuya asociación podría ser explicada por el tipo de yacimiento del cual provienen los relaves de este tranque, del tipo polimetálico, y el segundo grupo, Na-Al-Ca-Si-Sb, explicado por la presencia de silicatos o disolución de plagioclasa (son los elementos principales de dicho mineral), con la particularidad de que se pueda incluir antimonio en la estructura de éstos o de algún otro mineral, lo cual no ha sido documentado en literatura. Es importante señalar que estas muestras, exclusivas de este estudio, son las únicas en las que se midió la concentración de silicio, y por eso fue posible encontrar esta relación. No se descarta que en otros tranques también pueda ser detectada esta señal mediante el análisis multivariable de coeficientes de correlación de Pearson.

En el análisis integrado de todos los tranques, se detectó el grupo de elementos Cl-Na-K-Li-Rb-SO₄, el cual ya había sido encontrado en los tranques Caren y Talabre, que indica evaporación. Las asociaciones Ca-Sr, Cr-Ni, Cr-Ba y Mn-Zn son trazadores petrológicos y de mena comunes de depósitos minerales (Park y Diarmid, 1975). Y, por último, la asociación de Cu y Al, encontrada también en el tranque Talabre, podría indicar la presencia de crisocola y/o alguna fase secundaria de cobre, aunque debido al mayor número de muestras del tranque Talabre, es posible que esta señal se deba al comportamiento particular de este tranque como se señaló anteriormente.

4.4.5. Comparación con aguas naturales

4.4.5.1. Diagrama de Piper

El diagrama propuesto por Arthur Piper en 1944 resulta de gran utilidad para representar gráficamente datos hidroquímicos de aguas (Piper, 1944). En esta oportunidad se realizó el mismo procedimiento para las aguas de relaves (tabla 4.6 y figura 4.19), con el fin de clasificarlas desde el punto de vista de los tipos y facies hidroquímicas de aguas naturales (señaladas en el rombo del diagrama) y discutir acerca de posibles fuentes de los constituyentes disueltos.

Tabla 4.6: Clasificación de las aguas de relaves según el diagrama de Piper.

Tranque	Tipo de agua		Facies hidroquímica
	Cationes	Aniones	
Talabre	Sódico	Clorurado y sulfatado	Cloruradas y/o sulfatadas sódicas
Caren	Cálcico	Sulfatado	Sulfatadas cálcicas
La Cocinera	Magnésico ± cálcico	Clorurado ± sulfatado	Cloruradas y/o sulfatadas cálcicas y/o magnésicas
Barahona I	Cálcico	Sulfatado	Sulfatadas cálcicas
Andacollo	Sin predominio	Sulfatado	Sulfatadas cálcicas y/o magnésicas

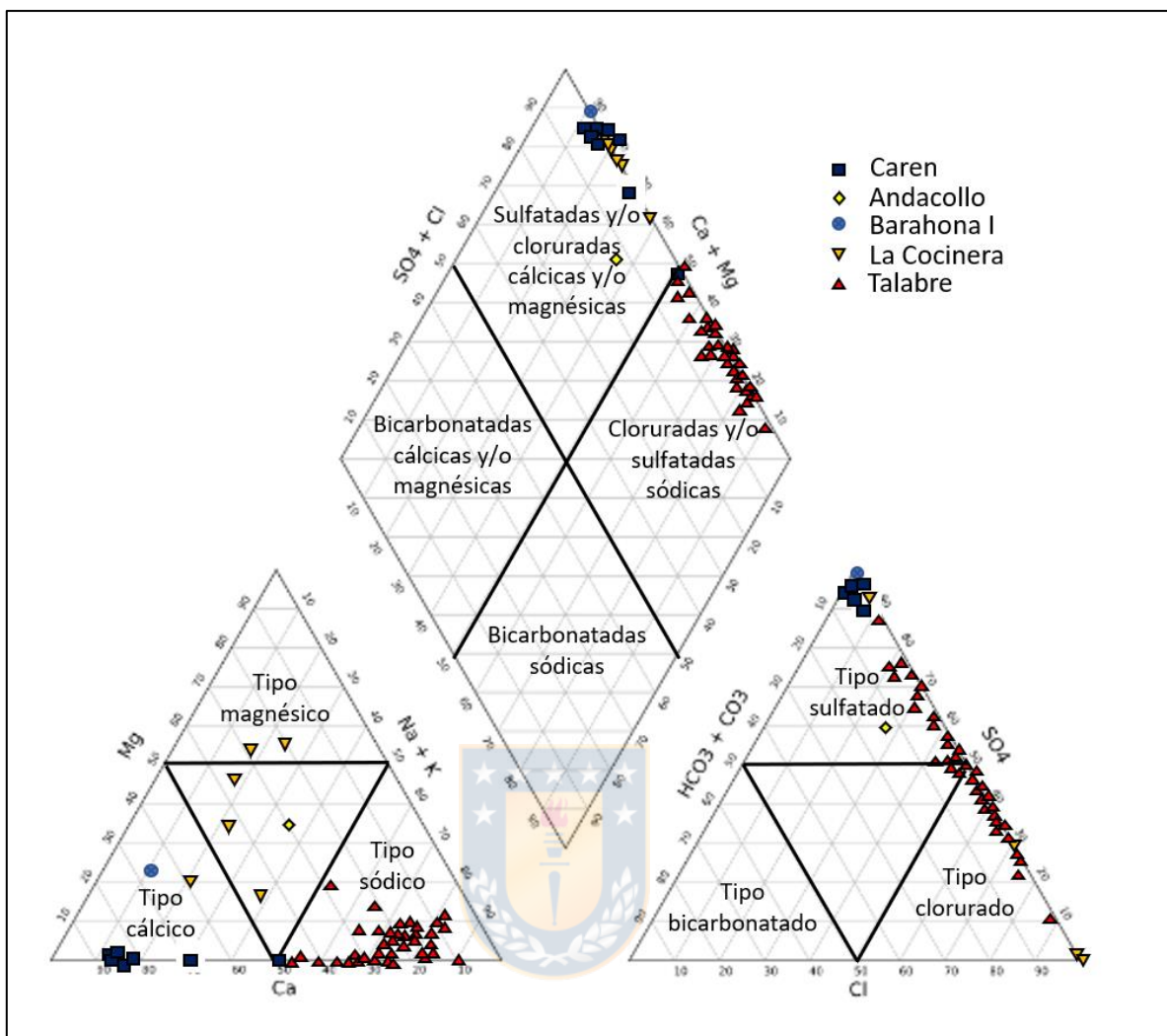


Figura 4.19: Diagrama de Piper para aguas de tranques de relaves chilenos.

Al comparar el diagrama de Piper para aguas de relaves con diagramas de Piper encontrados en bibliografía para otros tipos de agua naturales, se ha encontrado que las aguas del tranque Caren y Barahona I se asemejan a aguas en presencia de procesos como reducción de yeso y oxidación de sulfato, lo cual podría ratificar la ocurrencia de yeso, ya sea como mineral primario y/o secundario en estos tranques, y procesos de oxidación que influyen en la composición química de las aguas. Por otra parte, un pequeño grupo de muestras de agua del tranque Talabre muestra cierta similitud con la composición de agua de mar y salmueras (figura 4.20).

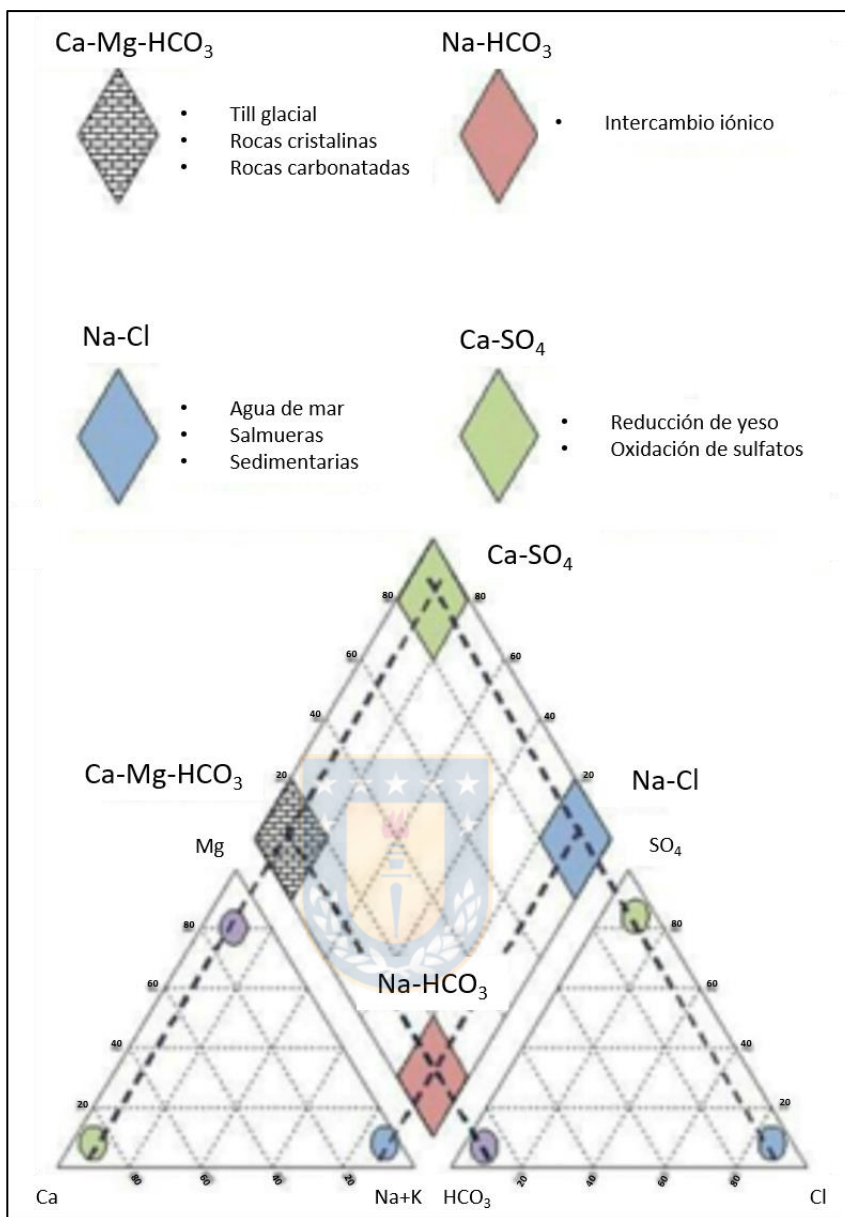


Figura 4.20: Diagrama de Piper para diferentes tipos de aguas naturales.

Fuente: blog Tiloom (<https://www.tiloom.com/diagramas-de-piper/> visitada el 7 de diciembre de 2019).

La clasificación de aguas de relaves en diagramas de Piper también se ha realizado en tranques de Zimbabue (figura 4.21), específicamente de la mina “Iron Duke” (Klinck y otros, 2002), las cuales son comparables con las aguas de los tranques La Cocinera y Andacollo.

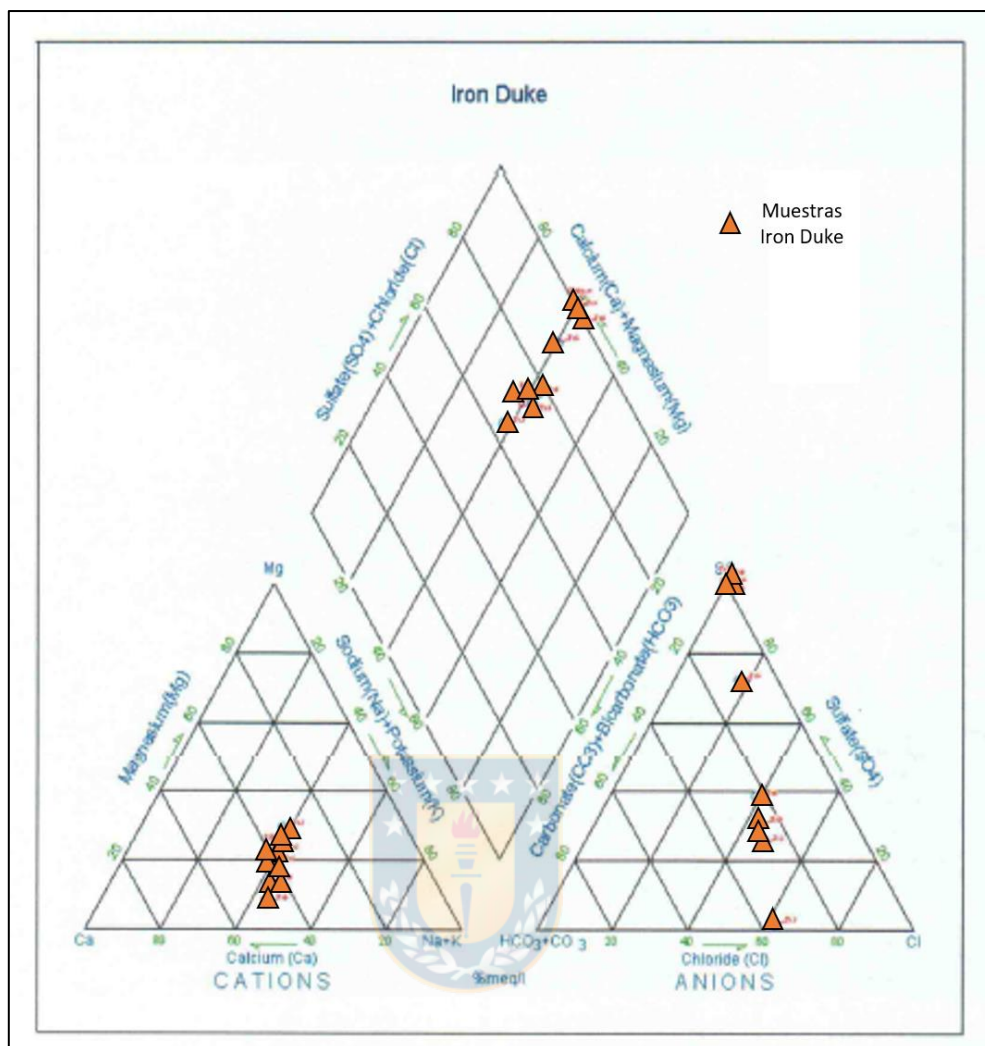


Figura 4.21: Diagrama de Piper para las aguas de relaves de la mina Iron Duke, Zimbabue. Modificado de Klinck y otros, 2002.

4.4.5.2. Diagramas de Stiff

Un diagrama de Stiff es una representación gráfica de la ionización de una muestra de agua que se utiliza para la identificación de familias de aguas que se tienen en determinadas fuentes. Estos diagramas fueron elaborados para las muestras típicas de la clasificación propuesta para aguas de relaves (ver capítulo de Análisis Estadístico) con el fin de relacionar los diferentes tipos de aguas de relaves encontrados con las aguas naturales (figura 4.22).

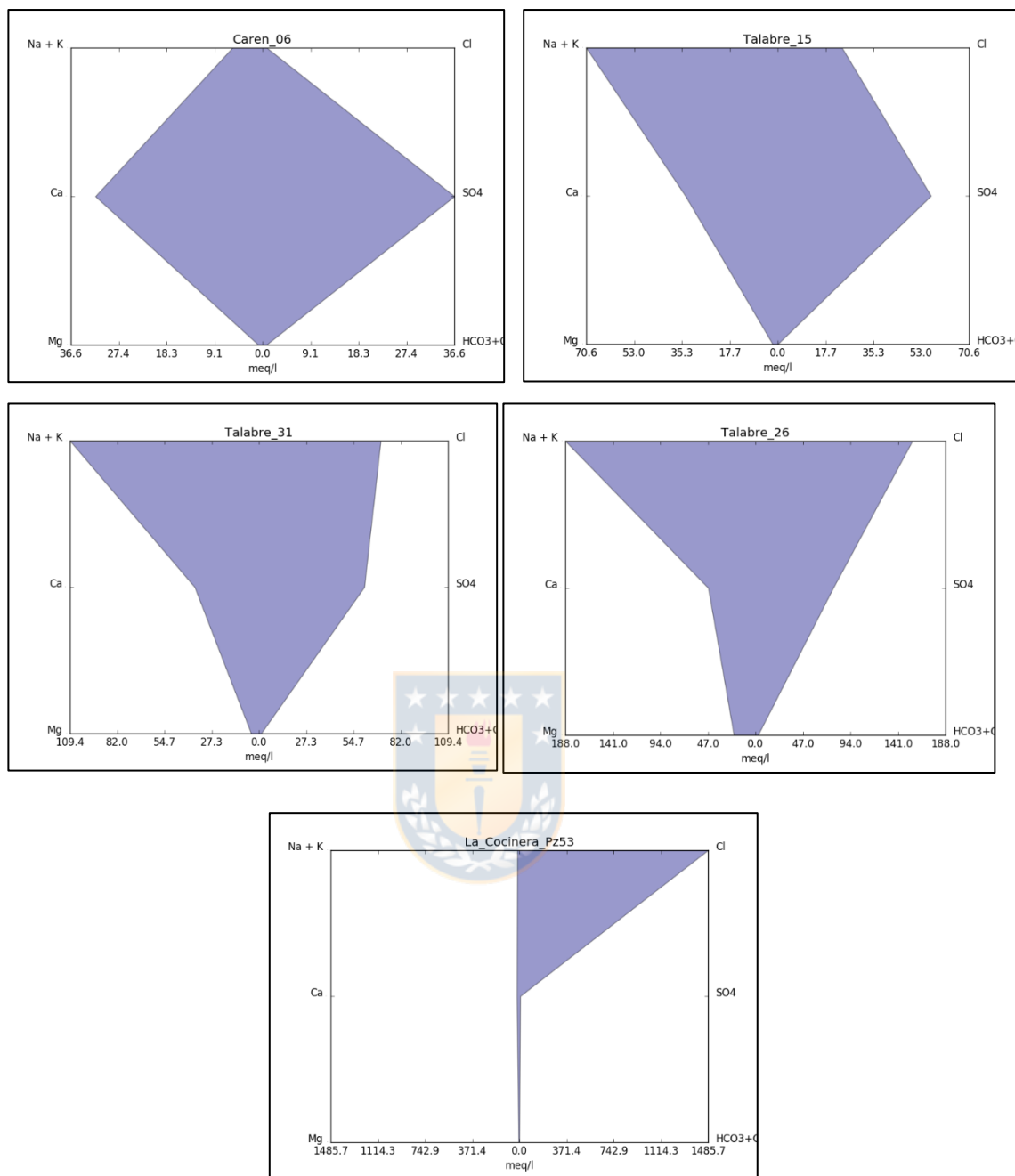


Figura 4.22: Diagramas de Stiff para las muestras típicas de aguas de relaves chilenos. Tipo I: Caren06; Tipo II: Talabre15; Tipo III: Talabre31; Tipo IV Talabre26; Tipo V: Pozo 53 (La Cocinera).

Con respecto a los diagramas de Stiff, el hecho que estos diagramas tengan diferente forma implica que los tipos de aguas de relaves de la clasificación propuesta son diferentes desde el punto de vista de las aguas naturales.

Además, es posible comparar la morfología de estos diagramas con la de otros diagramas de bibliografía (figura 4.23), obteniendo que las aguas de tipo I son semejantes a aguas subterráneas naturales, las aguas de tipo II y tipo III representarían aguas con intercambio iónico y las aguas de tipo IV y tipo V serían comparables con el agua de mar y salmueras. En particular las aguas de tipo V podrían estar afectadas por disolución de evaporitas, las cuales pueden precipitar gracias a la evaporación y luego son disueltas por el agua de lluvias, sin influencia del agua de ríos y aguas subterráneas debido a su alta mineralización.

Por consiguiente, esta clasificación de aguas de relaves, bajo la perspectiva de las aguas naturales, muestra una evolución desde las aguas dulces (menos salinas y pocos mineralizadas) hacia aguas saladas (más mineralizadas, afectadas por procesos de evaporación).

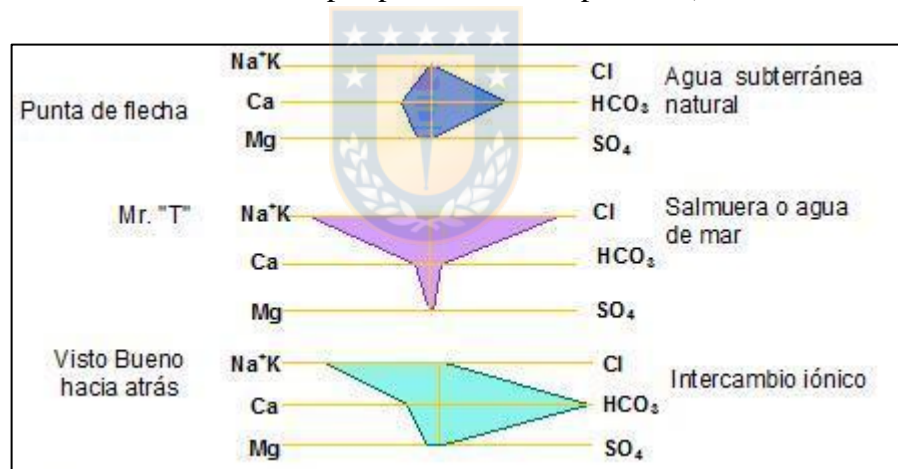


Figura 4.23: Diagramas de Stiff para diferentes tipos de aguas naturales. Modificado de Custodio y Llamas, 1983.

Al comparar los diagramas de Stiff obtenidos con diagramas para otros tranques de relaves (figura 4.24), se observó que las morfologías de éstos son completamente diferentes, pudiendo inferir que cada tranque de relaves tiene su propia “señal química”, y, por ende, representan reservorios diferentes.

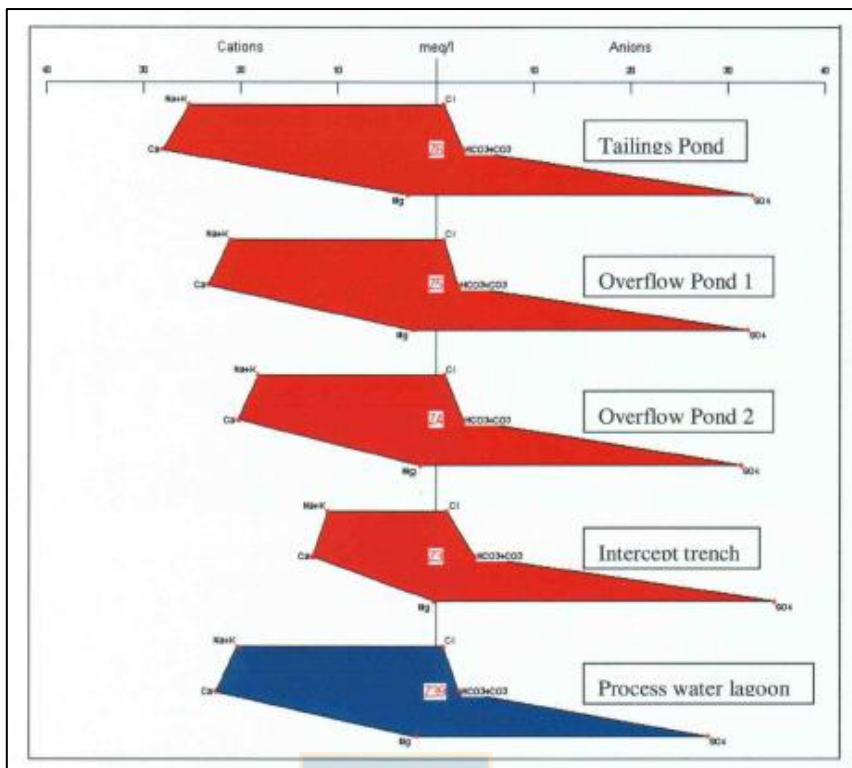


Figura 4.24: Diagramas de Stiff para aguas del tranque Arcturus, Zimbabwe. Modificado de Klinck y otros, 2002.

5. MODELAMIENTO GEOQUÍMICO-TERMODINÁMICO

5.1. Modelo de especiación e índices de saturación

5.1.1. Base teórica y metodología

Para la elaboración de modelos de especiación y cálculos de índices de saturación, se puede aplicar el *software PHREEQC*, en este caso, la versión más actual, correspondiente a *PHREEQC 3.0* (Parkhurst y Appelo, 2013). Esta herramienta corresponde a un programa computacional escrito en lenguaje de programación C++, diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos termodinámicos sobre geoquímica de aguas. Cabe destacar que este programa es un producto del *United States Geological Survey (USGS)*, por lo tanto, es gratuito y no necesita licencias ni permisos de ninguna índole.

El modelamiento en *PHREEQC* requiere de una base de datos termodinámicos, que contenga las ecuaciones químicas que representan las reacciones químicas de cada ion y mineral, su constante de equilibrio y la dependencia de esta última con la temperatura. La base de datos utilizada en este trabajo de memoria se llama “LLNL.dat” (figura 5.1), un archivo de texto con información termodinámica basada en la base de datos propuesta por Wagman y otros (1982), la cual ha sido modificada hasta la actualidad. De manera adicional se puede incluir información de otras bases de datos, si es necesario, teniendo en cuenta que dicha información debe ser ingresada de forma gradual al momento de ingresar los datos de la muestra de agua.

Un modelo de especiación consiste en una distribución de especies químicas posibles, tanto neutras como iónicas, para cierta composición química ingresada, cuya concentración en este caso tiene una unidad de medida en partes por millón (ppm), bajo condiciones fisicoquímicas definidas (temperatura, presión, pH, pe, equilibrios químicos para ciertos gases atmosféricos tales como CO₂ y O₂, y estimación de componentes faltantes como Si, a partir de la solubilidad de minerales comunes como cuarzo, calcedonia o sílice amorfa) (figura 5.2). En el modelo se indican, para cada especie, la molalidad (unidad de concentraciones de moles por kilogramo de agua), actividad (medida de la “concentración efectiva” de la especie), sus respectivos logaritmos, el logaritmo del coeficiente de actividad (parámetro que relaciona molalidad y actividad) y volumen molar (este último sólo en cationes y aniones simples, de un solo elemento, medido en cm³/mol) (figura 5.3).

```

Archivo  Editar  Buscar  Vista  Codificación  Lenguaje  Configuración  Macro  Ejecutar  TextFX  Plugins  Ventana  ?
LLNL_DIFF.dat
10886  #      -Range:  0-300
10887
10888  CaV2O6
10889  CaV2O6 +2.0000 H2O = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 VO4--- + 4.0000 H+
10890  log_k      -51.3617
10891  -delta_H    0          # Not possible to calculate enthalpy of reaction      CaV2O6
10892  #      Enthalpy of formation: -2329.34 kJ/mol
10893
10894  CaZrO3
10895  CaZrO3 +4.0000 H+ = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 H2O + 1.0000 Zr(OH)2++
10896  log_k      -148.5015
10897  -delta_H    801.282 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction      CaZrO3
10898  #      Enthalpy of formation: -650.345 kcal/mol
10899  -analytic -7.7908e+001 -1.4388e-002 -3.9635e+004 2.6932e+001 -6.7303e+002
10900  #      -Range:  0-200
10901
10902  Cadmoselite
10903  CdSe = + 1.0000 Cd++ + 1.0000 Se--
10904  log_k      -33.8428
10905  -delta_H    0          # Not possible to calculate enthalpy of reaction      Cadmoselite
10906  #      Enthalpy of formation: -34.6 kcal/mol
10907  -analytic -5.3432e+001 -1.3973e-002 -5.8989e+003 1.7591e+001 -9.2031e+001
10908  #      -Range:  0-300
10909
10910  Calcite
10911  CaCO3 +1.0000 H+ = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 HCO3-
10912  log_k      1.8487
10913  -delta_H    -25.7149      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction      Calcite
10914  #      Enthalpy of formation: -288.552 kcal/mol
10915  -analytic -1.4978e+002 -4.8370e-002 4.8974e+003 6.0458e+001 7.6464e+001
10916  #      -Range:  0-300

```

Figura 5.1: Extracto de la base de datos LLNL_DIFF.dat en la interfaz de Notepad++.

```

SOLUTION 1 Tailings profiles 2-4 m verano
units      ppm
pH         7.7
temp       25
pe         12.9
redox      0(0)/O(-2)
Cl         28.1
S          175.6
Na         90.5
K          71.2
Li         0.001
B          0.18
Mg         9.965
Al         0.036
Ca         638
Cr         0.006
Mn         0.102
Fe         2.15
Ni         0.022
Cu         0.012
Zn         0.424
Rb         0.06
Sr         12.4
Mo         3.57
Ba         0.029
As         0.126
Cd         0.03
Co         0.252
Ti         0.005
Se         0.01
Sb         0.019
O(0)       1.0      O2(g) -0.7 # atmospheric gases
C(4)       1.0      CO2(g) -3.4
Si         1.0      Quartz 0.0

```

Figura 5.2: Ejemplo de ingreso de datos en PHREEQC para la muestra Carén06. La expresión “redox O(0)/O(-2)” corresponde al *buffer* de condiciones redox. Temp: temperatura. El valor 1.0 usado para oxígeno, carbono y silicio significa que la muestra está en equilibrio con dichos elementos de acuerdo a la información que figura a la derecha de cada elemento: para oxígeno y carbono se usan los valores atmosféricos, y para silicio se asume un equilibrio con cuarzo (I.S. = 0,0)

-----Distribution of species-----						
Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	mole V cm ³ /mol
OH-	1.786e-07	1.450e-07	-6.748	-6.839	-0.090	(0)
H+	2.330e-08	1.995e-08	-7.633	-7.700	-0.067	0.00
H2O-0,01	7.426e-10	7.425e-10	-9.129	-9.129	-0.000	(0)
H2O	5.553e+01	9.994e-01	1.744	-0.000	0.000	18.02
Al	1.338e-06					
AlO2-	1.205e-06	9.846e-07	-5.919	-6.007	-0.088	(0)
HA1O2	1.262e-07	1.262e-07	-6.899	-6.899	0.000	(0)
Al (OH) 2+	5.689e-09	4.648e-09	-8.245	-8.333	-0.088	(0)
NaAlO2	4.747e-10	4.747e-10	-9.324	-9.324	0.000	(0)
AlOH+2	2.515e-10	1.131e-10	-9.600	-9.947	-0.347	(0)
AlSO4+	4.317e-12	3.527e-12	-11.365	-11.453	-0.088	(0)
Al+3	2.417e-12	5.752e-13	-11.617	-12.240	-0.624	-40.40
Al (SO4) 2-	2.009e-12	1.641e-12	-11.697	-11.785	-0.088	(0)
Al2 (OH) 2+4	3.538e-16	1.694e-17	-15.451	-16.771	-1.320	(0)
Al3 (OH) 4+5	1.612e-18	1.578e-20	-17.793	-19.802	-2.009	(0)
As (-3)	0.000e+00					
AsH3	0.000e+00	0.000e+00	-171.647	-171.647	0.000	(0)
As (3)	3.310e-36					
HAsO2	1.715e-36	1.715e-36	-35.766	-35.766	0.000	(0)
As (OH) 3	1.531e-36	1.531e-36	-35.815	-35.815	0.000	(0)
H2AsO3-	3.142e-38	2.567e-38	-37.503	-37.591	-0.088	(0)
AsO2-	3.138e-38	2.564e-38	-37.503	-37.591	-0.088	(0)
AsO2OH-2	0.000e+00	0.000e+00	-40.803	-41.161	-0.357	(0)
HAsS2	0.000e+00	0.000e+00	-328.813	-328.813	0.000	(0)

Figura 5.3: Ejemplo de modelo de especiación para la muestra Caren06. Notar que los resultados mostrados en la imagen corresponden sólo a las primeras filas del modelo. Hacia abajo continúan el resto de las especies correspondientes a otros elementos químicos.

Adicional al modelo de especiación el programa calcula los índices de saturación de minerales, los cuales están estrechamente relacionados con la especiación. El índice de saturación (I.S.) corresponde a la diferencia de los logaritmos del cociente de reacción (Q) y la constante de equilibrio (K), como lo indica la siguiente fórmula:

$$IS = \log Q - \log K$$

El cociente de reacción (Q) corresponde a la proporción relativa de productos y reactantes presentes en una reacción química en un momento determinado, expresados como potencias cuya base son las concentraciones (o presiones en caso de especies gaseosas) de ese instante, y el exponente es su respectivo coeficiente estequiométrico. Por otra parte, la constante de equilibrio (K) se obtiene de la misma forma, pero utilizando las concentraciones en el equilibrio químico. En el ejemplo de

la figura 5.1, el cociente de reacción de la especie “CaV₂O₆” estaría representado por la siguiente expresión:

$$Q = \frac{[Ca^{2+}] \times [VO_4^{3-}]^2 \times [H^+]^4}{[CaV_2O_6] \times [H_2O]^2}$$

La expresión de la constante de equilibrio es igual pero los valores de concentración deben ser los del equilibrio. Además, es posible encontrarla expresada con su logaritmo en vez del valor directo.

En algunos casos, la constante de equilibrio puede ser expresada en función de la temperatura de la forma $\log k = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \dots$, donde T es la temperatura y A, B, C son los coeficientes de la función. Para ello, en la base de datos se debe especificar con la palabra “*analytic*”, seguido de los valores de los coeficientes, como por ejemplo para calcita en la figura 5.1.

Otra forma de obtener el logaritmo de la constante de equilibrio es a través de la entalpía, la función termodinámica que representa el cambio de energía térmica, ya que con este valor es posible obtener la energía libre de Gibbs y luego el valor de la constante de equilibrio. Este mecanismo aplica en los ejemplos de “CaZrO₃” y calcita en la figura 5.1.

Por lo tanto, si el IS es mayor a cero para un mineral, significa que dicho mineral está sobresaturado en la disolución y por ende puede precipitar desde el agua. Por el contrario, si el IS es menor a cero, el mineral está insaturado y así puede disolverse en el agua. Cuando es igual a cero, implica que el mineral está saturado, es decir, en estado de equilibrio en la disolución, puesto que las constantes de reacción y equilibrio son iguales. En este último caso, el mineral puede precipitar y disolver en equilibrio, y dependiendo de su composición química será uno de los factores que controla el contenido de cierto elemento químico característico. Por ejemplo, si hipotéticamente el índice de saturación para baritina (BaSO₄) es igual a 0,0, se puede afirmar que la baritina es el mineral cuyo proceso de disolución/precipitación controla o limita la composición de bario en el agua. De esta manera, en este estudio el objetivo de analizar la especiación y los índices de saturación es encontrar aquellos minerales que puedan controlar el contenido de algunos elementos.

Las constantes de equilibrio de la base de datos se obtuvieron como resultado de trabajos experimentales, y, por lo tanto, cada uno posee su propio rango de error analítico. La desviación estándar para las reacciones consideradas en LLNL.dat varía entre 0,2 y 0,6, e incluso en algunos casos puede ser sobre 1,0 (Novoselov y otros, 2015). Para efectos de este estudio, se consideró un

margen de error de $\pm 0,2$ para el índice de saturación. Por ende, un mineral estará en estado de equilibrio si su índice de saturación se encuentra entre $-0,2$ y $+0,2$.

La validez de los modelos de especiación e índices de saturación dependen de un parámetro, calculado por el mismo programa, llamado “fuerza iónica” (I), que corresponde a la sumatoria de las concentraciones de cada especie iónica multiplicada por sus respectivas cargas:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n C_B Z_B^2$$

Donde C_B es la concentración molar de iones B, Z_B es la carga de cada ion, y la sumatoria se refiere a cada una de las especies iónicas presentes en el medio (“Ionic strength” IUPAC, consultado el 26 de diciembre de 2019).

La fuerza iónica juega un papel fundamental en la Ecuación de Debye-Hückel. La ecuación proviene de un modelo de mezcla de iones, y permite explicar teóricamente las desviaciones de la idealidad de las disoluciones. Para valores bajos de fuerza iónica, inferiores a 2, el coeficiente de actividad promedio de los iones es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, lo cual es fundamental para que se cumpla este modelo de iones en disolución, en que se basa PHREEQC, aunque también se pueden ocupar extensiones de esta teoría tales como las ecuaciones de Pitzer (Parkhurst y Appelo, 2013).

5.1.2. Resultados

Los cálculos de índices de saturación para las muestras típicas de las aguas de tipo I al IV están resumidos en las siguientes tablas 16, 17, 18 y 19 del anexo de este informe. Para el tipo V los resultados están expuestos en la tabla resumen al final de este subcapítulo.

Cada tabla corresponde al análisis de la muestra típica de cada tipo de agua, bajo diferentes condiciones redox y de temperatura. Las temperaturas utilizadas fueron 10°C y 25°C , en representación de las estaciones invierno y verano, respectivamente, o bien, los límites de temperaturas ambientales promedio, bajas y altas respectivamente, que comúnmente ocurren en las zonas de estudio. Las condiciones redox utilizadas representan condiciones reducidas y oxidadas; las condiciones reducidas corresponden al valor de p_e donde el índice de saturación de pirita es

igual a 0,0 (equilibrio del agua con pirita, I.S. $p_y = 0,0$), mientras que las condiciones oxidadas corresponden al valor de p_e donde el agua está en equilibrio con la presión de oxígeno de la atmósfera. Ambas condiciones fueron calculadas previamente con el mismo programa (notar que este valor cambia en cada muestra y según la temperatura). En todos los análisis se asumió que los fluidos están en equilibrio con cuarzo (I.S. = 0,0). Además, se indica la fuerza iónica de cada modelo, procurando que su valor será inferior a 2,0.

Cabe destacar que los minerales expuestos en las tablas no son todos los minerales incluidos en la base de datos. Los que aparecen en ellas son aquellos minerales que cumplen las siguientes condiciones:

- Su índice de saturación es cercano a 0.
- Su termodinámica es bien conocida.
- Es un mineral de interés económico o ambiental.
- Puede jugar un rol clave en el control de algún elemento químico en particular.

5.1.2.1. Tipo I

A 10°C de temperatura, las aguas del tipo I (tabla 16) están en equilibrio con albita, analcima, clinoptilolita-Na y dawsonita. Epidota, trevorita (NiFe_2O_4) y vaesita (NiS_2) aparecen como minerales saturados en condiciones reducidas. Por otra parte, hidróxido de antimonio (III), estroncionita, calcita y yeso están saturados en todas las condiciones evaluadas. A 25°C de temperatura, witherita, clinoptilolita-Sr y prehnita están en equilibrio con la solución. Por último, hercinita, un mineral del grupo de la espinela cuya fórmula química es $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$, figura como un mineral saturado en condiciones reducidas tanto en altas como bajas temperaturas.

5.1.2.2. Tipo II

A 10°C y condiciones reducidas, las aguas de tipo II (tabla 17) están saturadas por annita (biotita férrica) y hematita. Por otra parte, en condiciones oxidadas de más bajas temperaturas el agua está en equilibrio con titanita. La saturación por dawsonita se observa sólo en temperaturas más altas independiente de las condiciones redox, mientras que epidota, goethita, smectitas ricas en Fe-Mg y trevorita lo están en condiciones reductoras. Mordenita (de la familia de las zeolitas), hidróxido de antimonio y yeso están equilibrio con la solución en todas las condiciones evaluadas.

5.1.2.3. Tipo III

En las aguas de tipo III (tabla 18), dawsonita está en equilibrio con el fluido a más altas temperaturas tanto en condiciones oxidadas como reductoras, mientras que titanita sólo está saturada en condiciones oxidadas y smectita con bajo contenido de Fe-Mg en condiciones reductoras. A más bajas temperaturas y condiciones oxidantes, nontronita-H alcanza el equilibrio con las aguas. Yeso figura como un mineral en equilibrio en todos los escenarios propuestos.

5.1.2.4. Tipo IV

Las aguas de tipo IV (tabla 19) están en equilibrio con plagioclasa de composición básica (anortita) a 10°C y con clinocloro (clorita magnésica) a más alta temperatura. Para todas las condiciones redox y temperaturas evaluadas se encontró que la solución está saturada por hidróxido de antimonio y yeso. Algunos sulfuros como wurtzita (ZnS) y millerita (NiS) pueden alcanzar el equilibrio en condiciones reducidas.

5.1.2.5. Tipo V

Las aguas de tipo V están en equilibrio con hidróxido de antimonio (III) y cuarzo.

En modo comparativo, los minerales característicos de las aguas con menor mineralización (tipo I) son calcita, albita, estroncionita, witherita, clinoptilotita y hercinita. A medida que aumenta la mineralización de las aguas, hacia los tipos II y III; toman mayor relevancia minerales como titanita, biotita, smectitas y goethita. En los tipos de agua con mayor mineralización (IV y V), existe una tendencia diferente de los tipos anteriores, puesto que en las aguas de tipo IV son importantes la anortita y clorita, mientras que, en las aguas más mineralizadas, del tipo V, la única especie que alcanza la saturación es el hidróxido de antimonio. Sin embargo, existen minerales comunes a casi todos los tipos de agua, y por ende tienen un comportamiento independiente del grado de mineralización de los fluidos. Estos son yeso (excepto en tipo V) e hidróxido de antimonio (excepto en tipo III) (tabla 5.1).

Cabe destacar que conforme aumenta la mineralización, disminuye el número de minerales saturados.

Tabla 5.1. Resumen de los minerales importantes para cada tipo de agua obtenidos de los modelos de especiación e índices de saturación.

Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
Albita	Biotita	Dawsonita	Anortita	Cuarzo

Analcima Calcita Clinoptilolita Dawsonita Epidota Estroncionita Hercinita Prehnita Sb(OH) ₃ Trevorita Vaesita Witherita Yeso	Dawsonita Epidota Goethita Hematita Mordenita Sb(OH) ₃ Smectitas Titanita Trevorita Yeso	Nontronita Smectita Titanita Yeso	Clorita Millerita Sb(OH) ₃ Wurtzita Yeso	Sb(OH) ₃
---	--	--	---	---------------------

Los minerales con índice de saturación cercanos al equilibrio pueden tener diferentes significados. Por una parte, pueden ser coincidencias del modelo que resultan del ajuste termodinámico y de masa, y por lo tanto carece de significado real en un sistema de aguas de relaves. Por otro lado, pueden ser minerales primarios que realmente disuelven y por lo tanto el fluido que coexiste con ellos posee la misma composición, resultando en la saturación. Y por último, pueden ser minerales secundarios que precipitan, a micro o meso escala, desde las aguas y por ende el contenido de los iones involucrados en la composición de dichos minerales no aumenta más.

Por lo anterior, es necesario realizar una discusión enfocada en la interpretación de estos resultados, en conjunto con los resultados del modelamiento inverso, para esclarecer de qué forma estos minerales controlan la composición de fluidos de relaves, integrando tanto información bibliográfica de los minerales, como ejemplo, composición, génesis, termodinámica, cinética, entre otros, como evidencias directas en SEM, tanto de literatura como de este trabajo.

5.2. Modelamiento inverso

El cálculo de modelos de especiación e índices de saturación permite obtener una lista más acotada de los minerales principales que pueden controlar la composición de los fluidos de los relaves. Estos resultados son utilizados en el modelamiento inverso, cuyo objetivo es determinar cuáles de estos minerales deben precipitar/disolver, y en qué cantidad, entre un tipo de agua y otro.

5.2.1. Base teórica y metodología

Al igual que en los modelos de especiación y cálculos de índices de saturación, la herramienta *PHREEQC 3.0* es idónea para confeccionar modelos inversos en geoquímica de aguas.

El modelamiento inverso consiste en un balance estequiométrico, equivalente a decir un balance de masa, entre dos composiciones químicas diferentes para establecer una relación entre ellas que explique el cambio de una de las composiciones hacia la otra, mediante los procesos de precipitación/disolución de ciertos minerales. La utilidad de este modelamiento radica en el entendimiento de los minerales que juegan un rol principal en los cambios en la composición química del agua en dos momentos diferentes. Por ejemplo, si se realiza un modelo inverso entre dos muestras de agua, una tomada en la época de verano y otra en la época de invierno, el modelo predecirá un conjunto de minerales que deben disolver o precipitar, junto con la cantidad de cada mineral (medida en moles), desde el verano hacia el invierno o viceversa.

Los datos de entrada consisten en la composición química y parámetros fisicoquímicos de las dos muestras de agua, de igual manera que en el modelo de especiación. A continuación, se escriben los comandos para realizar el modelamiento inverso, entre las dos soluciones, con un valor de incerteza (*uncertainty*), ya sea para toda la muestra o para ciertos elementos de ésta. Se recomienda que esta incerteza, en un caso ideal, tenga un valor máximo de 0,2 (20%), lo cual significa que el modelo puede ajustar los valores de entrada en $\pm 20\%$ cada valor (Parkhurst y Appelo, 2013). La incerteza que se utilizará en cada caso dependerá de los requerimientos del modelo, ya que en ciertos casos el programa no puede generar ningún modelo debido a que la incerteza no es suficiente para ajustar los valores. Por último, se ingresan los minerales de interés que podrían precipitar o disolver. Si se tiene certeza de que precipita o disuelve es posible indicarlo, pero en caso de que no se tenga una idea clara se puede no indicar, y el programa considerará que ambos procesos (disolución y precipitación) son posibles en dicho mineral. Cabe destacar que éstos deben estar en la base de datos o pueden ser escritos manualmente en el apartado "*PHASES*" (Parkhurst y Appelo, 2013).

Los datos de salida (figura 5.4) están divididos en dos partes: en primer lugar, los modelos de especiación y cálculos de índices de saturación de ambas muestras de agua, y, en segundo lugar, los modelos inversos que calculó el programa.

```

Beginning of inverse modeling 1 calculations.
-----

Using Cll standard precision optimization routine.

Solution 1: agua de canal del tranque de relave Caren

      Input      Delta      Input+Delta
Al      1.764e-05 + 0.000e+00 = 1.764e-05
Alkalinity 2.736e-04 + -5.472e-05 = 2.189e-04
As (-3) 0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
As (3)  0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
As (5)  4.680e-07 + 1.404e-07 = 6.084e-07
Ca      1.242e-02 + 3.180e-04 = 1.274e-02
Cu (1)  0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
Cu (2)  2.996e-07 + 0.000e+00 = 2.996e-07
Fe (2)  0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
Fe (3)  2.978e-05 + 0.000e+00 = 2.978e-05
H (0)   0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
K       1.909e-03 + -3.515e-04 = 1.557e-03
Mg      6.183e-07 + 0.000e+00 = 6.183e-07
Mo      2.297e-05 + 0.000e+00 = 2.297e-05
Na      3.665e-03 + -5.076e-04 = 3.157e-03
O (0)   5.064e-04 + 5.064e-04 = 1.013e-03
S (-2)  0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00
S (2)   0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00

Phase mole transfers:
      Minimum      Maximum
Pyrite      1.010e-04      6.571e-05      1.155e-04      FeS2
Chlorite_ElTeni 1.733e-04      1.733e-04      2.043e-04      Mg1.02Fe1.45Ca0.15Al3.1967As0.0033Si3.29010 (OH) 8
Molybdenite_ElT 1.433e-05      2.277e-06      2.639e-05      MoS2
Fe (OH) 3    -3.434e-04      -3.990e-04      -3.013e-04      Fe (OH) 3
Kaolinite   -2.451e-04      -2.867e-04      -2.113e-04      Al2Si2O5 (OH) 4
Montmor-Mg  -4.797e-05      -8.704e-05      -4.186e-06      Mg.495Al1.67Si4O10 (OH) 2
Chalcanthite -1.102e-07      -2.080e-07      -1.245e-08      CuSO4:5H2O

Summary of inverse modeling:

      Number of models found: 6
      Number of minimal models found: 6
      Number of infeasible sets of phases saved: 25
      Number of calls to cll: 2139

-----
End of simulation.
-----

```

Figura 5.4: Ejemplo de resultados de un modelamiento inverso. Notar que no se muestra el modelo de especiación e índices de saturación ya que es igual a lo expuesto en el subcapítulo anterior.

En cada modelo se indica primero el ajuste que fue necesario realizar a los valores de la composición química, y luego la transferencia de moles de cada mineral, calculados a partir de los valores ajustados de cada elemento, que debe ocurrir de la solución 1 a la solución 2. Si el valor de la transferencia es positivo, significa que el mineral disuelve, puesto que se está “añadiendo” a la

solución 2; si negativo, implica que el mineral precipita, ya que está “saliendo” de la solución 1. En la parte final del archivo de salida aparece un resumen del modelamiento, del cual es importante controlar el número de modelos inversos generados, el cual debe ser el menor posible para poder ser analizados. En caso de obtener una cantidad mayor de modelos, se pueden reducir modificando los datos de entrada, por ejemplo, cambiar el valor de incerteza (para toda la muestra o para algún elemento en particular), eliminar elementos químicos, o modificar la lista de minerales que deben precipitar o disolver.

En este estudio se busca determinar cuáles son los principales minerales que deben precipitar/disolver en el cambio de un tipo de agua a otro tipo, en concordancia con la hipótesis de que las aguas menos evolucionadas son las de tipo I y las aguas más evolucionadas son las de tipo IV. Para ellos se realizó modelamiento inverso tanto con las muestras típicas de cada grupo como con muestra hipotéticas cuya composición química y parámetros fisicoquímicos están constituidos por las medianas del grupo, de cada elemento y parámetro fisicoquímico, a modo comparativo. Cabe destacar que en este tipo de modelamiento no se consideraron todos los elementos químicos medidos en las muestras, sino que se analizaron sólo aquellos elementos en los que se tiene una idea clara sobre qué minerales podrían controlar su contenido en las aguas, o bien elementos de interés económico y ambiental.

Para obtener un resultado consistente con el sistema de relaves, se debe contar con información detallada sobre la mineralogía de los tranques, tanto la lista de minerales presentes en ellos como de su composición específica (considerando factores tales como sustitución de elementos o variaciones mineralógicas), y la composición química de las aguas, con la mayor cantidad de elementos químicos posibles. Por lo tanto, en este estudio se ha requerido ajustar los modelos a la información disponible sobre los tranques de relaves.

5.2.2. Resultados

Los modelos inversos buscan encontrar una relación genética entre los diferentes tipos de agua definidos anteriormente, reflejada en un grupo de minerales principales que deben disolver/precipitar para gatillar el paso de la muestra típica de un tipo de agua, escogida previamente en el análisis estadístico, a la muestra típica de otro tipo de agua. Con esto se pretende comprobar si existe un *trend* evolutivo desde las aguas de canal, que reflejarían las aguas iniciales (menos evolucionadas), hacia las aguas de tipo IV (más evolucionadas). Las aguas de tipo V no

fueron consideradas para la realización de modelamiento inverso debido a su alto nivel de mineralización, descartando la hipótesis que puedan formar parte de la posible evolución de estas aguas.

Los resultados están expuestos de manera gráfica en la figura 5.5. En color azul están señalados los minerales que precipitan y en color rojo aquellos que deben disolver.

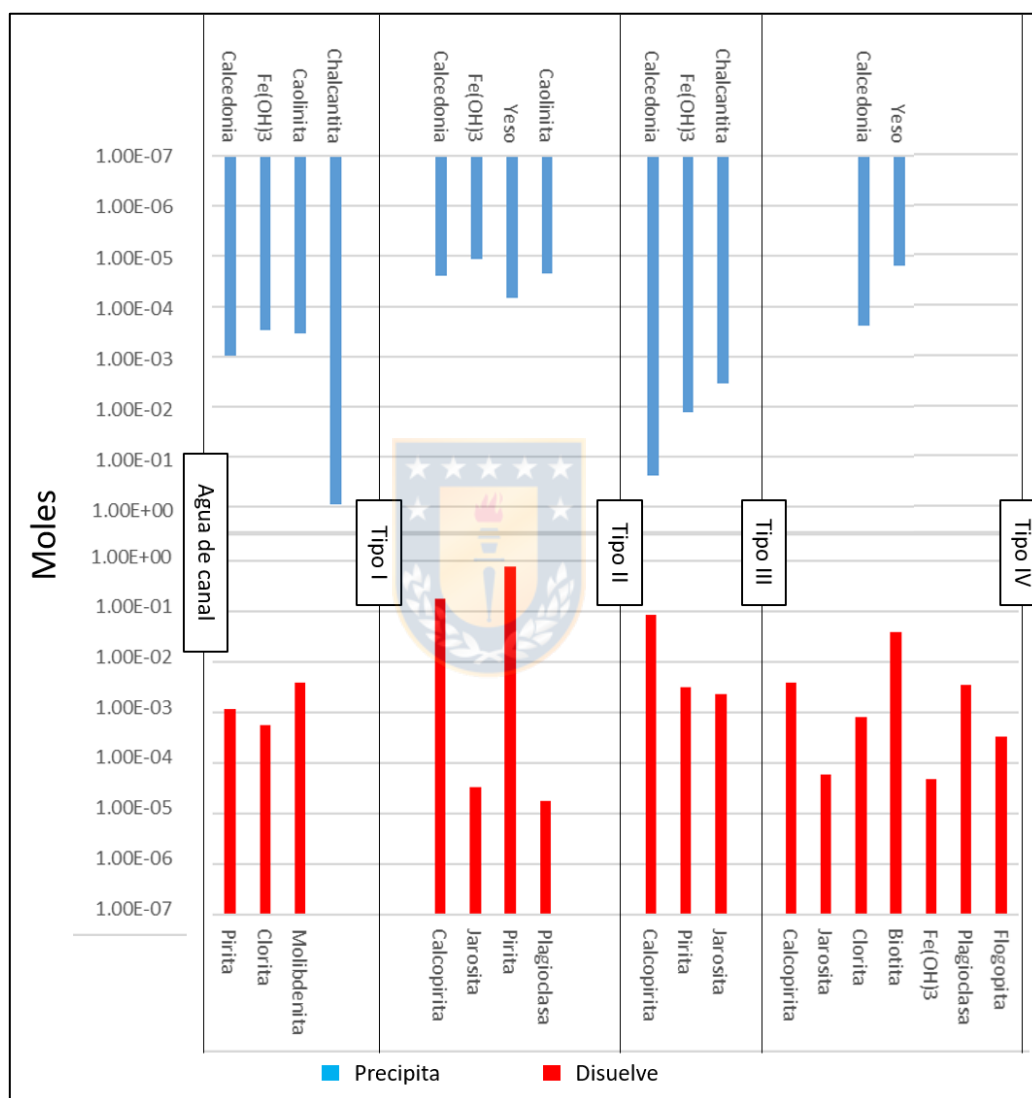


Figura 5.5: Resultados del modelamiento inverso entre los tipos de aguas de relaves.

5.2.2.1. Agua de canal – Agua de tipo I

Ambas muestras pertenecen al embalse Carén. La muestra de agua de canal no es una muestra típica, sino que es una muestra utilizada directamente de los datos disponibles. La incerteza es de

0,2. Plantea la disolución de pirita, clorita y molibdenita, junto con la precipitación de calcedonia, hidróxido de hierro (III), caolinita y chalcantita. En otros modelos cambia el tipo de arcilla que precipita, es decir, en vez de que ocurra precipitación de caolinita, ésta es cambiada por montmorillonitas o nontronitas.

5.2.2.2. Agua de tipo I – Agua de tipo II

Con una incerteza de 0,2 para la muestra típica de tipo I y una incerteza de 0,5 para la de tipo II, el programa generó 7 modelos inversos, que convergen en la disolución de jarosita, plagioclasa, calcopirita y pirita, en orden de mayor a menor transferencia de moles, y en la precipitación de calcedonia, hidróxido de hierro (III), yeso y caolinita.

Para las medianas de ambos grupos se usó una incerteza de 0,2, obteniendo 4 modelos, a partir de los cuales se identificaron dos tendencias. La primera indica la disolución de plagioclasa, biotita rica en hierro y calcopirita, y la precipitación de calcedonia, hidróxido de hierro (III) y caolinita. La segunda tendencia está marcada por la disolución de biotita rica en magnesio y calcopirita, y precipitación de calcedonia, hidróxido de hierro (III) y caolinita.

5.2.2.3. Agua de tipo II – Agua de tipo III

Para la realización de modelos inversos que expliquen el cambio de composición química desde las aguas de tipo II a las de tipo III, el análisis se dividió en dos partes debido a problemas con las incertezas de As y Ti. En una de ellas no se incluye arsénico y titanio, usando incertezas de 0,38 y 0,5 para las respectivas soluciones, mostrando la disolución de pirita, y en menor cantidad de calcopirita y jarosita, junto con la precipitación de calcedonia e hidróxido de hierro (III), y en algunos casos, de chalcantita.

Los modelos inversos que sí incluyen los datos de As y Ti, se construyeron utilizando valores de incerteza de 1,0 y 0,8 para las soluciones representativas de las aguas de tipo II y tipo III, respectivamente. En estos modelos disuelven pirita, calcopirita y biotita. Respecto a la precipitación de minerales, precipitan calcedonia e hidróxido de hierro (III).

5.2.2.4. Agua de tipo III – Agua de tipo IV

Dos modelos inversos fueron obtenidos. En ambos sólo precipita calcedonia y disuelven calcopirita, jarosita y clorita. Uno de ellos incluye la disolución de biotita en menor cantidad respecto a los otros minerales.

El modelamiento que utilizó los valores ajustados a las medianas de los grupos incluyó además los siguientes minerales: titanita, clinocloro y daphnita (ambos en representación de clorita). De los 12 modelos generados, el resultado más consistente muestra la disolución de hidróxido de hierro (III), biotita rica en Fe y calcopirita, junto con la precipitación de calcedonia y yeso. En algunos casos el modelo considera la disolución de plagioclasa y flogopita en lugar de biotita, pero se desconoce si este mineral está presente en el tranque.

5.3. Discusión final

La discusión de este capítulo está enfocada en la determinación de los minerales que pueden controlar el comportamiento de los elementos químicos en aguas de relaves chilenos, desde el punto de vista termodinámico y complementado con información mineralógica disponible de SEM, tanto de este trabajo como de literatura, y también con información acerca de las condiciones de formación de los minerales, también obtenida en bibliografía. Posteriormente, se realizará una síntesis de factores que controlan la composición de los fluidos integrando los resultados y discusiones obtenidos en la caracterización, análisis estadístico y modelamiento.

5.3.1. Minerales controladores

El modelamiento geoquímico-termodinámico en *PHREEQC 3.0* arrojó una lista de minerales saturados que podrían jugar un rol fundamental en el control del contenido de elementos químicos en las aguas de relaves. Los índices de saturación (I.S) de cada uno pueden ser encontrados en el Anexo y los archivos anexos de *PHREEQC*. Sin embargo, es posible que no todos estos minerales tengan un significado real en este contexto, por lo que es necesario interpretar estos resultados, realizando una comparación con la química de las aguas (expuestas en los gráficos elementales del capítulo 4: Análisis estadístico) e integrando información bibliográfica sobre condiciones de formación de las fases minerales, para determinar si puede, o si no puede, controlar la composición de los fluidos, y si puede, determinar si es un mineral primario o secundario.

Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) es un feldespatos que se considera primario en un sistema de relaves, ya que sólo hay evidencias de éste en la fase sólida con su morfología primaria (figura 5.6); por ende, sólo

puede disolverse, puesto que la temperatura mínima de precipitación es en torno a los 100°C, correspondiente a las etapas de mayor enterramiento de la diagénesis o el comienzo de la *anchizona* en el metamorfismo de muy bajo grado (Spötl y otros, 1999).

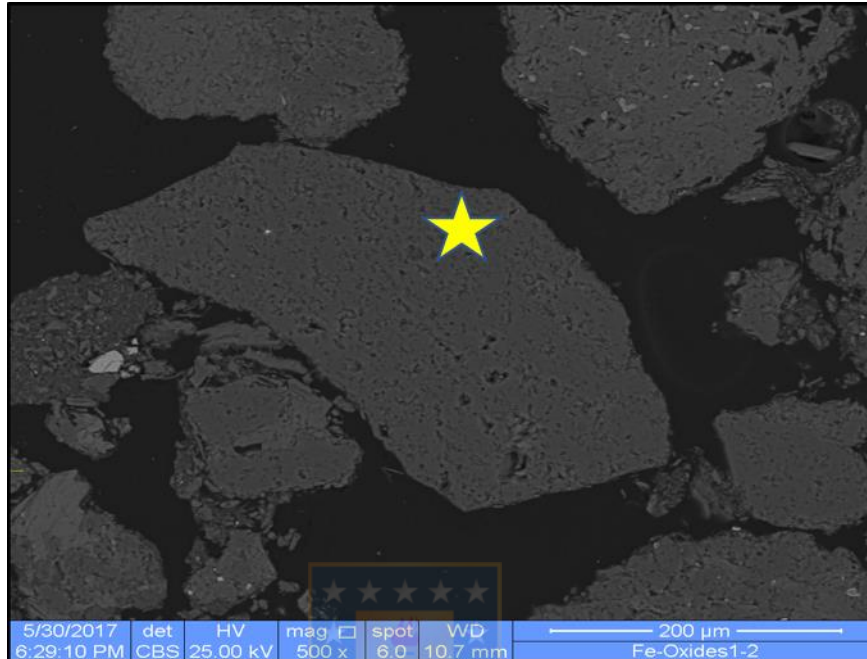


Figura 5.6: Granos de albita en tranque de relaves Barahona II (El Teniente). Su abundancia relativa en dicho tranque es de 6% vol. en base de análisis Qemscan de una muestra típica. Fuente: Instituto GEA

Su fórmula química contiene sodio y aluminio, por lo tanto, puede ser un factor que controle el contenido de dichos elementos si se encuentra saturado, como es el caso de las aguas de tipo I en bajas temperaturas ($I.S = -0,10 - 0,10$), aunque en el caso del aluminio es más probable que esté controlado por precipitación de arcillas tales como montmorillonita $((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O))$ o caolinita $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$. Este grupo de aguas representa hipotéticamente a aguas poco evolucionadas, alcalinas y con baja mineralización, las cuales, al estar saturadas por albita, podrían tener un contenido de sodio limitado por este mineral. Sin embargo, a 25°C albita se vuelve un mineral insaturado ($I.S = -0,35$), y, por lo tanto, debe disolverse en el agua, liberando estos elementos. Esta situación podría ocurrir, por ejemplo, durante los meses de verano, y, por el contrario, en invierno habría un menor aporte de sodio y aluminio hacia el agua por parte de este mineral ya que alcanza las condiciones de equilibrio. En los otros tipos de agua, albita no figura como un mineral en equilibrio, sino supersaturado, y sólo en 4 casos

está insaturada. De esta manera, el control sobre el contenido de sodio por parte de albita es posible en los relaves recientemente depositados, durante los meses de invierno o en climas fríos. No obstante, el gráfico de sodio (figura 4.10, capítulo 4: Análisis estadístico), no muestra un límite para la concentración de este elemento a medida que aumenta de la mineralización hacia los otros tipos de agua. Por ende, albita puede ser una fuente de sodio por disolución, pero lo controla en la mayoría de los casos.

Otras fases, como por ejemplo arcillas, específicamente esmectitas, fueron encontradas en condiciones de saturación, sin embargo, las arcillas requieren un estudio más detallado debido a que sus datos termodinámicos tienen una desviación estándar alta, por los procesos de adsorción que tienen lugar en la superficie de los micro-agregados de arcillas, y que, a su vez, le otorgan gran variedad composicional y fuerte dependencia con parámetros fisicoquímicos y cinéticos (Askargorta y Bismarck, 2007).

Analcima, un tipo de zeolita cuya fórmula química es $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (aunque la fórmula contenida en la base de datos LLNL es $\text{Na}_{0.96}\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{2.04}\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$) se encuentra saturada a 10°C en tipo I (I.S. = -0,21), en tipo II y tipo III se encuentra levemente sobresaturada (I.S. $\sim 0,7$), y en tipo IV altamente sobresaturada (I.S. $\sim 3,0$). Este mineral podría ser una de las principales fuentes de sodio, como mineral primario. Estudios previos plantean que este mineral precipita con temperaturas superiores a los 60°C (Deer y otros, 2004), mientras que otras zeolitas precipitan por sobre los 100°C (Liou y otros, 1985), por lo tanto, no puede existir como mineral secundario en este sistema. De esta forma, zeolitas como analcima podrían ser fuente de sodio en aguas de relaves al igual que albita, pero a diferencia de esta última, no existen evidencias en SEM.

Anhidrita (CaSO_4) es un mineral compuesto por calcio y sulfato, que está en condiciones de equilibrio en todos los tipos de agua (I.S. = -0,30 - -0,14). Sin embargo, es un mineral que se forma a temperaturas sobre los 50°C (Hawthorne y Ferguson, 1975), y por lo tanto no puede precipitar como mineral secundario en relaves, pero sí se encuentra como un mineral primario en este sistema, ya que es típico de alteraciones hidrotermales en pórfidos cupríferos (Sillitoe, 2010), al igual que albita. Por otra parte, yeso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) es un mineral de composición similar, proveniente generalmente de la hidratación de anhidrita, y que alcanza las condiciones de saturación en todos los tipos de agua, tanto en bajas y altas temperaturas como en condiciones oxidantes y reductoras (I.S. = 0,01 - 0,05). De esta forma, anhidrita es un mineral que, si bien tiene potencial para controlar

el contenido de calcio y sulfato por disolución como mineral primario, es superado por yeso, debido a la mayor abundancia de éste, a su índice de saturación aún más cercano al equilibrio, independiente de las condiciones climáticas y de oxígeno del sistema, y a que existen evidencias de este mineral tanto en su forma primaria como secundaria (figura 5.7).

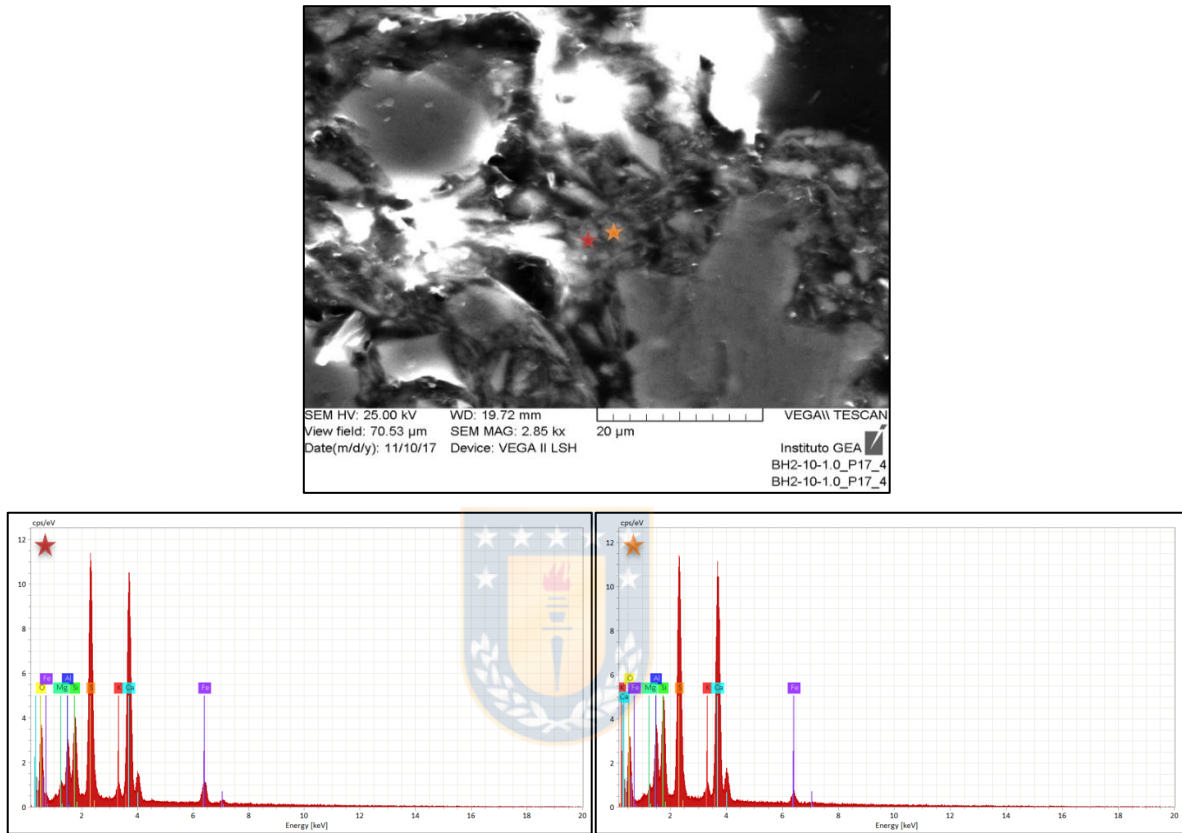


Figura 5.7: Evidencias de granos de yeso secundario en tranque Barahona II.

Por otro lado, calcita (CaCO_3) es un mineral que se encuentra saturado exclusivamente en las aguas de tipo I ($I.S = -0,05 - 0,08$) en las 4 combinaciones de condiciones de temperatura y redox. Al elaborar un gráfico pH versus calcio calculado en *PHREEQC* (figura 5.8), tomando como base la composición de la muestra típica de tipo I, y en caso del yeso utilizando el valor de mediana para sulfato en este grupo, es posible apreciar que en sólo 3 muestras el control de calcio es compartido por ambos minerales (sector donde se intersectan ambas curvas), yeso y calcita, mientras que el resto de las muestras está controlado por la saturación de yeso, a excepción de una muestra con bajo contenido de calcio (~ 70 ppm) que puede corresponder a una muestra de agua muy joven. De esta forma, calcita es un mineral que puede precipitar desde un fluido que cambió sus condiciones

de pH desde valores ácidos hacia condiciones alcalinas (por ejemplo, por disolución de plagioclasas), lo cual explica por qué en los modelos sólo se encuentra como mineral saturado en las aguas de tipo I. A medida que transcurre el tiempo, la acidificación de los relaves alcalinos, debido a la oxidación de sulfuros (Smuda y otros, 2014), impide la formación de calcita con pH inferior a 7,5. En relaves que son ácidos desde el momento de su depositación en el tranque debería ocurrir el proceso inverso, siempre que cuenten con algún mecanismo de neutralización como la presencia de carbonatos, ya que así con el paso del tiempo, el pH de los relaves aumentaría, hasta posiblemente alcanzar condiciones neutras o alcalinas, favoreciendo la precipitación de calcita.

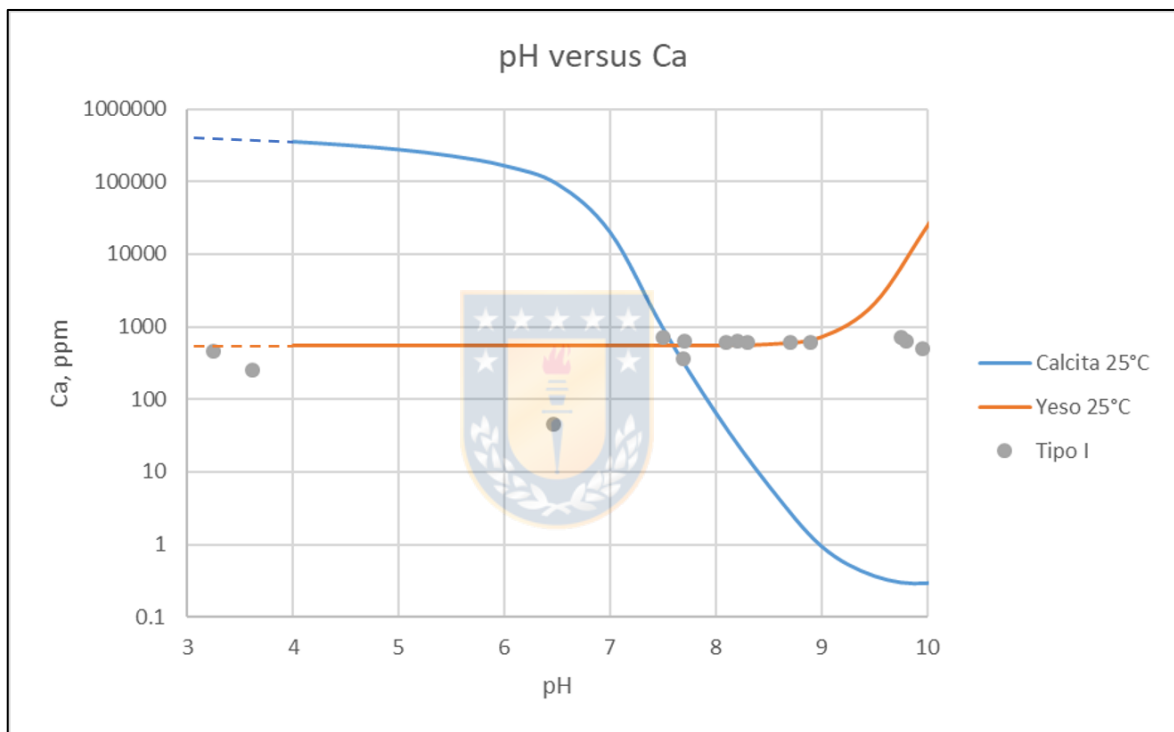


Figura 5.8: Gráfico pH versus Ca con las curvas de saturación de calcita y yeso, calculadas en PHREEQC y ploteo de muestras de agua de tipo I. Se asumió saturación por CO_2 atmosférico y se utilizó un valor de $\text{SO}_4 = 1823$ ppm.

Otros 3 puntos con $\text{pH} > 9,5$ se encuentran levemente bajo la curva del yeso, en los cuales se revisó el modelo de especiación, y se constató que estas muestras no poseen una especiación diferente al resto de muestras para los elementos mayores, quedando sólo dos posibilidades: que en esas muestras el control de calcio sea por medio de otro mineral, como podría ser una arcilla u otro tipo de sulfato de calcio, o bien, que sean aguas jóvenes con potencial de aumentar su concentración de

calcio, es decir, con ausencia de control por algún mineral. Sin embargo, es una pequeña parte de este grupo de agua, por lo que la tendencia general de control por yeso se mantiene.

Por lo tanto, el control de calcio podría ser compartido entre los dos minerales, yeso y calcita, con predominio del primero, en aguas menos mineralizadas, mientras que en las siguientes etapas de un tranque de relaves, el control de calcio queda mayormente definido por la saturación de yeso. Esto puede ser explicado de dos maneras: la primera, es que calcita es un mineral que necesita más tiempo para precipitar/disolver, y la segunda explicación a este hecho es que las muestras que no tienen control por calcita no tienen acceso al CO_2 atmosférico, puesto que disuelve lentamente en aguas o son aguas que están aisladas de la superficie y por ende no es posible formar calcita. Por este motivo es que estudiar carbonatos resulta altamente complejo cuando no se cuentan con mediciones directas de CO_3^{2-} o CO_2 .

Clorita $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$, en su extremo magnésico (clinocloro), figura como un mineral saturado en las aguas de tipo IV a 25°C . Este mineral es abundante en relaves como mineral primario (figura 5.9), puesto que sólo puede precipitar con temperaturas superiores a los 50°C (Anjos y otros, 2003), y además es un mineral típico de alteración hidrotermal en variados depósitos minerales, y, por ende, es parte importante de la ganga en el proceso metalúrgico. De esta forma, clorita puede controlar la concentración de magnesio y aluminio, por disolución, únicamente en las aguas con alto grado de mineralización, o bien, siguiendo la hipótesis inicial, en relaves más antiguos. Sin embargo, esto implicaría que la concentración de elementos por evaporación en las aguas más mineralizadas es menos relevante y, además, no debe existir un intercambio de elementos con otros reservorios de agua como pueden ser ríos o aguas subterráneas, que pudiesen aumentar o disminuir el contenido de elementos en estos estadios.

No obstante, en los otros tipos de agua, la disolución de clorita juega un rol fundamental en el cambio de un tipo de agua a otro, como es el caso del paso del agua de canal (agua antes de ser depositada en el tranque de relaves) a las aguas de tipo I, y de las de tipo III a tipo IV, siendo este hecho más consistente en el último caso, ya que las aguas de tipo I no se encuentran en equilibrio con clorita, mientras que las de tipo IV sí lo están.

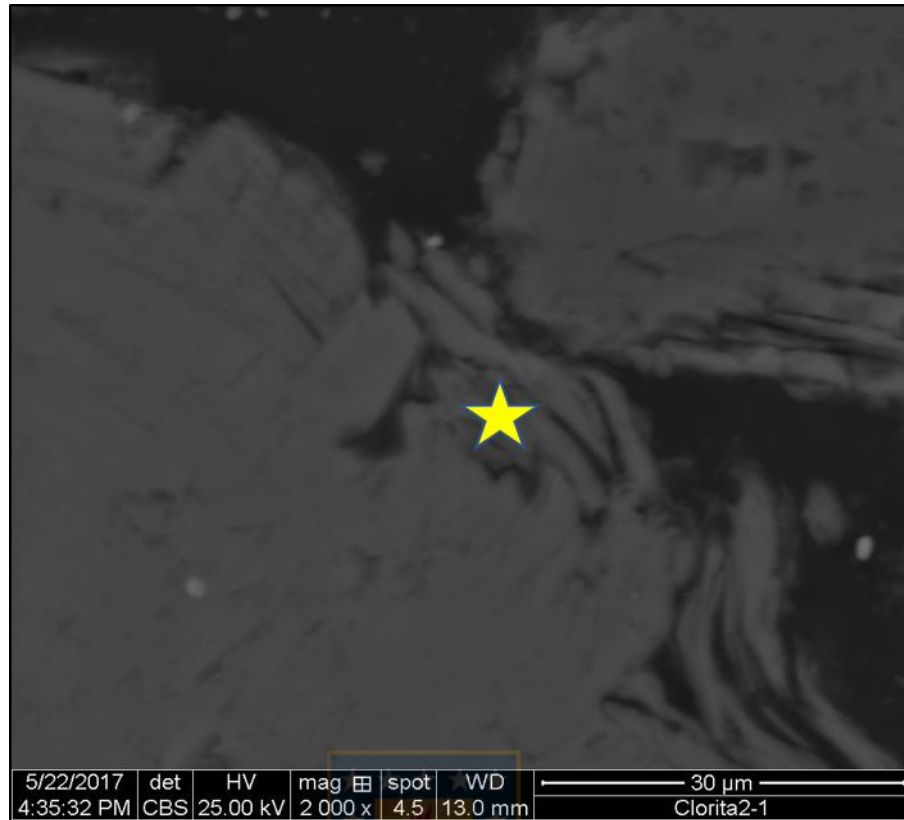


Figura 5.9: Clorita en tranque de relaves Barahona II. Corresponde a una solución sólida 59% Daphnita y 41% Clinocloro.

Con biotita ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$), ocurre algo análogo a lo que sucede con la clorita. Por una parte, es un mineral abundante en relaves como mineral primario, y, por otro lado, su extremo férrico (Annita), se halla en equilibrio en las aguas de tipo II a $10^\circ C$ y en condiciones reducidas (I.S. = -0,08), mientras que en su extremo magnésico (flogopita), se encuentra saturado en las aguas de tipo IV a $25^\circ C$ (I.S. = 0,22 - 0,23). De esta manera, en aguas menos mineralizadas, el contenido de hierro y aluminio puede ser controlado por disolución de biotita, y en aguas más mineralizadas, este mineral puede controlar la concentración de magnesio y aluminio, también por disolución, junto con clorita. Como solución sólida entre hierro y magnesio, la disolución de biotita puede gatillar el paso de las aguas de tipo I a tipo II y de tipo III a tipo IV, lo cual es consistente con lo que plantea el modelamiento de especiación e índices de saturación.

Los modelos de especiación e índices de saturación proponen la saturación de hidróxido de antimonio ($Sb(OH)_3$) en todos los tipos de aguas, en todas las condiciones redox y de temperatura evaluadas, lo cual significa que la concentración de antimonio en el agua de los relaves no puede

traspasar la concentración que marca el equilibrio químico de esta especie. Existen evidencias mineralógicas que demuestran la presencia de una fase secundaria de antimonio en relaves (figura 5.10), la cual podría corresponder a un óxido (SbO_n) o hidróxido ($\text{Sb}(\text{OH})_n$). La predicción de su existencia en los modelos supone una consecuencia medioambiental positiva, ya que la concentración de antimonio en el agua estaría limitada por esta especie.

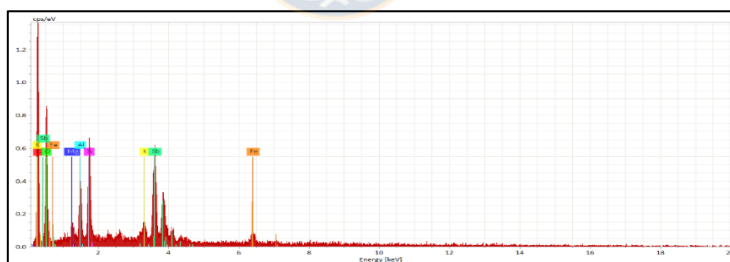


Figura 5.10: Fase secundaria de antimonio en tranque Barahona II.

Oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS) son minerales primarios insaturados en la mayoría de los tipos de agua, salvo bajo ciertas condiciones reductoras como en el caso de las aguas de tipo III, donde estos minerales se encuentran saturados y por lo tanto limitarían su contenido de arsénico (I.S. oropimente = -0,37; I.S. rejalgar = 0,30). Este hecho es poco probable puesto que son minerales poco frecuentes en los depósitos minerales que dan origen a los relaves analizados en este trabajo, sumado a que el nivel de saturación se obtiene al realizar los calculados bajo condiciones de

saturación por pirita. Es más probable que el arsénico se encuentre en la estructura de minerales tales como pirita, biotita y clorita (según lo encontrado en el tranque Barahona II y documentado por Chakraborty, 2007), y que el control de este elemento sea por disolución de los últimos dos, cuando alcancen su nivel de saturación bajo condiciones específicas, como fue señalado anteriormente.

Al introducir CO_2 en el modelamiento en *PHREEQC 3.0*, bajo la suposición de equilibrio entre relaves y atmósfera en cuánto a este componente, es posible evaluar las condiciones de saturación de otros carbonatos, además de calcita, por ejemplo, estroncionita (SrCO_3) y witherita (BaCO_3), que pueden controlar el contenido de elementos como bario y estroncio. Ambos minerales están saturados sólo en las aguas de tipo I (I.S. estroncionita = 0,14 – 0,17; I.S. witherita = 0,17), con la diferencia de que witherita está restringida a 25°C y estroncionita tanto a 10°C como 25°C . En los otros tipos están insaturados. Se ha encontrado witherita secundaria mediante SEM en el tranque Barahona II (figura 5.11). En otro grano encontrado, la composición y morfología indica con mayor precisión que se trata de baritina primaria (figura 5.12).

Bajo las condiciones que se consideraron para este modelamiento, baritina (BaSO_4) se encuentra como un mineral sobresaturado, respaldado por el mismo análisis que se realizó con calcita y yeso (figura 5.13), lo cual a su vez es consistente con lo observado en SEM, puesto que análisis previos al modelamiento demostraron la saturación de baritina en condiciones aún más reducidas que la saturación por pirita, con un “pe” en torno a -4,59. No obstante, al considerar una mayor rango de error para los cálculos termodinámicos de baritina puede ser posible demostrar la saturación por este mineral.

Así, el contenido de bario podría estar controlado en algunas ocasiones por una solución sólida entre witherita y calcita (benstonita), pero lo más relevante para el contenido de este elemento radica en el hecho de que no debería aumentar su concentración en gran cantidad puesto que la sobresaturación de baritina no permite la disolución de este mineral. Lo anterior también indica que en condiciones reducidas no hay acceso de dióxido de carbono a zonas saturadas que permita captar elemento como el bario para la precipitación de carbonatos, similar a lo que ocurre con calcita.

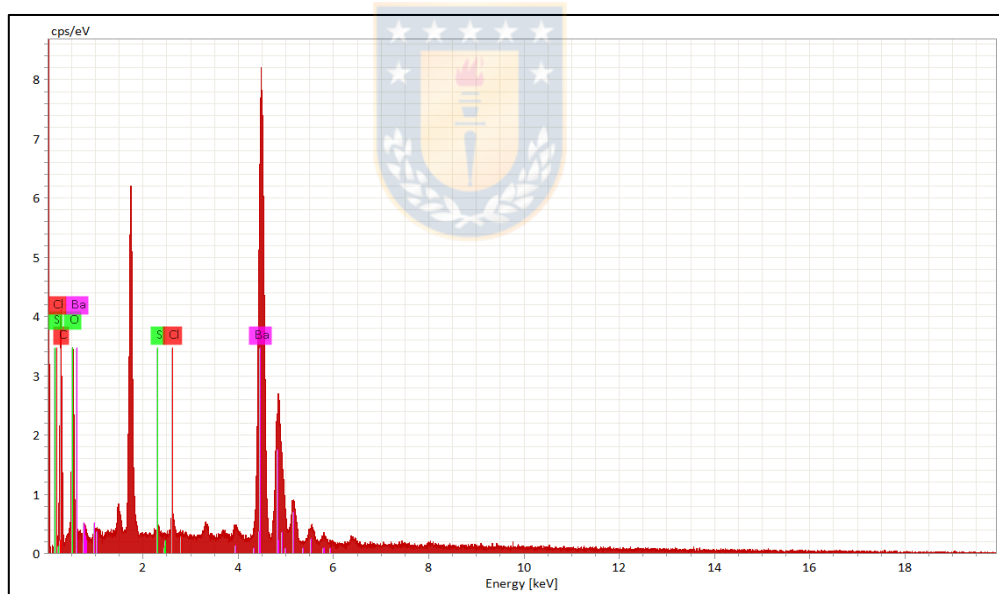
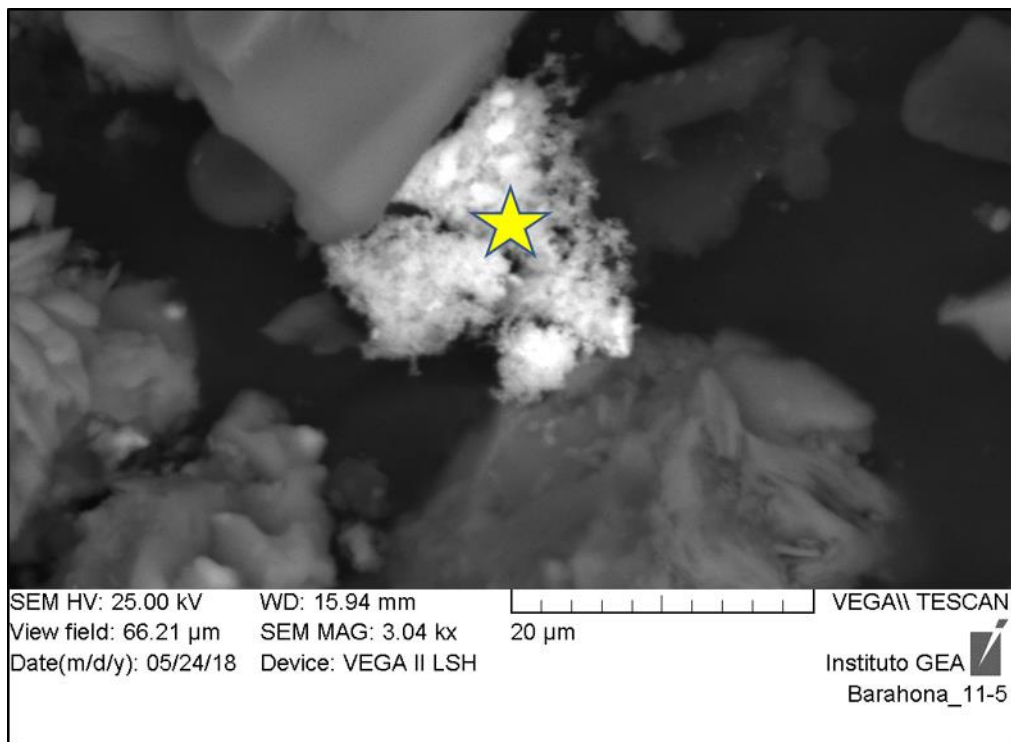


Figura 5.11: Grano de witherita secundaria (posiblemente) en tranque Barahona II.

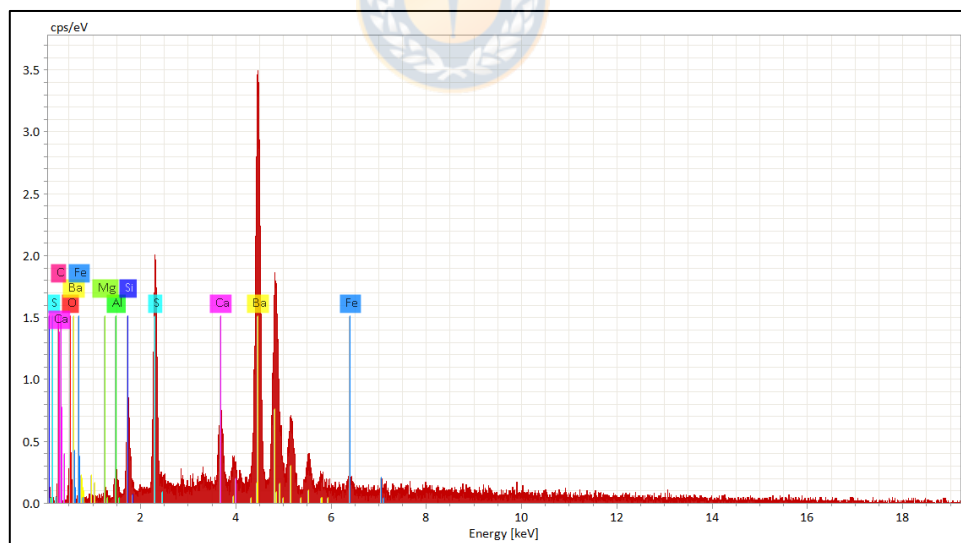
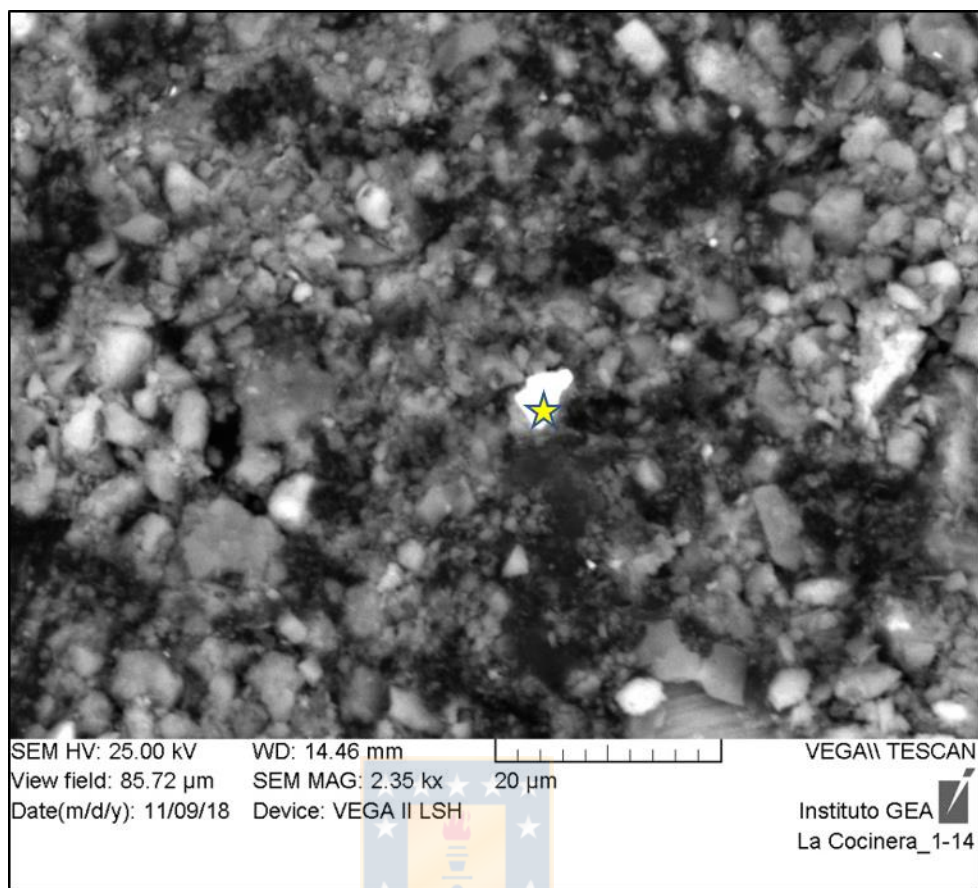


Figura 5.12: Grano de baritina primaria en tranque de relaves La Cocinera.

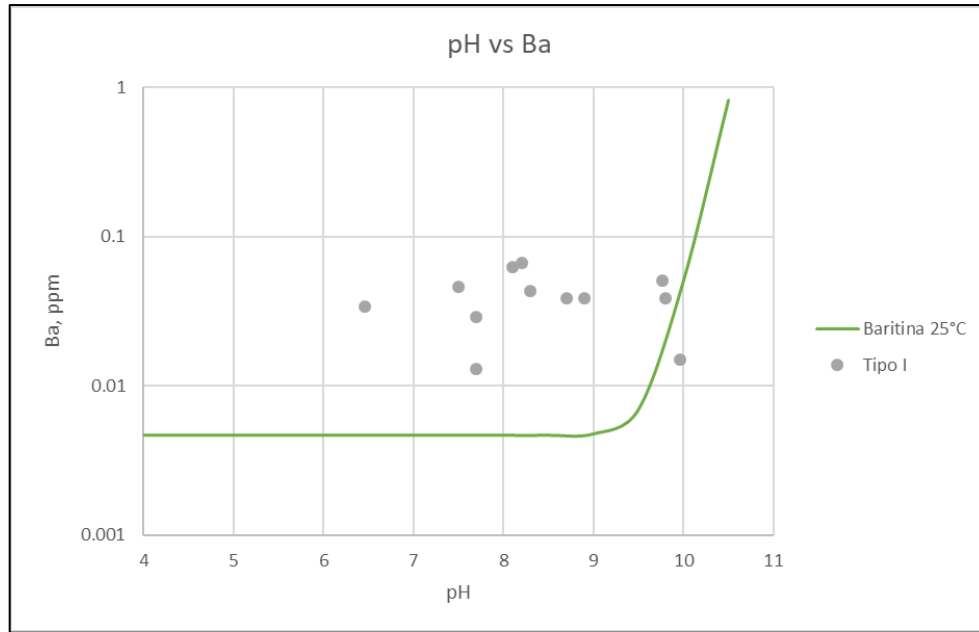


Figura 5.13: Gráfico pH vs Ba con curva de saturación de baritina y ploteo de muestras de tipo I.

Sólo en las aguas de tipo V fue posible obtener cuarzo (SiO_2) como mineral saturado (I.S = -0,19) a partir de la concentración de silicio, puesto que los otros tipos de aguas no cuentan con esta medición y la saturación por cuarzo fue asumida. Por otra parte, el modelamiento inverso propone, en la mayoría de los casos, precipitación de calcedonia, lo cual ha sido interpretado como un ajuste del modelo para el exceso de sílice que se produce al pasar de un tipo de agua a otro bajo el sistema de minerales que se consideraron. Esto sumado a que la cinética de precipitación de calcedonia es lenta (Heaney, 1993), por lo que es difícil encontrar evidencias de ésta como fase secundaria.

También fueron encontradas fases minerales de hierro en el modelamiento termodinámico. El hierro es un elemento cuyo comportamiento químico depende fuertemente de las condiciones redox, ya que en condiciones oxidadas es posible encontrarlo como hierro +3 y en condiciones reducidas como hierro +2. En un sistema de relaves, las principales formas minerales de este elemento son ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) y goethita (FeOOH). Es importante aclarar que hidróxido de hierro (III) es un compuesto químico que en su forma mineral está mejor representado por ferrihidrita (cuya fórmula general es $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$), un oxihidróxido de hierro con estructura cristalina poco desarrollada, pero en este caso, no fue posible trabajar con este mineral debido a la

falta de información en la base de datos termodinámicos para *PHREEQC*, y es por eso que en representación de éste se utilizó el hidróxido de hierro (III).

En condiciones oxidadas, es decir, bajo un equilibrio con la presión de oxígeno atmosférico, se encontró que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ está levemente sobresaturado en los cuatro tipos de agua, y con mayor fuerza en las aguas de tipo IV, debido a la mayor concentración de este elemento en la muestra (figura 5.14), mientras que en condiciones reducidas, goethita tiene un comportamiento variado, ya que se puede encontrar levemente insaturado, como es el caso de las aguas de tipo III, levemente sobresaturado en las aguas de tipo I y IV, y saturado en las aguas de tipo II (figura 5.15).

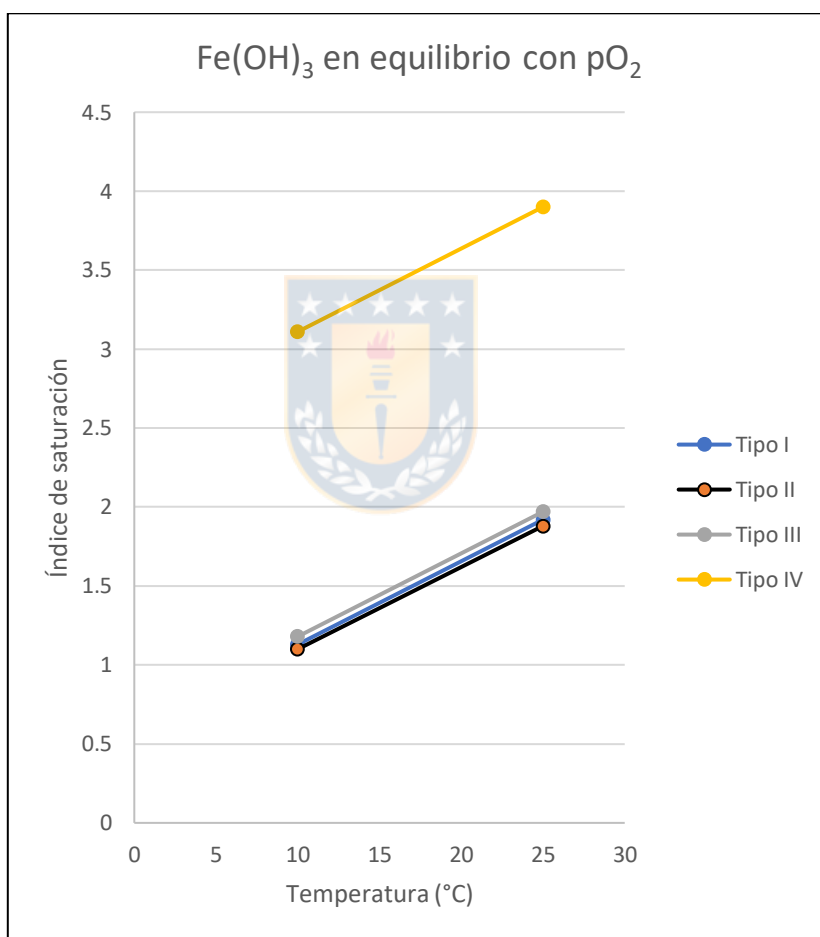


Figura 5.14: Gráfico de índices de saturación $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

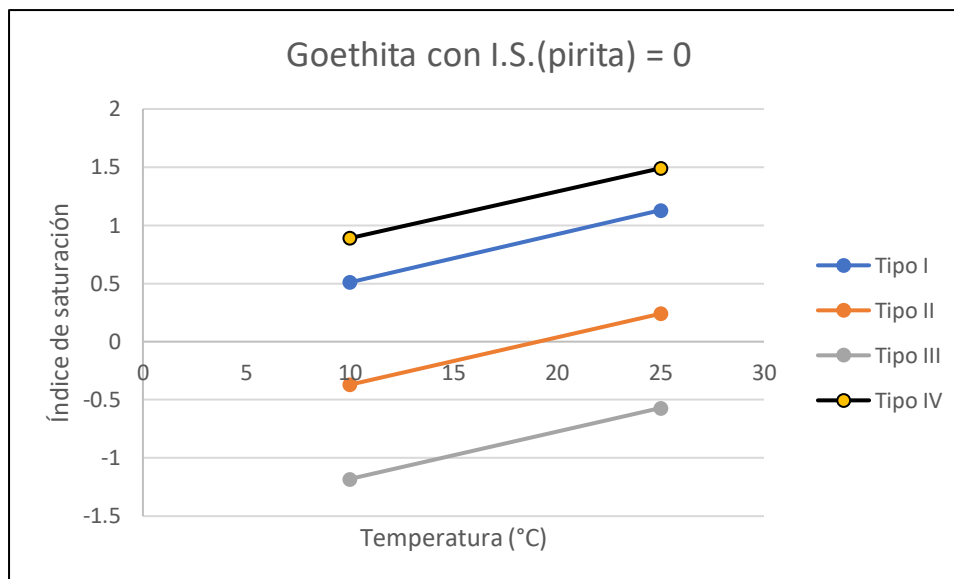


Figura 5.15: Gráfico de índices de saturación de goethita.

Por lo tanto, es posible que exista un mineral con una estructura intermedia entre goethita y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (figura 5.16), el cual pueda controlar la concentración de hierro en aguas bajo condiciones redox intermedias (ni muy oxidadas ni muy reducidas), o en algunas ocasiones, el control puede ser ejercido por goethita, como es el caso de las aguas de tipo II, siempre y cuando este fluido tenga el tiempo suficiente de permanencia en el sistema de relaves para desarrollar su estructura cristalina sin sufrir alteraciones. Sin embargo, cualquier cambio en las condiciones de oxidación, desestabilizaría estas fases minerales, y, por ende, variaría la concentración de hierro. Además, es importante notar la influencia de la temperatura, ya que, en todos los análisis, el índice de saturación de estos minerales aumenta conforme aumenta temperatura, por lo tanto, este parámetro puede ayudar al control de hierro, sobre todo en el tipo II con la presencia de goethita.

En otros casos, bajo condiciones oxidantes, ferrihidrita puede ser el factor principal de control de hierro como mineral secundario, puesto que, al contar con una estructura cristalina menos desarrollada, puede precipitar desde el fluido independiente del movimiento o cambios que lo puedan afectar.

Otras fases secundarias que pueden controlar el contenido de hierro son siderita (FeCO_3), maghemita (Fe_2O_3), schwertmannita ($\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$) o fougérita

$((\text{Fe,Mg})_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$, determinadas con el método “Mineral Equilibrium Approach” (Bascur, 2019) (figura 5.17).

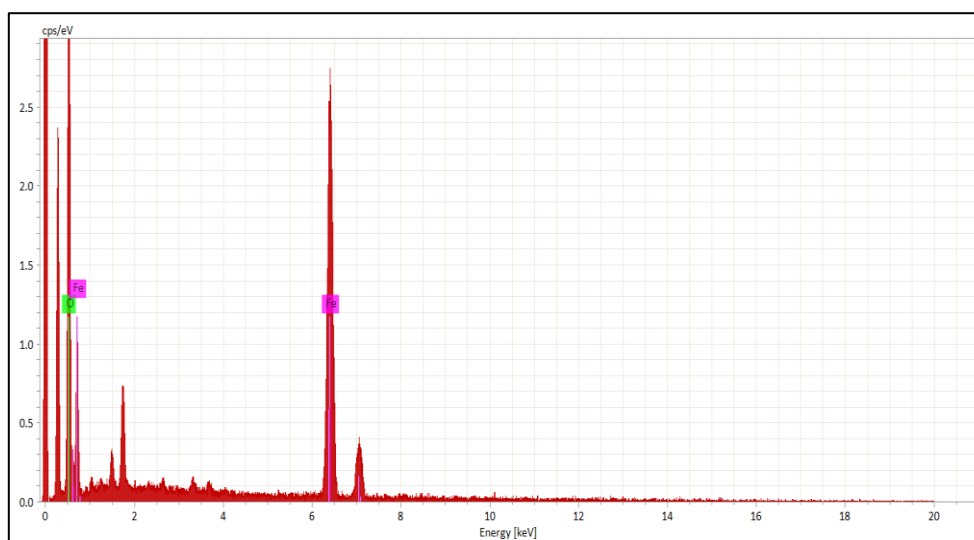
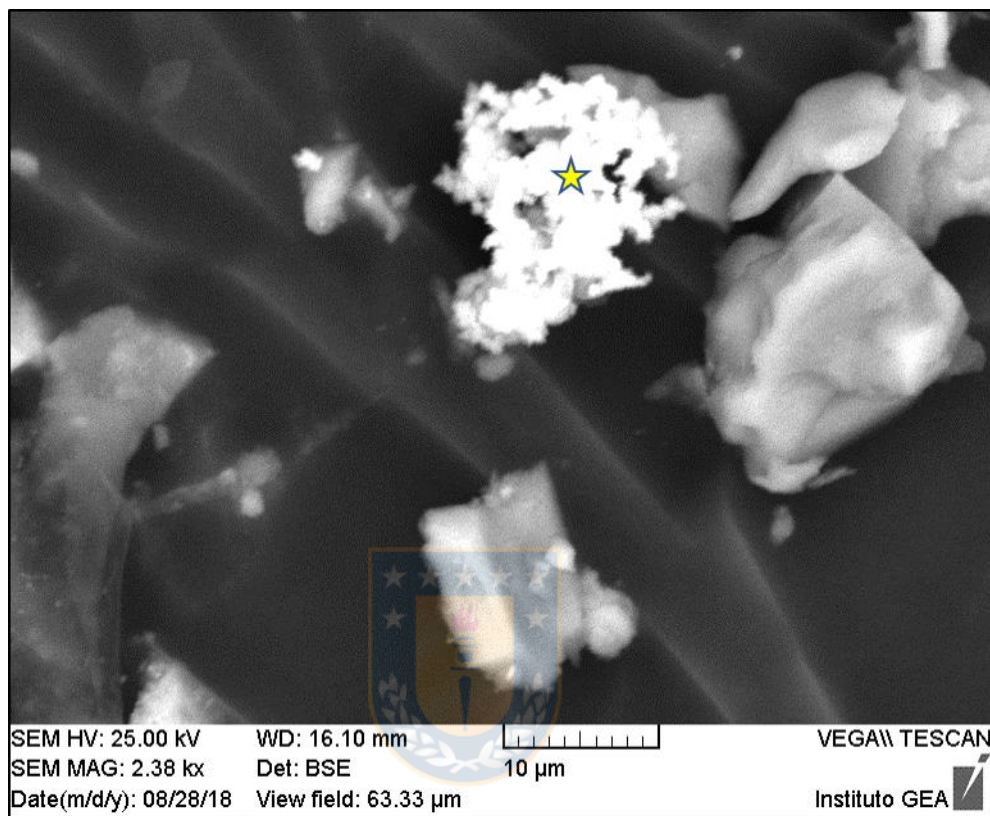


Figura 5.16: Fase secundaria de hierro cuya posible fórmula química es $\text{FeO}_x - \text{Fe}(\text{OH})_x$, encontrado en el tranque Barahona II.

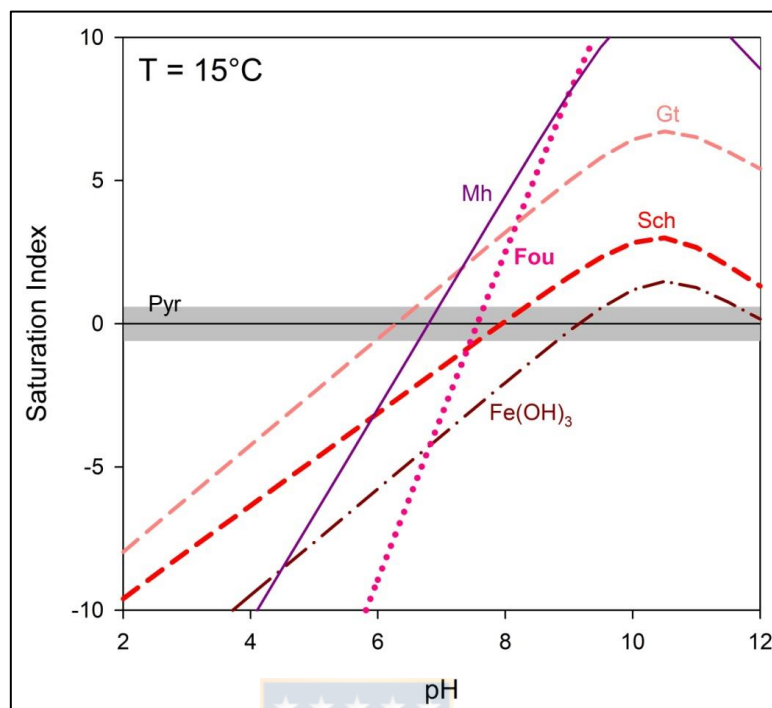


Figura 5.17: *Mineral Equilibrium Approach* para minerales secundarios de hierro. Mh: maghemita, Fou: fougérita, Gt: goethita, Sch: schwertmannita. Tomado de Bascur, 2019.

Trevorita ($\text{NiFe}^{3+}_2\text{O}_4$) y vaesita (NiS_2) son los dos minerales de níquel que resultaron interesantes de analizar en los modelos de especiación e índices de saturación. El primero es un mineral del grupo de la espinela, y el segundo pertenece al grupo de la pirita. Por una parte, trevorita está saturado en aguas de tipo I en condiciones reducidas y de baja temperatura (I.S. = -0,02) y en aguas de tipo II en condiciones reducidas de alta temperatura (I.S. = 0,28), y, por otra parte, vaesita sólo se encuentra saturada en tipo I en condiciones reducidas (I.S. = 0,12 – 0,16). Sin embargo, ambos minerales no son típicos de los yacimientos de los cuales provienen los relaves analizados. El hecho que sean señalados como minerales saturados en los modelos puede ser explicado por el ajuste de masa que éstos deben hacer al níquel, y así, debido a que ambos son sulfuros al igual que pirita, es probable que ocurra disolución de pirita y que ésta sea rica en Ni.

El cobalto, elemento con importancia económica, tiene un comportamiento similar al níquel, tal como lo muestran los gráficos elaborados en el capítulo de análisis estadístico, lo cual se suma a

que en algunos modelos se encontró saturación por espinela de cobalto (“Espinela-Co”), pero en condiciones oxidadas, y Co_2SiO_4 , en particular en las aguas de tipo III. No obstante, no existen evidencias en SEM de estas fases.

Tenorita (CuO) es el único mineral de cobre que el modelamiento arrojó como mineral saturado en todos los tipos de agua (I.S. tipo I = -0,08; I.S. tipo II = -0,06; I.S. tipo III = -0,65, I.S. tipo IV = -0,08), en todos los casos a 25°C y bajo condiciones oxidadas, a excepción de tipo IV en donde tenorita está en equilibrio con el fluido tanto a 10°C como 25°C . Cabe destacar que tenorita es un mineral que depende fuertemente del pH, al igual que otros minerales oxidados de cobre, siendo estable bajo valores de pH alcalinos (figura 5.18), como es el caso de las aguas de tipo I y II. La saturación en las aguas de tipo IV puede ser explicada por algún factor específico que afecte a la especiación de Cu, como podría ser la concentración (o actividad) de Cu^{2+} en la muestra, o el estado de oxidación, aunque este último no afecta a la reacción de disolución/precipitación con la que trabaja la base de datos, ya que no se modifica (figura 5.19). Sin embargo, no se han encontrado evidencias mineralógicas de tenorita en SEM.

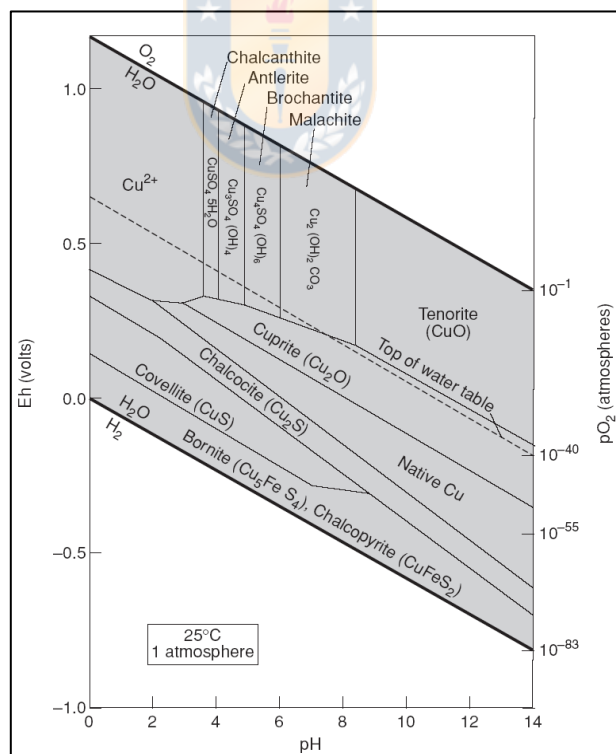


Figura 5.18: Diagrama Eh-pH para especies de cobre (McNeil y Little, 1992).

Tenorite					
	CuO	+2.0000	H+	=	+ 1.0000 Cu++ + 1.0000 H2O
	log_k				7.6560
	-delta_H				-64.5047 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
#	Enthalpy of formation: -37.2 kcal/mol				
#	-analytic	-8.9899e+001	-1.8886e-002	6.0346e+003	3.3517e+001 9.4191e+001
#	-Range: 0-300				

Figura 5.19: Datos termodinámicos sobre tenorita en la base de datos LLNL.

En este estudio se encontró chalcantita ($\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como un mineral insaturado en todos los tipos de agua (I.S. = -7,53 - -4,86), y es por eso que no se señaló en las tablas con los índices de saturación. Lo anterior es consistente con el diagrama Eh-pH señalado anteriormente, el cual muestra que chalcantita es un mineral estable en un rango restringido de pH ácido (~ 4,0), condición que no ocurre en los relaves estudiados. Además, la concentración del fluido debe ser muy alta, al menos 2000 veces (Bascur, 2019). Por otra parte, antlerita ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) es un mineral que se encuentra en condiciones de saturación en las aguas de tipo IV a 10° y 25°C en condiciones oxidantes (I.S. = 0,06 – 0,07), aunque por el mismo motivo que chalcantita, es menos probable encontrar este mineral en relaves neutro-alcalinos debido a su campo de estabilidad en el diagrama Eh-pH. No obstante, brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) es estable en pH cercano a 6, y se han encontrado evidencias en SEM (Bascur, 2019).

Existen diversos minerales principales que pueden controlar la concentración de titanio, puesto que dicho elemento entra directamente en su estructura cristalina: rutilo (TiO_2), titanita (CaTiSiO_5), ilmenita (FeTiO_3), titanomagnetita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_2\text{O}_4$), y en algunos casos magnetita (Fe_3O_4). De manera subordinada, puede encontrarse titanio en cantidades traza en la estructura de biotita, en el caso de El Teniente (tabla 14, Anexo). Además, el titanio tiene un valor casi constante en función de la mineralización, aunque crece levemente de forma lineal en función de esta última (figura 4.16, capítulo 4: Análisis estadístico). Rutilo no fue incluido en la tabla puesto que se encuentra sobresaturado en todos los tipos de agua bajo todas las condiciones (I.S. = 1,84 – 3,57), por lo tanto, no puede controlar el contenido de titanio. Por otra parte, titanita, cuyos datos termodinámicos fueron mejorados durante los análisis añadiendo la información de la base de datos “slop15.dat” de Supcrt (tablas 11, 12 y 13, figura 1, Anexo) en cuanto a su dependencia con la temperatura, figura como un mineral saturado en aguas de tipo II a 10°C (I.S. = 0,03) y tipo III a 25°C (I.S. = -0,08), y en las demás muestras está levemente insaturado a levemente sobresaturado

(I.S. = -0,82 – 1,42). Se han encontrado evidencias de este mineral como fase secundaria en relaves (figura 5.20), lo cual, sumado a los resultados del modelamiento, permite posicionarlo como un factor que controla el contenido de titanio. Sin embargo, este resultado depende directamente del coeficiente de actividad de los complejos de titanio, los cuales están establecidos en la base de datos de PHREEQC con un valor igual a 1, lo cual no ocurre normalmente en la naturaleza. Se ha documentado que la precipitación de titanita secundaria es posible bajo condiciones reductoras en presencia de concentraciones de titanio del orden de 10^{-9} mol/kg, en ambiente de suelos (Novoselov y otros, 2020), el que se podría considerar como símil de un tranque de relaves en la naturaleza. En cuanto a biotita, como mineral primario, es un mineral que siempre disuelve, por lo tanto, no puede limitar el comportamiento de titanio, sino ser la fuente más probable de Ti.

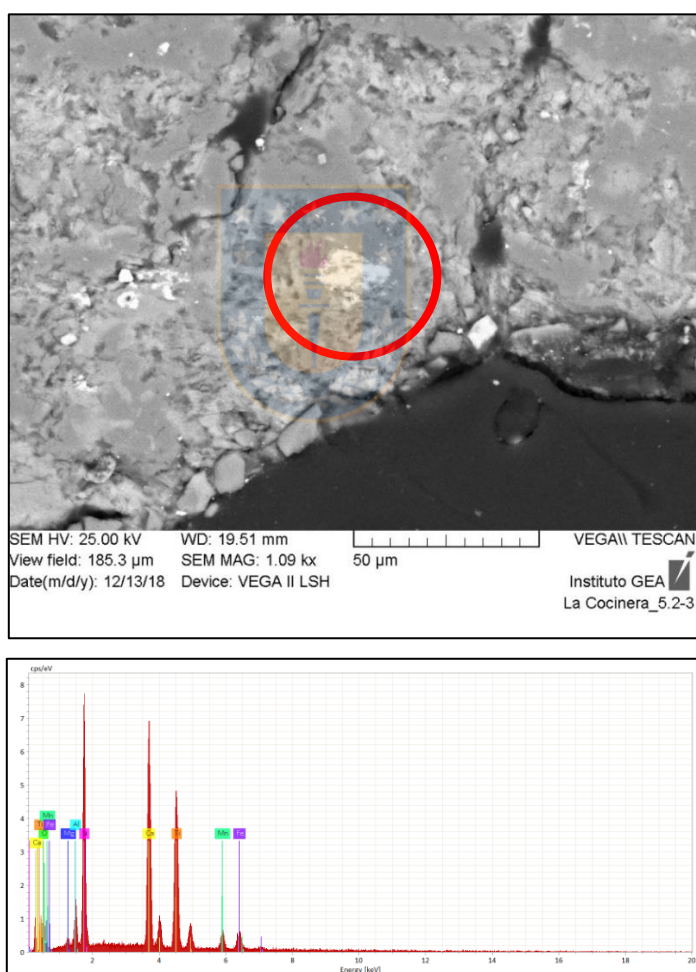


Figura 5.20: Titanita secundaria (círculo rojo) en tranque de relaves La Cocinera.

Acerca fases de cromo, sólo en el modelo del tipo IV se encontró una fase que alcanza la saturación a 10°C, correspondiente a BaCrO_4 (I.S. = -0,16). Sin embargo, no existen evidencias de esta fase. En el tranque Barahona II de El Teniente, se encontró una fase que contiene cromo, pero que no corresponde a un mineral, sino que se determinó que corresponde a fragmentos del acero cromado que contienen las maquinarias que compactan los relaves (Bascur, 2019). Por lo tanto, no es posible conocer los factores que controlan el contenido de cromo en estas aguas.

5.3.2. Aguas del tipo V

Antes de concluir acerca de los factores que controlan la química de los fluidos de relaves, es necesario analizar el último tipo de agua que se obtuvo en el análisis estadístico, el cual fue llamado “tipo V”. Este grupo de aguas corresponde exclusivamente a aguas del sub-tranque 3 del tranque de relaves La Cocinera, y han sido caracterizadas como agua muy mineralizadas, con alto contenido de cloruro y sulfato, y estadísticamente muy diferentes a los otros tipos de agua, según lo señalado por la clusterización jerárquica, sin necesidad de realizar pruebas estadísticas. Lo anterior llevó a concluir que son un grupo independiente de aguas y no tienen relación con la evolución de aguas dentro de los tranques, razón por la cual no se realizó modelamiento inverso entre el tipo IV y tipo V.

El sub-tranque 3 es un tranque moderno y seco, con un nivel freático en torno a los 5 m de profundidad, por lo que se podría asumir que las aguas no alcanzan el equilibrio químico con la fase sólida, y es el agua de lluvia el que juega un rol fundamental en los procesos que afectan a este tranque. En este contexto, en períodos de lluvia el agua puede disolver minerales tales como evaporitas (por ejemplo, halita) que hayan precipitado previamente, logrando que la concentración de cloro varíe en gran cantidad entre los diferentes pozos. Puesto que los períodos de lluvia son cíclicos, los minerales no tienen suficiente tiempo para alcanzar su nivel de saturación, con excepción de cuarzo (primario) e hidróxido de antimonio (secundario), lo cual lo distingue de los otros tranques de relaves en estudio.

5.3.3. Factores principales que controlan el contenido de elementos químicos

A partir de las discusiones anteriores, y luego de comparar los resultados con la química de las aguas, se han determinado factores que controlan el contenido para algunos elementos químicos en fluidos de relaves, los cuales están resumidos en la tabla a continuación.

Tabla 5.2: Factores controladores de elementos químicos en aguas de relaves. Elementos con un guión no tienen un factor determinado. *: factor no comprobado totalmente por falta de datos y/o información termodinámica.

Elemento	Factores controladores	Elemento	Factores controladores
Cl	Evaporación	Rb	Similar a potasio
SO₄	Precipitación de yeso	Sr	Similar a calcio
Na	Evaporación	Mo	Evaporación*
K	Evaporación	Ba	Baritina*
Li	Evaporación*	As	Disolución de pirita, clorita y biotita
B	Evaporación*	Co	-
Mg	Disolución de clorita y biotita	Sb	Precipitación de Sb(OH) ₃
Al	Precipitación de arcillas	Ti	Disolución/precipitación de titanita*, evaporación*
Ca	Precipitación de yeso	V	Similar a titanio
Cr	-	Se	-
Mn	-	Cs	-
Fe	Precipitación de ferrihidrita y otros hidróxidos y óxidos de Fe.	Si	Disolución de cuarzo y precipitación de calcedonia
Ni	Disolución de pirita	Cd	-
Cu	Precipitación de brocantita	Pb	-
Zn	-		

Aquellos elementos donde se determinó que están controlados por evaporación, son aquellos que no presentan un límite en su concentración. Para el sodio, cloro y potasio esta tendencia está bien definida. Sin embargo, para litio, boro, molibdeno y titanio, la tendencia es difusa y no se determinaron minerales controladores con exactitud, salvo algunos poco probables, como es el caso de la titanita.

Elementos tales como calcio, sulfato, hierro, magnesio, aluminio, silicio, antimonio y cobre están controlados por minerales, ya sea primarios o secundarios, los cuales logran alcanzar su nivel de saturación desde el punto de vista termodinámico en este sistema y cuentan con parámetros

cinéticos óptimos para convertirse en factores controladores. En específico para este estudio fue de gran importancia contar con las mediciones de silicio en las aguas del tranque La Cocinera, dado que el modelo de especiación e índices de saturación para ese tipo de agua permitió comprobar la hipótesis que las aguas de relaves están en equilibrio con cuarzo, la cual fue aplicada como parámetro de base para todos los otros modelos, y, por ende, fue posible validarlos.

La existencia de la fase secundaria de antimonio, encontrada tanto en SEM como en los modelos termodinámicos, conlleva a una consecuencia positiva desde el punto de vista ambiental, puesto que, al ser un elemento tóxico, éste no puede aumentar su concentración, en ningún tipo de agua, gracias a que el agua se encuentra en equilibrio con esta fase.

En el caso particular del cobre, un elemento con importancia económica y también ambiental, resultó complejo determinar cuál es la fase mineral que controla a este elemento, puesto que éstas son altamente sensibles a los cambios de pH. No obstante, las evidencias mineralógicas de SEM sobre brocantita constituyen una razón más consistente que lo obtenido en el modelamiento termodinámico acerca de tenorita y chalcantita.

Por otra parte, la disolución de pirita como controlador de níquel y arsénico es más bien una sugerencia propuesta a partir de información de bibliográfica sobre sustitución de elementos en su estructura (Chakraborty, 2007). Sin embargo, se necesita realizar un estudio mineralógico para conocer la composición específica de pirita en cada tranque de relaves.

Ciertos elementos como rubidio, estroncio y vanadio tienen semejanzas, en cuando a su comportamiento geoquímico, a otros elementos en estudio, por lo que es posible extrapolar el control de su contenido hacia dichos elementos (tabla 5.2).

Para cromo, manganeso, cobalto, zinc, selenio, cadmio y plomo no fue posible determinar cuáles son los factores controladores, ya sea por el poco conocimiento sobre fases minerales que contengan estos elementos, en el caso de los primeros 4 elementos mencionados, o por la baja cantidad de datos disponibles, en el caso de los últimos 3. Por esta razón se recomienda realizar una mayor cantidad de mediciones de éstos al momento de efectuar los análisis químicos, para estudiarlos con mayor profundidad en trabajos futuros similares sobre aguas de relaves, ya que son elementos de gran relevancia económica y medioambiental.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El procesamiento de datos de análisis químico de muestras de agua de tranques de relaves es poco desarrollado, debido principalmente a la poca disponibilidad de éstos. Por ende, en este trabajo fue de gran importancia realizar un buen filtrado de datos, para posteriormente realizar diferentes tipos de análisis y modelamientos que permitieron esclarecer cómo influyen factores como la temperatura, pH, condiciones redox y los procesos de disolución/precipitación de minerales, en la composición química de estas aguas.

La temperatura fue uno de los parámetros fisicoquímicos más complejos de definir, puesto que sólo se cuenta con mediciones en el tranque de relaves La Cocinera. Sin embargo, estas mediciones fluctúan en torno a los 15°C, lo cual coincide con modelos de temperatura encontrados en literatura. En cuanto al pH y p_e (o Eh), la mayor cantidad de datos de estos factores permite caracterizar las aguas de los relaves en estudio como neutro-alcalinas y oxidadas, respectivamente, con la acotación en este último factor de que, in situ, es decir, en el punto exacto donde se toma la muestra en profundidad, las condiciones redox son más reductoras, según las mediciones de campo en La Cocinera; esto debido a que el agua de esas zonas no está en contacto directo con la atmósfera. Por ende, las condiciones de oxidación son complejas de controlar, siendo el pH el parámetro más indicado para estudiar la evolución de aguas de relaves, en especial desde el punto de vista ambiental, cuando se busca por ejemplo evaluar el potencial de drenaje ácido de mina. Por su parte, la alcalinidad es un potencial indicador del tiempo que el agua ha estado en contacto con la fracción sólida.

Los elementos con mayor concentración en aguas de relaves son Na, Cl, SO_4 , K, Ca, Mg y HCO_3^- , mientras que el resto de elementos analizados se encuentra en una concentración más baja con escasas anomalías. Desde el punto de vista de aguas naturales, las aguas de relaves son aguas sulfatadas y cloruradas que pueden ser comparadas con aguas subterráneas (en el caso de las menos mineralizadas) y agua de mar (más mineralizadas). Al comparar estos análisis con estudios similares en otros tranques de relaves, es posible afirmar que son químicamente diferentes.

Según el análisis de componentes principales, hay 6 factores que pueden explicar más del 75% de variación en los datos considerados. Los 2 primeros se correlacionan de forma positiva con parámetros físico-químicos (pH, alcalinidad) y contenidos de elementos (Na, K, Li, Rb, entre otros), y de forma negativa con otros (Cu, Cl, Al, mineralización, entre otros). La reducción de

variables permitió realizar el análisis estadístico por conglomerados jerárquico, el cual resultó ser una herramienta muy útil para proponer una clasificación de aguas de relaves. Esta clasificación divide a las aguas de relaves según su grado de mineralización en aguas tipo I (0 – 5.000 ppm), tipo II (5.000 – 8.000 ppm), tipo III (8.000 – 12.000 ppm), tipo IV (12.000 – 30.000 ppm) y tipo V (mayor a 30.000 ppm), cuya validez está demostrada por las pruebas estadísticas. Las aguas de tipo V, constituidas únicamente por muestras de La Cocinera, fueron caracterizadas como aguas altamente mineralizadas, con una tendencia evolutiva diferente al resto de tipos de agua.

Al ser la mineralización la base de esta clasificación, fue posible generar la hipótesis de que las aguas de tipo I son las aguas más jóvenes, equivalente a decir que son los relaves depositados más recientes debido a su menor grado de mineralización, seguidas por las de tipo II y tipo III hasta llegar a las más antiguas que son las de tipo IV, representando a los relaves que llevan más tiempo depositados en los tranques. Por otra parte, las matrices de correlación de Pearson revelaron los primeros indicios sobre cómo se comportan los elementos químicos en las aguas, destacando en primer lugar el grupo de elementos Cl-Cu-Mo-SO₄-Na-B en el embalse Carén, indicador posible de procesos de evaporación, y otros grupos de elementos como indicadores mineralógicos en todos los tranques.

Bajo la hipótesis anterior, el modelamiento geoquímico-termodinámico de 4 muestras típicas en *PHREEQC 3.0* en diferentes escenarios, determinados en base a información bibliográfica y al análisis estadístico, conllevó a la determinación de minerales que controlan la concentración de algunos elementos químicos. Se demostró que las aguas de tipo I están saturadas por albita, calcita, yeso, witherita e hidróxido de antimonio. Las aguas de tipo II están saturadas por biotita, hematita, goethita, hidróxido de antimonio y yeso. Las aguas de tipo III se encuentran en equilibrio con yeso y arcillas. Las aguas de tipo IV están en equilibrio con plagioclasa cálcica, clorita, hidróxido de antimonio y yeso. Y, por último, las aguas de tipo V están saturadas por cuarzo e hidróxido de antimonio. Es decir, existen algunos minerales específicos para cada tipo y también algunos que son comunes a todas las aguas. En particular, la saturación por cuarzo en estas aguas, valida en esta instancia el supuesto de equilibrio con cuarzo utilizado en los otros modelos. Los resultados del modelamiento son consistentes con algunas evidencias de fases sólidas encontradas en SEM mostradas en este estudio.

Del modelamiento inverso se obtuvo que existen ciertos minerales que son comunes a todos los cambios de composición química. Entre ellos están pirita, calcedonia, calcopirita, yeso e hidróxido de hierro (III), entre otros. En ciertos casos, por ejemplo, en el paso de las aguas de tipo III a tipo IV, minerales como clorita y biotita podrían ser más relevantes como minerales que disuelven. Sin embargo, los resultados de este modelamiento, si bien aporta nuevos antecedentes respecto a cambios de composición, están limitados por falta de información mineralógica del tranque Talabre, y, además, se requiere una gran precisión y control de las variables de entrada para realizarlo.

Al discutir e integrar la información obtenida de la caracterización, del análisis estadístico y del modelamiento, se determinó que existen, al menos, 3 factores principales que controlan el contenido de elementos químicos en aguas de relaves. Éstos son evaporación (Cl, Na, K, Li, B, Rb, Mo, Ti) como un proceso dependiente del clima de la zona donde esté ubicado el tranque; disolución de minerales primarios (Mg, y probablemente Ni, As, Si), como un factor dependiente de la mineralogía del yacimiento y los procesos tecnológicos; y precipitación de minerales secundarios dentro de los relaves (Ca, Ba, Sr, Al, Fe, Cu, Sb). En el caso de los elementos Cr, Mn, Zn, Co, Cs, Cd y Pb, no fue posible determinar cuál(es) es(son) el(los) factor(es) que los controlan debido principalmente a la falta de datos. A priori, se puede descartar la evaporación debido a que sí tienen un límite de mineralización en los gráficos concentración vs. mineralización. Sin embargo, se recomienda realizar más estudios futuros con enfoque en estos elementos, que recauden una mayor cantidad de mediciones y datos termodinámico sobre minerales involucrados, para conocer su comportamiento en estas aguas.

Es importante conocer información, además del análisis químico de las aguas, sobre el o los tipos de depósitos a partir de los cuales se generan estos relaves, y los procesos metalúrgicos (tecnológicos) que conllevan a la formación de éstos, específicamente las sustancias y reactivos que se utilizan, ya que de esta forma es posible evaluar de manera más precisa la influencia de la mineralogía en la composición de las aguas y las consecuencias directas de las sustancias tecnológicas, respectivamente.

La metodología de este estudio puede ser complementada con estudios de la fase sólida de los relaves, ya sea análisis macroscópico, análisis microscópico (óptico, SEM, microsonda electrónica, entre otros) y/o análisis químico, puesto que ambas fases, sólida y líquida, están siempre en

interacción. Se recomienda replicar este estudio en otros tranques de relaves de Chile, de manera más específica para ciertos elementos químicos y con una mayor cantidad de muestras y mediciones. Idealmente, se debe diseñar una campaña de muestreo que incluya tanto a la parte sólida como líquida de los tranques. En particular, se sugiere implementar una metodología más avanzada para monitorear las condiciones físico-químicas *in situ*. Actualmente, todos los datos disponibles corresponden a mediciones obtenidas en la superficie de los tranques o en laboratorio, las que a su vez representan sólo de manera indirecta al agua presente en microporos, lugar donde las reacciones químicas realmente ocurren. El siguiente paso en la aplicación de los métodos de modelado geoquímico podría ser el desarrollo de modelos complejos que incluyan la evolución del tranque de relaves como un sistema de múltiples variables, que considere la mineralogía específica del mismo, y los cambios de condiciones climáticas en tiempo real.



REFERENCIAS

- ALCALDE, J. y KELM, U. 2016. Caracterización física, química y mineralógica de muestras de relaves frescos de la canal de relaves de la División El Teniente de CODELCO. Reporte Muestreo de Relaves Canal El Teniente. Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), Universidad de Concepción. 16 pp.
- ANJOS, S., DE ROS, L. F. y SILVA, C. 2003. Chlorite authigenesis and porosity preservation in the Upper Cretaceous marine sandstones of the Santos Basin, offshore eastern Brazil. Clay mineral cements in sandstones. *International Association of Sedimentologists*. Vol. **34**: 291–316.
- ARMIJO, M. y SAN MARTÍN, J. 1994. Aguas minerales: conceptos generales. *Editorial Computense*: 11-16. Madrid, España.
- ASKARGORTA, I. y BISMARCK, A. 2007. Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *Real Sociedad Española de Química*. N°2: 23-27.
- ARAYA, V., MALDONADO, A. y ASTUDILLO, J. 2012. Geology of Carmen de Andacollo Deposit. XIII Congreso Geológico Chileno: 25-27.
- ARAYA, M., NARVÁEZ, P. y NAVARRO, J. 1998. Informe geológico y evaluación de reservas yacimiento Panulcillo, Proyecto Delta-Ovalle. ENAMI Subgerencia de Minería Zona Centro-Sur. La Serena, Chile.
- AZAÑERO, A., ARAMBURU, V., QUIÑONES, J., PUENTE, L., CABRERA, M., FALCONI, V. y QUISPE, J. 2010. Flotación de minerales polimetálicos sulfurados de Pb, Cu y Zn. *Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, Universidad Nacional Mayor San Marcos*. Vol. **13**: 1-20. Lima.
- BALABANOFF, L. y GAMÉ, I. 1984. Análisis de minerales y productos industriales no metálicos. Editorial de la Universidad de Concepción: 321-323
- BASCUR, J. P. 2019. Caracterización de la fracción densa del tranque de relaves Barahona N°II, División El Teniente, Región del Libertador General Bernardo O’Higgins, Chile. Memoria

para optar al título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (inédito).

BOURBAKI, N. 1987. Topological vector spaces. Editorial Springer. 359 pp.

CAMUS, F. 2003. Geología de los Sistemas Porfíricos en los Andes de Chile. SERNAGEOMIN, 267 pp., Santiago.

CHACÓN, L., RUIZ, F. y ZAPICO, R. 2005. Concentración por flotación de menas de oro-cobre con bajas recuperaciones de arsénico. *Revista de metalurgia*. N° 41: 390-394.

CHAKRABORTY, S., WOLTERS, M., CHATTERJEE, D., y CHARLET, L. 2007. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 309(2): 392-401.

CHANG, R. y GOLDSBY, K. A. 2013. Química. *AMGH Editora*. 11° Edición. 1004 pp.

CODELCO. Reporte Dirección de Comunicaciones y Asuntos Externos, julio 2019.

CORTÉS, I. y REBOLLEDO, D. 2011. Evaluación de sitios contaminados por mercurio. Un caso de estudio: Andacollo. Informe Final Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), Universidad de Chile. 136 pp.

CUADRAS, C. 2019. Nuevos métodos de análisis multivariante. *CMC Editions*. 308 pp. Barcelona, España.

CUSTODIO, E. y LLAMAS, M. 1983. Hidrología subterránea. Editorial Omega. Vol. 1: 1005-1091. Barcelona, España.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., WISE, W. S. y ZUSSMAN, J. 2004. Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites, Rock-forming minerals. *The Geological Society of London*. Vol. 4B.

DOLD, B. 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting : implications for acid mine drainage and element mobility. Thèse de doctorat. Université de Genève (Inédito). 253 pp. Ginebra, Suiza.

- DOLD, B. y FONTBOTÉ, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, N° **74** (1-3): 3-55.
- ELORZA, O. y MACHADO, M. R. 1929. Report on causes of failure of Barahona Dam. *Boletín del Museo Nacional de Chile*.
- FERREYRA, R., ALJARO, A., RUIZ, R., ROJAS, L. y OSTER, J. 1997. Behavior of 42 crop species grown in saline soils with high boron concentrations. *Agricultural Water Management*. N°**34** (2): 111–124.
- HARVEY, D. 2018. Analytical Chemistry 2.0. *An open-access digital textbook*. 1158 pp.
- HAWTHORNE, F. y FERGUSON, R. 1975. Anhydrous sulphates; II, Refinement of the crystal structure of anhydrite. *The Canadian Mineralogist*. N°**13**(3): 289-292.
- HEANEY, P. 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. N°**115**(1): 66-74.
- HOUSTON, J. y HARTLEY, A. 2003. The central Andean west-slope rainshadow and its potential contribution to the origin of HYPER-ARIDITY in the Atacama desert. *International Journal of Climatology*. N°**23** (12): 1453-1464.
- INZUNZA, J. 2006. Climas de Chile. Curso Meteorología descriptiva y sus aplicaciones en Chile. Departamento de Física de la Atmósfera y del Océano. Universidad de Concepción: 421-451.
- JAMBOR, J. L. 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*: 59-102.
- JOHNSON, R. y KUBY, P. 2008. Estadística elemental. 11ª edición. Cengage Learning Editores. 809 pp.
- KLINCK, B., HAWKINS, M., MOORE, Y., KELM, U., PALUMBO, B. y LEE, J. 2002. The environmental impact of metalliferous mining: Korea, Chile and Zimbabwe case studies. *British Geological Survey*. Commissioned Report CR/02/190N. 57 pp.

- KÖPPEN, W. 1900. Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt. *Geographische Zeitschrift*, Vol. **6**: 657-679.
- LIU, J. G., MARUYAMA, S. y CHO, M. 1985. Phase equilibria and mixed parageneses of metabasites in lowgrade metamorphism. *Mineralogical Magazine*, Vol. **49**: 321-333.
- MATURANA, F. 2011. Relaves de minería en Andacollo: Ahogados en desechos. Proyecto de tesis de Magíster en Periodismo, Pontificia Universidad Católica de Chile (Inédito). 17 pp.
- McNEIL, M. y LITTLE, B. 1992. Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments. *Journal of the American Institute for Conservation*. N°**3**(7): 355-366.
- MENDENHALL, W. y SINCICH, T. 1997. Probabilidad estadística para ingeniería y ciencias. Editorial Pearson. 1175 pp. México.
- MOYA, R. 2010. Flotación ácida en El Teniente. Seminario Cytec, Antofagasta, Chile.
- NOVOSELOV, A. y DE SOUZA FILHO, C. 2015. Potassium metasomatism of Precambrian paleosols. *Precambrian Research*. Vol. **262**: 67-83.
- NOVOSELOV, A., POPOV, S. y DE SOUZA FILHO, C. 2015. Evaluation of uncertainties in solid–aqueous–gas chemical equilibrium calculations. *Computers & Geosciences*, Vol. **79**: 118-128.
- NOVOSELOV, A. y KELM, U. 2018. Secondary mineralization in tailings of porphyry copper deposits. XXIX International Mineral Processing Congress. 10 pp. Moscú.
- NOVOSELOV, A., SILVA, D. Y SOUZA FILHO, C. 2020. Authigenic titanite in weathered basalts: Implications for paleoatmospheric reconstructions. *Geoscience Frontiers*. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.03.012>.
- ORMAZABAL, M. 2008. Estudio en laboratorio del efecto envejecimiento en el comportamiento de arenas de relave. Memoria para optar al título de ingeniero civil, Universidad de Chile (Inédito). 140 pp.
- OSSANDÓN C, G., FRÉRAUT C, R., GUSTAFSON, L. B., LINDSAY, D. D. y ZENTILLI, M. 2001. Geology of the Chuquicamata mine: A progress report. *Economic Geology*, N° **96** (2): 249-270.

- PARK, C. y DIARMID, R. 1975. Ore Deposits. Editorial Freeman. 529 pp. San Francisco.
- PARKHURST, D. L. y APPELO, C. A. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. United States Geological Survey. N° 6 (A43). 519 pp.
- PERES-NETO, P. R., JACKSON, D. A. y SOMERS, K. M. 2005. How many principal components? Stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited. *Computational Statistics & Data Analysis*. Vol. **49**: 974-997.
- PIPER, A. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*. Vol. **25**(6): 914-928.
- QUEZADA, N. 2014. Estadística con SPSS 22. Editorial Macro. 336 pp. Perú.
- R CORE TEAM 2017. R: A language and environment for statistical computing. *R Foundation for Statistical Computing*. Vienna, Austria.
- RAMÍREZ, N. 2007. Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves. Servicio Nacional de Geología y Minería, Departamento de Seguridad Minera. 41 pp. Santiago.
- REYES, M. 1991. The Andacollo strata-bound gold deposit, Chile, and its position in a porphyry copper-gold system. *Economic Geology*, N° **86** (6): 1301-1316.
- SERVICIO NACIONAL DE GEOLOGÍA Y MINERÍA (SERNAGEOMIN). 2016. Catastro de depósitos de relaves 2016. 9 pp. Santiago.
- SERNAGEOMIN. Preguntas frecuentes sobre relaves. <https://www.sernageomin.cl/preguntas-frecuentes-sobre-relaves/>. Visitada el 12 de abril de 2019.
- SKEWES, A., ARÉVALO, A., FLOODY, R., ZUÑIGA, P. y STERN, C. 2002. The giant El Teniente breccia deposit: Hypogene copper distribution and emplacement. *Society of Economic Geologists Special Publications*, N° **9**: 299-332.
- SILLITOE, R. 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*. N°**105**(1): 3-41.
- SMUDA, J., DOLD, B., SPANGENBERG, J., FRIESE, K., KOBEEK, M., BUSTOS, C. y PFEIFER, H. 2014. Element cycling during the transition from alkaline to acidic

- environment in an active porphyry copper tailings impoundment, Chuquicamata, Chile. *Journal of Geochemical Exploration*, N° **140**: 23-40.
- SMUDA, J., DOLD, B., SPANGENBERG, J. y PFEIFER, H. 2008. Geochemistry and stable isotope composition of fresh alkaline porphyry copper tailings: Implications on sources and mobility of elements during transport and early stages of deposition. *Chemical Geology*, N° **256** (1-2): 62-76.
- SPÖTL, C., LONGSTAFFE, F. J., RAMSEYER, K. y RÜDINGER, B. 1999. Authigenic albite in carbonate rocks—a tracer for deep-burial brine migration?. *Sedimentology*, Vol. **46** (4): 649-666.
- SUGAKI, A., CAMPOS, E. y KOJIMA, S. 2000. Mineralogy of the Panulcillo skarn copper deposit, Coquimbo Region, Chile. *Revista Geológica de Chile*, Vol. **27**, N° **2**: 139-155.
- VILÀ BAÑOS, R., RUBIO HURTADO, M. J., BERLANGA, V. y TORRADO FONSECA, M. 2014. Cómo aplicar un clúster jerárquico en SPSS. REIRE. *Revista d'Innovació i Recerca en Educació*. Vol. **7**, N° **1**: 113-127.
- WAGMAN, D., EVANS, W., PARKER, V., SCHUMM, R. y HALOW, I. 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of Physical Chemistry. National Standard Reference Data System*. Data N° **11**.
- WICKHAM, H. 2010. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. *Journal of Statistical Software*. Vol. **35**. 3 pp.

ANEXO



Tabla 1: Análisis químico de muestras de agua de relaves del embalse Carén, tomado de Smuda y otros (2008).

Nombre muestra original	Nuevo nombre	pH	Eh (mV)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	Cl ppm	NO ₃ ppm	SO ₄ ppm	Na ppm	K ppm	Li ppm	B ppm	Mg ppm	Al ppm
Tailings profiles 0 m invierno	Caren01	8.7	301	30	122	b.d.	2261	218	149	0.002	0.279	5.205	0.163
Tailings profiles 0 m verano	Caren02	8.2	356	61	137	1.7	2403	585	288	0.001	0.637	1.056	0.102
Tailings profiles 1 m invierno	Caren03	9.8	239	33	30	21.1	1707	87.5	76.1	b.d.	0.177	b.d.	0.356
Tailings profiles 1 m verano	Caren04	8.9	334	34	33	0.95	1783	77.5	53.9	b.d.	0.124	b.d.	0.066
Tailings profiles 2-4 m invierno	Caren05	8.3	295	28	26.1	1.12	1690	73.2	38.6	0.003	0.14	6.625	0.049
Tailings profiles 2-4 m verano	Caren06	7.7	272	44	28.1	1.85	1756	90.5	71.2	0.001	0.18	9.965	0.036
Decantation lake invierno	Caren07	8.1	306	20	27.6	1.29	1751	71.8	67.5	0.001	0.071	1.39	0.152
Decantation lake verano	Caren08	7.5	412	6	34.1	1.35	1965	124	103	0.001	0.17	2.08	0.039

Continuación tabla 1.

Nombre muestra original	Nuevo nombre	Ca ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Rb ppm	Sr ppm	Mo ppm	Ba ppm	As ppm
Tailings profiles 0 m invierno	Caren01	606	0.009	0.029	2.01	0.019	0.061	0.013	0.103	9.79	7.1	0.039	0.106
Tailings profiles 0 m verano	Caren02	644	0.011	0.043	2.32	0.03	0.027	0.045	0.235	15.2	9.82	0.067	0.087
Tailings profiles 1 m invierno	Caren03	643	0.007	0.019	2.16	0.021	0.009	0.019	0.063	9.05	3.98	0.039	0.075
Tailings profiles 1 m verano	Caren04	620	0.006	0.005	1.99	0.02	0.006	0.015	0.055	10.4	3.7	0.039	0.126
Tailings profiles 2-4 m invierno	Caren05	597	0.005	0.059	2.24	0.02	0.015	0.106	0.029	10.5	1.57	0.043	0.086
Tailings profiles 2-4 m verano	Caren06	638	0.006	0.102	2.15	0.022	0.012	0.424	0.06	12.4	3.57	0.029	0.126
Decantation lake invierno	Caren07	600	0.013	0.033	2.06	0.024	0.007	0.019	0.04	3.64	1.68	0.063	0.072
Decantation lake verano	Caren08	708	0.006	0.079	2.33	0.021	0.008	0.021	0.088	5.52	3.33	0.046	0.068

Tabla 2: Análisis químico de muestras de agua de relaves del tranque de relaves Talabre, tomado de Smuda y otros (2014).

Muestra	Nuevo nombre	pH	Eh (mV)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	F ppm	Cl ppm	NO ₃ ppm	SO ₄ ppm	Na ppm	K ppm	Li ppm	B ppm	Mg ppm	Al ppm	Ca ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm
CT-03/2 0.23m	Talabre01	7.96	347	28	5.01	1652	163	2749	1883	275	5.68	22.76	16	0.567	768	0.015	0.006	0.224
CT-03/2 0.65m	Talabre02	7.95	318	4	5.53	2683	262	2243	2002	298	6.04	24	3.5	0.53	831	0.011	0.004	0.043
CT-03/2 0.90m	Talabre03	7.9	360	32	7.31	4379	334	3878	3418	450	8.23	39.11	21.38	0.653	624	0.02	0.005	0.089
CT-03/2 1.00m	Talabre04	8.67	268	128	7.21	3340	153	2984	2268	283	6.62	27.04	10.54	0.758	708	0.015	0.011	0.035
CT-03/2 1.36m	Talabre05	9.09	296	80	4.52	2210	13.5	2235	1402	225	4.05	12.74	b.d.	0.042	721	0.012	0.028	0.036
CT-03/2 3m	Talabre06	9.87	225	116	4.45	1362	9.2	2143	1450	182	4.44	10.22	b.d.	b.d.	671	0.016	0.007	0.011
CT-03/2 4m	Talabre07	9.76	220	102	8.54	378	b.d.	1904	1085	161	3.17	8.16	b.d.	b.d.	713	0.01	0.013	0.011
CT-03/2 5m	Talabre08	8.32	275	188	b.d.	2483	9.15	3296	1436	192	4.02	59.32	103.01	0.071	583	0.014	0.01	0.007
CT-03/2 5.5m	Talabre09	7.53	277	86	b.d.	5371	361	2570	3784	409	3.71	32.74	460.41	0.01	1163	0.011	0.096	0.011
CT-03/3 3m	Talabre10	10.17	176	170	4.65	1170	b.d.	1915	1324	170	3.78	8.36	b.d.	b.d.	623	0.01	0.023	0.008
CT-03/3 4m	Talabre11	9.96	128	91	4.28	643	b.d.	1863	630	82	1.4	3.58	b.d.	b.d.	504	0.005	0.001	0.024
CT-03/3 5m	Talabre12	8.7	150	253	b.d.	722	13.1	3255	3214	366	4.72	80.75	97.56	b.d.	489	0.013	0.059	0.004
CT-03/3 5.5m	Talabre13	8.06	96	129	b.d.	1708	98	5312	4963	376	4.5	91.4	326.77	0.044	547	0.013	0.216	0.011
CT-05/2 0.21m	Talabre14	3	442	b.d.	9.3	2767	368	3456	2062	119	6.1	30.56	56.71	23.32	619	0.014	0.003	0.089
CT-05/2 0.59m	Talabre15	7.25	371	4	5.89	830	463	2714	1515	185	5.07	27.52	22.4	0.052	681	0.01	0.002	0.004
CT-05/2 0.90m	Talabre16	7.54	380	60	3.76	632	397	3003	2369	296	8.2	39.67	75.11	0.103	714	0.021	0.003	0.021
CT-05/2 1.19m	Talabre17	7.46	385	24	3.08	3483	31	3214	2698	329	8.38	30.1	112.33	b.d.	694	0.024	0.004	0.012
CT-05/2 1.47m	Talabre18	7.54	371	36	2.46	1850	22.6	3495	2875	291	9.5	29.72	111.41	0.115	716	0.025	0.004	0.12
CT-05/2 1.76m	Talabre19	7.78	386	12	14.73	2675	9.3	3709	2895	265	9.19	28.02	103.43	0.052	686	0.025	0.006	0.242
CT-05/2 5m	Talabre20	7.69	308	52	4.67	397	b.d.	1882	499	63	1.69	6.69	5.66	0.01	367	0.005	0.001	0.004
CT-05/2 6m	Talabre21	7.55	305	60	7.58	1774	b.d.	2130	1099	116	2.33	10.46	3.27	b.d.	514	0.008	0.001	0.005
CT-05/2 8m	Talabre22	8.88	164	128	6.57	2458	b.d.	2368	1944	209	4.42	18.27	b.d.	b.d.	611	0.013	0.003	0.008

Continuación tabla 2.

Muestra	Nuevo nombre	pH	Eh (mV)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	F ppm	Cl ppm	NO3 ppm	SO4 ppm	Na ppm	K ppm	Li ppm	B ppm	Mg ppm	Al ppm	Ca ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm
CT-06 0.20m	Talabre23	7.48	371	176	5.9	3329	b.d.	3538	2779	375	6.5	44.81	156.06	0.188	663	0.018	0.005	0.17
CT-06 0.59m	Talabre24	7.25	229	192	5.31	3872	1.47	3998	3416	449	10.21	57.35	176.83	0.128	767	0.028	0.008	0.288
CT-06 0.92m	Talabre25	6.65	466	200	7.4	6892	b.d.	4270	5483	742	20.12	61.17	285.73	0.823	830	0.041	0.014	1.936
CT-06 1.20m	Talabre26	6.73	445	160	b.d.	5435	b.d.	3693	4006	539	13.68	43.56	255.33	9.269	932	0.036	0.139	40.29
CT-06 1.48m	Talabre27	6.65	154	216	b.d.	3312	b.d.	3157	2320	368	7.73	31.36	145.81	0.122	727	0.018	0.004	0.182
CT-06 1.76m	Talabre28	6.4	398	100	6.25	3497	b.d.	3230	2665	376	10.02	37.08	143.76	0.053	743	0.022	0.005	0.068
CT-06 5m	Talabre29	6.68	137	280	b.d.	10281	b.d.	7260	7040	832	26.24	71.78	572.23	0.051	562	0.053	0.008	0.217
CT-06 6m	Talabre30	6.2	112	56	b.d.	3175	b.d.	4038	3715	451	13.67	45.77	230.01	0.014	672	0.029	0.005	0.119
CT-06 8m	Talabre31	6.7	299	76	3.49	2465	35.2	2925	2360	264	7.89	32.46	54.31	0.04	744	0.017	0.003	0.115
CT-06/2 3m	Talabre32	8.22	97	96	b.d.	1772	b.d.	3165	4406	471	16.75	70.95	120.03	0.026	766	0.04	0.006	0.104
CT-06/2 5m	Talabre33	7.61	50	136	7.25	1212	b.d.	2769	3327	406	11.06	34.54	144.76	0.04	618	0.024	0.004	0.05
CT-06/2 6m	Talabre34	8.02	103	76	b.d.	1513	b.d.	2671	5123	506	17.38	44.92	78.1	b.d.	907	0.041	0.007	0.1
CT-06/2 8m	Talabre35	7.72	99	98	4.79	1333	b.d.	3155	1733	80	2.34	8.44	5.07	0.021	170	0.006	0.001	0.039
CT-07 0.18m	Talabre36	8.28	355	20	6.37	2313	2.46	2514	653	90	1.44	5.86	b.d.	0.01	582	0.011	0.002	0.025
CT-07 0.53m	Talabre37	8.52	334	28	7.86	494	b.d.	1932	2240	243	5.38	14.55	b.d.	0.011	847	0.015	0.01	0.052
CT-07 0.88m	Talabre38	8.11	354	8	8.24	3803	15.5	2811	2560	304	7.16	20.63	5.13	0.067	810	0.019	0.006	0.087
CT-07 1.23m	Talabre39	9.17	290	120	7.67	3382	3.42	2504	2620	333	7.18	26.49	b.d.	b.d.	818	0.017	0.028	0.062
CT-07 3m	Talabre40	8.06	274	104	7.21	5740	1.31	3678	4243	436	17.26	69.22	114.63	0.103	780	0.041	0.008	0.103
CT-07 4m	Talabre41	7.31	256	132	7.73	1908	b.d.	2939	2358	272	8.15	32.46	110.81	b.d.	629	0.02	0.004	0.069
CT-07 6m	Talabre42	7.21	284	56	7.69	4185	1.38	3278	4445	436	12.78	36.88	64.27	0.025	719	0.031	0.006	0.25
CT-07 8m	Talabre43	6.68	273	56	8.34	6592	b.d.	3480	4149	414	17.02	55.05	56.59	0.051	800	0.037	0.007	0.233
CT-08	Talabre44	6.76	287	b.d.	b.d.	2086	b.d.	356	888	40	1.24	4.38	176	b.d.	445	0.004	0.019	0.032
CT-10	Talabre45	8.33	356	280	b.d.	4385	69.9	1761	3163	302	5.08	42.73	191.31	0.439	298	0.012	0.139	0.048
CT-11	Talabre46	6.97	539	76	b.d.	3577	62.8	3233	2894	305	9.29	108.8	212.7	0.15	662	0.022	0.019	0.044

Continuación tabla 2.

Muestra	Nuevo nombre	pH	Eh (mV)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	F ppm	Cl ppm	NO ₃ ppm	SO ₄ ppm	Na ppm	K ppm	Li ppm	B ppm	Mg ppm	Al ppm	Ca ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm
CT-11/2	Talabre47	7.38	442	b.d.	b.d.	309	14.5	3271	2401	190	5.02	147.6	119.2	0.073	440	0.012	0.025	0.037
CT-12	Talabre48	9.12	309	224	5.63	1678	474	2497	1773	213	4.32	25.27	8.93	0.04	745	0.011	0.021	0.019

Continuación tabla 2.

Muestra	Nuevo nombre	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Br ppm	Se ppm	Rb ppm	Sr ppm	Mo ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	As ppm
CT-03/2 0.23m	Talabre01	0.076	2.454	0.002	0.033	0.019	0.075	561	0.054	0.371	13.96	3.99	b.d.	0.027	0.051	0.048	1.056
CT-03/2 0.65m	Talabre02	0.022	2.804	0.002	0.028	0.025	0.057	713	0.052	0.406	14.66	3.77	b.d.	0.027	0.064	0.041	0.048
CT-03/2 0.90m	Talabre03	0.193	2.256	0.002	0.029	0.017	0.126	1027	0.09	0.527	11.85	7.57	0.001	0.035	0.096	0.034	0.204
CT-03/2 1.00m	Talabre04	0.035	2.274	0.001	0.03	0.029	0.037	794	0.07	0.387	12.6	6.25	0.001	0.052	0.077	0.054	5.25
CT-03/2 1.36m	Talabre05	0.01	2.291	0.001	0.026	0.023	0.025	514	0.035	0.316	9.21	3.69	0.001	0.01	0.067	0.069	7.054
CT-03/2 3m	Talabre06	0.017	2.362	0.001	0.03	0.022	0.019	584	0.027	0.191	8.66	4.79	b.d.	0.03	0.021	0.042	10.76
CT-03/2 4m	Talabre07	0.008	2.43	0.001	0.026	0.03	0.017	394	0.022	0.233	8.26	4.05	b.d.	0.034	0.039	0.051	3.393
CT-03/2 5m	Talabre08	1.433	2.676	0.002	0.042	0.028	0.295	392	0.012	0.091	9.84	2.05	0.001	0.001	0.001	0.079	3.541
CT-03/2 5.5m	Talabre09	0.168	3.799	0.003	0.031	0.029	0.607	329	0.071	0.294	21.82	0.18	0.008	b.d.	0.01	0.067	1.044
CT-03/3 3m	Talabre10	0.003	1.834	0.001	0.024	0.006	0.033	476	0.022	0.207	8.92	4.41	b.d.	0.032	0.025	0.028	4.133
CT-03/3 4m	Talabre11	0.008	1.788	0.001	0.038	0.005	0.013	164	0.01	0.105	5.59	1.82	b.d.	0.019	0.021	0.015	2.531
CT-03/3 5m	Talabre12	0.521	1.399	0.001	0.04	0.014	0.043	441	0.029	0.137	11.85	2.81	b.d.	0.002	0.001	0.052	6.022
CT-03/3 5.5m	Talabre13	0.185	1.803	0.002	0.028	0.026	0.165	263	0.063	0.248	16.62	0.76	0.002	b.d.	0.011	0.031	2.373
CT-05/2 0.21m	Talabre14	74.2	246.6	0.737	36.16	177	61.75	865	0.036	0.279	11.41	0.48	0.166	b.d.	0.027	0.016	0.019
CT-05/2 0.59m	Talabre15	2.802	2.15	0.012	0.214	0.048	0.66	379	0.003	0.219	9.47	3.14	0.029	0.006	0.036	0.02	0.014
CT-05/2 0.90m	Talabre16	2.641	4.244	0.006	0.089	0.053	0.651	639	0.006	0.358	12.64	0.74	0.008	0.013	0.039	0.036	0.093
CT-05/2 1.19m	Talabre17	1.419	2.136	0.005	0.07	0.051	0.115	686	0.012	0.432	13.29	3.62	0.015	0.093	0.051	0.037	0.514
CT-05/2 1.47m	Talabre18	1.213	3.211	0.004	0.151	0.025	0.239	629	0.012	0.442	13.68	2.95	0.001	0.012	0.048	0.03	2.071
CT-05/2 1.76m	Talabre19	3.489	4.148	0.01	0.304	0.124	0.158	666	0.006	0.462	11.92	6.4	0.022	0.049	0.076	0.047	0.727

Continuación tabla 2.

Muestra	Nuevo nombre	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Br ppm	Se ppm	Rb ppm	Sr ppm	Mo ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	As ppm
CT-05/2 5m	Talabre20	0.073	1.273	0.001	0.016	0.036	0.033	175	0.003	0.076	3.92	3.31	b.d.	0.002	0.01	0.013	0.018
CT-05/2 6m	Talabre21	0.338	1.643	0.002	0.149	0.097	0.075	448	0.005	0.129	6.58	15.53	0.002	0.002	0.009	0.069	0.258
CT-05/2 8m	Talabre22	0.009	1.978	0.001	0.027	0.013	0.016	498	0.006	0.232	6.94	14.97	b.d.	0.001	0.023	0.046	0.505
CT-06 0.20m	Talabre23	3.9	3.104	0.009	0.208	0.039	0.708	857	0.017	0.559	13.24	3.17	0.027	0.026	0.1	0.047	0.054
CT-06 0.59m	Talabre24	3.69	4.649	0.019	0.538	0.051	1.04	1122	0.011	0.586	14.45	10.05	0.084	0.046	0.104	0.075	0.061
CT-06 0.92m	Talabre25	30.02	17.99	0.211	2.743	0.995	4.225	1802	0.098	0.958	17.22	16.04	0.138	0.022	0.101	0.106	0.051
CT-06 1.20m	Talabre26	45.36	298	0.914	45.07	1.752	6.472	1610	0.003	0.67	17.84	3.42	0.077	0.011	0.112	0.3	0.017
CT-06 1.48m	Talabre27	6.945	11.48	0.033	0.309	0.156	1.336	804	0.009	0.513	12.58	2.16	0.034	0.012	0.048	0.058	1.568
CT-06 1.76m	Talabre28	20.22	2.939	0.071	0.159	0.165	7.853	1050	0.009	0.585	12.8	5.06	0.16	0.023	0.096	0.053	0.03
CT-06 5m	Talabre29	349.3	11.16	1.336	0.795	0.106	108.1	2044	0.115	1.032	13.15	0.7	1	0.007	0.101	0.062	0.018
CT-06 6m	Talabre30	70.4	376.8	0.245	0.175	0.174	4.749	1378	0.011	0.761	8.56	0.76	0.002	0.003	0.08	0.058	0.258
CT-06 8m	Talabre31	4.11	3.56	0.013	0.17	0.122	6.613	753	0.01	0.451	9.55	5.32	0.013	0.004	0.059	0.072	0.505
CT-06/2 3m	Talabre32	0.938	3.693	0.003	0.15	0.023	0.088	1500	0.001	0.433	14.46	8.03	b.d.	b.d.	0.033	0.033	4.077
CT-06/2 5m	Talabre33	5.4	5.485	0.002	0.073	0.013	0.153	1128	0.007	0.547	11.75	2.86	b.d.	b.d.	0.042	0.033	3.588
CT-06/2 6m	Talabre34	0.906	5.252	0.003	0.144	0.019	0.245	1617	0.023	0.672	14.65	13.48	b.d.	b.d.	0.054	0.038	1.417
CT-06/2 8m	Talabre35	0.502	1.272	0.001	0.058	0.013	0.152	230	b.d.	0.093	1.61	1.76	b.d.	b.d.	0.009	0.009	0.417
CT-07 0.18m	Talabre36	0.137	2.106	0.001	0.043	0.015	0.038	295	0.01	0.126	6.48	2.16	0.001	0.023	0.014	0.018	0.661
CT-07 0.53m	Talabre37	0.059	2.842	0.002	0.069	0.023	0.052	846	0.04	0.369	12	7.19	0.001	0.041	0.05	0.051	0.766
CT-07 0.88m	Talabre38	0.124	2.907	0.002	0.156	0.059	0.112	907	0.058	0.482	11.52	8.86	0.001	0.091	0.076	0.054	0.466
CT-07 1.23m	Talabre39	0.013	3.09	0.002	0.077	0.035	0.03	885	0.032	0.471	9.83	10.38	b.d.	0.105	0.064	0.073	13.56
CT-07 3m	Talabre40	1.622	4.897	0.006	0.22	0.133	0.191	1448	0.031	0.461	15.12	9.8	b.d.	0.034	0.042	0.081	2.741
CT-07 4m	Talabre41	4.344	3.034	0.003	0.106	0.052	0.656	799	0.01	0.4	10.44	2.25	b.d.	0.006	0.032	0.058	2.63
CT-07 6m	Talabre42	1.182	4.231	0.007	0.328	0.101	10.02	1310	0.001	0.537	12.06	10.36	0.003	0.022	0.041	0.076	6.133
CT-07 8m	Talabre43	4.398	4.688	0.013	0.479	0.253	4.755	1388	0.001	0.699	10.64	12.38	0.028	0.031	0.064	0.204	0.341

Continuación tabla 2.

Muestra	Nuevo nombre	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Br ppm	Se ppm	Rb ppm	Sr ppm	Mo ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	As ppm
CT-08	Talabre44	0.223	2.038	0.003	0.056	0.13	0.023	522	0.009	0.032	11.6	0.08	b.d.	0.008	0.001	0.092	0.368
CT-10	Talabre45	0.07	1.367	0.002	0.07	0.036	0.06	660	0.016	0.273	7.13	1.46	b.d.	0.026	0.001	0.051	3.494
CT-11	Talabre46	4.841	2.55	0.059	0.094	1.522	3.583	415	0.033	0.364	10.48	3.32	0.145	0.006	0.008	0.036	0.065
CT-11/2	Talabre47	1.576	1.556	0.017	0.047	0.77	0.827	2063	0.033	0.116	6.23	1.4	0.033	b.d.	0.003	0.019	0.232
CT-12	Talabre48	0.016	2.407	0.001	0.054	0.009	0.045	482	0.058	0.29	6.79	2.67	b.d.	0.323	0.047	0.085	98.13

Tabla 3: Análisis químico de muestras de agua de relaves de los tranques de relaves Barahona I (El Teniente), Andacollo y La Cocinera, tomado de Klinck y otros (2002).

Nombre original	Nuevo nombre	T (°C)	Eh (mV)	pH	Ca ppm	Mg ppm	Na ppm	K ppm	Cl ppm	SO4 ppm	NO3 ppm	Br ppm	Ba ppm	Sr ppm	Mn ppm	Fe ppm
C14	El Teniente	14.6	589.4	3.3	463	98.2	49.2	61.1	17.6	3031	<0.20	<0.15	0.04	1.93	16	108
C22	Andacollo	20.5	316.5	6.5	45.1	31.1	53.8	9.62	66	202	46.1	0.169	0.034	0.149	0.003	<0.006
C25	La Cocinera	25.3	358.7	3.6	251	198	132	10.5	93.5	1756	<0.4	<0.3	0.02	0.41	17	38.9

Continuación tabla 3.

Nombre original	Nuevo nombre	Al ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Cr ppm	Mo ppm	Cd ppm	Pb ppm	V ppm	Li ppm	B ppm	As ppm	Hg ppm	Al ppm
C14	El Teniente	38.5	0.887	0.48	356	4.14	<0.950	0.114	0.17	0.784	<0.5	0.082	0.7	0.127	n/a	38.5
C22	Andacollo	0.057	<0.011	<0.008	0.039	0.021	<0.019	0.165	<0.006	<0.035	0.018	0.009	0.06	<0.025	<0.01	0.057
C25	La Cocinera	0.44	0.252	0.152	0.483	0.286	0.032	0.024	0.03	0.105	0.053	0.023	0.72	0.05	n/a	0.44

Tabla 5: Mediciones de campo en pozos de perforación donde se muestrearon las aguas del tranque La Cocinera (este estudio).

Pozo	Medición	pH	T°C	mV	ORX	mS (uS en río)	ppt (en río es ppm)
Pozo 50	1	6.56	19.8	4	-3		
	2	6.4	20.5		-4		
	3	6.33					
	Media	6.43	20.2	4	-3.5		
Pozo 50 (2)	1	6.85	21.5	-21	137	4.49	2.26
	2	6.73	21.1	-16	134	4.52	2.26
	3	6.68		-13	132	4.52	2.26
	Media	6.75	21.3	-17	134	4.51	2.26
Pozo 51	Única	6.51	20.8	-8	15		
Pozo 51 (2)	1	6.92	21.2	-28	117	4.18	2.09
	2	6.96	21.4	-30	115	4.19	2.1
	3	7		-31	113	4.19	2.09
	Media	6.96	21.3	-30	115	4.19	2.09
Pozo 52	Única	6.68	21.1	-14	1		
Pozo 52 (2)	1	6.96	21.4	-28	65	4.34	2.18
	2	6.89	21.1	-25	58	4.38	2.19
	3	6.88		-25	54	4.38	2.19
	Media	6.91	21.3	-26	59	4.37	2.19
Pozo 53	Única	7.12	21.7	-38	90	2.91	1.46
Pozo 54	1	7.12	21.5	-37	143	3.71	1.87
	2	7.04	21.4	-33	138	3.74	1.87
	3	7.01		-32	134	3.73	1.87
	Media	7.06	21.5	-34	138	3.73	1.87
Río	1	7.33	15.6	-44	159	1344	678
	2	7.2	15.9	-40	154	1361	680
	3	7.11		-37	152	1361	681
	Media	7.21	15.8	-40	155	1355	680

Tabla 6: Cálculo de cuartiles en *Excel* para los tipos de agua I al IV.

	Tipo 1			Tipo 2			Tipo 3			Tipo 4			Tipo 5		
	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3
h (m)	0.00	1.00	3.50	0.75	3.00	5.00	0.82	1.35	2.32	0.92	3.00	6.00	4.00	4.00	4.00
pH	7.55	8.15	8.85	7.55	8.00	8.80	7.06	7.66	8.27	6.69	7.23	7.81	6.51	6.68	7.06
Eh mV	277.75	307.00	350.50	169.50	300.50	359.00	278.75	332.50	381.50	273.25	280.50	359.00	-34.00	-14.00	-8.00
Alcalinidad (mg/L CaCO₃)	29.00	34.00	56.50	44.00	80.00	126.00	28.00	100.00	132.00	56.00	95.00	184.00	1.00	2.00	6.00
Cl ppm	28.58	50.05	133.25	699.50	1191.00	1465.0	2459.7	2725.00	3371.50	4233.50	4878.00	5663.75	46000.0	52000.00	126000.0
SO4 ppm	1752	1823.00	1949.7	2139.7	2614.00	3041.0	2764.5	3070.50	3280.25	3328.50	3685.50	3968.00	289.00	1980.00	2300.00
Na ppm	74.28	107.25	428.75	1382.50	1624.00	2377.00	2017.00	2359.00	2689.75	3492.25	3895.00	4219.50	199.96	201.69	211.20
K ppm	55.70	69.35	97.75	156.50	187.50	256.25	264.25	287.00	323.00	419.50	442.50	450.75	38.28	39.57	66.58
Li ppm	0.00	0.00	1.40	3.42	4.58	5.15	6.06	7.17	8.32	8.73	13.23	16.19	-	-	-
B ppm	0.15	0.23	0.72	9.78	13.65	35.82	25.58	29.91	32.46	40.02	44.67	56.78	-	-	-
Mg ppm	2.86	6.14	25.82	13.74	75.11	108.38	14.64	103.22	120.19	76.86	184.07	249.00	126.11	183.53	256.39
Al ppm	0.05	0.08	0.21	0.02	0.04	0.06	0.06	0.12	0.44	0.03	0.12	0.60	0.02	0.03	0.04
Ca ppm	473.25	603.00	641.75	507.75	620.50	689.25	662.25	712.00	744.75	683.75	773.50	822.50	319.45	371.71	387.87
Cr ppm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.04	0.07	0.12	0.09	0.18	0.28	0.00	0.00	0.00
Mn ppm	0.01	0.04	0.08	0.05	0.42	1.84	0.05	1.43	4.29	0.44	2.66	23.61	-	-	-
Fe ppm	2.00	2.16	2.33	1.62	2.13	2.48	2.48	2.92	3.18	3.91	4.67	14.72	-	-	-
Ni ppm	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.08	0.05	0.10	0.17	0.10	0.27	0.52	-	-	-
Cu ppm	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.05	0.03	0.05	0.12	0.04	0.12	0.23	0.10	0.17	0.22
Zn ppm	0.02	0.02	0.09	0.04	0.06	0.28	0.06	0.20	1.18	0.30	2.63	4.75	0.00	0.00	0.04
Rb ppm	0.06	0.08	0.10	0.13	0.20	0.33	0.37	0.42	0.47	0.48	0.56	0.69	-	-	-
Sr ppm	3.71	6.93	10.25	6.56	9.07	11.78	9.99	11.72	13.13	10.94	13.26	16.70	-	-	-
Mo ppm	1.60	3.32	3.91	2.06	3.00	4.51	2.74	3.70	6.02	1.95	8.69	10.28	-	-	-
Ba ppm	0.03	0.04	0.05	0.02	0.03	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.08	0.10	0.01	0.01	0.01
As ppm	0.07	0.09	0.13	0.25	0.71	4.61	0.17	0.62	2.49	0.10	0.30	2.32	-	-	-
Cd ppm	0.07	0.10	0.14	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.06	0.00	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00
Co ppm	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.16	0.02	0.03	0.09

Continuación Tabla 6.

	Tipo 1			Tipo 2			Tipo 3			Tipo 4			Tipo 5		
	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3	Q1	Q2 mediana	Q3
Ti ppm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	-	-	-
Se ppm	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.06	-	-	-
Sb ppm	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
Min ppm	2541.5	2782.00	3649.4	5844.0	6477.32	7071.6	8304.8	9769.97	10396.	12896.5	13703.35	15319.0	53168.3	73526.47	128931.9

Tabla 7: Cálculo de distancia de vector (última columna de la derecha) para selección de muestra típica de las muestras que conforman las aguas de tipo I.

Muestra	h	pH	Eh mV	Alcalinidad	Cl	SO4	Na	K	Ca	Distancia de vector
Carén01	1	0.3025	36	16	5176.803	191844	12265.56	6344.123	9	464.37
Carén02	1	0.0025	2401	729	7560.303	336400	228245.1	47807.82	1681	788.4759
Carén03	0	2.7225	4624	1	402.0025	13456	390.0625	45.5625	1600	126.0699
Carén04	0	0.5625	729	0	290.7025	1600	885.0625	238.7025	289	57.4758
Carén05	4	0.0225	144	36	573.6025	17689	1159.403	945.5625	36	142.8411
Carén06	4	0.2025	1225	100	481.8025	4489	280.5625	3.4225	1225	80.49713
Carén07	1	0.0025	1	196	504.0025	5184	1256.703	3.4225	9	83.4094
Carén08	1	0.4225	11025	784	254.4025	20164	280.5625	1132.323	11025	181.263
Teniente	1	24.01	79749.76	1156	1053.003	1459264	3369.803	68.0625	19600	1217.931
Andacollo	1	2.8561	90.25	1156	254.4025	2627641	2856.903	3567.673	311252.4	1716.267
Cocinera	1	20.6116	2672.89	1156	1887.903	4489	612.5625	3463.323	123904	366.5471
Talabre07	9	2.5921	7569	4624	107551.2	6561	955995.1	8399.723	12100	1044.321
Talabre11	9	3.2761	32041	3249	351589.7	1600	273267.6	160.0225	9801	797.7583
Talabre20	16	0.2116	1	324	120374.3	3481	153468.1	40.3225	55696	577.1132
Median	1	8.15	307	34	50.05	1823	107.25	69.35	603	
Desv est	1.921174	2.058347	104.1288	29.31335	190.3775	600.0341	311.8981	71.92737	190.2506	

Tabla 8: Cálculo de distancia de vector (última columna de la derecha) para selección de muestra típica de las muestras que conforman las aguas de tipo II.

Muestra	h	pH	Eh mV	Alcalinidad	Cl	SO4	Na	K	Ca	Distancia de vector
Talabre05	2.6896	1.1881	20.25	0	1038361	143641	49284	1406.25	10100.25	1114.80604
Talabre21	9	0.2025	20.25	400	339889	234256	275625	5112.25	11342.25	930.711824
Talabre36	7.9524	0.0784	2970.25	3600	1258884	10000	942841	9506.25	1482.25	1490.87676
Talabre06	0	3.4969	5700.25	1296	29241	221841	30276	30.25	2550.25	532.858799
Talabre10	0	4.7089	15500.25	8100	441	488601	90000	306.25	6.25	761.153401
Talabre15	5.8081	0.5625	4970.25	5776	130321	10000	11881	6.25	3660.25	394.801849
Talabre35	25	0.0784	40602.25	324	20164	292681	11881	11556.25	202950.25	734.32452
Talabre16	4.41	0.2116	6320.25	400	312481	151321	555025	11772.25	8742.25	1019.481
Talabre47	9	0.3844	20022.25	6400	777924	431649	603729	6.25	32580.25	1358.63479
Talabre12	4	0.49	22650.25	29929	219961	410881	2528100	31862.25	17292.25	1791.11599
Talabre33	4	0.1521	62750.25	3136	441	24025	2900209	47742.25	6.25	1724.07178
Talabre37	6.1009	0.2704	1122.25	2704	485809	465124	379456	3080.25	51302.25	1176.76315
Median	3	8	300.5	80	1191	2614	1624	187.5	620.5	
Desv est	2.62549978	0.98606964	123.486565	73.3168714	647.619434	511.222658	825.945569	102.219424	173.266392	

Tabla 9: Cálculo de distancia de vector (última columna de la derecha) para selección de muestra típica de las muestras que conforman las aguas de tipo II.

Muestra	h	pH	Eh mV	Alcalinidad	Cl	SO4	Na	K	Ca	Distancia de vector
Talabre41	7.0225	0.1225	5852.25	1024	667489	17292.25	1	225	6889	835.930407
Talabre38	0.2209	0.2025	462.25	8464	1162084	67340.25	40401	289	9604	1135.18497
Talabre39	0.0144	2.2801	1806.25	400	431649	320922.25	68121	2116	11236	914.468586
Talabre04	0.1225	1.0201	4160.25	784	378225	7482.25	8281	16	16	631.637271
Talabre27	0.0169	1.0201	31862.25	13456	344569	7482.25	1521	6561	225	636.928204
Talabre28	0.1681	1.5876	4290.25	0	595984	25440.25	93636	7921	961	853.366425
Talabre17	0.0256	0.04	2756.25	5776	574564	20592.25	114921	1764	324	848.939082
Talabre46	1.8225	0.4761	42642.25	576	725904	26406.25	286225	324	2500	1041.43161
Talabre23	1.3225	0.0324	1482.25	5776	364816	218556.25	176400	7744	2401	881.576347
Talabre18	0.0144	0.0144	1482.25	4096	765625	180200.25	266256	16	16	1103.49061
Talabre19	0.1681	0.0144	2862.25	7744	2500	407682.25	287296	484	676	842.16666
Talabre08	13.3225	0.4356	3306.25	7744	58564	50850.25	851929	9025	16641	999.036165
Talabre14	1.2996	21.7156	11990.25	10000	1764	148610.25	88209	28224	8649	545.40766
Talabre01	1.2544	0.09	210.25	5184	1151329	103362.25	226576	144	3136	1220.63215
Talabre02	0.49	0.0841	210.25	9216	1764	684756.25	127449	121	14161	915.247548
Talabre22	44.2225	1.4884	28392.25	784	71289	493506.25	172225	6084	10201	884.605681
Talabre48	1.8225	2.1316	552.25	15376	1096209	328902.25	343396	5476	1089	1338.28415
Talabre31	44.2225	0.9216	1122.25	576	67600	21170.25	1	529	1024	303.426505
Median	1.35	7.66	332.5	100	2725	3070.5	2359	287	712	
Desv est	2.56864653	1.40072309	92.4341136	73.714872	701.644753	425.885237	430.633718	67.109047	72.5808317	

Tabla 10: Cálculo de distancia de vector (última columna de la derecha) para selección de muestra típica de las muestras que conforman las aguas de tipo IV.

Muestra	h	pH	Eh mV	Alcalinidad	Cl	SO4	Na	K	Ca	Distancia de vector
Talabre03	4.41	0.4489	6320.25	3969	249001	37056.25	227529	56.25	22350.25	739.11221
Talabre26	3.24	0.25	27060.25	4225	310249	56.25	12321	9312.25	25122.25	623.176933
Talabre40	0	0.6889	42.25	81	743044	56.25	121104	42.25	42.25	929.737968
Talabre43	25	0.3025	56.25	1521	2937796	42230.25	64516	812.25	702.25	1745.75465
Talabre09	6.25	0.09	12.25	81	243049	1244340.25	12321	1122.25	151710.25	1285.55138
Talabre25	4.3264	0.3364	34410.25	11025	4056196	341640.25	2521744	89700.25	3192.25	2656.67323
Talabre24	5.8081	0.0004	2652.25	9409	1012036	97656.25	229441	42.25	42.25	1162.44777
Talabre30	9	1.0609	28392.25	1521	2900209	124256.25	32400	72.25	10302.25	1759.87587
Talabre42	9	0.0004	12.25	1521	480249	166056.25	302500	42.25	2970.25	976.401557
Talabre45	9	1.21	5700.25	34225	243049	3703700.25	535824	19740.25	226100.25	2183.65501
Median	3	7.23	280.5	95	4878	3685.5	3895	442.5	773.5	
Desv. Est.	2.83136795	0.69782519	103.984187	81.7717691	1202.75731	765.085064	665.30374	113.930583	221.179791	

Tabla 11: Cálculo de distancia de vector (última columna de la derecha) para selección de muestra típica de las muestras que conforman las aguas de tipo V.

Muestra	h	pH	Eh mV	Alcalinidad	Cl	SO4	Na	K	Ca	Distancia de vector
Pozo 50	4.0	6.4	4.0	1.0	46000.0	26600.0	200.0	39.6	319.5	73526.5
Pozo 51	4.0	6.5	-8.0	1.0	251000.0	1980.0	177.9	75.9	371.7	253790.3
Pozo 52	4.0	6.7	-14.0	2.0	126000.0	2300.0	201.7	9.8	161.7	128931.9
Pozo 53	4.0	7.1	-38.0	6.0	52000.0	286.0	329.7	66.6	387.9	53168.3
Pozo 54	4.0	7.1	-34.0	6.0	42000.0	289.0	211.2	38.3	587.6	43263.9
Median	4.0	6.7	-14.0	2.0	52000.0	1980.0	201.7	39.6	371.7	73526.5
Desv Est	0.0	0.3	17.7	2.6	89447.2	11391.4	60.3	26.1	152.9	86669.6

Tabla 12: Datos termodinámicos sobre titanita Supcrt. SD: desviación estándar.

		CaTiSiO ₅	SD	H ⁺	H ₂ O	SD	Ca ⁺²	SD	SiO ₂ ,aq	SD	Ti(OH) ₄ ,a q	SD				
T°C	T°K	1		2	1		1		1		1		Gr	SD	log K	SD
0.1	273.25	-586615	382	0	-56291	12	-132449	120	-198624	165	-313567	24	-1734	434	1.3866	0.3470
5	278.15	-586754	382	0	-56366	12	-132385	120	-198760	164	-313590	24	-1615	434	1.2687	0.3406
10	283.15	-586898	382	0	-56444	12	-132319	120	-198884	164	-313614	24	-1475	434	1.1383	0.3345
15	288.15	-587046	382	0	-56524	12	-132252	120	-198995	163	-313639	24	-1316	433	0.9979	0.3285
20	293.15	-587196	382	0	-56605	12	-132184	120	-199096	163	-313664	24	-1143	433	0.8520	0.3229
25	298.15	-587349	382	0	-56688	12	-132116	120	-199190	163	-313690	24	-959	433	0.7028	0.3174
30	303.15	-587505	382	0	-56772	12	-132048	120	-199277	163	-313716	24	-764	433	0.5507	0.3122
35	308.15	-587663	382	0	-56858	12	-131979	120	-199358	163	-313744	24	-560	433	0.3971	0.3071
40	313.15	-587825	382	0	-56945	12	-131909	120	-199436	164	-313773	24	-348	434	0.2428	0.3025
45	318.15	-587989	382	0	-57034	12	-131840	120	-199510	164	-313802	24	-129	434	0.0886	0.2977
50	323.15	-588155	382	0	-57124	12	-131770	120	-199581	165	-313833	24	95	434	-0.0642	0.2934

Tabla 13: Determinación de los coeficientes de dependencia de la constante de equilibrio para titanita en *IBM SPSS Statistics*.

	A	B	C	D	E
#1	9.458244	-0.02942	0	0	0
#2	9.4583	-0.0294	0	0	0
#3	-6821.65	-1.112	359898.9	2493.578	-19855757
#4	-6798.97	-1.10805	358811.7	2485.15	-19801993
#5	-6863.88	-1.11979	361923.8	2509.275	-19955881

Tabla 14: Valores de constante de equilibrio para titanita a diferentes temperaturas.

T°K	log K_#1	delta	log K_#2	delta	log K_#3	delta	log K_#4	delta	log K_#5	delta
273.25	1.42	0.0011	1.42	0.0015	1.43	0.0016	1.39	0.0000	1.39	8.148E-09
278.15	1.28	0.0001	1.28	0.0001	1.31	0.0017	1.27	0.0000	1.27	4.419E-08
283.15	1.13	0.0001	1.13	0.0000	1.18	0.0017	1.14	0.0000	1.14	3.508E-07
288.15	0.98	0.0003	0.99	0.0001	1.04	0.0018	1.00	0.0000	1.00	6.95E-09
293.15	0.83	0.0003	0.84	0.0002	0.90	0.0019	0.85	0.0000	0.85	1.705E-07
298.15	0.69	0.0002	0.69	0.0001	0.75	0.0019	0.70	0.0000	0.70	2.407E-08
303.15	0.54	0.0001	0.55	0.0000	0.59	0.0020	0.55	0.0000	0.55	6.33E-08
308.15	0.39	0.0000	0.40	0.0000	0.44	0.0020	0.40	0.0000	0.40	6.784E-08
313.15	0.25	0.0000	0.25	0.0001	0.29	0.0021	0.24	0.0000	0.24	3.724E-09
318.15	0.10	0.0001	0.10	0.0003	0.14	0.0022	0.09	0.0000	0.09	7.138E-08
323.15	-0.05	0.0003	-0.04	0.0005	-0.02	0.0022	-0.06	0.0000	-0.06	3.896E-08

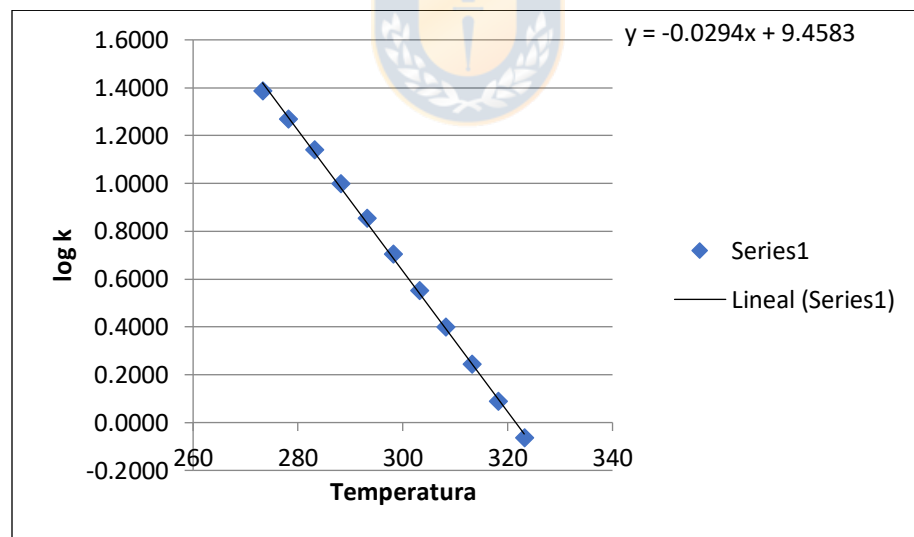


Figura 1: Gráfico de log k vs temperatura.

Tabla 15: Mineralogía del tranque de relaves Barahona II (El Teniente).

Mineral	Formula
Pyrite_ElTeniente	Fe(1.28)S(2)
Chlorite_ElTeniente	Mg(1.02)Fe(1.45)Ca(0.15)Al(3.1967)As(0.0033)Si(3.29)O(18)H(8)
K-feldspar_ElTeniente	K(1.07)Na(0.18)Al(1.17)Si(2.81)O(8)
Biotite_ElTeniente	K(1.11)Mg(1.82)Fe(0.85)Al(1.6575)As(0.0025)Ti(0.16)Si(2.39)O(12.16)H(1.84)
Illite_ElTeniente	K(1.14)Al(2.95)Fe(0.15)Si(2.89)O(10)(OH)2
Plagioclase_ElTeniente	Na(0.61)Ca(0.47)Al(1.63)Si(2.39)O(8)
Jarosite_ElTeniente	K(0.79)Fe(3.37)O(14)S(1.85)H(6)
Quartz	Si(1)O(2)
Albite	Na(1)Al(1)Si(3)O(8)
Epidote	Ca(2)Fe(1)Al(2)Si(3)O(12)OH
Cpx (Diopside)	Ca(1)Mg(1)Si(2)O(6)
Fe(OH)3	Fe(1)O(3)H(3)
Rutile	Ti(1)O(2)
Kaolinite_ElTeniente	Al(1.91)Si(2.16)O(9)H(3.63)
Chalcopyrite_ElTeniente	Cu(1.29)Fe(1.14)Pb(0.08)S(2)
Molybdenite_ElTeniente	Mo(1)S(2)



Tabla 16: Cálculos de índices de saturación (en paréntesis junto a cada mineral) de las aguas de tipo I. Annita y flogopita conforman la solución sólida de biotita; Clinocloro y daphnita conforman la solución sólida de clorita. I.S.: Índice de Saturación; F.I.: Fuerza Iónica (ídem para las siguientes tablas).

T = 10°C pe = -3.307 (py = 0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 5.501e-02 M	T= 10°C pe = pO2 atm =14.05 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 5.497e-02 M	T = 25°C pe = -3.494 (py = 0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 5.357e-02 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 12.9 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 5.353e-02 M
Albita (0.10)	Albita (0.10)	Albita (-0.35)	Albita (-0.35)
Alunita (0.50)	Alunita (0.50)	Alunita (-2.34)	Alunita (-2.34)
Analcima (-0.21)	Analcima (-0.21)	Analcima (-0.46)	Analcima (-0.46)
Annita (2.33) –	Annita (-31.91) –	Annita (4.05) –	Annita (-27.43) –
Flogopita (-2.90)	Flogopita (-2.90)	Flogopita (-0.92)	Flogopita (-0.92)
Anhidrita (-0.29)	Anhidrita (-0.29)	Anhidrita (-0.16)	Anhidrita (-0.15)
Baritina (1.02)	Baritina (1.02)	Baritina (0.76)	Baritina (0.76)
Calcita (-0.05)	Calcita (-0.05)	Calcita (0.08)	Calcita (0.08)
Celestina (-0.93)	Celestina (-0.93)	Celestina (-0.89)	Celestina (-0.89)
Clinoptilolita-Na (0.11)	Clinoptilolita-Na (0.21)	Clinoptilolita-Na (-1.11)	Clinoptilolita-Na (-1.01)
Clinoptilolita-Sr (0.61)	Clinoptilolita-Sr (0.72)	Clinoptilolita-Sr (0.02)	Clinoptilolita-Sr (0.12)
Dawsonita (-0.13)	Dawsonita (-0.13)	Dawsonita (-1.17)	Dawsonita (-1.17)
Epidota (0.25)	Epidota (6.19)	Epidota (1.47)	Epidota (7.37)
Fe(OH) ₃ (-4.81)	Fe(OH) ₃ (1.13)	Fe(OH) ₃ (-3.98)	Fe(OH) ₃ (1.92)
Goethita (0.51)	Goethita (6.45)	Goethita (1.13)	Goethita (7.03)
Hercinita (0.16)	Hercinita (-11.26)	Hercinita (0.08)	Hercinita (-10.42)
Jarosita (-17.87)	Jarosita (-0.05)	Jarosita (-16.04)	Jarosita (1.66)
Mordenita (-0.54)	Mordenita (-0.54)	Mordenita (-0.69)	Mordenita (-0.69)
Otavita (-0.94)	Otavita (-0.94)	Otavita (-1.05)	Otavita (-1.05)
Prehnita (-0.69)	Prehnita (-0.69)	Prehnita (-0.20)	Prehnita (-0.20)
Sb(OH) ₃ (0.29)	Sb(OH) ₃ (0.29)	Sb(OH) ₃ (0.29)	Sb(OH) ₃ (0.29)
Siderita (-0.75)	Siderita (-12.17)	Siderita (-0.54)	Siderita (-11.03)
Smectita con alto Fe-Mg (-0.11)	Smectita con alto Fe-Mg (-4.62)	Smectita con alto Fe-Mg (0.71)	Smectita con alto Fe-Mg (-3.36)
Smectita con bajo Fe-Mg (0.75)	Smectita con bajo Fe-Mg (-1.61)	Smectita con bajo Fe-Mg (1.14)	Smectita con bajo Fe-Mg (-0.96)
Estroncionita (0.17)	Estroncionita (0.17)	Estroncionita (0.14)	Estroncionita (0.14)
Tenorita (-5.48)	Tenorita (-0.74)	Tenorita (-5.30)	Tenorita (-0.08)
Titanita (0.67)	Titanita (0.67)	Titanita (1.42)	Titanita (1.42)
Trevorita (-0.02)	Trevorita (11.86)	Trevorita (2.05)	Trevorita (13.85)
Vaesita (0.16)	Vaesita (-242.82)	Vaesita (0.12)	Vaesita (-229.41)
Witherita (0.42)	Witherita (0.42)	Witherita (0.17)	Witherita (0.17)
Wurtzita (0.94)	Wurtzita (-137.9)	Wurtzita (1.27)	Wurtzita (-129.89)
Yeso (0.04)	Yeso (0.04)	Yeso (0.03)	Yeso (0.03)
Zn ₂ SiO ₄ (0.16)	Zn ₂ SiO ₄ (0.16)	Zn ₂ SiO ₄ (1.49)	Zn ₂ SiO ₄ (1.49)
Zn ₂ TiO ₄ (0.15)	Zn ₂ TiO ₄ (0.15)	Zn ₂ TiO ₄ (0.05)	Zn ₂ TiO ₄ (0.05)

Tabla 17: Cálculos de índices de saturación (en paréntesis junto a cada mineral) de las aguas de tipo II.

T = 10°C pe = -2.787 (py = 0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.153e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 14.499 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.153e-01 M	T = 25°C pe = -2.9735 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.139e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.351 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.138e-01 M
Albita (1.16)	Albita (1.16)	Albita (-0.95)	Albita (-0.95)
Alunita (3.89)	Alunita (3.89)	Alunita (1.17)	Alunita (1.17)
Analcima (1.00)	Analcima (1.00)	Analcima (0.79)	Analcima (0.79)
Annita (-0.08) – Flogopita (-4.31)	Annita (-31.58) – Flogopita (-4.31)	Annita (1.66) – Flogopita (-2.30)	Annita (-27.06) – Flogopita (-2.30)
Anhidrita (-0.28)	Anhidrita (-0.28)	Anhidrita (-0.14)	Anhidrita (-0.14)
Baritina (0.83)	Baritina (0.83)	Baritina (0.57)	Baritina (0.57)
Calcita (-1.00)	Calcita (-1.00)	Calcita (-0.87)	Calcita (-0.87)
Celestina (-1.06)	Celestina (-1.06)	Celestina (-1.02)	Celestina (-1.02)
Clinoptilolita-Na (4.43)	Clinoptilolita-Na (4.54)	Clinoptilolita-Na (3.34)	Clinoptilolita-Na (3.45)
Clinoptilolita-Sr (0.43)	Clinoptilolita-Sr (0.55)	Clinoptilolita-Sr (-0.03)	Clinoptilolita-Sr (-0.09)
Clinocloro 14A (- 8.48) – Daphnita 14A (0.34)	Clinocloro 14A (- 8.48) – Daphnita 14A (-52.16)	Clinocloro 14A (- 5.38) – Daphnita 14A (2.89)	Clinocloro 14A (- 5.38) – Daphnita 14A (-44.97)
Dawsonita (1.12)	Dawsonita (1.12)	Dawsonita (0.12)	Dawsonita (0.12)
Epidota (-1.52)	Epidota (5.27)	Epidota (-0.22)	Epidota (6.53)
Fe(OH) ₃ (-5.69)	Fe(OH) ₃ (1.10)	Fe(OH) ₃ (-4.87)	Fe(OH) ₃ (1.88)
Goethita (-0.37)	Goethita (6.42)	Goethita (0.24)	Goethita (6.99)
Hematita (0.20)	Hematita (13.77)	Hematita (1.47)	Hematita (14.97)
Hercinita (0.23)	Hercinita (-10.27)	Hercinita (0.22)	Hercinita (-9.35)
Jarosita (-18.65)	Jarosita (1.71)	Jarosita (-16.84)	Jarosita (3.42)
Jarosita-Na (-19.72)	Jarosita-Na (0.64)	Jarosita-Na (-19.64)	Jarosita-Na (0.62)
Mordenita (-0.07)	Mordenita (-0.07)	Mordenita (-0.19)	Mordenita (-0.19)
Magnetita (-1.45)	Magnetita (1.63)	Magnetita (0.64)	Magnetita (4.57)
Otavita (-2.61)	Otavita (-2.61)	Otavita (-2.72)	Otavita (-2.72)
Prehnita (-1.58)	Prehnita (-1.58)	Prehnita (-1.01)	Prehnita (-1.01)
Sb(OH) ₃ (-0.21)	Sb(OH) ₃ (-0.21)	Sb(OH) ₃ (-0.21)	Sb(OH) ₃ (-0.21)
Siderita (-1.70)	Siderita (-12.20)	Siderita (-0.54)	Siderita (-11.07)
Smectita con alto Fe- Mg (-0.79)	Smectita con alto Fe- Mg (-4.69)	Smectita con alto Fe- Mg (0.07)	Smectita con alto Fe- Mg (-3.37)
Smectita con bajo Fe- Mg (0.50)	Smectita con bajo Fe- Mg (-1.46)	Smectita con bajo Fe- Mg (0.93)	Smectita con bajo Fe- Mg (-0.76)
Estroncionita (-0.94)	Estroncionita (-0.94)	Estroncionita (-0.97)	Estroncionita (-0.97)
Tenorita (-6.70)	Tenorita (-0.68)	Tenorita (-6.52)	Tenorita (-0.06)
Titanita (0.03)	Titanita (0.03)	Titanita (0.77)	Titanita (0.77)
Trevorita (-1.78)	Trevorita (11.80)	Trevorita (0.28)	Trevorita (13.79)
Vaesita (1.12)	Vaesita (-240.88)	Vaesita (1.08)	Vaesita (-227.46)
Witherita (-0.74)	Witherita (-0.74)	Witherita (-0.99)	Witherita (-0.99)
Wurtzita (0.56)	Wurtzita (-137.72)	Wurtzita (0.90)	Wurtzita (-129.70)

Continuación Tabla 17.

T = 10°C pe = -2.787 (py = 0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.153e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 14.499 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.153e-01 M	T = 25°C pe = -2.9735 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.139e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.351 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.138e-01 M
Yeso (0.05)	Yeso (0.05)	Yeso (0.04)	Yeso (0.04)
Zn ₂ SiO ₄ (-1.40)	Zn ₂ SiO ₄ (-1.40)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.08)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.08)
Zn ₂ TiO ₄ (-1.12)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.12)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.21)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.21)

Tabla 18: Cálculos de índices de saturación (en paréntesis junto a cada mineral) de las aguas de tipo III.

T = 10°C pe = -2.1487 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.654e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 15.0492 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.654e-01 M	T = 25°C pe = -2.336 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.637e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.9015 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.636e-01 M
Albita (0.89)	Albita (0.89)	Albita (0.87)	Albita (0.87)
Alunita (5.90)	Alunita (5.90)	Alunita (3.75)	Alunita (3.75)
Analcima (0.74)	Analcima (0.74)	Analcima (0.71)	Analcima (0.71)
Annita (-3.07) – Flogopita (-6.80)	Annita (-31.62) – Flogopita (-6.80)	Annita (-1.15) – Flogopita (-4.57)	Annita (-26.91) – Flogopita (-4.57)
Anhidrita (-0.30)	Anhidrita (-0.30)	Anhidrita (-0.17)	Anhidrita (-0.16)
Baritina (1.30)	Baritina (1.30)	Baritina (1.03)	Baritina (1.03)
Calcita (-2.08)	Calcita (-2.08)	Calcita (-1.96)	Calcita (-1.96)
Celadonita (0.67)	Celadonita (0.67)	Celadonita (1.12)	Celadonita (1.12)
Celestina (-1.12)	Celestina (-1.12)	Celestina (-1.09)	Celestina (-1.09)
Clinoptilolita-Na (3.47)	Clinoptilolita-Na (3.60)	Clinoptilolita-Na (3.05)	Clinoptilolita-Na (3.18)
Clinoptilolita-Sr (-1.18)	Clinoptilolita-Sr (-1.05)	Clinoptilolita-Sr (-0.98)	Clinoptilolita-Sr (-0.85)
Co ₂ SiO ₄ (0.74)	Co ₂ SiO ₄ (0.74)	Co ₂ SiO ₄ (1.87)	Co ₂ SiO ₄ (1.87)
Clinocloro 14 ^a (- 11.91) – Daphnita 14A (0.34)	Clinocloro 14 ^a (- 11.91) – Daphnita 14A (-51.51)	Clinocloro 14 ^a (-8.39) – Daphnita 14A (- 1.01)	Clinocloro 14 ^a (-8.39) – Daphnita 14A (- 43.94)
Dawsonita (0.85)	Dawsonita (0.85)	Dawsonita (0.04)	Dawsonita (0.04)
Epidota (-4.29)	Epidota (3.39)	Epidota (-2.61)	Epidota (5.04)
Fe(OH) ₃ (-6.17)	Fe(OH) ₃ (1.18)	Fe(OH) ₃ (-5.68)	Fe(OH) ₃ (1.97)
Goethita (-1.18)	Goethita (6.51)	Goethita (-0.57)	Goethita (7.08)
Hematita (-1.42)	Hematita (13.95)	Hematita (-0.15)	Hematita (15.15)
Hercinita (-0.47)	Hercinita (-9.98)	Hercinita (-0.09)	Hercinita (-8.68)
Jarosita (-19.36)	Jarosita (3.69)	Jarosita (-17.56)	Jarosita (5.39)
Jarosita-Na (-20.39)	Jarosita-Na (2.66)	Jarosita-Na (-20.33)	Jarosita-Na (2.63)
Mordenita (-0.43)	Mordenita (-0.43)	Mordenita (-0.36)	Mordenita (-0.36)
Magnetita (-3.96)	Magnetita (1.89)	Magnetita (-1.88)	Magnetita (4.84)
Natrolita (0.92)	Natrolita (0.92)	Natrolita (0.75)	Natrolita (0.75)
Nontronita-H (0.14)	Nontronita-H (15.50)	Nontronita-H (1.15)	Nontronita-H (16.45)
Otavita (-4.51)	Otavita (-4.51)	Otavita (-4.63)	Otavita (-4.63)
Oropimente (1.15)	Oropimente (-467.66)	Oropimente (-0.37)	Oropimente (-443.09)

Continuación tabla 18.

T = 10°C pe = -2.1487 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.654e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 15.0492 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.654e-01 M	T = 25°C pe = -2.336 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.637e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.9015 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 1.636e-01 M
Prehnita (-3.55)	Prehnita (-3.55)	Prehnita (-2.59)	Prehnita (-2.59)
Rejalgar (-1.90)	Rejalgar (-184.71)	Rejalgar (0.30)	Rejalgar (-172.34)
Sb(OH)3 (-0.38)	Sb(OH)3 (-0.38)	Sb(OH)3 (-0.38)	Sb(OH)3 (-0.38)
Siderita (-2.60)	Siderita (-12.11)	Siderita (-2.39)	Siderita (-10.98)
Smectita con alto Fe-Mg (-2.26)	Smectita con alto Fe-Mg (-5.48)	Smectita con alto Fe-Mg (-1.15)	Smectita con alto Fe-Mg (-3.92)
Smectita con bajo Fe-Mg (-0.58)	Smectita con bajo Fe-Mg (-2.11)	Smectita con bajo Fe-Mg (0.10)	Smectita con bajo Fe-Mg (-1.16)
Espinela-Co (-35.17)	Espinela-Co (-0.78)	Espinela-Co (-31.95)	Espinela-Co (0.52)
Estroncionita (-2.06)	Estroncionita (-2.06)	Estroncionita (-2.09)	Estroncionita (-2.09)
Tenorita (-7.83)	Tenorita (-1.25)	Tenorita (-7.65)	Tenorita (-0.65)
Titanita (-0.82)	Titanita (-0.82)	Titanita (-0.08)	Titanita (-0.08)
Trevorita (-4.61)	Trevorita (10.75)	Trevorita (-2.56)	Trevorita (12.74)
Vaesita (0.79)	Vaesita (-239.98)	Vaesita (0.75)	Vaesita (-226.57)
Witherita (-1.33)	Witherita (-1.33)	Witherita (-1.58)	Witherita (-1.58)
Wurtzita (0.80)	Wurtzita (-136.79)	Wurtzita (1.14)	Wurtzita (-128.76)
Yeso (0.03)	Yeso (0.03)	Yeso (0.01)	Yeso (0.01)
Zn ₂ SiO ₄ (-1.64)	Zn ₂ SiO ₄ (-1.64)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.32)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.32)
Zn ₂ TiO ₄ (-1.12)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.12)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.21)	Zn ₂ TiO ₄ (-1.22)

Tabla 19: Cálculos de índices de saturación (en paréntesis junto a cada mineral) de las aguas de tipo IV.

T = 10°C pe = -2.055 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.865e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 15.020 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.793e-01 M	T = 25°C pe = -2.243 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.822e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.872 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.747e-01 M
Albita (3.04)	Albita (3.04)	Albita (3.45)	Albita (3.45)
Anortita (0.02)	Anortita (0.03)	Anortita (1.44)	Anortita (1.44)
Alunita (11.73)	Alunita (11.73)	Alunita (10.84)	Alunita (10.87)
Analcima (2.80)	Analcima (2.81)	Analcima (3.18)	Analcima (3.18)
Annita (4.98) – Flogopita (-2.45)	Annita (-23.59) – Flogopita (-2.45)	Annita (7.33) – Flogopita (0.23)	Annita (-18.46) – Flogopita (0.22)
Anhidrita (-0.30)	Anhidrita (-0.28)	Anhidrita (-0.16)	Anhidrita (-0.15)
Antlerita (-21.86)	Antlerita (0.07)	Antlerita (-23.14)	Antlerita (0.06)
BaCrO ₄ (-34.06)	BaCrO ₄ (-0.16)	BaCrO ₄ (-30.79)	BaCrO ₄ (-0.44)
Baritina (1.79)	Baritina (1.81)	Baritina (1.51)	Baritina (1.53)
Brocantita (-29.21)	Brocantita (0.02)	Brocantita (-29.40)	Brocantita (1.53)
CaAl ₂ O ₄ x 10 H ₂ O (-0.04)	CaAl ₂ O ₄ x 10 H ₂ O (-0.03)	CaAl ₂ O ₄ x 10 H ₂ O (-2.05)	CaAl ₂ O ₄ x 10 H ₂ O (-2.05)
Calcita (-2.08)	Calcita (-1.97)	Calcita (-1.84)	Calcita (-1.84)
Celadonita (3.61)	Celadonita (3.61)	Celadonita (4.49)	Celadonita (4.49)
Celestina (-0.95)	Celestina (-0.93)	Celestina (-0.92)	Celestina (-0.90)
Clinoptilolita-Na (10.92)	Clinoptilolita-Na (11.07)	Clinoptilolita-Na (11.95)	Clinoptilolita-Na (12.08)
Clinoptilolita-Sr (5.92)	Clinoptilolita-Sr (6.07)	Clinoptilolita-Sr (7.58)	Clinoptilolita-Sr (7.71)
Co ₂ SiO ₄ (4.40)	Co ₂ SiO ₄ (4.41)	Co ₂ SiO ₄ (5.53)	Co ₂ SiO ₄ (5.53)
Clinocloro 14 ^a (-4.56) – Daphnita 14A (0.34)	Clinocloro 14 ^a (-4.56) – Daphnita 14 ^a (-38.03)	Clinocloro 14 ^a (-0.14) – Daphnita 14A (13.36)	Clinocloro 14 ^a (-0.16) – Daphnita 14A (- 29.63)
Cuprita (-0.46)	Cuprita (-20.00)	Cuprita (-0.71)	Cuprita (-17.48)
Dawsonita (3.00)	Dawsonita (3.01)	Dawsonita (2.61)	Dawsonita (2.62)
Epidota (1.82)	Epidota (9.38)	Epidota (4.36)	Epidota (11.87)
Fe(OH) ₃ (-4.44)	Fe(OH) ₃ (3.11)	Fe(OH) ₃ (-3.62)	Fe(OH) ₃ (3.90)
Goethita (0.89)	Goethita (8.44)	Goethita (1.49)	Goethita (9.01)
Hematita (2.71)	Hematita (17.81)	Hematita (3.98)	Hematita (19.01)
Hercinita (5.29)	Hercinita (-4.22)	Hercinita (6.51)	Hercinita (-2.08)
Jarosita (-13.07)	Jarosita (9.61)	Jarosita (-11.28)	Jarosita (11.80)
Jarosita-Na (-14.18)	Jarosita-Na (8.50)	Jarosita-Na (-14.13)	Jarosita-Na (8.46)
Mordenita (1.49)	Mordenita (1.49)	Mordenita (1.95)	Mordenita (1.95)
Magnetita (2.11)	Magnetita (7.69)	Magnetita (4.19)	Magnetita (10.63)
Millerita (-0.57)	Millerita (-137.16)	Millerita (-0.10)	Millerita (-129.01)
Natrolita (5.21)	Natrolita (5.23)	Natrolita (5.89)	Natrolita (5.90)
Nefelina (-0.16)	Nefelina (-0.15)	Nefelina (0.41)	Nefelina (0.41)
Ni ₂ SiO ₄ (-0.32)	Ni ₂ SiO ₄ (-0.32)	Ni ₂ SiO ₄ (1.16)	Ni ₂ SiO ₄ (1.16)
Nontronita-H (4.89)	Nontronita-H (19.99)	Nontronita-H (6.04)	Nontronita-H (21.08)
Otavita (-4.05)	Otavita (-4.05)	Otavita (-4.17)	Otavita (-4.17)

Continuación de la tabla 19.

T = 10°C pe = -2.055 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.865e-01 M	T = 10°C pe = pO2 atm = 15.020 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.793e-01 M	T = 25°C pe = -2.243 (py=0.0) I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.822e-01 M	T = 25°C pe = pO2 atm = 13.872 I.S. Cuarzo = 0.0 F.I. = 2.747e-01 M
Oropimente (-5.06)	Oropimente (-471.11)	Oropimente (-6.58)	Oropimente (-446.56)
Prehnita (0.50)	Prehnita (0.51)	Prehnita (2.31)	Prehnita (2.31)
Rejalgar (-4.58)	Rejalgar (-186.39)	Rejalgar (-2.38)	Rejalgar (-174.03)
Sb(OH) ₃ (0.06)	Sb(OH) ₃ (0.06)	Sb(OH) ₃ (0.06)	Sb(OH) ₃ (0.06)
Siderita (-0.66)	Siderita (-10.18)	Siderita (-0.45)	Siderita (-0.45)
Smectita con alto Fe-Mg (2.42)	Smectita con alto Fe-Mg (-0.83)	Smectita con alto Fe-Mg (4.06)	Smectita con alto Fe-Mg (1.26)
Smectita con bajo Fe-Mg (3.44)	Smectita con bajo Fe-Mg (1.89)	Smectita con bajo Fe-Mg (4.66)	Smectita con bajo Fe-Mg (3.37)
Espinela-Co (-29.44)	Espinela-Co (4.72)	Espinela-Co (-26.22)	Espinela-Co (6.02)
Espodumena (0.85)	Espodumena (0.85)	Espodumena (1.30)	Espodumena (1.30)
Estroncionita (-1.77)	Estroncionita (-1.77)	Estroncionita (-1.80)	Estroncionita (-1.80)
Tenorita (-7.39)	Tenorita (-0.08)	Tenorita (-7.21)	Tenorita (0.52)
Titanita (-0.38)	Titanita (-0.38)	Titanita (0.37)	Titanita (0.37)
Trevorita (1.96)	Trevorita (17.06)	Trevorita (4.01)	Trevorita (19.05)
Vaesita (1.29)	Vaesita (-237.72)	Vaesita (1.26)	Vaesita (-224.33)
Witherita (-0.73)	Witherita (-0.73)	Witherita (-0.98)	Witherita (-0.98)
Wurtzita (-0.28)	Wurtzita (-136.87)	Wurtzita (0.05)	Wurtzita (-128.86)
Yeso (0.03)	Yeso (0.05)	Yeso (0.01)	Yeso (0.03)
Zn ₂ SiO ₄ (-1.63)	Zn ₂ SiO ₄ (-1.63)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.30)	Zn ₂ SiO ₄ (-0.31)
Zn ₂ TiO ₄ (-0.78)	Zn ₂ TiO ₄ (-0.78)	Zn ₂ TiO ₄ (-0.87)	Zn ₂ TiO ₄ (-0.87)