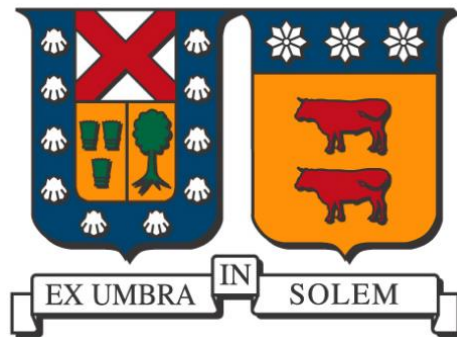


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO – CHILE



SIMULACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO-SALINO EN BOTADEROS
DE RIPIOS DE LIXIVIACIÓN

TESIS PRESENTADA POR
PAULINA PAZ GONZÁLEZ PAREDES
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA METALÚRGICA

PROFESOR GUÍA
DR. ING. JESÚS M. CASAS DE PRADA
PROFESORA CO-GUÍA
DRA. ING. FRANCISCA JUSTEL RETAMAL



RESUMEN EJECUTIVO

Esta investigación aborda el estudio del drenaje ácido-salino (DASM) en botaderos de rípios de lixiviación de la industria del cobre, específicamente durante eventos de lluvia, en los cuales las sales eflorescentes se disuelven rápidamente en la zona de alta permeabilidad (talud). Los botaderos analizados presentan una rápida respuesta a los procesos geoquímicos y reúnen las condiciones óptimas para la formación de eflorescencias, debido a la humedad contenida en el depósito, que concentra elevada acidez, sulfato, cloruro y metales disueltos. El problema actual radica en el avance de la lixiviación en medio sulfato-cloruro, que incrementa el potencial de generación de DASM en comparación a minerales lixiviados en medios convencionales de sulfato.

El estudio se centró en predecir las propiedades fisicoquímicas de los drenajes ácidos-salinos (DASM), en diferentes escenarios de precipitación mediante la simulación fenomenológica con los programas HYDRUS-1D y PHREEQC. Para poder desarrollar el modelo geoquímico se identificaron las eflorescencias salinas que precipitan en estos entornos mediante espectroscopia Raman y SEM-EDS. Las simulaciones incluyeron pruebas experimentales de riego de columnas de rípios para calibrar el modelo hidrogeoquímico, así como el transporte del DASM en el talud de un botadero de 5 m de altura, afectado por periodos de 12 a 48 h de lluvia de intensidades que van desde los 15 a 60 mm/h, con una variación del contenido de cloruro inicial.

La espectroscopía Raman se ha destacado como una herramienta valiosa para la identificación de sulfatos secundarios, mientras que la modelación hidrogeoquímica proporciona información avanzada para predecir la calidad y cantidad de drenaje minero. En el botadero BRCI-2, destinado a minerales lixiviados en medio sulfato-cloruro, se identificaron sales dobles y complejas, tales como tamarugita, pickeringita, natrojarosita, aubertita y magnesioaubertita. En cambio, en el botadero BRS, destinado a mineral lixiviado en medio sulfato, se detectaron sales más simples, como yeso, alunógeno y epsomita.

Se determinaron los parámetros hidráulicos empíricos de Van Genuchten para columnas de 20.5 cm de mineral del BRCI-2 (Col.1) y BRS (Col.2), obteniéndose valores de α de 3.836×10^{-4} y $2.560 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, y valores de n de 4.963 y 3.120, respectivamente. Además, se estimó la conductividad hidráulica saturada para estos minerales, considerando una densidad de empaque de 1.5 g/cm^3 . Los resultados revelaron una mayor conductividad hidráulica para el mineral aglomerado, con 13 cm/min en la Col.1, frente a 7.93 cm/min en la Col.2, correspondiente al mineral sin aglomerar.

Finalmente, se evaluó el potencial de DASM en dos tipos de botaderos: uno con mineral lixiviado en medio sulfato-cloruro y otro en medio convencional. Se encontró que el botadero de mineral lixiviado en medio sulfato-cloruro presentaba un mayor potencial de DASM, evidenciado por la mayor acidez y salinidad de su drenaje. Durante la simulación de un evento de lluvia de 24 horas con una intensidad de 30 mm/h, se registraron en el drenaje de este botadero valores de pH y TDS aproximados de 2.3 y 175 g/L, respectivamente. En contraste, en el botadero de mineral lixiviado en medio convencional, se observaron valores de pH y TDS de 3.3 y 159 g/L. Además, el flujo máximo de drenaje en el botadero de medio sulfato-cloruro superó en un orden de



magnitud al del botadero de mineral lixiviado en medio convencional, lo que subraya un impacto considerablemente mayor en términos de generación de DASM.

Este estudio contribuye significativamente al conocimiento de la mineralogía y geoquímica en botaderos de ripios, ofreciendo perspectivas valiosas para estrategias futuras de remediación. La comprensión detallada de los procesos asociado al DASM durante eventos de lluvia es esencial para gestionar eficazmente los potenciales impactos ambientales de la industria minera.



ABSTRACT

This investigation delves into the dynamics of acid saline drainage (ASMD) in dump of leached ores within the copper mining sector, particularly under rainfall events, during which efflorescent salts rapidly dissolve in highly permeable zones (slopes). The studied dump exhibits a swift geochemical response and possess optimal conditions for efflorescence formation, attributed to the moisture in the deposit, which is characterized by high levels of acidity, sulfate, chloride, and dissolved metals. A pressing issue is the progression of leaching in sulfate-chloride media, augmenting the potential for ASMD generation compared to minerals leached in conventional sulfate environments.

The research aimed to predict the physicochemical properties of acid saline drainage (ASMD) under various precipitation scenarios, using phenomenological simulation via HYDRUS-1D and PHREEQC software. To develop the geochemical model, the efflorescent salts precipitating in these settings were identified through Raman spectroscopy and SEM-EDS analysis. Simulations encompassed experimental irrigation tests on leach heap columns to calibrate the hydrogeochemical model and the transport of ASMD on a 5-meter-high dumpsite slope, influenced by rainfall periods ranging from 12 to 48 hours at intensities between 15 and 60 mm/h, incorporating an initial chloride content variation.

Raman spectroscopy emerged as an invaluable tool for the identification of secondary sulfates, while hydrogeochemical modeling yielded advanced insights for predicting the quality and quantity of mine drainage. In the BRCI-2 dumpsite, designed for minerals leached in sulfate-chloride media, complex and double salts such as tamarugite, pickeringite, natrojarosite, aubertite, and magnesioaubertite were identified. Conversely, in the BRS dumpsite, intended for minerals leached in sulfate media, simpler salts like gypsum, alunogen, and epsomite were detected.

Empirical Van Genuchten hydraulic parameters were determined for 20.5 cm mineral columns from BRCI-2 (Col.1) and BRS (Col.2), yielding α values of $3.836\text{E-}4$ and $2.560\text{E-}4$ cm^{-1} , and n values of 4.963 and 3.120, respectively. Moreover, the saturated hydraulic conductivity for these minerals was estimated, considering a packing density of 1.5 g/cm^3 . The findings indicated higher hydraulic conductivity for the agglomerated mineral, with 13.14 cm/min in Col.1, compared to 7.93 cm/min in Col.2 for the non-agglomerated mineral.

Finally, the ASMD potential was assessed in two types of dumpsites: one with minerals leached in sulfate-chloride media and another in conventional media. The former exhibited a higher ASMD potential, as evidenced by increased drainage acidity and salinity. During a simulated 24-hour rainfall event at 30 mm/h intensity, the drainage from this dumpsite demonstrated approximate pH and TDS values of 2.3 and 175 g/L, respectively. In contrast, in the conventional media dumpsite, pH and TDS values were observed at 3.3 and 159 g/L. Moreover, the maximum drainage flow in the sulfate-chloride media dumpsite exceeded that of the conventional media dumpsite by an order of magnitude, underscoring a considerably greater impact in terms of ASMD generation.



This study significantly contributes to the understanding of mineralogy and geochemistry in dump of copper-leached ores, offering valuable insights for future remediation strategies. A detailed comprehension of the processes associated with ASD during rainfall events is crucial for effectively managing the potential environmental impacts of the mining industry.



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que han sido fundamentales en mi camino académico y personal. En primer lugar, a mis padres, quienes desde mi infancia me han inculcado la importancia de la educación y me han motivado a seguir una carrera universitaria. Sus valores y creencias han sido mi guía a lo largo de estos últimos 9 años, recordándome constantemente que la educación es la base fundamental para el desarrollo personal y la clave para alcanzar mis metas.

El apoyo incondicional de mi madre y mis hermanas, Dani y Carla, ha sido invaluable. Siempre han estado a mi lado, brindándome la seguridad de que puedo lograr todo lo que me proponga. A mi querida sobrina Sofi, quien también me ha acompañado durante este proceso, espero haber sido un ejemplo y fuente de inspiración para que persigas tus propios sueños.

No puedo dejar de mencionar a mi profesor guía, Jesús Casas, quien ha dedicado su tiempo, conocimientos y largas conversaciones para motivarme en mi desarrollo académico. Infinitas gracias por orientarme en el mundo de la investigación y ciencia durante estos últimos años.

Quiero expresar mi agradecimiento por la amistad y apoyo brindado por mis compañeros de la universidad, en especial, mis amigos del laboratorio y de gimnasia. Los momentos gratos e inolvidables, como nuestras salidas a la playa para jugar paletas, las noches de baile e incluso nuestros momentos de descanso en el laboratorio, donde simplemente conversábamos y reíamos, me hacen sentir profundamente agradecida de haberlos conocido. Las valiosas amistades que he forjado en estos años son uno de los tesoros más significativos que me llevo de etapa universitaria. Son personas excepcionales.

También quiero extender mi más sincero agradecimiento a mis amigas de toda la vida. Aunque no estuvieron en la universidad conmigo, siempre han estado presente dándome ánimo y fortaleza en este camino. Su amistad a lo largo de los años ha sido demasiado importante, son una verdadera inspiración para mí, y estoy profundamente agradecida por tenerlas en mi vida.

Finalmente, agradezco a todos los apoyos académicos que siempre estuvieron dispuestos a ayudar y que contribuyeron de manera significativa al desarrollo de mi tesis. Estos últimos años de trabajo en el laboratorio fueron inolvidables, y no hubiera sido posible sin su valiosa colaboración.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	16
1.1. Introducción	16
1.2. Hipótesis	18
1.3. Alcance	18
1.4. Objetivos.....	18
1.4.1. Objetivo General	18
1.4.2. Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1. Antecedentes históricos.....	19
2.2. Tipos de drenajes de mina	19
2.3. Generación de aguas ácidas	20
2.4. Precipitación y disolución de eflorescencias en ambientes ácidos	21
2.5. Minerales secundarios de sulfato	23
2.6. Minerales secundarios en ambientes salinos	24
2.6.1. Depósitos de relaves.....	26
2.6.2. Depósitos de lixiviación	26
2.6.3. Otros sitios mineros	27
2.7. Fenómenos de transporte en botaderos de ripios de lixiviación	27
2.7.1. Movimiento del agua a través de un medio poroso	27
2.7.2. Propiedades hidráulicas de un medio poroso no saturado	28
2.7.3. Estimación de parámetros hidráulicos	31
2.7.4. Transporte de solutos en medios porosos	32
2.7.5. Modelo cinético de reacción: Teoría del Estado de Transición	35
2.8. Modelación hidrogeoquímica y herramientas computacionales	36
2.8.1. HYDRUS	36
2.8.2. PHREEQC	37
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL.....	39
3.1. Sitios de estudio y muestras de minerales	39
3.2. Selección de muestras de eflorescencias.....	40
3.3. Pruebas de humectación y secado.....	42
3.4. Métodos de caracterización de las eflorescencias salinas	42
3.4.1. Microscopía óptica	43
3.4.2. Espectroscopía Raman (RS).....	43



3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	44
3.5. Caracterización física de ripios de lixiviación.....	45
3.5.1. Tamizado en húmedo	45
3.5.2. Medición de humedad natural	45
3.6. Caracterización hidráulica de columnas de ripios de lixiviación	46
3.6.1. Medición de porosidad y humedad inicial del lecho mineral	46
3.6.2. Riego de columnas de ripios en condiciones no saturadas	47
3.6.3. Caracterización fisicoquímica de aguas de lavado de ripios de lixiviación...	47
3.7. Simulación computacional	47
3.7.1. Simulación de pruebas de laboratorio	49
3.7.2. Simulación de Casos de Estudio.....	55
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1. Caracterización de eflorescencias salinas en botaderos de ripios de lixiviación	60
4.1.1. Serie Aubertita-Magnesio-aubertita.....	64
4.1.2. Tamarugita	67
4.1.3. Natrojarosita.....	69
4.1.4. Pickeringita.....	70
4.1.5. Yeso	71
4.1.6. Sulfatos simples de Al y Mg	72
4.1.7. Secuencias de precipitación de eflorescencias.....	73
4.1.8. Variabilidad estacional y estabilidad química de sales eflorescentes de un botadero de ripios.	75
4.2. Desarrollo del modelo hidrogeoquímico	76
4.2.1. Caracterización física de las columnas de ripios.....	76
4.2.2. Calibración del modelo hidráulico	76
4.2.3. Calibración del modelo geoquímico	79
4.3. Simulación del drenaje ácido-salino 1D en botaderos de ripios de lixiviación	87
4.3.1. Potencial del drenaje ácido salino	87
4.3.2. Efecto del periodo de lluvia en el potencial de drenaje ácido-salino	91
4.3.3. Efecto de la intensidad de lluvia en el potencial de drenaje ácido-salino.....	93
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	96
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES	99
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS	100
CAPÍTULO 8. ANEXOS	108
8.1. Resultados de Espectroscopía Raman.....	108



8.2. Análisis granulométricos	110
8.3. Medición de la humedad natural del mineral	111
8.4. Estimación de la humedad volumétrica inicial	111
8.5. Medición porosidad del lecho mineral.....	112
8.6. Mediciones pruebas de riego de columnas de ripios	113
8.7. Definición solución inicial 1001	114
8.8. Definición Solución de Riego	116
8.9. Cálculos de parámetros de transporte de solutos.....	118
8.10. Estimación de cantidades de sales iniciales en columna de riego.....	119
8.11. Definición solución de riego para eventos de lluvia	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema conceptual de las interacciones ambientales de los residuos mineros masivos.	17
Figura 2.1 Tipos de drenajes de mina según escala de pH. Adaptado de [4].	19
Figura 2.2 Modelo conceptual de las interacciones agua/mineral de un botadero de rípios lixiviación durante la estación seca.	22
Figura 2.3 Modelo conceptual de las interacciones agua/mineral de un botadero de rípios lixiviación durante la estación húmeda.	23
Figura 2.4 Curvas características de un medio poroso que muestran la variación del contenido de humedad θ , y de la conductividad hidráulica K , en función del potencial matricial. Las diferencias entre las curvas de secado y humectación son causadas por los efectos de la estructura del medio, contracción e hinchamiento, respectivamente.	29
Figura 2.5 Procesos de dispersión a escala microscópica de poros. (a) Difusión molecular, que puede ocurrir en ausencia de flujo de agua, dado que el transporte de solutos está impulsado por el gradiente de concentración. (b) Dispersión mecánica como resultado de la variación de la velocidad dentro y entre los poros. (c) Dispersión mecánica debido a la tortuosidad de las rutas del flujo a través del conjunto de partículas sólidas.	33
Figura 2.6 Ventana principal HYDRUS 1D, al lado izquierdo la interfaz Pre-processing y al lado derecho la interfaz Post-processing.	37
Figura 2.7 Interfaz HP1 y ventanas de configuración de la simulación geoquímica.	38
Figura 3.1 Botaderos de rípios de lixiviación en medio sulfato, depositado con un mes de antigüedad (mineral seco) (BRS). (a) Muestreo de mineral desde el talud del botadero. (b) Talud de botadero en evidente estado de sequedad. (c) Sales eflorescente formadas a los pies del talud, tonos amarillos y café.	39
Figura 3.2 Botaderos de rípios de lixiviación en medio cloruro-sulfato, depositado con un mes de antigüedad (mineral seco/BRCI-1) y depositado con pocos días de antigüedad (mineral fresco/BRCI-2). (a) Sal eflorescente de color amarillo intenso y pálido en la superficie del talud BRCI-2. (b) Drenajes de color verde-amarillo a los pies del talud BRCI-2. (c) Talud de BRCI-1. A los pies del talud se observan agregados de sales eflorescentes de color amarillo. (d) Ocurrencia de eflorescencias de color blanco, café y naranja, en la parte superior de BRCI-2. (e) Agregados y costras de sales eflorescentes de color blanco, verde, café y amarillo en la superficie del talud de BRCI-2.	40
Figura 3.3 Muestras de sales eflorescentes (a) M1: conjunto de sales eflorescentes encontrados entre las partículas del mineral del BRCI-1. (b) M2: eflorescencias con un mes de antigüedad que precipitó en pequeñas aberturas de la bolsa contenedora del mineral proveniente del BRCI-2. (c) M3: eflorescencia de 3 meses de antigüedad formada en las pequeñas aberturas de la bolsa contenedora (d) M4: costra de eflorescencias retirada de la superficie de mineral proveniente del BRCI-2. (e) M5: eflorescencias encontradas entre las partículas de mineral del BRS. (f) M6: costra de eflorescencias salinas formada sobre la superficie del mineral secado en el laboratorio proveniente del BRS.	41
Figura 3.4 Preparación de muestras de eflorescencia salinas pulverizadas y separadas por color.	42
Figura 3.5 Muestras de mineral BRS con diferentes humectaciones, luego de 30 días de secado. (a) Muestra sin humectar, humedad inicial. (b) Muestra con un $\frac{1}{4}$ volumen de	



saturación. (c) Muestra con un $\frac{1}{2}$ volumen de saturación. (d) Muestra con un $\frac{3}{4}$ volumen de saturación. (e) Muestra saturada. Escala de imágenes en centímetros.	43
Figura 3.6 Muestra de mineral BRCI-2 con diferentes humectaciones, luego de 30 días de secado. (a) Muestra sin humectar, humedad inicial. (b) Muestra con un $\frac{1}{4}$ volumen de saturación. (c) Muestra con un $\frac{1}{2}$ volumen de saturación. (d) Muestra con un $\frac{3}{4}$ volumen de saturación. (e) Muestra saturada. Escala de imágenes en centímetros.	43
Figura 3.7 Equipo de Espectroscopia Raman: Raman Renishaw InVia Reflex equipado con un Microscopio Leica DMLM.	44
Figura 3.8 Microscopio electrónico de barrido TESCAN VEGA3	44
Figura 3.9 Tamizadora analítica RETSCH AS200 CONTROL	45
Figura 3.10 Pruebas de Riego de Columnas de Ripios (a) Permeámetro y sistema de riego con bomba peristáltica. (b) Permeámetro cargado de mineral.	46
Figura 3.11 Esquema general de la metodología de simulación que involucra el uso conjunto de los programas HYDRUS y PHREEQC.	48
Figura 3.12 Esquema de condiciones iniciales y contorno para el flujo de agua y transporte de soluto en las simulaciones de riego de columnas de ripios.	49
Figura 3.13 Esquema de la configuración inicial en la ventana de preprocesamiento del programa HYDRUS.	50
Figura 3.14 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Water Flow' del programa HYDRUS.	51
Figura 3.15 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Soil Profile' del programa HYDRUS.	51
Figura 3.16 Ventana de diálogo para la modelación inversa (a) Ajuste de parámetros hidráulicos. (b) Ingreso de datos experimentales para la solución inversa.	52
Figura 3.17 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Solute Transport' del programa HYDRUS.	54
Figura 3.18 Modelo icónico del caso de estudio de un botadero de ripios de lixiviación afectado por precipitaciones con su respectiva simplificación unidimensional.	56
Figura 3.19 Ventana de diálogo Información de Geometría.	57
Figura 3.20 Ventana de diálogo Información de tiempo.	58
Figura 3.21 Ventana de diálogo Condiciones de contorno del flujo de agua.	58
Figura 3.22 Módulo de condiciones de contorno variables en el tiempo, donde se especifica el periodo de tiempo para el cual se produce el cambio de flujo y concentración.	59
Figura 4.1 Eflorescencias provenientes del BRCI-1 y BRCI-2. (a) Imagen lupa M1: tamarugita, natrojarosita, pickeringita y magnesio-aubertita (b) Imagen microscopio óptico M1: capa botroidal con cristales tabulares y agujas apiladas. (c) Imagen Lupa M2: magnesio-aubertita con tonalidades verde, azul, celeste, y blanco-translúcido. (d) Imagen lupa M2: fragmentos de magnesio-aubertita (e) Imagen lupa M3: tamarugita, natrojarosita, pickeringita y magnesio-aubertita. (f) Imagen microscopio óptico M3: magnesio-aubertita con rastros sobre su superficie de capa amarilla y blanca (g) Imagen lupa M4: costra polvorienta gruesa de color blanco con tonalidades azuladas. (h) Imagen lupa M4. Costra de color café claro (yeso), blanco (sulfatos simples de Al y Mg, y pickeringita) y verde (serie Aubertita-Magnesio-aubertita).	61
Figura 4.2 Muestras de eflorescencias provenientes del BRS. (a) Imagen lupa M5: eflorescencias globulares blancas con matices de color café y naranja (yeso+ sulfatos de	



Mg). (b) Imagen microscopio óptico M6: costra polvorienta de yeso y epsomita de color blanco y café claro. (c) Imagen microscopio óptico M6: costra globular de color blanco con tonalidades café y anaranjadas.	62
Figura 4.3 Espectros Raman de muestras provenientes del BRCI-1 y BRCI-2. (a) M1: fase blanca (tmr), amarillo-pálido (tmr+ njrs) y verde-azulado (Mg.Aub 1). (b) M2: fase verde azulada (Mg.Aub 2, 3 y 4). (c) M3: fase blanca (pkg), amarilla (tmr+ njrs) y verde-azulado (Mg.Aub 5). (d) M4: fase café claro (Gp), blanca (pkg) y azulada (Mg.Aub 6).	63
Figura 4.4 Espectro Raman de muestras provenientes del BRS. (a) M5: fase blanca con tonalidades anaranjadas (Gp). (b) M6: fase blanca y café claro (Esm+ Gp).	63
Figura 4.5 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS de la muestra M1 (capa de color blanco con tonalidades amarilla).	66
Figura 4.6 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 2 (cristales azules con matices verdes)	67
Figura 4.7 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 3 (cristal verdeazulado)	68
Figura 4.8 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 4	69
Figura 4.9 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra M5 (a) y Muestra M6 (b).	72
Figura 4.10 Resultados de la calibración del modelo hidráulico correspondientes al drenaje simulado de las pruebas de riego. (a) Densidad de Flujo de Salida Col.1 (b) Densidad de Flujo de Salida Col.2. Datos puntuales corresponden a los valores experimentales, curvas continuas densidad de flujo de salida simulado.	78
Figura 4.11 Resultados de simulación de pruebas de riego: Propiedades hidráulicas. (a) Curva de retención de humedad de la Col.1. (b) Curva de retención de humedad de la Col.2. (c) Curva de conductividad hidráulica de la Col.1 (d) Curva de conductividad hidráulica de la Col.2.	79
Figura 4.12 Mediciones de conductividad iónica y pH en el drenaje durante la prueba de riego de la columna de mineral de BRCI-2.	80
Figura 4.13 Mediciones de conductividad iónica y pH en el drenaje durante la prueba de riego de la columna de mineral del BRS.	81
Figura 4.14 Código PHREEQC utilizado para definir la solución inicial y de riego de la (a) Col.1 y (b) Col.2.	82
Figura 4.15 Código PHREEQC para comando PHASES. Definición de fases minerales e ingreso de data termodinámica.	83
Figura 4.16 Código PHREEQC para comando Rates.	83
Figura 4.17 Código PHREEQC calibrado para comando EQUILIBRIUM_PHASES y KINETICS de la (a) Col.1 y (b) Col.2.	84
Figura 4.18 Resultados de simulación de pruebas de riego: TDS en función del tiempo para (a) Col.1 y (b) Col.2.	86
Figura 4.19 Resultados de simulación de pruebas de riego: pH en función del tiempo para (a) Col.1 y (b) Col.2.	87
Figura 4.20 TDS y Densidad de Flujo de Salida del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.	87
Figura 4.21 Conductividad iónica y concentración de sulfato del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.	89



Figura 4.22 Concentración de Al, Ca, Cl, Cu, Mg y Na del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.	90
Figura 4.23 Variación del pH en función del tiempo para el drenaje del Caso de estudio 1 y 2.	91
Figura 4.24 Densidad de Flujo de salida del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.	92
Figura 4.25 TDS del drenaje del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.....	92
Figura 4.26 pH del drenaje del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.....	93
Figura 4.27 Densidad de Flujo de salida del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.	94
Figura 4.28 TDS del drenaje del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.	95
Figura 4.29 pH del drenaje del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.	95
Figura 8.1 Curva granulométrica (% pasante acumulado) del mineral proveniente del BRS.....	110
Figura 8.2 Curva granulométrica (% <i>pasante acumulado</i>) del mineral proveniente del BRCI-1.....	110
Figura 8.3 Curva granulométrica (% <i>pasante acumulado</i>) del mineral proveniente del BRCI-2.....	111
Figura 8.4 Interfaz de entrada de simulación de aguas de lavado en PHREEQC. (a) Agua de lavado de mineral proveniente del BRCI-2. (b) Agua de lavado de mineral proveniente del BRS.....	115
Figura 8.5 Interfaz de salida en PHREEQC luego del balance de cargas de aguas de lavado. (a) Agua de lavado de mineral proveniente del BRCI-2. (b) Agua de lavado de mineral proveniente del BRS.....	115
Figura 8.6 Interfaz de salida de simulación de evaporación de agua de lavado en PHREEQC, utilizando el comando REACTION. (a) Solución o empape inicial del BRCI-2. (b) Solución o empape inicial del BRS.	116
Figura 8.7 Simulación agua de lavado en PHREEQC. (a) Interfaz de entrada. (b) Interfaz de salida.....	117
Figura 8.8 Código PHREEQC de la solución de condición de borde para simulación de eventos de lluvia [76].....	121



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Resumen de clasificación de minerales secundarios identificados en sitios mineros de sulfuros y ambientes salino, con respectivas formulas química [2], [10], [17], [19], [39], [41]–[45].	25
Tabla 2.2 Parámetros hidráulicos de Maulem-Van Genuchten estimados para botaderos de rocas estéril (B.E), botaderos de lixiviación (B.L) y pilas de lixiviación (P.L) en la industria minera del cobre.	31
Tabla 2.3 Modelos empíricos para estimar la dispersividad longitudinal (DL) a partir de la altura (L) del medio en unidades de metro.	34
Tabla 3.1 Mediciones Refino para lixiviación clorurada: pH, densidad, conductividad iónica y concentraciones de Cu, Al, Mg, Cl ⁻ y Fe.	55
Tabla 3.2 Variables de simulación para los casos de estudios: tipos de botaderos caracterizados por su empape y eflorescencias, intensidades de precipitación y tiempo de simulación de eventos de lluvia.	56
Tabla 4.1 Listado de minerales secundarios presentes en botaderos de rípios de lixiviación de una faena típica minera del Cu.	60
Tabla 4.2 Caracterización del mineral cargado en la columna.	76
Tabla 4.3 Parámetros hidráulicos del modelo de Van Genuchten calibrado mediante modelación inversa en HYDRUS.	77
Tabla 4.9 Proporción en peso de fases minerales solubles en cada columna de simulación.	85
Tabla 8.1 Resumen de análisis por espectroscopía Raman. Identificaciones de modos vibracionales a partir de [24], [25], [104]–[107], [91], [92], [96]–[99], [101], [102].	108
Tabla 8.2 Mediciones de humedad natural en % p/p realizadas en triplicado para cada muestra del BRS, BRCL-1 y BRCL-2	111
Tabla 8.3 Datos y cálculos de humedad para muestras de mineral en pruebas de riego.	112
Tabla 8.4 Datos registrados en las pruebas de medición de porosidad y contenido volumétrico de agua de cada lecho mineral.	112
Tabla 8.5 Registro de masa acumulada de agua, balance hídrico y parámetros relacionados en la prueba de riego de columna BRCL-2.	113
Tabla 8.6 Registro de masa acumulada de agua, balance hídrico y parámetros relacionados en la prueba de riego de columna BRS.	113
Tabla 8.7 Análisis químico de aguas de lavado de mineral proveniente del BRCL-2 y BRS.	114
Tabla 8.8 Propiedades fisicoquímicas medidas experimentalmente de las aguas de lavado de mineral proveniente del BRS y BRCL-2.	114
Tabla 8.9 Resultados de la calidad del agua potable (mayo 2023) distribuida por ESVAL en Valparaíso, Chile [84].	116
Tabla 8.10 Propiedades fisicoquímicas estimadas en PHREEQC a 18°C de la solución de riego (agua potable) pH 7.7.	117
Tabla 8.11 Coeficientes de difusión de iones a dilución infinita a 25°C y corrección a 18 °C [85].	118
Tabla 8.12 Composición en % p/p de elementos en fases minerales	119
Tabla 8.13 Estimación de proporción en % p/p de sales disueltas en 1 litro agua de lavado BRCL-2	119



Tabla 8.14 Estimación de proporción en % p/p de sales disueltas en 1 litro agua de lavado BRS.....	120
Tabla 8.15 Moles y masa inicial de eflorescencias en cada celda de la Col.1.	120
Tabla 8.16 Moles y masa inicial de eflorescencias en cada celda de la Col.2.	120



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

La explotación y procesamiento de recursos minerales conlleva a la generación de varios tipos de residuos mineros masivos, como botaderos y depósitos de relaves, los cuales centran la atención ambiental debido a que constituyen una fuente potencial de generación de drenaje minero [1]. En yacimientos metálicos los procesos de oxidación ocurren de forma natural o acelerados por la actividad minera. Las voladuras, perforaciones, construcción de túneles, botaderos y relaves crean una mayor superficie disponible de mineral que interactúa con agua y aire atmosférico. Dos productos principales resultan de las interacciones roca/agua: efluentes ácidos con elevadas concentraciones de sulfato y metales disueltos (DAM), así como minerales secundarios [2]. Este fenómeno es uno de los problemas ambientales más graves de la industria minera, cuyos efectos han de presentarse incluso en el largo plazo [3], [4].

El escurrimiento e infiltración de aguas ácidas ha impactado significativamente la calidad de recursos hídricos, como arroyos, ríos, embalses y lagos. Los riesgos asociados incluyen principalmente la afectación de la salud de las personas por el uso agrícola o residencial del agua, la alteración de ecosistemas y la muerte de especies por el contacto con agua contaminada [5] [2]. En ese contexto, las externalidades de la industria minera no solo pueden manifestarse durante las operaciones, sino que también pueden extenderse y persistir mucho tiempo después de que las operaciones hayan cesado. En Chile, para mitigar estos efectos, se debe cumplir con la Ley 20.551, que regula el cierre de faenas e instalaciones mineras. Esta ley obliga a que todas las faenas mineras cuenten con un plan de cierre aprobado, que asegure la estabilidad física y química de las mismas.

Por otro lado, la formación y posterior disolución de sales eflorescentes trae consigo un impacto ambiental significativo en el corto plazo. Durante períodos prolongados de sequías o en climas semiáridos, las eflorescencias se forman fácilmente al evaporarse las aguas ácidas que se encuentran en superficies húmedas de riberas de ríos, fracturas de rocas, depósitos de relaves y minerales lixiviados, entre otros [6]–[9]. Estas sales actúan como una fuente de almacenamiento de acidez, sulfato, cloruro y metales [2], [9], [10]. Las eflorescencias inmovilizan por adsorción o coprecipitación muchos de los principales contaminantes tóxicos, como el hierro, cobre, zinc y níquel, así como algunos elementos trazas, como el cobalto, estaño y cadmio [11][15]. Sin embargo, la estabilidad de las sales es temporal, ya que se disuelven rápidamente en eventos de lluvias, tormentas y deshielos, generando así efluentes ácidos con una alta carga iónica, conocidos como drenajes ácidos-salinos [11], [12], [16]–[18].

Por lo mencionado anteriormente, es fundamental centrar la atención ambiental en los depósitos de rípios de lixiviación, ya que muestran una respuesta rápida a los procesos geoquímicos [19] y reúnen las condiciones propicias para la formación de sales eflorescentes. Estas condiciones son: (1) un alto grado de oxidación en sus minerales y (2) la impregnación de solución ácida con elevadas concentraciones de metales, sulfato y cloruro. Comprender la variabilidad geoquímica y mineralógica de los efluentes ácidos

y las eflorescencias salinas es crucial para el desarrollo de estrategias de remediación, tanto en botaderos de rípios de lixiviación como en otros sitios mineros [20], [21].

Para interpretar con precisión los procesos geoquímicos, es esencial considerar la química del agua, la presencia y propiedades de sales, así como la tasa de oxidación de los minerales primarios [10], [22]. En este contexto, la espectroscopia de Raman ha demostrado ser una herramienta de laboratorio poderosa y no destructiva que permite una rápida y confiable discriminación de los distintos tipos de sulfatos secundarios. Además, esta técnica complementa otras pruebas de laboratorio como SEM, DRX, IR [17], [23]–[25]. Por otro lado, en la actualidad, la modelación hidro-geoquímica se considera una de las herramientas más fiables y avanzadas para predecir la calidad química y la cantidad del drenaje minero [1]. Estos modelos se han incorporado en códigos informáticos, lo que permite simular numéricamente las ecuaciones de transporte acopladas a reacciones cinéticas y/o de equilibrio, representando una realidad de mayor complejidad en términos matemáticos [26].

En este trabajo de investigación, se realizaron análisis de espectroscopía Raman y SEM-EDS con el fin de identificar los principales minerales secundarios que precipitan en los botaderos de rípios de lixiviación en la minería del cobre. Por otra parte, resultó esencial desarrollar un modelo de especiación acuosa y de transporte solutos para describir las interacciones agua-mineral en los botaderos de rípios de lixiviación. La solución numérica del modelo se obtuvo mediante la integración de los programas HYDRUS y PHREEQC [9]. En esta simulación, se analizó el drenaje ácido-salino (DASM) generado por un botadero de mineral lixiviado en medio sulfato y otro en medio sulfato-cloruro, considerando diversos escenarios afectados por eventos de lluvia.

Para una interpretación visual de los conceptos discutidos se presenta el mapa conceptual de la **Figura 1.1** Esquema conceptual de las interacciones ambientales de los residuos mineros masivos. Figura 1.1, que resume el comportamiento ambiental de los residuos mineros masivos.

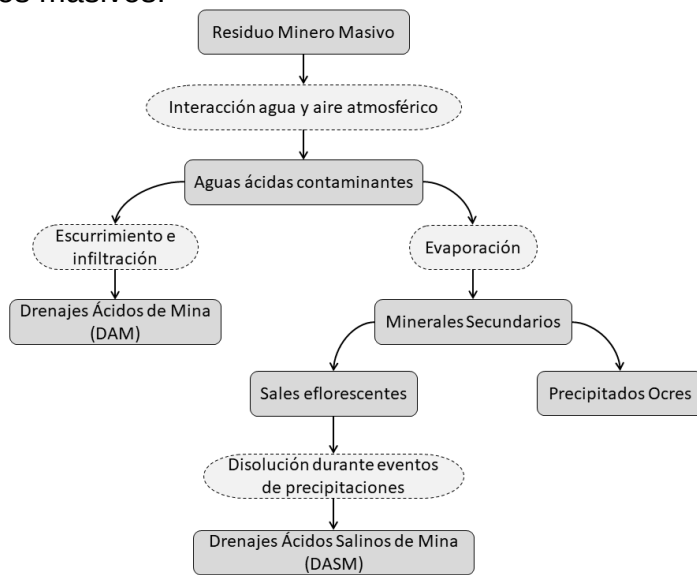




Figura 1.1 Esquema conceptual de las interacciones ambientales de los residuos mineros masivos.

1.2. Hipótesis

Considerando el desarrollo industrial de la lixiviación en medio sulfato-cloruro en lugar del medio sulfato, un mayor contenido de cloruro en los botaderos de rípios incrementa el potencial de generación de drenaje ácido-salino. Este aumento se relaciona con la precipitación por evaporación de eflorescencias salinas más complejas, del tipo (Fe, Ca, Cu, Na, Al, Mg)- sulfato-cloruro, y su disolución rápida debido a la lluvia.

1.3. Alcance

Esta investigación se centra en el análisis de los drenajes ácidos-salinos (DASM) generados en botaderos de rípios lixiviados en medios ácido y ácido cloruro. El estudio se limita al corto plazo, con una duración de 150 horas, que incluye períodos de infiltración de lluvia y drenaje. Se vincula el drenaje ácido salino con la dilución de la solución impregnada en el botadero y la disolución de minerales sulfurados secundarios. La disolución de estos minerales se examina específicamente en el caso de un botadero ubicado en un lugar de clima templado, después de un periodo prolongado de sequía.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Predecir las propiedades fisicoquímicas de los drenajes ácidos-salinos (DASM) de botaderos de rípios lixiviados, en distintos escenarios afectados por precipitaciones, mediante la simulación fenomenológica en los programas HYDRUS-1D y PHREEQC.

1.4.2. Objetivos específicos

- Identificar la mineralogía de las eflorescencias salinas que precipitan por evaporación en los botaderos de rípios de lixiviación pertenecientes a la industria minera del cobre.
- Desarrollar un modelo hidrogeoquímico de botadero que describa las interacciones agua-mineral en términos de equilibrio químico, cinéticas de reacciones (precipitación-disolución) y mecanismos de transporte.
- Simular el transporte unidimensional del drenaje ácido-salino en la superficie e interior del talud de un botadero de rípios de 5 m de altura, considerando diferentes períodos de lluvia (12 a 48 h) e intensidades (15-60 mm/h), y variando el contenido de cloruro debido a la solución empape y sales presentes.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes históricos

Desde las antiguas civilizaciones griegas y romanas, se ha observado el florecimiento de sales de sulfato-metal y los primeros eventos de drenajes ácidos en sus yacimientos mineros [10]. Un ejemplo destacado es la faja pirítica Ibérica, que albergaba enormes reservas de sulfuros polimetálicos y que fue explotada al menos desde la República Romana. Esta región cobró gran importancia económica en la segunda mitad del siglo XIX debido al aumento de la demanda de cobre y azufre [22], [24], [27].

Después de que cesaron las operaciones mineras a finales del siglo XX, los residuos mineros se convirtieron en fuentes continuas de drenaje ácido de mina (DAM) y sales eflorescentes, lo que ha provocado, hasta la actualidad, graves niveles de contaminación en sistemas fluviales como el río Odiel y Tinto [13]. Durante las últimas décadas, se han reportado numerosos minerales de sulfato eflorescentes en los yacimientos más famosos del mundo, incluyendo lugares como Río Tinto, Río Odiel, Peña del Hierro, Valdearcas y Algarres de la Faja pirítica ibérica [13], [22], [25], [27]–[29], así como Chuquicamata, Salvador y Teniente en Chile [9], [30], y en varias localidades en el este de Estados Unidos, como los depósitos de cobre en Vermont y el distrito minero de Virginia y Tennessee [11].

2.2. Tipos de drenajes de mina

Los drenajes de mina se dividen en cuatro tipos principales: ácido, neutral, básico y salino, como se ilustra en la Figura 2.1. Estas categorías se distinguen principalmente por sus propiedades químicas y los procesos que los generan.

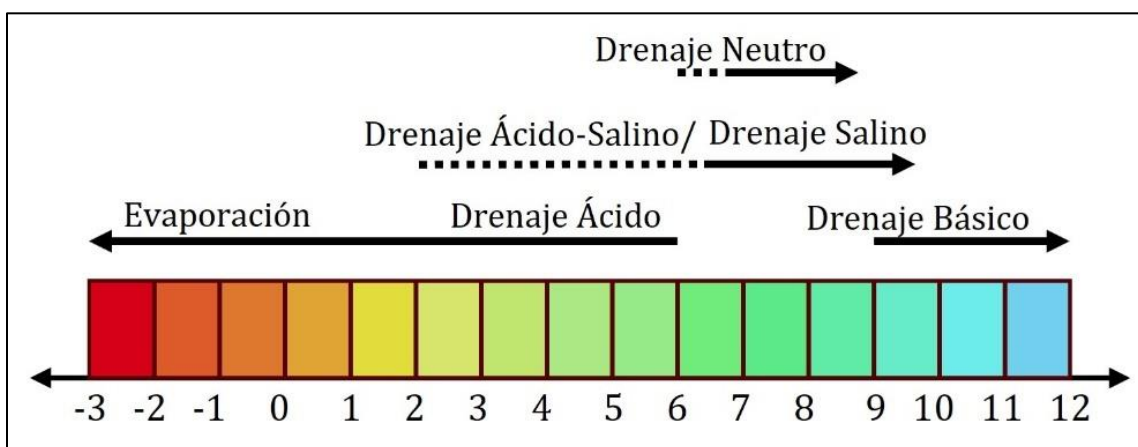


Figura 2.1 Tipos de drenajes de mina según escala de pH. Adaptado de [4].

La mayoría de los drenajes ácidos tienen un pH que se encuentra en el rango de 2 a 6, y se caracterizan por una alta concentración de sulfato, hierro, aluminio y metales trazas. Se ha registrado un pH mínimo de -3.6 en drenajes ácidos [16]. Algunos drenajes, como los que provienen de depósitos de relaves, comienzan con pH cercano a la neutralidad



(entre 6 y 8), pero a medida que la tasa de oxidación de sulfuros y la concentración de ferroso disuelto aumentan, el agua de mina se vuelve ácida.

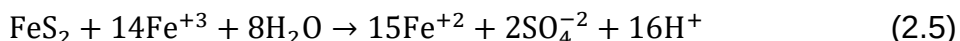
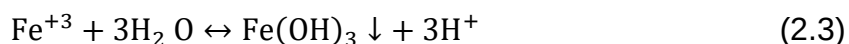
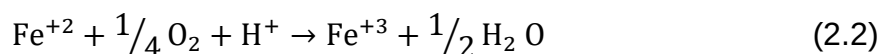
Por otro lado, los drenajes salinos tienen un pH neutro que oscila entre 6.5 y 10, aunque también pueden existir aguas salinas con características ácidas [4]. La salinidad se define generalmente en términos de sólidos disueltos totales (TDS), con un valor que supera los 10.000 mg/L [26]. El cloruro de sodio es el componente principal que contribuye a la salinidad en la mayoría de las aguas salinas.

El aumento de la concentración de cloruro y otros componentes como sodio, potasio y calcio en los drenajes ácidos de minas puede deberse a varios factores. Estos incluyen la ubicación cercana de la mina a zonas costeras, donde puede ocurrir la intrusión de agua de mar [4], [14], la disolución de minerales secundarios solubles ricos en sulfato y cloruro, así como el uso de ciertas técnicas de procesamiento de minerales, como la flotación con agua de mar y tratamientos químicos en medio sulfato-cloruro [31].

Finalmente, en áreas con capacidad de neutralización debida a la presencia de carbonatos, se generan drenajes neutros con un pH que varía entre 6 y 9, y que contienen disuelto sulfato, zinc, cadmio, arsénico y selenio [15], [26]. En casos excepcionales, se han registrado drenajes básicos con un pH superior a 9 en lugares donde la roca subyacente tiene baja permeabilidad y contiene feldespatos en abundancia[26].

2.3. Generación de aguas ácidas

El drenaje ácido se relaciona principalmente con la oxidación de la pirita, ya que es el sulfuro más abundante en la tierra y el principal generador de acidez [1], [26]. El proceso de acidificación involucra las siguientes etapas: (2.1) la oxidación de la pirita en presencia de agua y aire, que libera ácido sulfúrico y sulfato ferroso; (2.2) la oxidación del ion ferroso (Fe^{+2}) a férrico (Fe^{+3}); (2.3)-(2.4) la hidrólisis y precipitación de complejos férricos en forma de hidróxidos y oxi-hidróxidos, contribuyendo a la acidez; (2.5) la oxidación de la pirita mediante la presencia de iones férricos generados por la actividad bacteriana [7], [15], [32], [33].



Inicialmente, la acidez generada se neutraliza gracias a minerales alcalinos, como la calcita, presentes en la matriz de la roca, lo que mantiene un pH superior a 4.5 en el suelo y el agua [32]. A medida que estos minerales con capacidad de neutralización se

agotan o quedan encapsulados por los precipitados, el pH disminuye gradualmente en la zona cercana a los sulfuros [33].

Cuando el pH se acerca a 4.5, la oxidación abiótica del Fe^{+2} se vuelve más lenta y comienza una fase de transición en el proceso de formación de drenajes ácidos. En este rango de acidez, la actividad microbiológica de bacterias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* acelera la oxidación del Fe^{+2} , lo que conduce a una mayor acidificación y precipitación de minerales secundarios [7], [15].

Las reacciones de oxidación se catalizan aún más cuando el pH es inferior a 3, debido a la mayor solubilidad del Fe^{+3} en solución y al desplazamiento del equilibrio termodinámico (reacciones (2.4 y 2.4)). Por debajo de un pH de 2.5, la actividad del Fe^{+3} se vuelve aún más significativa, lo que inicia un ciclo estable de oxidación de la pirita por Fe^{+3} y oxidación bacteriana del Fe^{+2} (ecuación (2.2) y (2.5)), lo que resulta en una disolución de hasta 100 veces más rápida y una mayor producción de protones [7], [9].

La composición mineralógica primaria (inicial) de una instalación minera tiene un gran impacto en los procesos oxidación. Además de la pirita, otros minerales sulfurados, como la calcopirita, bornita, molibdenita, arsenopirita, galena y esfalerita, pueden estar expuestos a condiciones oxidantes. Sin embargo, a diferencia de la pirita, la producción de ácido es menor. Esto se debe, por un lado, a la menor proporción de azufre por átomo de metal y, por otro lado, a la mayor solubilidad de los metales disueltos en comparación al hierro, lo cual genera una menor hidrólisis [9], [15].

2.4. Precipitación y disolución de eflorescencias en ambientes ácidos

Los procesos de cristalización y disolución de las sales eflorescentes están directamente relacionados con las condiciones ambientales, como la humedad relativa y la temperatura. Estas condiciones cambian a lo largo del año debido a las estaciones, lo que provoca variaciones significativas en las propiedades químicas de los drenajes ácidos, incluyendo el pH, la conductividad iónica y las concentraciones de metales [2], [6], [34]. Además, estos procesos están influenciados por las propiedades termodinámicas de las sales y la composición química del agua [10], [22], [35]–[38].

Durante la estación seca (ver Figura 2.2), no se registran lluvias significativas y los drenajes ácidos de mina se forman principalmente debido a la filtración del agua. Estos drenajes se caracterizan por su pH bajo, alta conductividad iónica y altas concentraciones de metales. En esta época, la humedad del medio poroso asciende por capilaridad y, una vez en la superficie, se evapora y da lugar a la formación de cristales de sales en la superficie (eflorescencias) y dentro del medio (subeflorescencia) [4], [9], [15], [36], [39]. Además, durante esta temporada, la acción de los vientos secos puede transportar polvos ricos en metales desde la mina a áreas circundantes [14], [40].

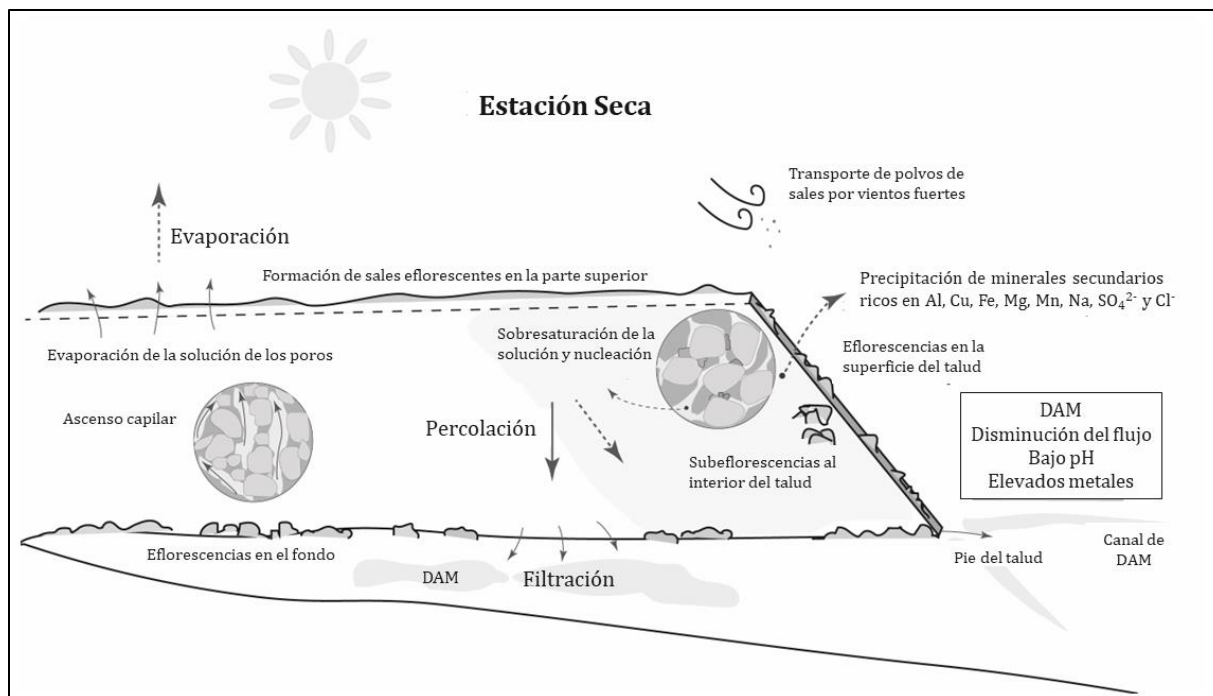


Figura 2.2 Modelo conceptual de las interacciones agua/mineral de un botadero de rípios de lixiviación durante la estación seca.

La cristalización desde la solución (nucleación, precipitación y crecimiento) se produce debido a las diferencias de potencial químico entre los iones libres y los núcleos que se forman. Esto está relacionado con la sobresaturación de las sales en la solución, que a su vez depende de la sobresaturación de otras sales y la composición de la mezcla [36], [37]. Las sales cristalizan a diferentes profundidades según su solubilidad; las menos solubles lo hacen a alturas más bajas, mientras que las más solubles cristalizan a alturas más elevadas [36]. Estos cristales suelen ser mezclas de sales y pueden ser bastante complejos en términos de su mineralogía y morfología [6], [13].

En la estación húmeda, las primeras lluvias, después de un período prolongado de sequía, pueden disolver aproximadamente el 50-90% de las sales eflorescentes presentes en grandes pilas de mineral de estéril [13]. Como se muestra en la parte izquierda de la Figura 2.3, las sales solubles se disuelven rápidamente, lo cual provoca un aumento significativo de las concentraciones de metales en los drenajes de descarga en comparación con la estación seca. Al final de la estación húmeda (ver lado derecho Figura 2.3), el pH del drenaje aumenta y las concentraciones de iones disminuyen debido a la dilución causada por la lluvia y a la menor cantidad de sales eflorescente restantes [2], [6], [34].

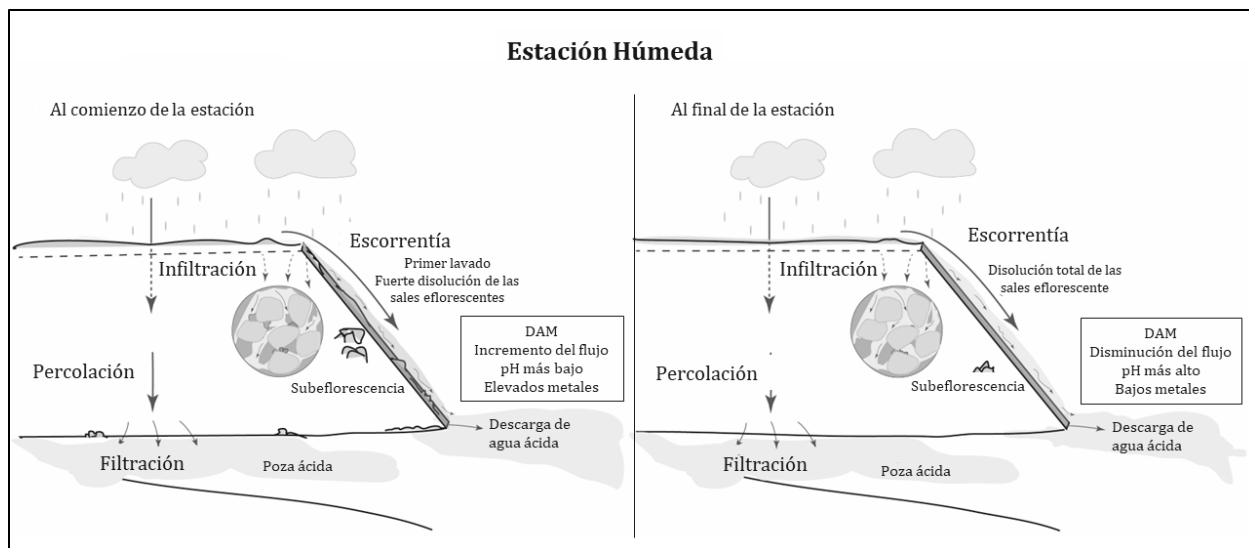


Figura 2.3 Modelo conceptual de las interacciones agua/mineral de un botadero de rípios de lixiviación durante la estación húmeda.

En resumen, la estabilidad de las sales eflorescentes está influenciada por los ciclos climáticos. La disolución de estas sales tiene un impacto significativo a corto plazo en la calidad del agua de los sistemas acuáticos cercanos, especialmente durante los períodos de lluvia y deshielos, cuando la descarga de drenajes ácidos en ríos y arroyos puede resultar en niveles elevados de metales y acidez. Por otro lado, durante la estación seca, las eflorescencias pueden seguir creciendo por la humedad remanente, lo que reduce los efectos contaminantes en el entorno circundante.

2.5. Minerales secundarios de sulfato

La oxidación de depósitos minerales metálicos sulfurados suele coincidir con la formación de minerales secundarios, como sales metálicas solubles, principalmente sulfatos, y precipitados ocre de menor solubilidad, como hidroxisulfato, oxihidróxidos y óxidos de hierro [6]. Estos procesos dan lugar a una fascinante variedad de eflorescencias que se presentan en un amplio espectro de colores: blanco, amarillo, rojo, azul y verde [2]. Aunque la lista de minerales secundarios puede ser extensa, algunos son mucho más comunes que otras (ver Tabla 2.1).

De acuerdo con Jambor *et al.* [10] se pueden formar una variedad de sales hidratadas simples. La secuencia comienza con las sales de cationes divalentes (Me^{+2}), que tienen la fórmula general $Me^{+2}SO_4 \cdot nH_2O$, donde Me puede ser Fe, Mg, Zn, Ca, Mn, Cu, Ni y Co, y n varía de 1 a 7. Las ocurrencias más frecuentes son la melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), hexahidrita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), chalcantita ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), rozenita ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Luego, el proceso de formación se extiende a las sales que contienen cationes trivalentes (A_2^{+3}), las cuales se caracterizan por la fórmula general $A_2^{+3}(SO_4)_3 \cdot nH_2O$. En esta categoría, A puede ser Fe o Al, y el valor de n varía en un rango de 6 a 17. Entre las sales



más comunes en esta clasificación, se encuentran la paracoquimbita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), la coquimbita $\text{AlFe}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y el alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$).

Para finalizar, se encuentran las sales mixtas divalente-trivalente, con la formula general $\text{A}^{2+}\text{R}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde A puede ser Mg, Fe, Mn, Co o Zn, y R representa Al, Fe o Cr. La halotriquita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) es la más abundante y ampliamente distribuida, seguida de la pickeringita $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y la romerita $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Las categorías anteriores se consideran sales simples debido a que el sulfato es el único anión presente. No obstante, la categoría divalente-trivalente incluye el grupo copiapita, que incorpora el anión sulfato junto con el hidroxilo OH^- . Generalmente, tiene la forma $\text{A}^{2+}\text{R}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, donde A puede ser Fe, Mg, Zn o Cu, y R es Fe. La sustitución de iones trivalentes en lugar de A^{2+} , como Al y Fe, ajusta la formula, y se expresa como $\text{Al}_{2/3}^{3+}\text{Fe}_4^{3+}((\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O})$ para aluminocopiapita y $\text{Fe}_{2/3}^{3+}\text{Fe}_4^{3+}((\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O})$ para ferricopiapita.

En cuanto a los minerales secundarios ocre, los hidroxisulfatos de Fe son conocidos por su baja solubilidad, entre los cuales se incluyen la jarosita ($(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y schwermanita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$). Estos minerales tienden a precipitar cuando se forman aguas con altas concentraciones de sulfato y un bajo pH. Por otro lado, los óxidos y oxihidróxidos de Fe se forman principalmente como hematita (Fe_2O_3), ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_{7.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Es relevante destacar que tanto la ferrihidrita como la schwertmannita son fases metaestables en comparación con la goetita, lo que significa que, con el tiempo, la goetita puede prevalecer y, eventualmente, transformarse en hematita [10].

2.6. Minerales secundarios en ambientes salinos

La geoquímica y propiedades fisicoquímicas de las aguas de mina desempeñan un papel fundamental en la determinación de las posibles fases minerales que se formarán durante periodos de sequías. La ocurrencia de eflorescencias en ambientes salinos no se limita únicamente a las técnicas de procesamiento de la industria minera, sino que también se observan en lugares donde las rocas tienen un origen volcánico y en el interior de cuevas. A continuación, se mencionarán los principales minerales secundarios que se han reportado en entornos caracterizados por su alta salinidad.



Tabla 2.1 Resumen de clasificación de minerales secundarios identificados en sitios mineros de sulfuros y ambientes salino, con respectivas formulas química [2], [10], [17], [19], [39], [41]–[45].

Sulfatos simples		Sulfatos dobles (o superior)	
Szomolnokita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Coquimbita	$\text{AlFe}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Halotriquitita	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Pickeringita	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Kieserita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	Romerita	$\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Sanderita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Glauberita	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
Starkeyita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Bloedita	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pentahidrita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Tamarugita	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hexahidrita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Kroehnkita	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Epsomita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Singenita	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bonattita	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Metavoltina	$\text{K}_2\text{Na}_6\text{FeFe}_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Chalcantita	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$		
Yeso	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Hidroxisulfatos	
Moorhouseita	$\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Copiapita	$\text{FeFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Bieberita	$\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Ferrocopiapita	$\text{Fe}_{2/3}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Paracoquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aluminocopiapita	$\text{Al}_{2/3}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Alunógeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Magnesiocopiapita	$\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Tenardita	$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	Sideronatrita	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Mirabilita	$\text{Na}_2(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Metasideronatrita	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Antlerita	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
Cloruros		Devillina	$\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Eriocalcita	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Belloita	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$	Natroalunita	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Aubertita	$\text{CuAl}(\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Hidroniojarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Magnesioaubertita	$(\text{Mg}, \text{Cu})\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Halita	NaCl	Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$
Vendita	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$		
		Óxidos y oxi-hidróxidos de Fe	
		Hematita	Fe_2O_3
		Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{O}_{7.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Goetita	$\text{FeO}(\text{OH})$



2.6.1. Depósitos de relaves

En los depósitos de relaves de la minería del cobre en Chile, se producen sales que son características de ambientes salinos. Estas eflorescencias están compuestas principalmente por los elementos que se encuentran en el agua fresca de los relaves, como sodio, potasio, calcio, sulfato y cloruro. Según investigaciones previas [39], [42]–[44], se han identificado mediante difracción de rayos X (DRX), abundantes sales de color blanco y verde-azulado que precipitan en la parte superior de estos depósitos, así como otras de color ocre en las zonas oxidadas.

Durante los primeros años, se forma una creciente costra eflorescente color blanco, compuesta principalmente por halita, yeso y otras sales de Na-K-Ca-Mg. Las sales más comunes de sodio son: tamarugita, thenardita mirabilita, blodita y glauberita, mientras que las sales típicas de magnesio son la hexahidrita y la pickeringita.

Posteriormente, debido a la evolución geoquímica del relave alcalino hacia condiciones ácidas, los metales pesados (Fe, Zn, Cu) son movilizados y transportados hacia la superficie. En esta etapa, la costra salina experimenta un enriquecimiento principalmente de sulfatos y cloruros de Cu, que confieren tonalidades verdes y azuladas. Ejemplo de estas sales incluyen (1) sales sulfatadas, tales como bonattita y chalcantita; (2) sales cloruradas y/o hidróxidos, por ejemplo, erioalcita, devillina y atacamita; (3) sales complejas como aubertita y magnesioaubertita.

En relaves con un mayor tiempo de exposición, la oxidación de los sulfuros conduce a la precipitación de minerales secundarios de hierro con un color típicamente marrón amarillento, dominados principalmente por jarosita y schwertmannita, con vetas de color ocre de óxidos e hidróxidos de Fe (III).

Por último, la salinidad de los relaves aumenta aún más cuando están ubicados cerca de la costa y en lugares de clima árido. Por ejemplo, en los relaves depositados en la Bahía de Ité, en el desierto de Atacama, al sur de Perú, la superficie oxidante se caracteriza por un capa de 10 a 20 cm de espesor de sales eflorescentes, principalmente sulfatos y cloruros solubles, como tamarugita, pentahidrita, aubertita, siderotil, halita, erioalcita, entre otras [41].

2.6.2. Depósitos de lixiviación

En el área de la hidrometalúrgica, las investigaciones sobre la formación de eflorescencias son escasas, especialmente en lo que respecta a los botaderos de ripios de lixiviación. Sin embargo, se han realizado estudios significativos que han contribuido al entendimiento de este fenómeno. Por ejemplo, en un estudio de J. He *et al.* (2021) [19], se llevaron a cabo análisis de DRX en muestras de pilas de lixiviación pertenecientes a una mina de cobre en Safford, Estados Unidos. Este análisis identificó las principales sales presentes, tales como yeso, hexahidrita y pickeringita. Además, en otra investigación [17] relacionada con los desechos de plantas de lixiviación de concentrados de cobre y cobalto, se emplearon diversas técnicas analíticas, como FRX, DRX, SEM y espectroscopia Raman, para identificar una amplia gama de sales. Entre



las sales identificadas se encuentran yeso, moorhouseita, blodita, starkeyita, chalcantita, kroehnkita, bieberita, epsomita y hexahidrita.

Por otra parte, en técnicas de lixiviación en medio clorurado, se ha identificado natrojarosita cuando se realiza el pretratamiento químico con NaCl. Durante los primeros días, la velocidad de extracción de Fe disminuye producto de su precipitación como natrojarosita, generando mayor acidez y promoviendo aún más la lixiviación de minerales. Su ocurrencia presenta tonalidades de color amarillo y marrón amarillento [31], [45]–[47].

2.6.3. Otros sitios mineros

En estudio realizados en minas de carbón abandonadas [48] [49], se han identificado que los ensamblaje de sulfatos están compuesto en su mayoría por Fe y Al, con adiciones de Mg, Ca y Na. La salinidad probablemente proviene de rocas volcánicas (basálticas) o rocas areniscas, con una fuente adicional de Na debido a la brisa marina. La secuencia de precipitación en estos sitios comienza con el yeso y natrojarosita directamente en la superficie. Posteriormente, precipita sideronatrita, metasideronatrita y tamarugita. Finalmente, estas sales son cubiertas por sulfatos fibrosos del grupo de las halotriquitas, magnesiocopiapita y sulfatos de Fe (melanterita, rozenita, y el más común szomolnokita). Por otro lado, en la mina a rajo abierto de Sierra Gorda, Chile, se identificaron minerales secundarios debido a la mineralización de sulfuros de cobre asociada a brechas volcánicas dacíticas-andesíticas. Estos minerales secundarios consisten en aubertita, magnesioaubertita, belloita, eriocalcita, alunita, kaolinita, halloysita y vendidaíta [50].

En lo que concierne a los minerales del grupo alunitas, tienden a cristalizar a pH más altos en comparación con las especies que contienen férrico, que requieren de pH más bajos [51]. Por otro lado, la magnesioaubertita se presenta en forma de agregados policristalinos siempre encontrados dentro de una matriz de pickeringita sobre una base de alunógeno [52], [53]. Por último, la tamarugita se presenta en forma de ensamblaje que rodea a otros agregados, como jarosita, copiapita, alunógeno, pickeringita, magnesioaubertita y mohrita [29], [48], [49], [54], [55].

2.7. Fenómenos de transporte en botaderos de ripios de lixiviación

2.7.1. Movimiento del agua a través de un medio poroso

El escurrimiento superficial e infiltración de lluvia son los principales mecanismos de transporte de los productos de oxidación y contaminantes. Cuando la lluvia penetra en el medio poroso, se genera el fenómeno de percolación de aguas a través del botadero, el cual, si no se toman medidas de prevención en el momento del cierre y/o abandono, puede dar lugar a la incorporación de estas aguas en las napas subterráneas y su escurrimiento hacia cuerpos de agua superficiales [3].

Un botadero de ripios de lixiviación se define como un lecho poroso no saturado, compuesto por tres fases: sólido, líquido y gas [56]. La percolación de agua en un medio

poroso se rige por el gradiente hidráulico $\left(\frac{dh}{dz}\right)$, que representa la variación de la carga hidráulica a lo largo del medio, y la conductividad hidráulica (K), que determina la capacidad del medio para permitir el flujo de agua. Estas dos propiedades son fundamentales para comprender el movimiento del agua en un medio poroso no saturado, el cual se describe mediante la Ley de Darcy-Buckingham [18], [56]–[58].

$$q_z = -K(\theta) \frac{dh}{dz} \quad (2.6)$$

Donde q_z representa el flujo unidireccional a lo largo del eje z , mientras que $K(\theta)$ hace referencia a la conductividad hidráulica en función de la humedad contenida (θ). Por otro lado, h se refiere al potencial hidráulico, que representa diversos componentes combinados, como el potencial gravitacional, de presión, matricial y osmótico.

Al combinar la ecuación de continuidad (2.7) con la ley de Darcy-Buckingham (2.6), se obtiene la ecuación de Richards (2.8), la cual describe el movimiento unidimensional del frente de humedad en suelos no saturados en función del tiempo y espacio [59], [60]. En la ecuación (2.8), $D(\theta)$ denota la difusividad hidráulica, la cual representa la capacidad del suelo para permitir la difusión del agua en su interior.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(-D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} + K(\theta) \right) = 0 \quad (2.8)$$

2.7.2. Propiedades hidráulicas de un medio poroso no saturado

Las propiedades hidráulicas del suelo u otros medios porosos son esenciales para comprender el comportamiento del flujo de agua en respuesta a cambios del contenido de humedad y el potencial hidráulico. Las principales propiedades hidráulicas de un medio poroso se representan mediante las curvas características de retención de humedad y conductividad hidráulica del medio poroso, como se observa en la Figura 2.4.. La curva de retención de agua ($\theta(h)$) describe cómo el suelo retiene o libera agua a medida que varía el potencial matricial. Por otro lado, la curva de conductividad hidráulica ($K(h)$) representa la capacidad del medio poroso para permitir el flujo de agua.

Cuando el medio comienza a perder humedad, el potencial matricial se vuelve más negativo, lo que provoca que las fuerzas capilares y de adsorción tengan un efecto más significativo. Esto resulta en una retención más firme del agua en los poros más pequeños, lo que a su vez disminuye la velocidad de flujo a través del suelo, reduciendo así la conductividad hidráulica [58]–[61]. En contraste, a medida que el suelo se satura y aumenta su contenido de humedad, el potencial matricial se vuelve menos negativo. Los poros se llenan de agua, provocando que la conductividad tienda a ser más alta. En este

caso, el agua puede moverse fácilmente a través de los poros debido a la falta de restricciones significativas impuestas por las fuerzas capilares y de adsorción [58]–[61].

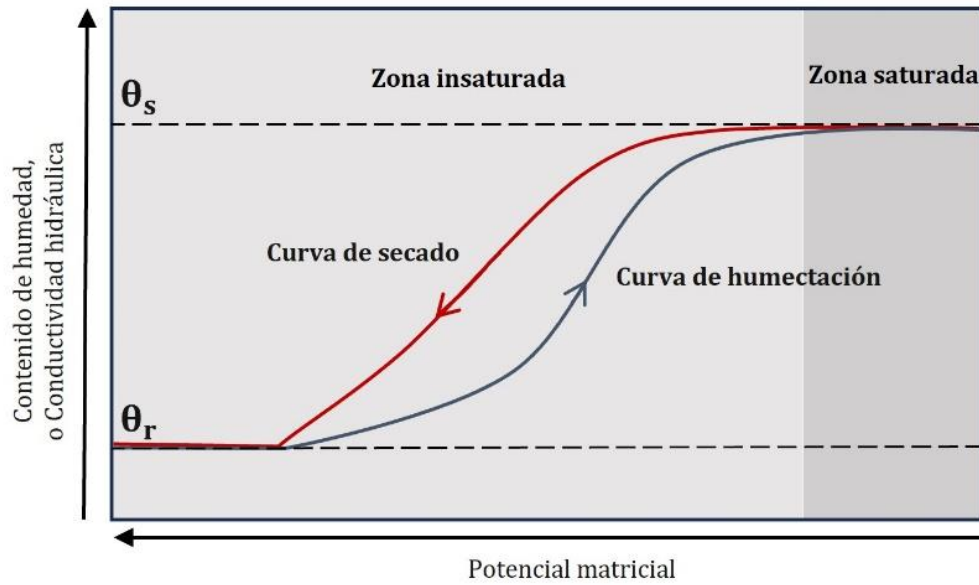


Figura 2.4 Curvas características de un medio poroso que muestran la variación del contenido de humedad θ , y de la conductividad hidráulica K , en función del potencial matricial. Las diferencias entre las curvas de secado y humectación son causadas por los efectos de la estructura del medio, contracción e hinchamiento, respectivamente.

Para la estimación de estas propiedades, los modelos más utilizados corresponden a las correlaciones de Maulem- van Genuchten, ecuaciones (2.9)-(2.13) [60], [61].

$$\theta(h) = \begin{cases} \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + (\alpha|h|)^n)^m} + \theta_r & h \leq 0 \\ \theta_s & h > 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

$$K(h) = \begin{cases} K_s S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 & h \leq 0 \\ K_s & h > 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (2.11)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (2.12)$$

$$K_s = \frac{k \cdot g \cdot \rho}{\mu} \quad (2.13)$$

En las correlaciones, θ_r y θ_s representan el contenido de agua residual y de saturación, respectivamente, expresados en unidades L^3/L^3 (donde L es la longitud). La humedad



residual se refiere a la cantidad mínima de humedad que el medio poroso retiene cuando ha sido completamente drenado por gravedad. Mientras que, la humedad de saturación corresponde al nivel máximo de humedad que el medio puede retener antes de que el exceso de agua comience a drenar [60], [61].

Por otro lado, se denota como S_e a la saturación efectiva, mientras que K_s corresponde a la conductividad hidráulica en condiciones saturadas. Esta última se calcula utilizando la permeabilidad intrínseca del medio (k), la gravedad (g), la densidad (ρ) y la viscosidad (μ) del líquido, según se expresa en la ecuación (2.13) [59], [62]. Este parámetro representa la facilidad con la que el agua puede moverse a través del medio poroso cuando está completamente saturado de agua.

El parámetro empírico I es la conectividad tortuosa poros que se estima normalmente como 0.5 en la mayoría de los suelos. Este parámetro hace referencia a la irregularidad o a la sinuosidad de los caminos porosos a través de los cuales fluye un fluido. Cuanto más tortuosos sea el camino, más difícil será el movimiento del fluido a través del medio poroso [60].

Los parámetros empíricos de Maulem- Van Genuchten, α y n , están relacionados con los cambios de presión de gas y distribución de poros en el medio, respectivamente. Ambos son fundamentales para describir la curva de retención de agua del medio y cada uno refleja diferentes influencias. Cuanto mayor sea el valor de α , más pronunciada será la curva, lo que significa que el medio retiene más agua a bajas tensiones (potencial matricial menos negativo) y libera agua más rápidamente a medida que aumentan las tensiones. Este parámetro está relacionado con el valor de entrada de aire (VEA) de un medio poroso, lo que significa que su valor influye en la capacidad del suelo para permitir la entrada de aire cuando está saturado de agua. Los medios de grano grueso tienen un valor bajo de VAE, lo que se traduce en un potencial matricial menos negativo para permitir que ingrese el aire, y un valor α alto, mientras que un medio de grano fino tiene un valor más bajo de α [58]–[61].

El parámetro n controla la pendiente de la curva y refleja el ancho de la distribución del tamaño de partículas del medio poroso. Un valor alto de n se correlaciona con una textura de suelo gruesa, reflejado en una curva más pronunciada. Por el contrario, un valor bajo de n indica una textura fina, lo que resultará en una curva más suave. En términos prácticos, un valor alto de n implica que el suelo retendrá más agua a bajas tensiones y liberará agua más rápidamente a medida que las tensiones aumenten [58]–[61].

Cabe destacar que las propiedades hidráulicas de un medio poroso son el resultado de una interacción compleja entre sus características físicas y químicas. Entre las propiedades físicas se encuentran la porosidad, que se refiere a la fracción del volumen total de un medio poroso que está compuesta por espacios vacíos o poros; la densidad aparente, que representa la masa por unidad de volumen del medio cuando está completamente; la densidad intrínseca o bulk, que corresponde a la masa por unidad de volumen del medio en su estado natural, teniendo en cuenta todos los poros llenos de aire y agua; y la distribución granulométrica, que caracteriza el tamaño y la disposición de las partículas sólidas [63].

2.7.3. Estimación de parámetros hidráulicos

La obtención de propiedades y parámetros hidráulicos se lleva a cabo comúnmente mediante experimentos de laboratorio que implican el riego controlado de columnas de materiales porosos. Durante estos experimentos, se realizan mediciones clave que incluyen la variación de humedad a lo largo de la columna y tiempo, el caudal de agua que sale de la columna y el registro de la presión de agua aplicada en la parte superior. Estas mediciones son fundamentales para obtener las curvas de retención de agua y conductividad hidráulica del medio poroso.

Estos conjuntos de datos experimentales, junto con información que se puede recopilar a través del monitoreo en instalaciones mineras, constituyen la base para llevar a cabo simulaciones de flujo no saturado utilizando softwares especializados en la modelación hidráulica, como el programa HYDRUS. Estas simulaciones son importantes ya que permiten ajustar los parámetros hidráulicos para calibrar y validar los modelos utilizando los datos experimentales. Esto, a su vez, proporciona una representación más precisa del comportamiento hidráulico del medio poroso en estudio.

A continuación, en la Tabla 2.2, se presenta una compilación de parámetros hidráulicos estimados para diferentes instalaciones minera, que incluyen botaderos de roca estéril, botaderos de lixiviación y pilas de lixiviación de minerales sulfurados de Cu.

Tabla 2.2 Parámetros hidráulicos de Maulem-Van Genuchten estimados para botaderos de rocas estéril (B.E), botaderos de lixiviación (B.L) y pilas de lixiviación (P.L) en la industria minera del cobre.

Instalación Minera	θ_r m ³ /m ³	θ_s m ³ /m ³	K_s cm/s	n -	α 1/cm	l -	k m ²	Ref
Simulación Botadero de estéril (gravoso/arenoso)	0	0,39	0,047	1,45	149,6	0,5	-	[64]
	0,01	0,29	0,0051	3,72	3	0,5	-	
Botaderos de estériles (permeable/moderado)	0,011	0,39	$2,58 \cdot 10^{-4}$	3,3	0,167	0,5	-	[65]
	0,017	0,40	$8,44 \cdot 10^{-4}$	3,4	0,28	0,5	-	
Botadero de mineral lixiviado	0,10	0,35	3,9	1,59	0,016	0,5	10^{-7}	[56]



Pila de lixiviación	0	0,33	0,002	1,306	0,013	0,5	-	[66]
Pila de lixiviación (20-26.5 mm/ 2-26.5)	0,015	0,363	4,77	4,0	0,4	-0,63	$4.29 \cdot 10^{-9}$	[67]
	0,025	0,290	2,59	3,6		-0,5	$2.33 \cdot 10^{-9}$	
Pila de lixiviación (buen/moderado drenante)	0,04	0,27	0,028	1,22	0,54	0,5	-	[68]
	0,02	0,30	0,003	1,23	0,028	0,5		
Botadero de mineral lixiviado (56%>4.75 mm/ <4.75 mm)	0	0,422	>0,056	1,238	0,012	0,5		[69]
	0,003	0,378	>0,035	1,190	0,565	0,5	-	
Pila de lixiviación	$0,07 \pm 0,02$	0,41	0,0013	$3,25 \pm 1,92$	0,048	0,5	-	[70]
Pila de lixiviación clorurada	0,08	0,39	0,016	2,20	0,0011	1	-	[71]

2.7.4. Transporte de solutos en medios porosos

Los mecanismos de transporte de solutos en medios porosos involucran principalmente tres procesos [59], [60], [62], [72]:

1. Advección: Este proceso se refiere al transporte de solutos junto con el flujo principal o general de agua. Los solutos son arrastrados por la velocidad del flujo y se desplazan en la misma dirección que este, a una velocidad promedio igual a la velocidad lineal promedio del agua.
2. Difusión molecular (ver Figura 2.5.a): Implica el movimiento aleatorio de moléculas debido a diferencias de concentración. Los solutos se mueven desde áreas de alta concentración hacia aquellas de menor concentración. Aunque la difusión es un proceso lento, puede tener un impacto significativo en medios porosos con una velocidad de flujo baja.
3. Dispersión hidrodinámica (ver Figura 2.5.b y Figura 2.5.c): Este proceso combina la difusión molecular con la mezcla mecánica, contribuyendo a la dispersión efectiva de solutos en el medio poroso. La dispersión mecánica se refiere al

movimiento y mezcla de solutos debido a las variaciones en las velocidades de flujo en diferentes partes del medio.

La dispersión hidrodinámica se origina por tres mecanismos distintos:

- El primero ocurre en los canales de poros individuales, donde las moléculas se desplazan a diferentes velocidades debido a la resistencia provocada por la rugosidad de las superficies de los poros.
- El segundo proceso se debe a la variación en los tamaños de los poros a lo largo de las rutas de flujo seguidas por las moléculas de agua, lo que resulta en diferentes velocidades de flujo en dichos canales de poros.
- El tercer proceso dispersivo está relacionado con la tortuosidad, ramificación y entrelazamiento de los canales de poros.

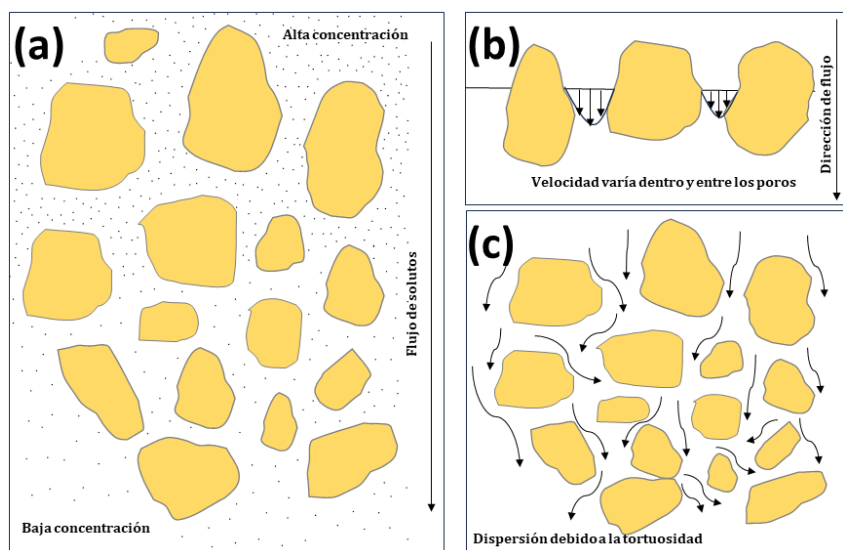


Figura 2.5 Procesos de dispersión a escala microscópica de poros. (a) Difusión molecular, que puede ocurrir en ausencia de flujo de agua, dado que el transporte de solutos está impulsado por el gradiente de concentración. (b) Dispersión mecánica como resultado de la variación de la velocidad dentro y entre los poros. (c) Dispersión mecánica debido a la tortuosidad de las rutas del flujo a través del conjunto de partículas sólidas.

Por otro lado, existe otra influencia adicional en el transporte de solutos, que son las reacciones químicas. Los cambios en la concentración de los solutos pueden ocurrir debido a reacciones químicas que tienen lugar en la fase acuosa o debido a la transferencia de solutos hacia o desde otras fases, como la matriz sólida del medio poroso o la fase acuosa en la zona no saturada. La variedad de reacciones químicas y bioquímicas que pueden alterar las concentraciones de contaminantes en los sistemas de flujo de agua en medios porosos, como en los de agua subterránea, se pueden agrupar en seis categorías: reacciones de adsorción-desorción, reacciones ácido-base, reacciones de disolución-precipitación, reacciones de oxidación-reducción, formación de pares iónicos complejos y procesos microbiológicos [59], [62], [72].

En el contexto de los botaderos de lixiviación, las reacciones predominantes son las de disolución y precipitación de minerales secundarios. Estas reacciones son consideradas en las simulaciones como parte fundamental de la investigación. En este caso particular, la ecuación general que describe el transporte de solutos se expresa mediante la ecuación (2.14), donde el primer término se refiere al transporte dispersivo, el segundo al transporte advectivo y el último término a las reacciones geoquímicas.

$$\frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_i^w \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_i}{\partial z} \pm R_i \quad (2.14)$$

En esta ecuación, la notación i ($= 1, \dots, N_m$) representa el número de la especie acuosa (N_m es el número total de especies acuosas), C_i es la concentración de la i -ésima especie, q es la densidad de flujo volumétrico calculado por la ley de Darcy y D_i^w se refiere al coeficiente de dispersión de la especie i en la fase líquida.

Asimismo, el coeficiente de dispersión está dado por:

$$\theta D_i^w = D_L |q| + \theta D_{i,w} \tau_w \quad (2.15)$$

Donde $D_{i,w}$ es la difusión molecular de la i -ésima especie acuosa en agua libre, D_L es la dispersividad longitudinal, y τ_w es un factor de tortuosidad en la fase líquida que está relacionado con el contenido de agua de la siguiente manera usando el modelo de Millington y Quirk (1961):

$$\tau_w = \frac{\theta^{7/3}}{\theta_s^2} \quad (2.16)$$

Por último, la dispersividad longitudinal es un parámetro empírico que describe cómo un contaminante se desplaza en un medio poroso. Su valor varía según el tipo de medio, ya sea su heterogeneidad, porosidad y permeabilidad, así como de su tamaño. Su estimación dependerá de la variabilidad espacial y la escala de medición. En la Tabla 2.3, se muestran modelos empíricos para la estimación de la dispersividad longitudinal en situaciones de flujo saturado [73].

Tabla 2.3 Modelos empíricos para estimar la dispersividad longitudinal (D_L) a partir de la altura (L) del medio en unidades de metro.

Lallemand-Barres (1978)	Neuman (1990)	Schulze-Makuch (2005)
$D_L = L/10$	$D_L = 0,0175L^{1,46}, L < 3500 \text{ m}$	$D_L = 0,2L^{0,44}$
	$D_L = 0,0169L^{1,53}, L < 100 \text{ m}$	
	$D_L = 0,2L^{1,83}, L > 100 \text{ m}$	

2.7.5. Modelo cinético de reacción: Teoría del Estado de Transición

Algunos autores [14], [17], [37] han sugerido que los cálculos termodinámicos pueden utilizarse para predecir la precipitación y disolución de eflorescencias salinas. Esto se debe a que, en pruebas de laboratorio, las eflorescencias presentan una rápida respuesta frente a la disolución y alta sensibilidad a los cambios de humedad y temperatura. Estos cambios conducen a una alteración inmediata en el pH y aumento en la conductividad iónica de los drenajes ácidos.

Sin embargo, en la mayoría de los sistemas naturales e industriales, las condiciones no son estacionarias, lo que significa que las concentraciones y condiciones ambientales cambian con el tiempo. Los procesos de disolución y precipitación de minerales pueden tener un comportamiento transitorio debido a factores como la temperatura, presión, velocidad de flujo, entre otros. Por lo tanto, es esencial considerar la cinética de reacción de disolución-precipitación de minerales en lugar de un equilibrio termodinámico. Esto permite comprender y predecir con precisión los cambios en las concentraciones de solutos en sistemas dinámicos y cambiantes.

Para modelar las reacciones cinéticas, se recurre a la teoría de estado de transición (TST, por sus siglas en inglés). Esta teoría se utiliza para caracterizar la cinética de las reacciones químicas a nivel molecular, que implican la transición de un estado inicial (reactantes) a un estado final (productos) a través de un estado de transición, que es un estado temporal y de alta energía. La velocidad con que ocurre la reacción se relaciona con la frecuencia con la que las moléculas reactivas superan la barrera de energía del estado de transición. Esta relación se expresa mediante la ecuación de velocidad de reacción (2.17), la cual define el cambio de la concentración de la especie *i*-ésima con el tiempo [74], [75]:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_i(T) \cdot C_i \cdot \left(\frac{C_i}{C_{i,0}} \right)^\varphi \cdot (1 - SR) \quad (2.17)$$

Donde $k_i(T)$ es la constante cinética que depende de la temperatura, φ es un exponente que refleja la dependencia de la concentración, y SR es la razón de saturación, que es la relación entre el Producto de Actividad Iónica (IAP) y el producto de solubilidad (K_{ps}). En este contexto, la velocidad de reacción y, por ende, la capacidad de superar la barrera de energía del estado de transición, dependen de la razón de saturación. El término $(1 - SR)$ está intrínsecamente relacionado con la velocidad de la reacción y refleja cómo esta puede verse afectada por la sobresaturación ($SR > 1$) o la insaturación ($SR < 1$) de la solución. Cuando SR es mayor que 1, $(1 - SR)$ es menor que 1, lo que implica que la reacción avanza más rápido. Por el contrario, cuando SR es menor que 1, $(1 - SR)$ es positivo, lo que puede indicar que la reacción tiende a ser más lenta en una solución insaturada.



2.8. Modelación hidrogeoquímica y herramientas computacionales

La hidrogeoquímica es una disciplina que se enfoca en el estudio de la química del agua y su interacción con las formaciones geológicas circundante. Implica analizar cómo los componentes químicos presentes en el agua superficial y subterránea interactúan y reaccionan entre sí y con las rocas y minerales. Esta disciplina es esencial para evaluar la calidad de los drenajes de minería y predecir la movilidad de contaminantes [26].

La modelación hidrogeoquímica, por otro lado, utiliza modelos matemáticos y herramientas computacionales para simular y predecir cómo cambia la composición química del agua subterránea y cómo se ven afectadas las formaciones geológicas en función de las condiciones hidrológicas, geológicas y las actividades humanas, como la minería [1].

En el contexto de los drenajes de minería, la modelación hidrogeoquímica se ha convertido en una herramienta esencial. Permite predecir cómo las actividades mineras, y la exposición de minerales sulfurados al aire y agua, pueden desencadenar reacciones químicas que resultan en la generación de ácido sulfúrico y liberación de metales pesados. Estas predicciones son cruciales para identificar áreas de riesgos, diseñar estrategias efectivas de gestión y mitigación del drenaje minero y garantizar el cumplimiento de regulaciones ambientales estrictas [1], [3], [5].

Entre las herramientas computacionales ampliamente utilizadas en la modelación hidrogeoquímica se encuentran los programas HYDRUS y PHREEQC.

2.8.1. HYDRUS

HYDRUS es un paquete de software para simular el transporte de agua, calor y solutos en medios porosos de saturación variable de una, dos o tres dimensiones. HYDRUS 1D es de dominio público e incluye un modelo de elementos finitos para simular el movimiento unidimensional de agua, calor y solutos. Este modelo está respaldado por una interfaz gráfica interactiva para el procesamiento de datos, discretización del perfil del suelo y presentación gráfica de los resultados. HYDRUS resuelve numéricamente la ecuación de Richard para el flujo de agua en medios saturados, parcialmente saturados y no saturados, y además las ecuaciones de advección-dispersión para el transporte de solutos y calor [58].

La interfaz Pre-processing, ubicada en el lado izquierdo de la Figura 2.6, se utiliza para gestionar los datos de entrada necesarios para la ejecución del programa. A través de esta interfaz, proporciona herramientas para definir la geometría y el tiempo de la simulación, discretizar tanto el tiempo y como el espacio, seleccionar los modelos hidráulicos y de transporte de solutos, e ingresar diversos parámetros necesarios para la simulación [60].

Dentro del editor gráfico del perfil del suelo, se ingresan las características del medio poroso, como tipo de capa/material del suelo, distribución inicial de humedad (o presión), concentración y temperatura. HYDRUS incorpora ecuaciones que habilitan a los usuarios llevar a cabo simulaciones utilizando modelos de transporte específicos y realizar análisis

de gráficos. Asimismo, esta interfaz permite la simulación en medios porosos con características no uniformes, diversos materiales y niveles de humedad variables, así como geometrías verticales, horizontales o inclinadas [60].

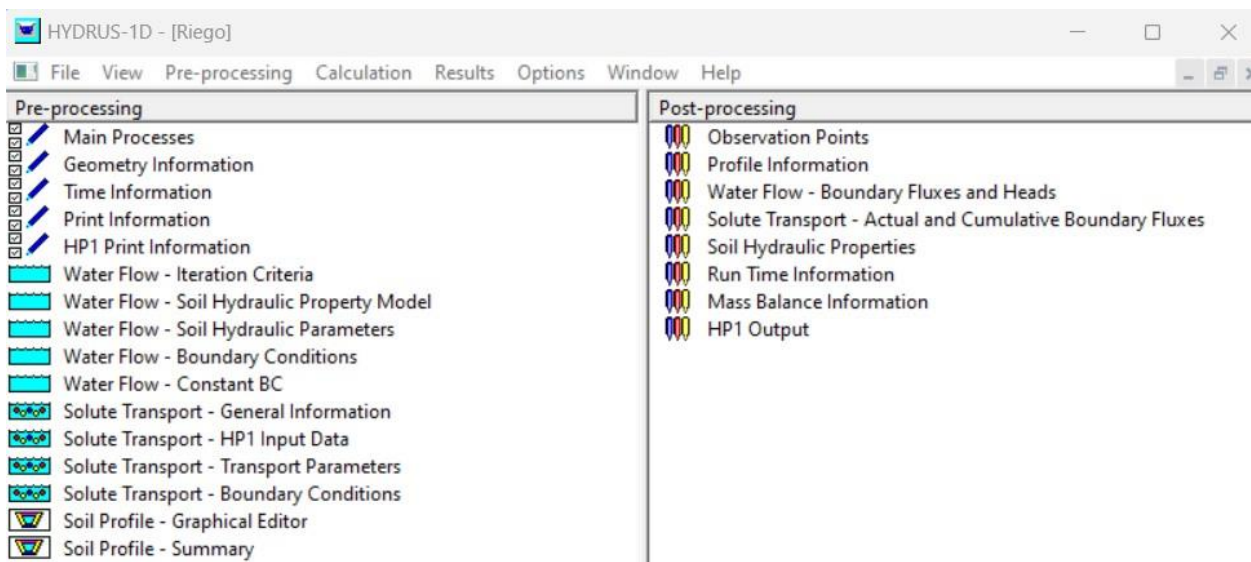


Figura 2.6 Ventana principal HYDRUS 1D, al lado izquierdo la interfaz Pre-processing y al lado derecho la interfaz Post-processing.

Por otro lado, la interfaz Post Processing, que se encuentra al lado derecho de la Figura 2.6, proporciona los comandos que simplifican la visualización y presentación de los resultados obtenidos en la simulación con HYDRUS. Entre los resultados típicos que HYDRUS entrega en esta fase de postprocesamiento se encuentran los perfiles de humedad del suelo, perfiles de concentración de solutos, información sobre el flujo de agua y solutos, propiedades hidráulicas, entre otros datos relevantes. Los archivos de salida se generan en formato de texto estándar, lo que permite su apertura y análisis con cualquier programa de edición de texto convencional [60].

2.8.2. PHREEQC

La interfaz HP1, presentada en la Figura 2.7, brinda al usuario la capacidad integral de configurar y personalizar simulaciones geoquímicas. Dentro de esta interfaz, se pueden realizar diversas acciones: selección de la base de datos; elección de componentes del transporte reactivo; adición de información a la base de datos, como nuevas fases minerales y velocidades de reacción; definición de la composición química de la solución inicial y de las condiciones de borde; y especificación de la geoquímica de la simulación, incluyendo interacciones como equilibrios de fases y cinéticas de reacción. Para llevar a cabo estas acciones, se utilizan comandos específicos de PHREEQC como RATES, KINETICS, PHASES, EQUILIBRIUM, etc. [57], [76].

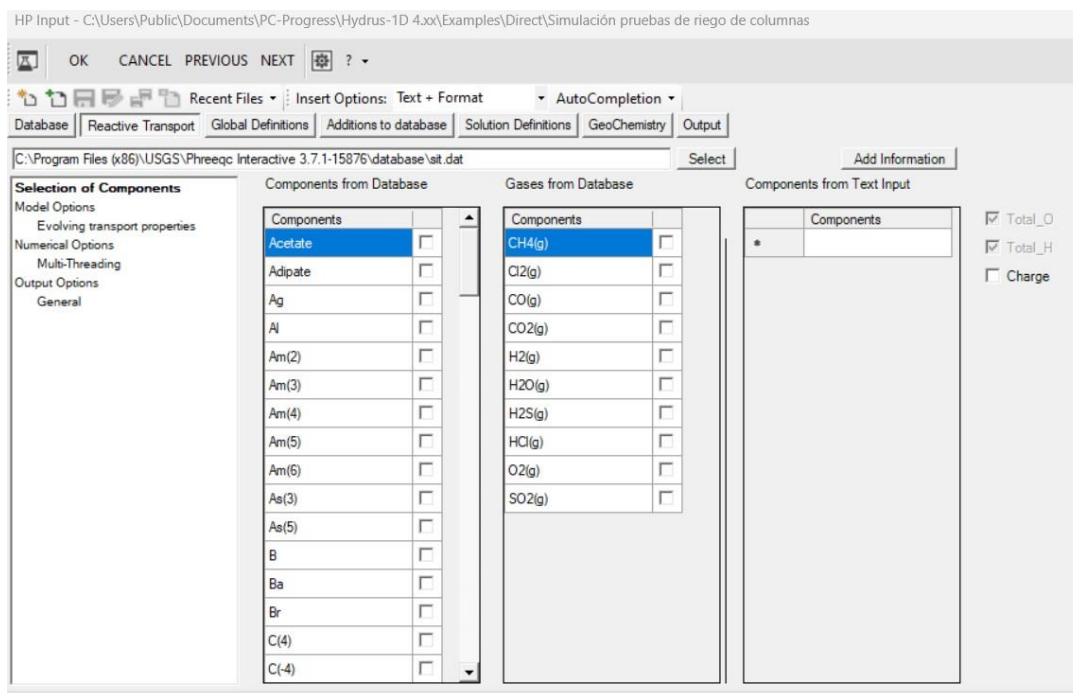


Figura 2.7 Interfaz HP1 y ventanas de configuraci3n de la simulaci3n geoquímica

PHREEQC es un software de modelaci3n geoquímica de c3digo abierto, que desempeña un papel crucial en el proceso de simulaci3n cuando se integra con la funcionalidad HP1 de HYDRUS. En este modo, ambos programas trabajan en conjunto para resolver problemas de transporte de solutos y geoquímica simultáneamente. PHREEQC se enfoca en la resoluci3n numérica de las ecuaciones de equilibrio químico y termodinámico, permitiendo predecir la evoluci3n de la composici3n química del agua en respuesta a las interacciones con minerales y otros sólidos. Este software es valioso para simular procesos de precipitaci3n, disoluci3n de minerales, intercambios i3nicos, entre otros [76].

Para llevar a cabo la modelaci3n geoquímica que considera equilibrio entre soluciones y minerales, se requiere el cálculo de las actividades de cada especie en soluci3n. Para ello, se recurre a modelos de especiación química, como el de la Teoría Específica de la Interacci3n Iónica (SIT), el cual PHREEQC incorpora mediante una amplia base de datos. Este modelo se basa en las interacciones cortas entre iones de carga opuesta, y para ello realiza un ajuste lineal del modelo Debye-Hückel extendido utilizando parámetros de interacci3n (ϵ), como se presenta en la siguiente ecuaci3n:

$$\log_{10} \gamma_i = -\frac{Z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \sum_j \epsilon_{i,j} m_j \quad (2.18)$$

Donde γ_i es el coeficiente de la actividad iónica de la especie i , Z_i es la carga iónica de la especie i , A y B son constantes del modelo de Debye-Hückel en funci3n de la temperatura, $\epsilon_{i,j}$ es el coeficiente de interacci3n iónica entre las especies i y j , I es la fuerza iónica del sistema y m_j es la molalidad de la especie j .

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

3.1. Sitios de estudio y muestras de minerales

Las muestras de mineral fueron extraídas desde botaderos de rípios agotados de lixiviación situados en un complejo industrial de mediana minería ubicado en la Región de Valparaíso, Chile, donde desarrollan líneas de procesamiento hidrometalúrgico (LX-SX-EW) para la extracción y producción de cobre y oro. Debido al agotamiento de las reservas de óxidos de cobre, la industria minera ha optado por el uso de diversas tecnologías de lixiviación para el tratamiento de minerales sulfurados primarios y secundarios. Actualmente la empresa desarrolla lixiviación en medio mixto sulfato-cloruro, aparte del medio tradicional en ácido. Este proceso consiste principalmente en un pretratamiento químico al interior de un tambor aglomerador, donde se adiciona cloruro de calcio, cloruro de sodio, ácido sulfúrico y agua, seguido de un tiempo de reposo. En las pilas de lixiviación se extrae cobre desde minerales mixtos, cuya ganga asociada consiste en cuarzo, plagioclasa y filosilicatos como arcillas y cloritas.

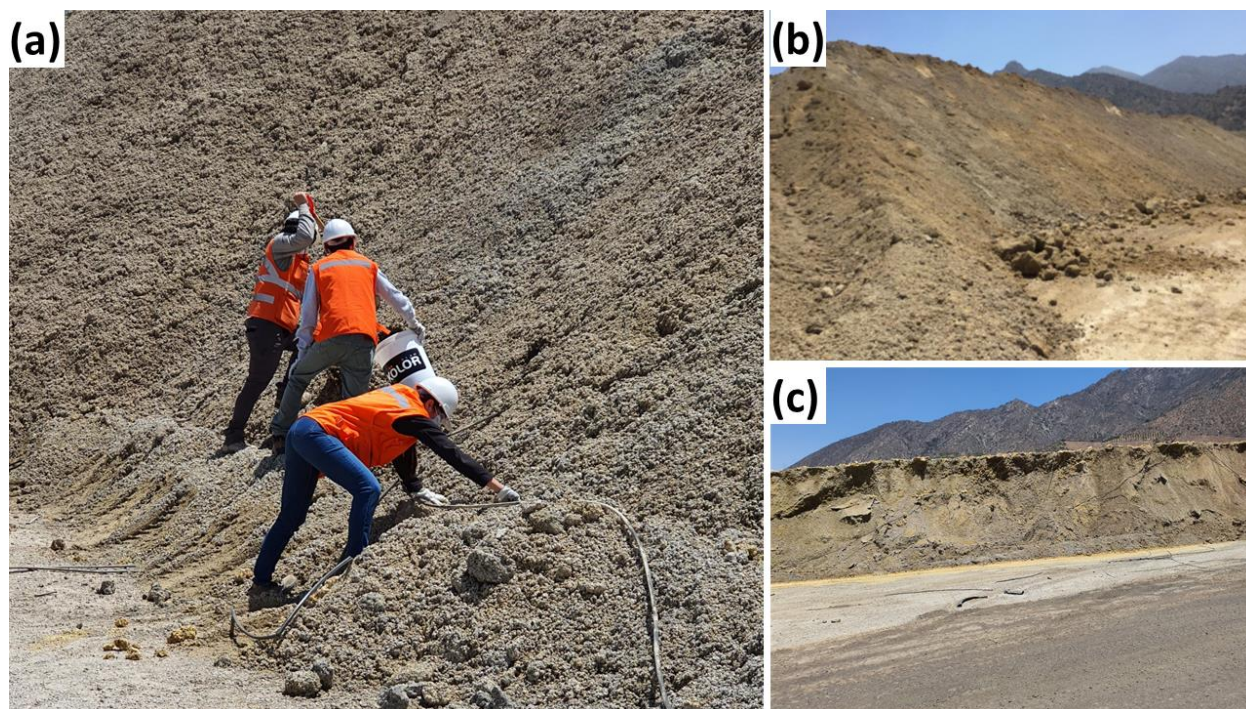


Figura 3.1 Botaderos de rípios de lixiviación en medio sulfato, depositado con un mes de antigüedad (mineral seco) (BRS). (a) Muestreo de mineral desde el talud del botadero. (b) Talud de botadero en evidente estado de sequedad. (c) Sales eflorescente formadas a los pies del talud, tonos amarillos y café.

El área de estudio está caracterizada por un clima templado cálido, con lluvias invernales y estación seca prolongada durante 7 a 8 meses. La temperatura media del aire durante el año es del orden de 15 °C, pudiendo alcanzar máximas superiores a 32 °C en verano y mínimas cercanas a los 0 °C en invierno. Las precipitaciones se concentran en los

meses de mayo a agosto, con mayores intensidades en julio. La precipitación anual parcial acumulada ronda los 90 mm y la humedad relativa el 66% [77], [78].

Se recolectaron muestras de mineral de los taludes de los botaderos de rípio (ver Figuras Figura 3.1 y Figura 3.2). Luego del muestreo, las muestras se mantuvieron selladas en bolsas de plásticos en condiciones ambientales al interior del laboratorio para prevenir que la mineralogía cambie. La selección de muestras de sales que se analizaron por espectroscopía Raman (RS) y SEM-EDS se detalla en la sección 3.2.

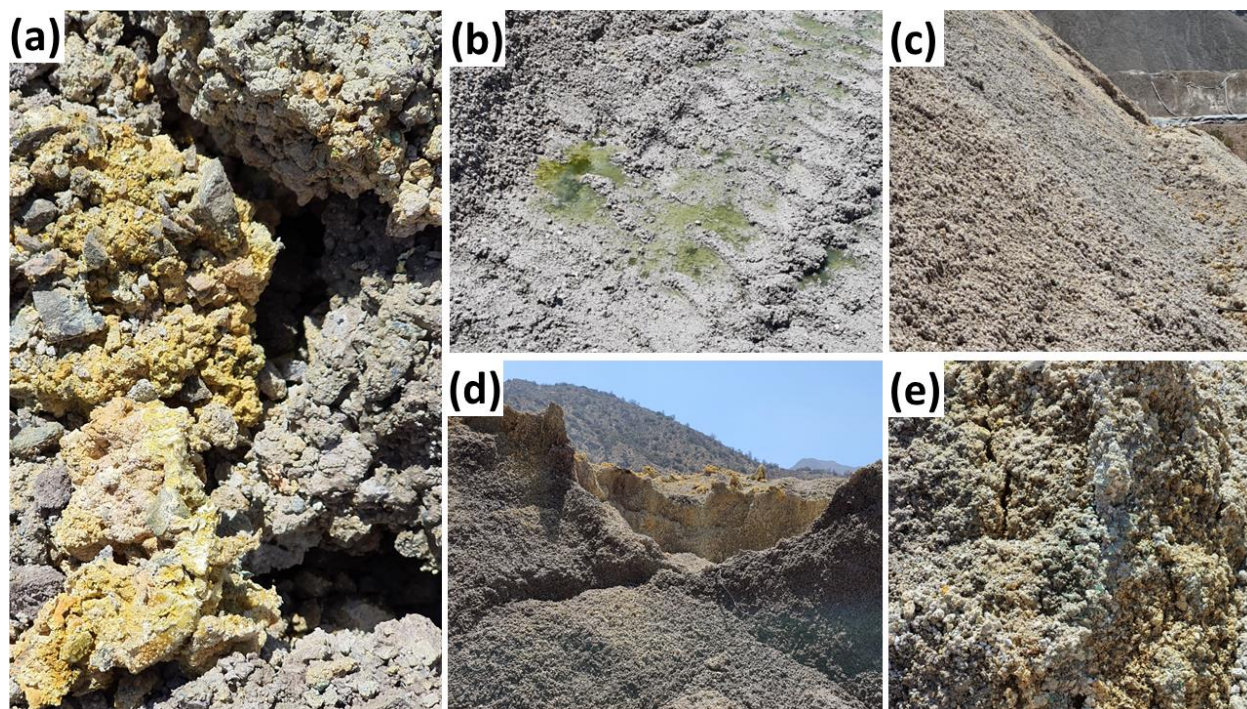


Figura 3.2 Botaderos de rípios de lixiviación en medio cloruro-sulfato, depositado con un mes de antigüedad (mineral seco/BRCI-1) y depositado con pocos días de antigüedad (mineral fresco/BRCI-2). (a) Sal eflorescente de color amarillo intenso y pálido en la superficie del talud BRCI-2. (b) Drenajes de color verde-amarillo a los pies del talud BRCI-2. (c) Talud de BRCI-1. A los pies del talud se observan agregados de sales eflorescentes de color amarillo. (d) Ocurrencia de eflorescencias de color blanco, café y naranja, en la parte superior de BRCI-2. (e) Agregados y costras de sales eflorescentes de color blanco, verde, café y amarillo en la superficie del talud de BRCI-2.

3.2. Selección de muestras de eflorescencias

La metodología para la selección de muestras se basó en las diversas eflorescencias que precipitaron en diferentes áreas de los botaderos de rípios. La selección se llevó a cabo de la siguiente manera (ver Figura 3.3): en primer lugar, se consideraron los agregados de sales que se formaron como montículos en el talud. Se obtuvieron dos tipos de muestras, M1 y M5, correspondientes al talud del BRCI-1 y BRS.

Por otro lado, se consideraron las sales asociadas a puntos de drenaje que correspondían a pequeñas aberturas en las bolsas plásticas que contenían el mineral lixiviado del BRCI-2. Para este tipo de muestra, se seleccionaron dos subtipos: M2, que representaba un menor tiempo de precipitación (aproximadamente 1 mes), y M3, en un estado más avanzado, con un tiempo de precipitación de alrededor de 3 meses.

El tercer tipo de muestras consistió en costras de sales que se formaron en la superficie del mineral del talud. Estas costras, identificadas como M4 y M6, se obtuvieron de la superficie del mineral que se dejó secar en el laboratorio a una temperatura de 17-19°C y con una humedad relativa del 62% durante un mes. Los detalles de esta última metodología se encuentran en la sección 3.3.

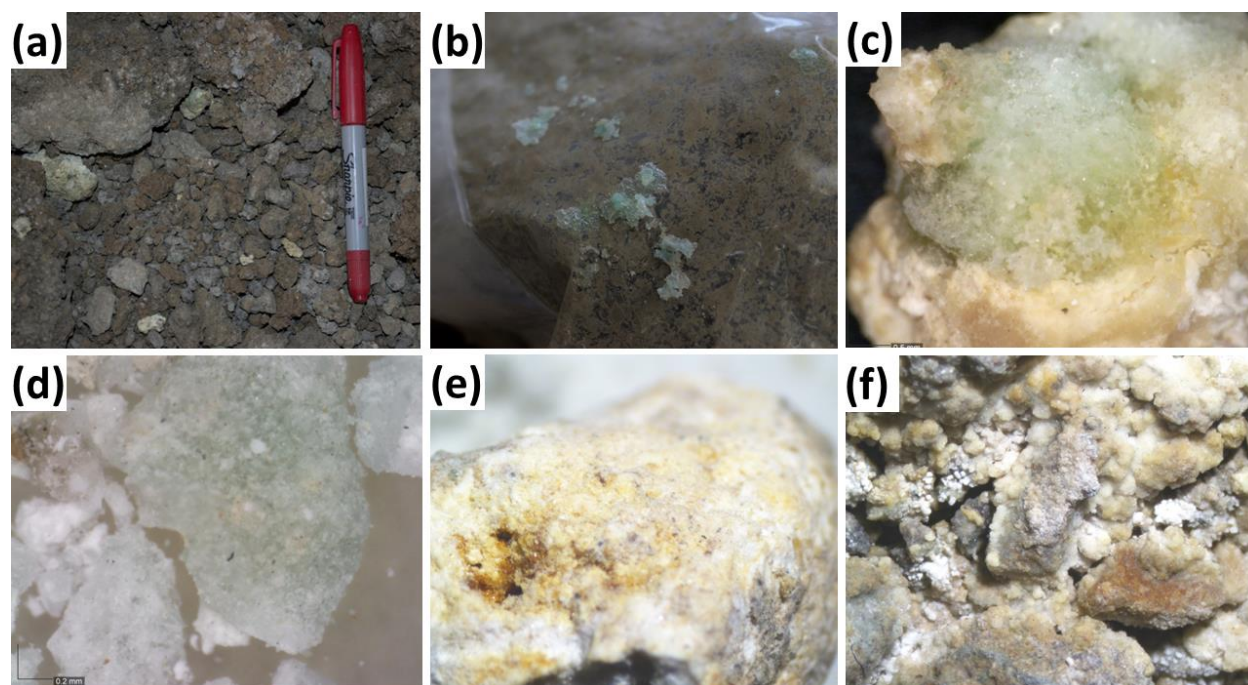


Figura 3.3 Muestras de sales eflorescentes (a) M1: conjunto de sales eflorescentes encontrados entre las partículas del mineral del BRCI-1. (b) M2: eflorescencias con un mes de antigüedad que precipitó en pequeñas aberturas de la bolsa contenedora del mineral proveniente del BRCI-2. (c) M3: eflorescencia de 3 meses de antigüedad formada en las pequeñas aberturas de la bolsa contenedora (d) M4: costra de eflorescencias retirada de la superficie de mineral proveniente del BRCI-2. (e) M5: eflorescencias encontradas entre las partículas de mineral del BRS. (f) M6: costra de eflorescencias salinas formada sobre la superficie del mineral secado en el laboratorio proveniente del BRS.

Para llevar a cabo los análisis mediante espectroscopía Raman y SEM-EDS, como se detalla en las secciones 3.4.2 y 3.4.3, se dividieron las muestras según sus colores (blanco, café, amarillo, azul, celeste y verde) y se pulverizaron utilizando un mortero, asegurando no alterar su estructura ni su hidratación (ver Figura 3.4). Estas técnicas requerían cantidades reducidas de material y una superficie preferencialmente plana, especialmente en el caso de espectroscopía Raman. Por lo tanto, en algunos casos,

resultó conveniente convertir las muestras en polvo en lugar de mantener fragmentos con superficies no completamente lisas.



Figura 3.4 Preparación de muestras de eflorescencia salinas pulverizadas y separadas por color.

3.3. Pruebas de humectación y secado

Se busca estudiar cualitativamente el crecimiento de la capa o costra de sales en la superficie del mineral en función de la humedad. Para ello, se colocaron muestras de rípios del BRS y BRCI-2, de aproximadamente 77 g y 92 g respectivamente, en pequeños recipientes plásticos abiertos. Estas muestras fueron primero humedecidas con agua y luego dejadas en el laboratorio para su secado.

Para este experimento, se consideran cinco grados de humectación: humedad inicial y otras cuatro que corresponde a una fracción de la humedad de saturación ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, and $\frac{3}{4}$) y completamente saturado. Se adicionó agua con una jeringa sobre la superficie del mineral. Una vez finalizado los 30 días de secado, se extrajo cuidadosamente con ayuda de una espátula muestras de sales que precipitaron en la superficie de los rípios, para su posterior análisis. En las Figuras Figura 3.5 y Figura 3.6, se observa en orden ascendente los resultados de la humectación y posterior secado de la superficie del mineral.

3.4. Métodos de caracterización de las eflorescencias salinas

En esta sección se describe la metodología empleada para caracterizar las sales eflorescentes presentes en los botaderos de rípios de lixiviación BRS, BRCI-1 y BRCI-2. Esta caracterización incluye propiedades como morfología, estructura, mineralogía y composición química elemental.

3.4.1. Microscopía óptica

Las muestras de sales se observaron a través de una lupa estereoscópica Zeiss modelo STEMI 2000 y un microscopio óptico Leica DM 4000M. Las imágenes se capturaron usando una cámara digital Zeiss y un Leica DC 300, a diferentes aumentos.

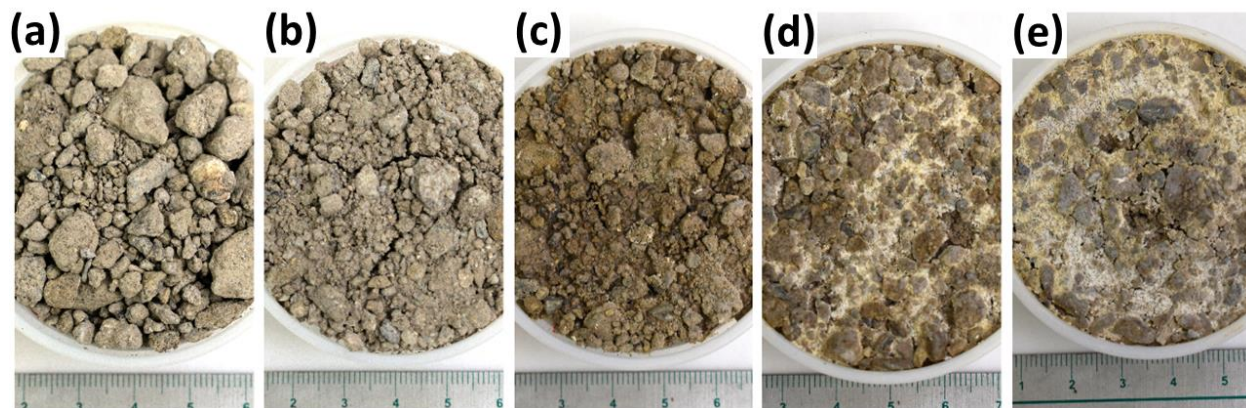


Figura 3.5 Muestras de mineral BRS con diferentes humectaciones, luego de 30 días de secado. (a) Muestra sin humectar, humedad inicial. (b) Muestra con un $\frac{1}{4}$ volumen de saturación. (c) Muestra con un $\frac{1}{2}$ volumen de saturación. (d) Muestra con un $\frac{3}{4}$ volumen de saturación. (e) Muestra saturada. Escala de imágenes en centímetros.

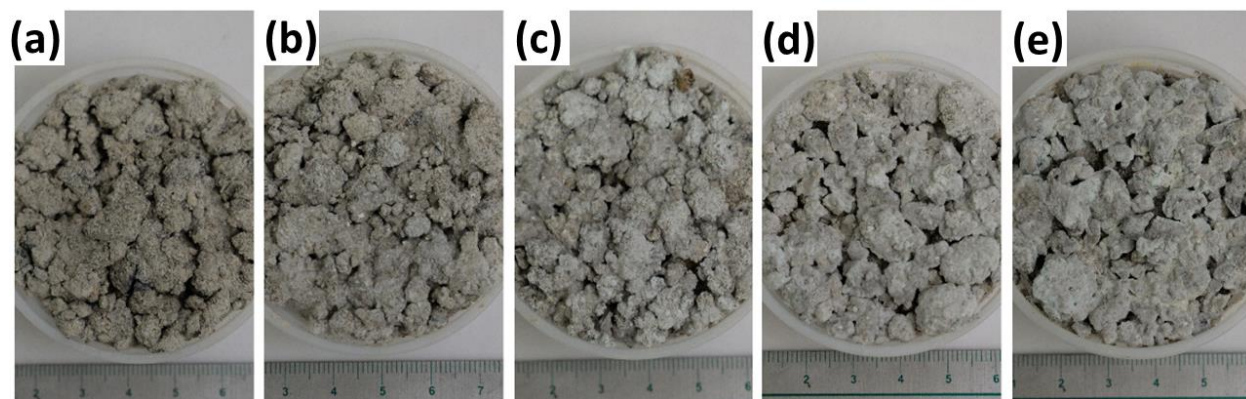


Figura 3.6 Muestra de mineral BRCl-2 con diferentes humectaciones, luego de 30 días de secado. (a) Muestra sin humectar, humedad inicial. (b) Muestra con un $\frac{1}{4}$ volumen de saturación. (c) Muestra con un $\frac{1}{2}$ volumen de saturación. (d) Muestra con un $\frac{3}{4}$ volumen de saturación. (e) Muestra saturada. Escala de imágenes en centímetros.

3.4.2. Espectroscopía Raman (RS)

La espectroscopía Raman se obtuvo con un microscopio Leica DMLM, equipado con objetivos de 5x, 20x y 50x. El microscopio está acoplado al espectrómetro Raman Renishaw InVia Reflex (ver Figura 3.7), el cual utiliza un detector CCD y es capaz de registrar la señal en el rango espectral de número de onda de $100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 0.3 cm^{-1} . Todos los espectros fueron medidos usando un objetivo de

distancia focal larga de 20x, con una onda de excitación de 532 nm (Nd: YAG Láser) y una potencia de láser de hasta 15 mW. La calibración se realizó con una línea de silicio. Los espectros fueron adquiridos usando el paquete de software Renishaw WiRE™ (Windows®- based Raman Environment) y son presentados como data sin procesar [79].



Figura 3.7 Equipo de Espectroscopia Raman: Raman Renishaw InVia Reflex equipado con un Microscopio Leica DMLM.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

La geometría de las sales fue estudiada a través de microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo TESCAN VEGA3 (ver Figura 3.8). Se obtuvieron imágenes SE y BSE, para el estudio de la superficie y profundidad de las muestras minerales. El equipo está acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva Oxford Instruments INCA X, que fue utilizado para la caracterización elemental de las eflorescencias. Las mediciones elementales EDS, se realizaron en distintos puntos de la muestra de acuerdo con las distintas geometrías observadas. Los análisis EDS son semicuantitativos, debido a la pequeña dimensión de los cristales y la deshidratación que resultó del haz.



Figura 3.8 Microscopio electrónico de barrido TESCAN VEGA3

3.5. Caracterización física de rípios de lixiviación

En esta sección se describe la metodología empleada para caracterizar los minerales lixiviados en estudio. Esta caracterización incluye la distribución granulométrica, así como su humedad natural (% p/p).

3.5.1. Tamizado en húmedo

El tamizado en húmedo se llevó a cabo en una tamizadora analítica RETSCH AS200 CONTROL (ver Figura 3.9) conforme a la norma ASTM C136 [80] para el análisis del tamaño de partículas en las muestras procedentes de los botaderos BRS, BRCI-1 y BRCI-2. Durante el proceso de tamizado, se empleó agitación mecánica y como líquido de suspensión se utilizó agua. Las fracciones retenida en los tamices se secaron previamente para su posterior registro de masa. El tamizado se dividió en dos etapas; primero, desde la malla N° 3 ½ a 35 (3.6 a 0.5 mm), y luego, la fracción restante se tamizó desde la malla N° 45 a 325 (0.355 a 0.045 mm). Las curvas granulométricas resultantes se presentan en Anexos 8.2.



Figura 3.9 Tamizadora analítica RETSCH AS200 CONTROL

3.5.2. Medición de humedad natural

La medición de la humedad natural (% p/p) se realizó mediante el método de pérdida de peso, el cual consistió en someter las muestras a un proceso de secado a 60°C durante un periodo de 6 horas. Este procedimiento permitió determinar con precisión la humedad en peso presente en las muestras, calculando la diferencia de masa antes y después del proceso de secado. Los datos registrados y cálculos de humedad natural de los minerales se encuentran en Anexos 8.3

3.6. Caracterización hidráulica de columnas de rípios de lixiviación

En esta sección, se utilizó un permeámetro equipado con un sistema de alimentación de agua que incorporaba una bomba peristáltica (ver Figura 3.10). Este equipo se empleó para realizar diferentes ensayos, como la determinación de la porosidad del lecho mineral y pruebas de riego en condiciones no saturadas. Cada prueba se ejecutó con columnas de 6 kg de mineral y una altura de 20.5 cm. Es relevante destacar que, durante la carga de la columna, se evitó apisonar o compactar excesivamente el mineral, ya que esto se hizo de forma intencionada para simular las condiciones de alta permeabilidad presentes en el talud del botadero.

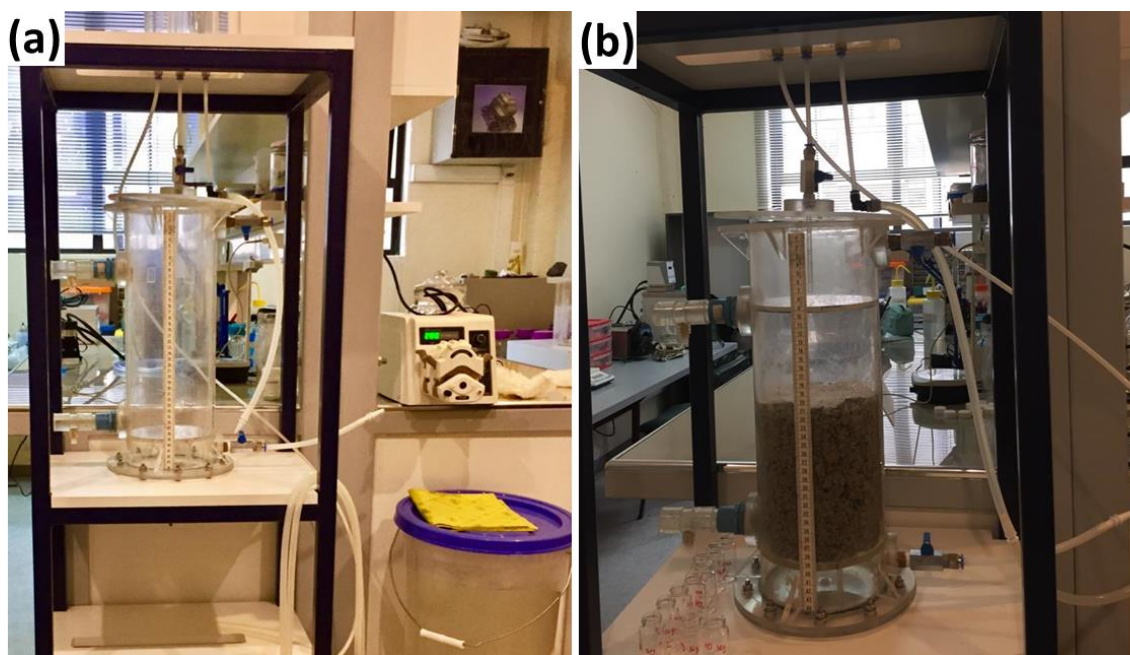


Figura 3.10 Pruebas de Riego de Columnas de Rípios (a) Permeámetro y sistema de riego con bomba peristáltica. (b) Permeámetro cargado de mineral.

3.6.1. Medición de porosidad y humedad inicial del lecho mineral

La porosidad del lecho de mineral proveniente del BRS y BRCI-2 se determinó haciendo fluir agua en el permeámetro (cargado de mineral) en sentido ascendente hasta alcanzar la superficie del lecho. Durante este ensayo, la bomba peristáltica operó a una velocidad de 285 RPM para suministrar el agua desde el contenedor. Se registraron las masas inicial y final del agua en el contenedor, siendo la diferencia volumétrica representativa de la porosidad del lecho. Asimismo, se midió el contenido volumétrico de humedad inicial utilizando el sensor de humedad de suelo PASCO [82]. La sonda de humedad se insertó verticalmente al centro de la columna de mineral. Los datos registrados en estas pruebas se encuentran detallados en Anexos 8.5.



3.6.2. Riego de columnas de ripios en condiciones no saturadas

Las pruebas de riego en condiciones no saturadas se llevaron a cabo mediante un flujo constante desde el reservorio superior, con la bomba operando a una velocidad de 285 RPM y las llaves de paso superior e inferior abiertas completamente. Durante los 25 minutos de prueba, se documentó visualmente, mediante una cámara de video, tanto el tiempo de inicio del drenaje como la masa de agua descargada, la cual fue medida de manera instantánea con una balanza. Estas pruebas fueron diseñadas para simular la densidad de flujo de salida en condiciones no saturadas. Se utilizó el módulo de modelación inversa de HYDRUS para estimar los parámetros hidráulicos de Van Genuchten, cuya metodología se detalla en la Sección 3.7.1. Los datos registrados de estas pruebas se presentan en Anexos 8.6.

3.6.3. Caracterización fisicoquímica de aguas de lavado de ripios de lixiviación

Se llevó a cabo la caracterización del agua de lavado de las muestras de mineral lixiviado procedentes del BRS y BRCl-2. La caracterización consta de dos partes:

En primer lugar, se realizaron mediciones de pH y conductividad iónica en muestras tomadas del drenaje durante pruebas de riego, que tuvieron una duración de 65 minutos. El volumen recuperado en cada tiempo designado para cada medición era de aproximadamente 10 ml. Estas mediciones se realizaron utilizando sensores inalámbricos PASCO, específicamente los modelos PS-2102 y PS-3210, respectivamente [81], [82]. Los datos de pH y conductividad registrados a distintos tiempos se utilizaron para calibrar el modelo geoquímico, cuya metodología se detalla en la Sección 3.7.1

Adicionalmente, se llevó a cabo una caracterización del agua de lavado para cada muestra mineral. Este proceso incluyó el lavado de muestras de mineral de aproximadamente 1 kg con 2 litros de agua destilada, seguido por la filtración y almacenamiento de la solución a temperatura ambiente (~18°C). Se realizaron mediciones de pH, conductividad iónica y densidad en estas soluciones, utilizando los sensores PASCO y un densímetro digital DMS 1001 ANTON PAAR. Además, se realizaron análisis químicos en estas aguas de lavado, determinando la concentración de cationes principales, como hierro, cobre, aluminio, calcio, sodio, manganeso, magnesio y potasio utilizando espectroscopía de absorción atómica con llama de aire-acetileno en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo PinAAcle 900F. Las concentraciones de sulfato y cloruro se determinaron a través del método turbidímetro y titulación amperométrica, siguiendo el método de prueba estándar SM 4500-SO₄⁻² B y SM 4500-Cl⁻ D, respectivamente.

3.7. Simulación computacional

En esta sección, se describe el proceso de simulación computacional realizado a través del software HYDRUS 1D en el modo HP1. Durante este proceso, se llevaron a cabo los cálculos numéricos que involucran la resolución de la ecuación de Richards para el flujo de agua y las ecuaciones de advección-dispersión para el transporte de solutos. Además,

se logró la integración del transporte reactivo de solutos mediante el acoplamiento con PHREEQC en el modo HP1.

La metodología de simulación computacional está representada de manera esquemática en la Figura 3.11 y se aplica tanto en la simulación de las pruebas de laboratorio como en la simulación del drenaje ácido salino bajo escenarios de eventos de lluvia.

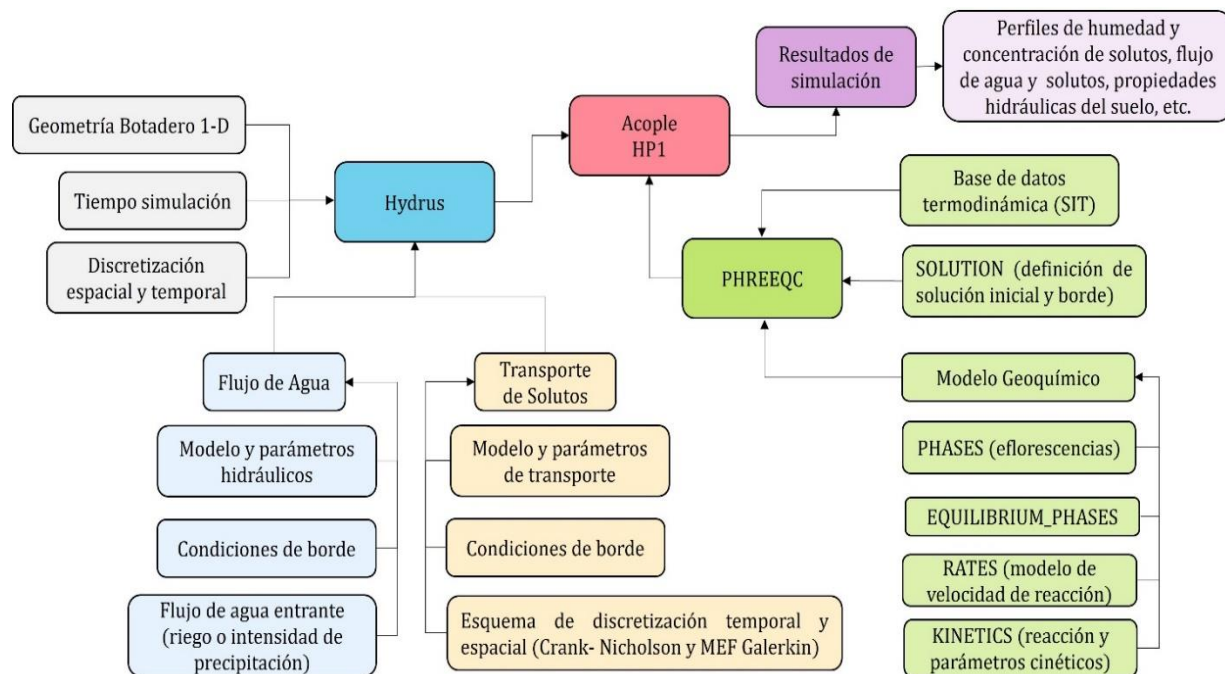


Figura 3.11 Esquema general de la metodología de simulación que involucra el uso conjunto de los programas HYDRUS y PHREEQC.

Por otro lado, las simulaciones se desarrollaron teniendo en cuenta las siguientes simplificaciones generales:

- Simulación del transporte de flujo y solutos para un sistema unidimensional
- El sistema se describe mediante la ecuación de Darcy modificada para medios porosos no saturados.
- Se utilizaron las expresiones de Maulem-Van Genuchten para describir la curva de retención de humedad y conductividad hidráulica.
- El sistema está conformado por tres fases: sólido, líquido y gas.
- No se considera el movimiento de la fase gaseosa (aire) dentro del mineral lixiviado apilado, ni la formación de gases o vapor de agua.
- Se consideró inicialmente un sistema homogéneo en cuanto a su contenido volumétrico de humedad, concentración de solutos y temperatura.

- El sistema es isotérmico en el tiempo, por lo que no se consideró la variación de las propiedades fisicoquímicas ni la constante cinética debido a cambio de temperatura.
- El movimiento de agua a través del medio poroso no incluye una fase inmóvil o estancada, y no se considera fenómenos de histéresis para el modelo hidráulico.
- El fondo del medio poroso no presenta un gradiente de contenido de humedad y concentración de solutos, ya que se supone que se encuentra en contacto con un medio de resistencia despreciable a presión atmosférica.

3.7.1. Simulación de pruebas de laboratorio

Esta parte de la metodología se enfocó en la calibración del modelo hidro-geoquímico mediante la simulación de las pruebas de riego en columnas de rípios. Una vez calibrado, este modelo utilizó para las simulaciones de transporte a mayor escala, aplicado para el drenaje ácido salino en los taludes de botaderos de rípios de lixiviación.

Para el modelo hidrogeoquímico, se definieron condiciones de borde e iniciales específicas tanto para el transporte de agua como de solutos, las cuales se presentan esquemáticamente en la Figura 3.12. En el transporte de flujo de agua, se estableció un flujo de riego constante en la parte superior y drenaje libre desde el fondo del perfil. Respecto al transporte de solutos, las condiciones de borde se basaron en una concentración fija de la solución de riego y un gradiente de concentración igual a cero en el fondo de la columna.

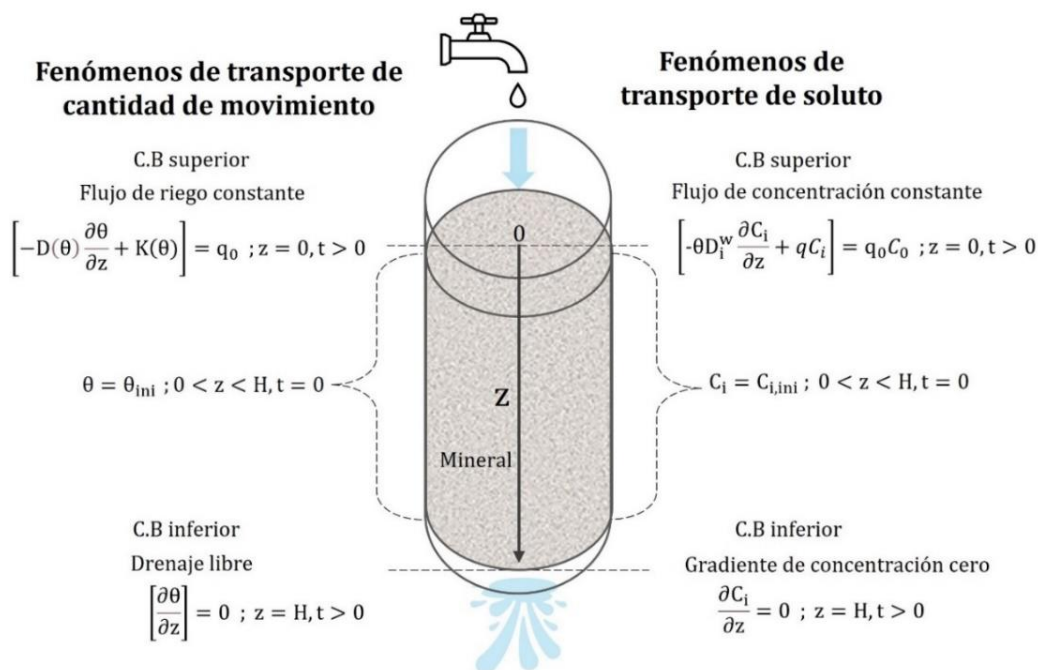


Figura 3.12 Esquema de condiciones iniciales y contorno para el flujo de agua y transporte de soluto en las simulaciones de riego de columnas de rípios.

a) Calibración del modelo hidráulico

La calibración del modelo hidráulico se realizó para ambas simulaciones, asociadas al riego de las columnas de ripios BRCI-2 (Col.1) y BRS (Col.2). El enfoque principal consistió en ajustar la conductividad hidráulica saturada, los parámetros empíricos α y n , y la humedad residual. Los pasos específicos para la simulación del flujo de agua se resumen esquemáticamente en las Figuras 3.13 y 3.14.

Para completar el modelo hidráulico, se discretizó el perfil del medio poroso y se definieron las condiciones iniciales (ver pasos en Figura 3.15). La discretización espacial se estableció en 101 nodos, asignándose el nodo 101 para observar los resultados del flujo y transporte de solutos en la salida de la columna. Por otro lado, la humedad inicial, establecida constante a lo largo de la columna, se estimó considerando la carga de mineral, dimensiones de la columna y humedad natural, promediada con la medida del sensor de humedad (ver Anexos 8.4 y 8.5).

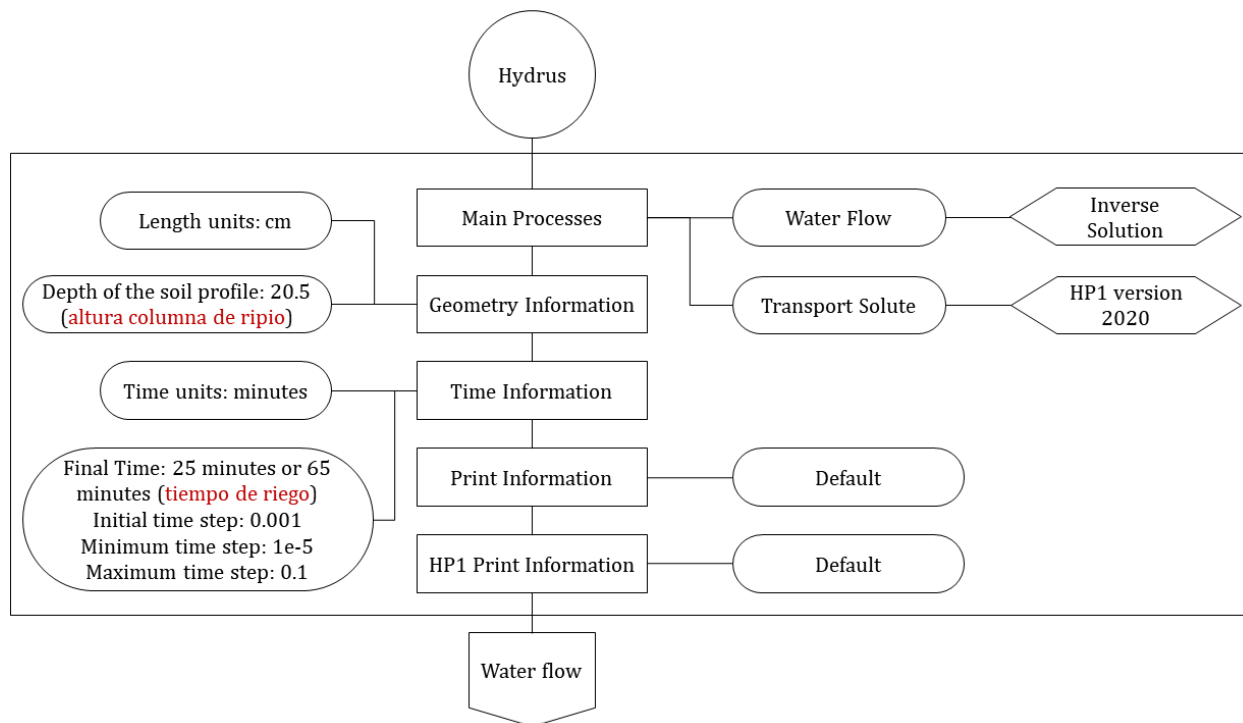


Figura 3.13 Esquema de la configuración inicial en la ventana de preprocesamiento del programa HYDRUS.

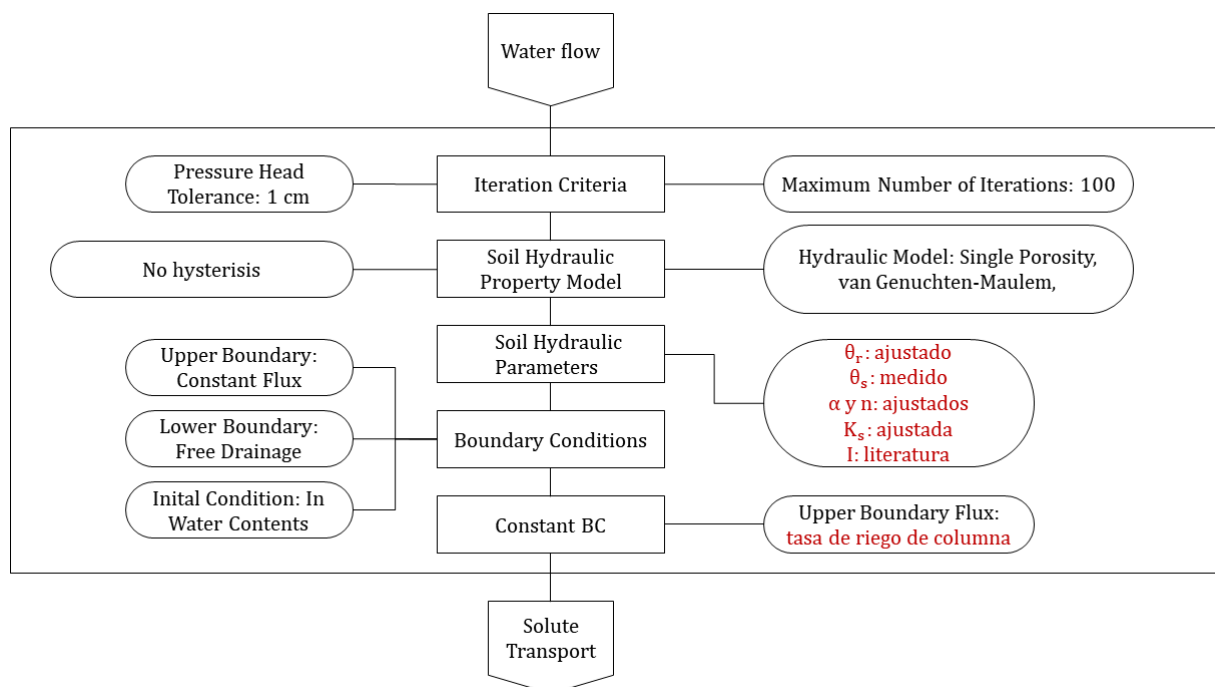


Figura 3.14 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Water Flow' del programa HYDRUS.

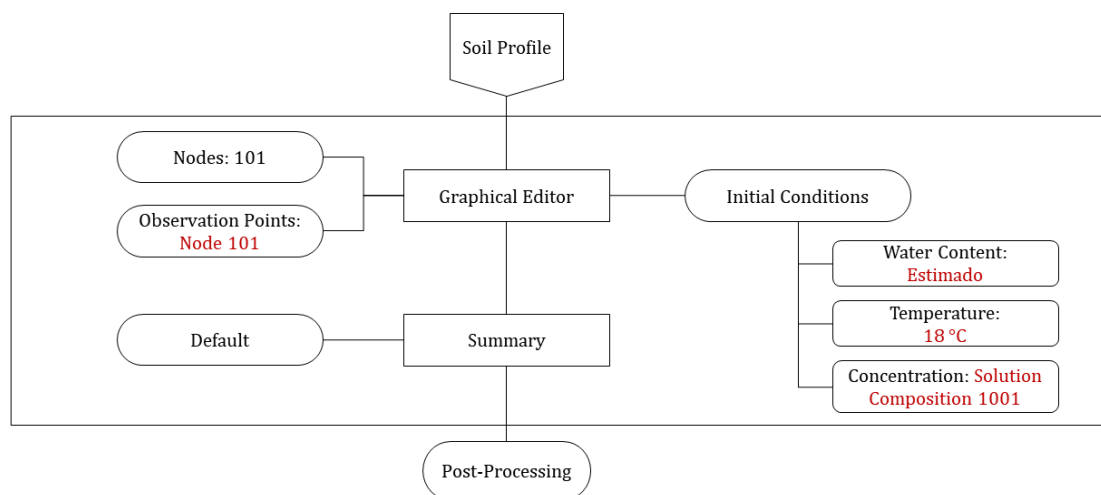


Figura 3.15 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Soil Profile' del programa HYDRUS.

En la interfaz de ingreso de parámetros hidráulicos para la modelación inversa (Figura 3.16.a), se seleccionaron y limitaron los parámetros a ajustar, estableciendo valores límites basados en valores de literatura (Tabla 2.2). Además, se ajustó la conductividad hidráulica saturada de manera que la humedad final alcanzada en el perfil del suelo coincidiera con el valor de humedad calculado a partir del balance de masa de agua presentado en la sección 8.6 de los anexos. Por otra parte, la humedad de saturación se asumió igual a la porosidad medida en la columna de mineral, cuyos cálculos se detallan

en la sección 8.5 de los anexos. Este valor se utilizó como un parámetro fijo en la calibración, junto con el parámetro empírico 'I' establecido en 0.5.

La modelación inversa requirió los datos de la densidad de flujo de salida de la prueba de riego de 25 minutos (Figura 3.16.b). El proceso iterativo minimizó la diferencia entre los datos observados experimentalmente y los calculados por la modelación inversa. La información de la modelación se encontraba disponible en la ventana de posprocesamiento, donde se accedía a los valores residuales y a los nuevos valores calculados de parámetros. Finalmente, los parámetros ajustados se aplicaron al modelo de simulación de las pruebas de riego de 65 minutos, correspondiente a la calibración del modelo geoquímico, que se detalla en la siguiente sección.

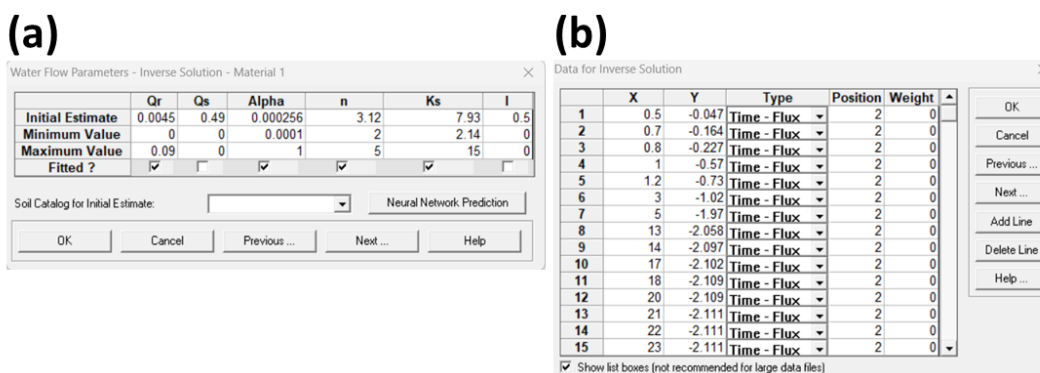


Figura 3.16 Ventana de diálogo para la modelación inversa (a) Ajuste de parámetros hidráulicos. (b) Ingreso de datos experimentales para la solución inversa.

b) Calibración del modelo geoquímico

En el proceso de calibración del modelo geoquímico, se realizaron ajustes en las constantes cinéticas de reacción y en las cantidades de moles iniciales de cada mineral, así como en la concentración de solutos en la solución inicial del medio. Estos ajustes se llevaron a cabo con el objetivo de lograr que los resultados de las simulaciones, incluyendo las curvas de pH y conductividad iónica, se aproximaran a los valores medidos experimentalmente. Los pasos seguidos para la simulación del transporte de solutos durante las pruebas de riego se resumen de manera esquemática en la Figura 3.17.

A continuación, se explican en detalle algunos de los pasos realizados para obtener la calibración del modelo geoquímico:

- Se utilizó una actualización de la base de datos "sit.dat" que proporciona el programa PHREEQC. Esta actualización se basa en los trabajos previos realizado por [71], [83], donde se estimaron las actividades de los solutos disueltos utilizando la Teoría de Iones Específicos (SIT). Este proceso implicó la estimación de parámetros de corto alcance ϵ_{ij} que representan las interacciones catión-anión en la solución. Los principales solutos disueltos que se consideraron en las simulaciones corresponden a Al, Mg, Cu, Ca, Fe, Na, Mn, K, Cl y S.



- La solución inicial (10001) de cada columna se definió en función de las aguas de lavado de los minerales extraídos de los botaderos. La composición química de estas aguas refleja tanto los solutos disueltos presentes en el empape como los provenientes de las sales eflorescentes. Por lo tanto, se utilizó una solución inicial con características similares a estas aguas de lavado, pero un poco más saturada. Para lograr esto, se llevó a cabo primero un balance iónico de las aguas de lavado en PHREEQC, incluyendo un recálculo específico de la concentración de sulfato. Posteriormente, se procedió a simular la evaporación de las aguas de lavado utilizando el comando REACTION. Los inputs y outputs de los códigos de simulación se encuentran detallados en la sección 8.7 de los anexos.
- Para la definición de la solución de riego (solución 3001), se utilizó la información de la calidad del agua proporcionada por la empresa de distribución de agua potable de la V Región, Chile [84] (ver Tabla 8.9), ya que las pruebas de riego se realizaron con agua de grifo del laboratorio. De manera similar a lo realizado con las aguas de lavado, se efectuó un balance iónico con el recálculo de la concentración de sulfato en la solución. Los detalles del código de simulación se presentan en Anexos 8.8
- En cuanto a los parámetros de transporte, se calculó la densidad bulk del medio poroso a partir de la carga de mineral en la columna y sus dimensiones. La dispersividad longitudinal (D_L) se estimó utilizando el modelo de Lallemant-Barres y los coeficientes de difusión en agua libre ($D_{i,w}$) a 25 °C se corrigieron a la temperatura de 18 °C utilizando la relación de Smolyakov [85]. Los detalles de estos cálculos se presentan en la sección 8.9 de los anexos.
- Para establecer las fases minerales (eflorescencias) que interactúan con el agua en cada columna de rípios simulada, ya sea en el medio sulfato o sulfato-cloruro, se utilizaron como referencia las sales identificadas en los botaderos BRS, BRCI-1 y BRCI-2. La proporción de cada fase (moles) se estimó en base a la concentración de las especies disueltas en las aguas de lavado. Los detalles de estos cálculos se presentan en la sección 8.10 de los anexos.
- Se llevó a cabo una revisión y recopilación de propiedades termodinámicas, como constantes de equilibrio en función de la temperatura para las eflorescencias identificadas. Aquellas fases minerales que no se encontraban en la base de datos se incorporaron utilizando el comando PHASES, con sus respectivos datos termodinámicos.
- Asimismo, se definieron las velocidades de reacción (disolución) utilizando el comando RATES para cada una de las eflorescencias presentes, basándose en la ecuación (2.17) y derivadas de la Teoría de Estado de Transición. En esta ecuación, φ se estableció como equivalente a $\frac{2}{3}$ para interpretar las partículas con morfología esféricas.
- Para la definición de las interacciones entre el agua y los minerales, se establecieron los equilibrios de fases mediante el comando

EQUILIBRIUM_PHASES y las cinéticas de reacción con el comando KINETICS. En este último, se determinaron las cantidades iniciales de moles para cada celda, las cuales se basaron en la proporción en peso de cada fase mineral y se expresaron en unidades mol/dm³. Además, se definieron las constantes cinéticas de disolución k_i para cada fase mineral. Los detalles de estos cálculos se presentan en la sección 8.10 de los anexos.

- Se asignó la composición de la solución 10001 a lo largo de toda la columna en el módulo del perfil del suelo. Además, se fijó la temperatura en 18°C a lo largo de toda la columna, ya que las mediciones de pH y conductividad iónica se realizaron a esa temperatura.
- Se utilizó un factor de conversión para transformar el valor de la conductividad iónica medida experimentalmente a una aproximación de la concentración de TDS. El factor depende de los sólidos disueltos específicos y puede variar entre 0.40 y 0.96 [82]. La relación utilizada para la conversión se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$\text{TDS(ppm)} = \text{Factor} \cdot \text{Conductividad iónica } (\mu\text{S/cm}) \quad (3.1)$$

Los resultados de simulación se extrajeron y procesaron utilizando herramientas de procesamiento de datos como Gnuplot y Excel, para luego generar graficas que representaban el pH, total de sólidos disueltos (TDS), concentraciones de solutos, conductividad y flujo del drenaje en función del tiempo.

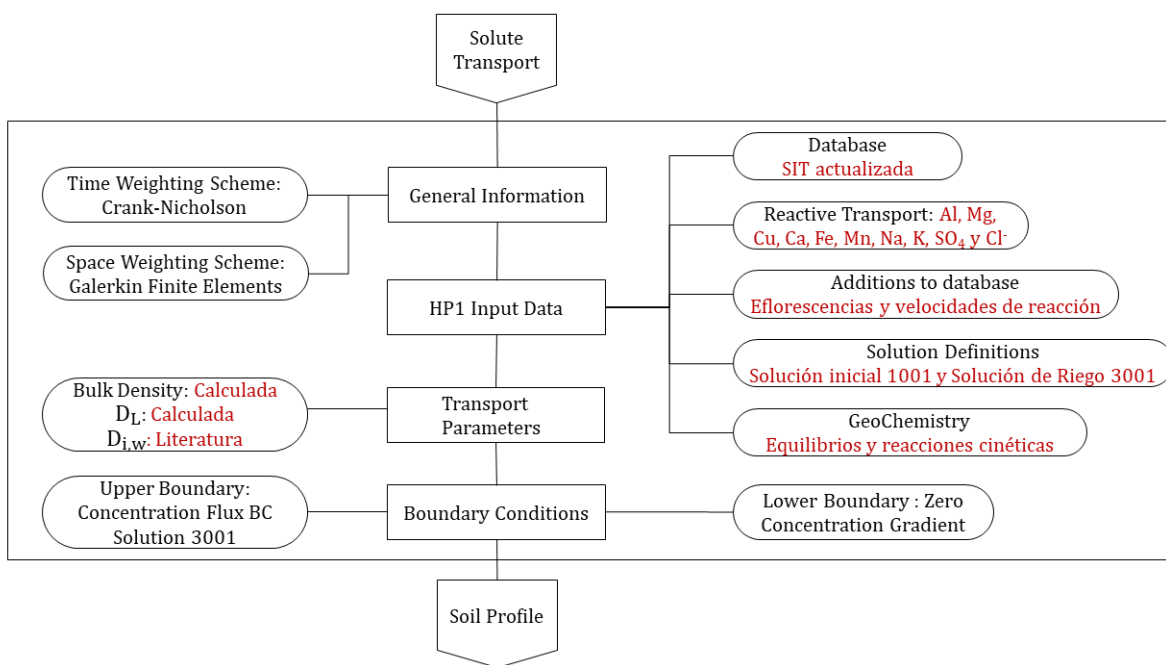


Figura 3.17 Esquema de la configuración principal en la ventana de preprocesamiento del módulo 'Solute Transport' del programa HYDRUS.

3.7.2. Simulación de Casos de Estudio

El modelo hidrogeoquímico calibrado se utilizó para una serie de simulaciones que cubrieron distintos escenarios. Estos escenarios se centraron en la simulación del drenaje ácido salino en los taludes de botaderos de rípios de lixiviación, tanto durante como después de eventos de lluvia. Los casos de estudio consideraron diferentes intensidades de precipitación y concentraciones de cloruro en el botadero. Se analizaron dos escenarios principales: uno en el cual el ripio proviene de la lixiviación de medio sulfato sin la presencia de sales cloruradas y con una baja concentración de cloruro en el empape del ripio, y otro caso donde el ripio proviene de una lixiviación en medio sulfato-cloruro, con la presencia de sales cloruradas y alta concentración de cloruro en el empape.

Al formular los casos de estudios, se consideraron las siguientes características del botadero, así como las especificaciones de los eventos de lluvia en términos de sus intensidades:

- Los botaderos de rípios de lixiviación reciben mineral que fue lixiviado en pilas de granulometría bajo $\frac{1}{2}$ ".
- Los rípios fueron sometidos a una lixiviación final con refino de propiedades presentadas en la Tabla 3.1, y descargados al botadero con una humedad entre 12-16 % v/v.

Tabla 3.1 Mediciones Refino para lixiviación clorurada: pH, densidad, conductividad iónica y concentraciones de Cu, Al, Mg, Cl⁻ y Fe.

pH	Densidad (20°C) g/cm ³	C.E (18°C) mS/cm	Cu g/L	Al g/L	Mg g/L	Cl ⁻ g/L	Fe g/L	Fe ²⁺ g/L
1,2	1,31	54	0,1	21,5	18,7	30,1	26,68	23,3

- Los minerales emplazados son similares a los ubicados en la pila de lixiviación, con la diferencia que han sido alterados con soluciones lixiviantes de bajo pH y altas concentraciones de sulfato y cloruro, dependiendo del medio de lixiviación.
- Los taludes que se forman en el botadero mantienen un equilibrio que corresponde al ángulo de reposo del material, con pendientes de 1:1.3 (vertical/horizontal=V/H) y un ángulo de reposo equivalente de 37.6°. El botadero tiene una altura de 5 m y una pendiente de aproximadamente 8.2 m.
- La lluvia puede infiltrarse en el botadero y escurrir sobre la superficie el talud por acción de la gravedad. Por lo tanto, se consideró una perspectiva inclinada que es característica de los taludes de botaderos.
- Durante el verano, los botaderos se ven afectados por eventos anómalos de precipitación, especialmente relacionados con el fenómeno El Niño-Oscilación del Sur (ENSO) [86]. Estos botaderos están ubicados en zonas climáticas

hiper/semiáridas, donde se registran lluvias con intensidades que varían desde 15 hasta 60 mm/h, consideradas como intensidades fuertes a torrenciales [87]–[89].

En la Figura 3.18 se presenta un modelo icónico que representa el botadero y sus interacciones con su entorno, junto con una simplificación de la geometría. Esta simplificación permitió la simulación del transporte unidimensional del drenaje ácido salino tanto en la superficie como en el interior del talud. Además, en la Tabla 3.2 se mencionan las diferentes variables consideradas en las simulaciones, lo que da como resultado en un total de 10 de simulaciones o casos de estudios.

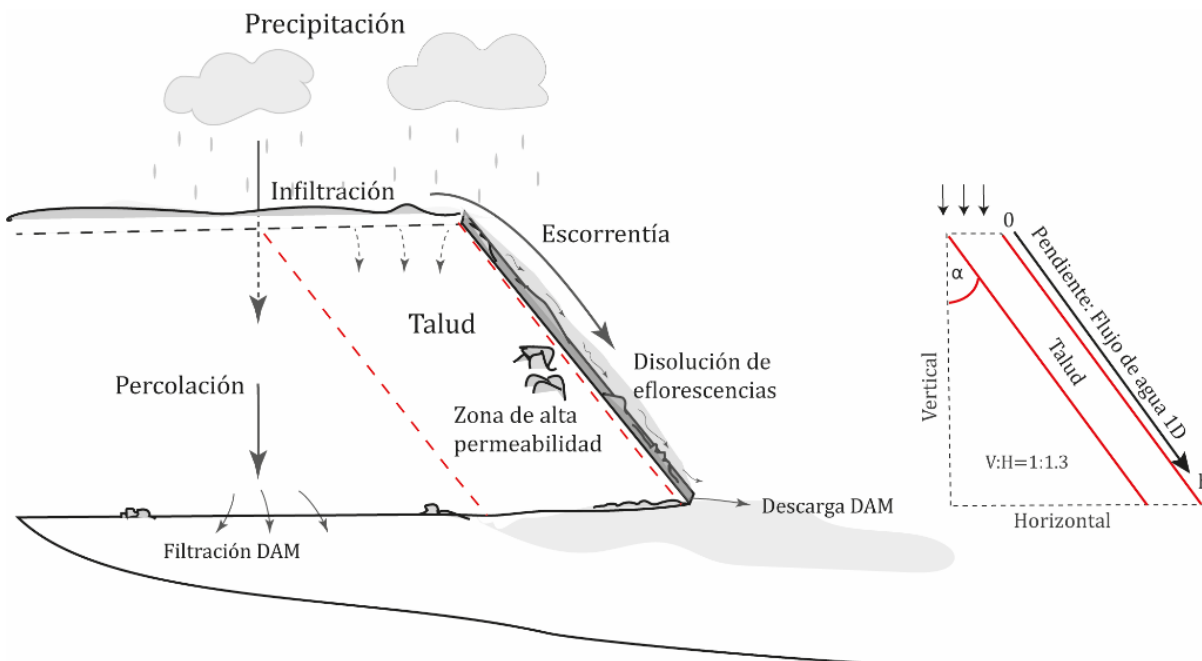


Figura 3.18 Modelo icónico del caso de estudio de un botadero de rípios de lixiviación afectado por precipitaciones con su respectiva simplificación unidimensional.

Tabla 3.2 Variables de simulación para los casos de estudios: tipos de botaderos caracterizados por su empape y eflorescencias, intensidades de precipitación y tiempo de simulación de eventos de lluvia.

Variable	Casos de Estudio	
	Caso 1	Caso 2
1. Botadero	Rípios de lixiviación en medio sulfato-cloruro	Rípios de lixiviación en medio sulfato
2. Empape	Alta concentración de sulfato y cloruro	Alta concentración de sulfato y baja de cloruro

3. Eflorescencias	Sales de sulfato y cloruro	Sales de sulfato
4. Intensidades de precipitación	15 (fuerte), 30 (muy fuerte) y 60 (torrencial) mm/h	
5. Simulaciones	12, 24 y 48 h de lluvia muy fuerte 24 h de lluvia fuerte y torrencial Tiempo total de simulación: 150 h	

La metodología de simulación para los casos de estudio siguió una estructura análoga a la empleada en las simulaciones de las pruebas de riego (Figuras **Figura 3.13**, **Figura 3.14**, **Figura 3.15** y **Figura 3.17**) con la distinción de que en esta ocasión no se realizaron ajustes en los parámetros, empleándose un modelo hidrogeoquímico similar al previamente establecido. A continuación, se mencionan las modificaciones realizadas al modelo hidrogeoquímico:

- En la ventana de diálogo “Geometry Information” (ver Figura 3.19), la configuración geométrica se estableció considerando la dirección de flujo, la cual está determinada por la inclinación del perfil del medio poroso. La inclinación se describe en términos del coseno del ángulo entre el eje vertical y el eje del perfil del medio poroso. Este valor es igual a 1 cuando se considera el perfil vertical del talud del botadero (5 m de altura) y 0.61 cuando se considera el perfil inclinado del talud a 52.4° (~8.2 m altura).

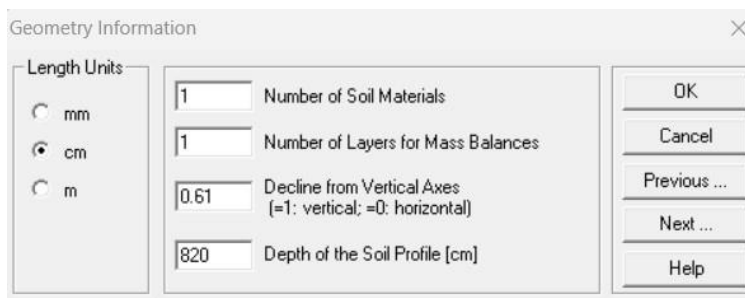


Figura 3.19 Ventana de diálogo Información de Geometría.

- En el módulo “Time Information” (ver Figura 3.20) se efectuaron modificaciones con respecto al tiempo total de simulación. Para los escenarios de estudio, se estableció un periodo total de simulación de 150 horas, durante el cual se implementaron 2 condiciones de borde variables en el tiempo mediante la opción “Time-variable boundary conditions”. Durante las primeras 12, 24 o 48 horas, según el caso, se llevó a cabo la simulación del evento de lluvia, y durante el resto del tiempo, se simuló únicamente el proceso de drenaje en el talud de botadero, lo que implicó la ausencia de flujo de agua en la parte superior.

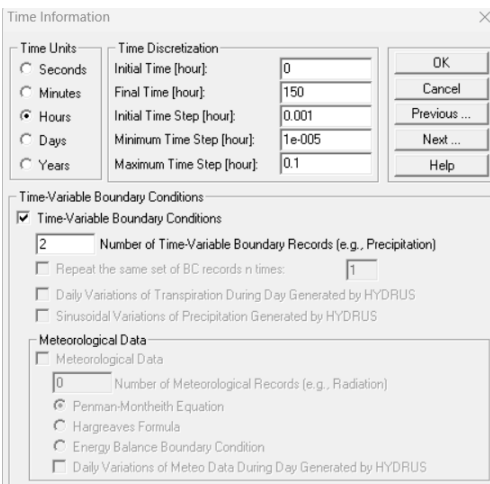


Figura 3.20 Ventana de diálogo Información de tiempo.

- En el módulo “Water Flow”, se realizaron modificaciones en las condiciones de borde (ver Figura 3.21). En el límite superior, se optó por “Variable Pressure Head/Flux” para indicar que el flujo de entrada es variable, permitiendo así un flujo de entrada durante un periodo específico (con intensidades de lluvia detalladas en la Tabla 3.2), seguido por su interrupción. En cuanto al límite inferior, se mantuvo la condición de drenaje libre.

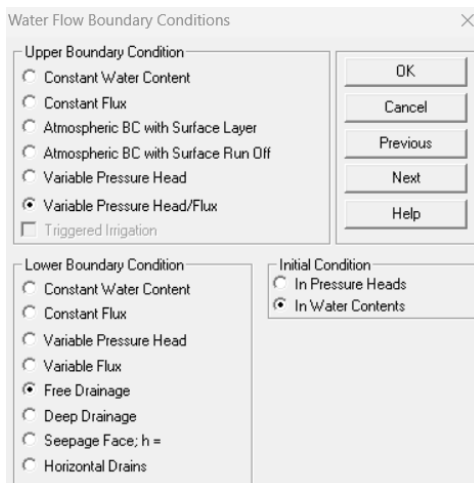


Figura 3.21 Ventana de diálogo Condiciones de contorno del flujo de agua.

- En el módulo “Solute Transport”, se realizaron modificaciones en el modelo geoquímico, específicamente en lo que respecta a la composición química del agua entrada (condición de borde superior). En esta ocasión se utilizó la composición de agua lluvia, la cual fue obtenida del manual del programa PHREEQC y se especifica en la sección 8.11 de los anexos [76].
- Por otro lado, para definir las condiciones de borde se incorporó un nuevo módulo denominado “Variable Boundary Conditions” (ver Figura 3.22). En ese módulo, los valores de las condiciones límite se definieron para el intervalo de tiempo que precedió al tiempo señalado en la columna “Time”. Para cada tiempo, se detalló



en la columna “FluxTop” el flujo de la condición de borde superior, y en la columna “cTop” la concentración en el límite superior del medio. En este caso particular, solo se especificó la concentración correspondiente a la solución 3001 para el primer período. Las demás columnas se dejaron con los valores predeterminados.

Time Variable Boundary Conditions							
	Time [hour]	FluxTop [cm/hour]	hCritA [cm]	hTop [cm]	KodTop	cTop	cBot
1	24	-3	100000	0	0	3001	3E+011
2	150	0	100000	0	0	0	0

Figura 3.22 Módulo de condiciones de contorno variables en el tiempo, donde se especifica el periodo de tiempo para el cual se produce el cambio de flujo y concentración.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de eflorescencias salinas en botaderos de rípios de lixiviación

Se identificaron varios minerales de sulfato y cloruro hidratados de Cu-, Mg-, Na-, Fe-, y Al en las muestras de eflorescencias provenientes de botaderos de rípios de lixiviación. Estas eflorescencias revelan la complejidad de los minerales presentes en las muestras y de los procesos que llevaron a su formación.

En la Tabla 4.1, se proporciona un listado de las fases minerales individuales encontradas en cada muestra analizada. Cada fase mineral se representa con una abreviatura de su nombre, se caracteriza por sus colores y se indica la técnica de laboratorio utilizada para su identificación.

Tabla 4.1 Listado de minerales secundarios presentes en botaderos de rípios de lixiviación de una faena típica minera del Cu.

Mineral	Abrev.	Fórmula química ideal	Color	Origen-Muestra	Técnica de Lab.
Magnesio-aubertita	MgAub	$(\text{Mg, Cu})\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Verde, verde azulado, azul cielo y blanco	1, 2, 3 y 4	Raman SEM-EDS
Aubertita	Aub	$\text{CuAl}(\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Azul cielo	2 y 4	Raman SEM-EDS
Tamarugita	Tmr	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Blanco, amarillo pálido	1 y 3	Raman SEM-EDS
Natrojarosita	Njrs	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Amarillo pálido e intenso con tonos anaranjados	1 y 3	Raman SEM-EDS
Pickeringita	Pkg	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Blanco y translúcido	1, 3 y 4	Raman SEM-EDS
Yeso	Gp	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Blanco con matices de café y naranja.	4, 5 y 6	Raman SEM-EDS
Alunógeno	Alg	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	Blanco	2, 4, 5 y 6	Raman SEM-EDS
Sanderita	Sdr	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Blanco	4	SEM-EDS
Kieserita	Ksr	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Blanco	4	SEM-EDS
Epsomita	Esm	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Blanco	6	Raman SEM-EDS

En la Figura 4.1 se presentan las eflorescencias procedentes del BRCl-1 y BRCl-2. Estas muestras se caracterizan por formar agregados o ensamblajes complejos de minerales, incluso algunas sales forman costras sobre la superficie del mineral lixiviado. Se observaron una variedad de características, incluyendo capas polvorientas en tonos blanco-amarillo pálido e intenso (tamarugita y natrojarosita), cristales blancos-

semitransparentes en forma de agujas (pickeringita), cristales tabulares verdes azulados (magnesioaubertita) y costras de sales con tonalidades blancas y color café claro (sulfatos de Al y Mg, pickeringita y yeso).

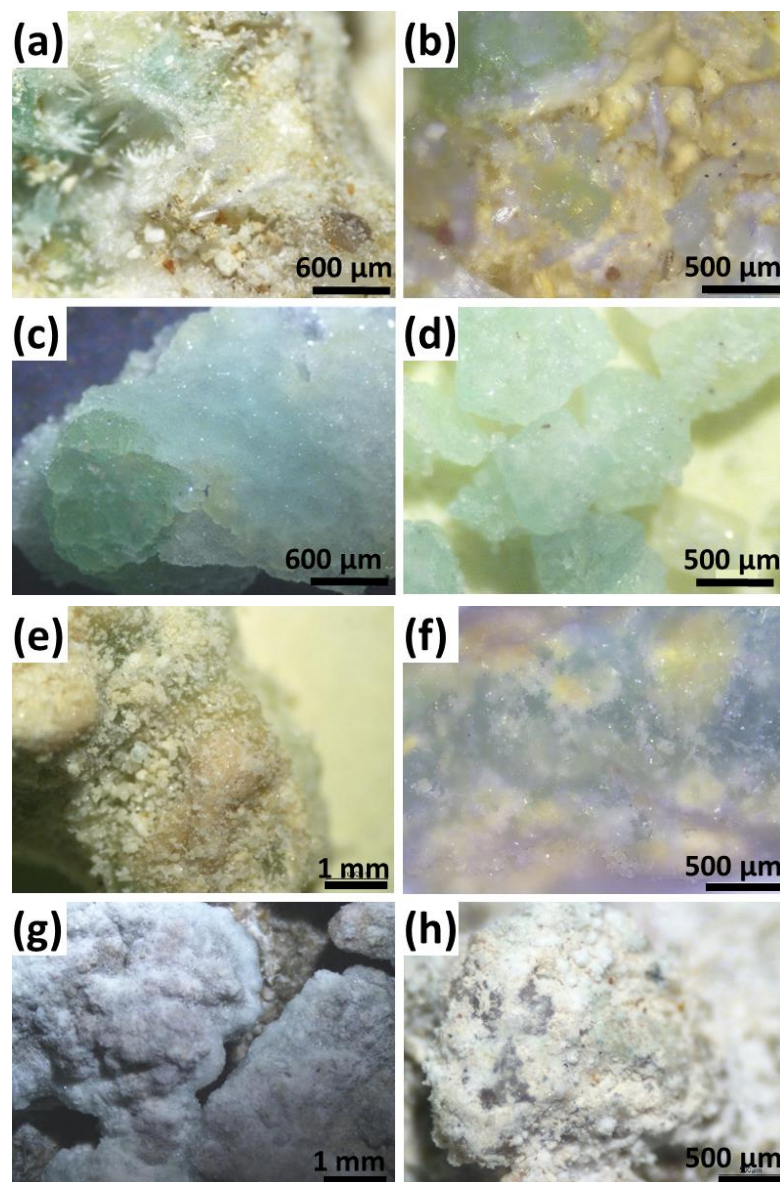


Figura 4.1 Eflorescencias provenientes del BRCI-1 y BRCI-2. (a) Imagen lupa M1: tamarugita, natrojarosita, pickeringita y magnesio-aubertita (b) Imagen microscopio óptico M1: capa botroidal con cristales tabulares y agujas apiladas. (c) Imagen Lupa M2: magnesio-aubertita con tonalidades verde, azul, celeste, y blanco-translúcido. (d) Imagen lupa M2: fragmentos de magnesio-aubertita (e) Imagen lupa M3: tamarugita, natrojarosita, pickeringita y magnesio-aubertita. (f) Imagen microscopio óptico M3: magnesio-aubertita con rastros sobre su superficie de capa amarilla y blanca (g) Imagen lupa M4: costra polvorienta gruesa de color blanco con tonalidades azuladas. (h) Imagen lupa M4. Costra de color café claro (yeso), blanco (sulfatos simples de Al y Mg, y pickeringita) y verde (serie Aubertita-Magnesio-aubertita).

En cuanto a las eflorescencias encontradas y formadas en el mineral procedente del BRS, que se muestran en la Figura 4.2, se evidencia una gama de colores más limitada y una menor diversidad de sales en comparación con las encontradas en los botaderos de rípios clorurados. En lugar de precipitar principalmente como un agregado o conjunto de sales, estas eflorescencias se presentan en forma de costras gruesas que cubren extensas áreas de la superficie, a menudo con textura polvorienta y botroidal. Sus colores abarcan desde tonos marrones y blancos (yeso, sulfatos de Al y Mg), e incluso en ciertas zonas, se aprecian matices anaranjados debido a la presencia de impurezas.

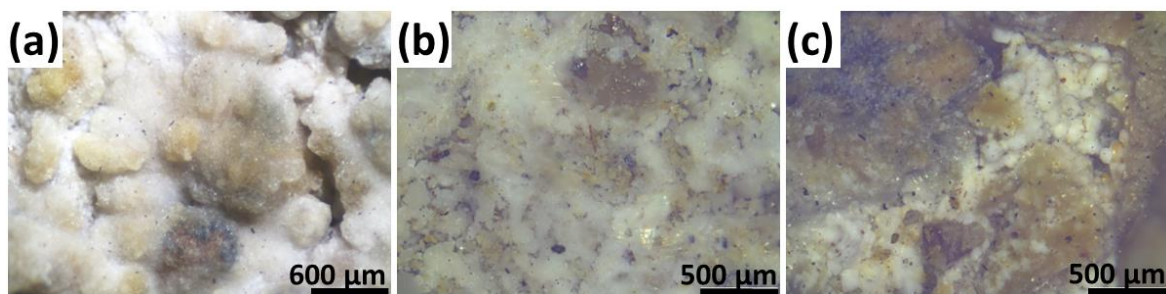


Figura 4.2 Muestras de eflorescencias provenientes del BRS. (a) Imagen lupa M5: eflorescencias globulares blancas con matices de color café y naranja (yeso+ sulfatos de Mg). (b) Imagen microscopio óptico M6: costra polvorienta de yeso y epsomita de color blanco y café claro. (c) Imagen microscopio óptico M6: costra globular de color blanco con tonalidades café y anaranjadas.

En las Figuras Figura 4.3 y Figura 4.4, se muestran los patrones espectrales Raman de las muestras procedentes de los botaderos de ripios clorurados y sulfatados, clasificadas según color, respectivamente. Para las muestras del BRS, se observa que los espectros son menos numerosos. Esta aparente escasez no se debe a un bajo número de mediciones, sino que los patrones se repetían debido a la presencia predominante de yeso en estas muestras.

Por otro lado, en las muestras de eflorescencias de los botaderos clorurados, se evidencia una mayor diversidad de colores, lo que justifica la variabilidad en los patrones espectrales. Adicionalmente, en la Tabla 8.1, ubicada en anexos, se presenta un resumen de las bandas Raman identificadas en cada muestra, ofreciendo una síntesis detallada de los resultados obtenidos.

Los análisis de resultados obtenidos a través de las técnicas de espectroscopía Raman y SEM-EDS se han organizado en subsecciones correspondientes a cada tipo de sal identificada, que incluyen la serie aubertita-magnesio-aubertita, tamarugita, natrojarosita, pickeringita, yeso y sulfatos simples de Al y Mg.

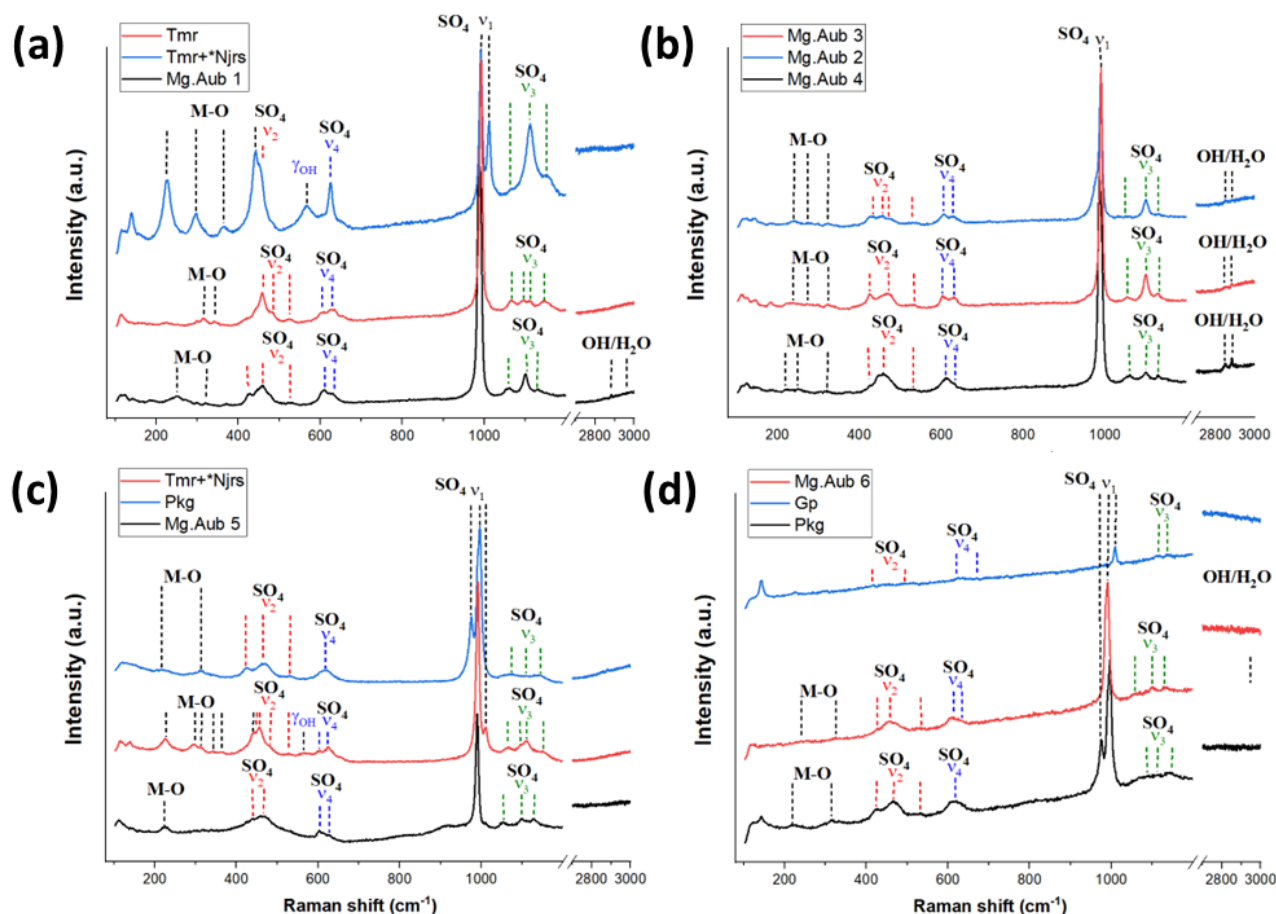


Figura 4.3 Espectros Raman de muestras provenientes del BRCI-1 y BRCI-2. (a) M1: fase blanca (tmr), amarillo-pálido (tmr+ njrs) y verde-azulado (Mg.Aub 1). (b) M2: fase verde azulada (Mg.Aub 2, 3 y 4). (c) M3: fase blanca (pkg), amarilla (tmr+ njrs) y verde-azulado (Mg.Aub 5). (d) M4: fase café claro (Gp), blanca (pkg) y azulada (Mg.Aub 6).

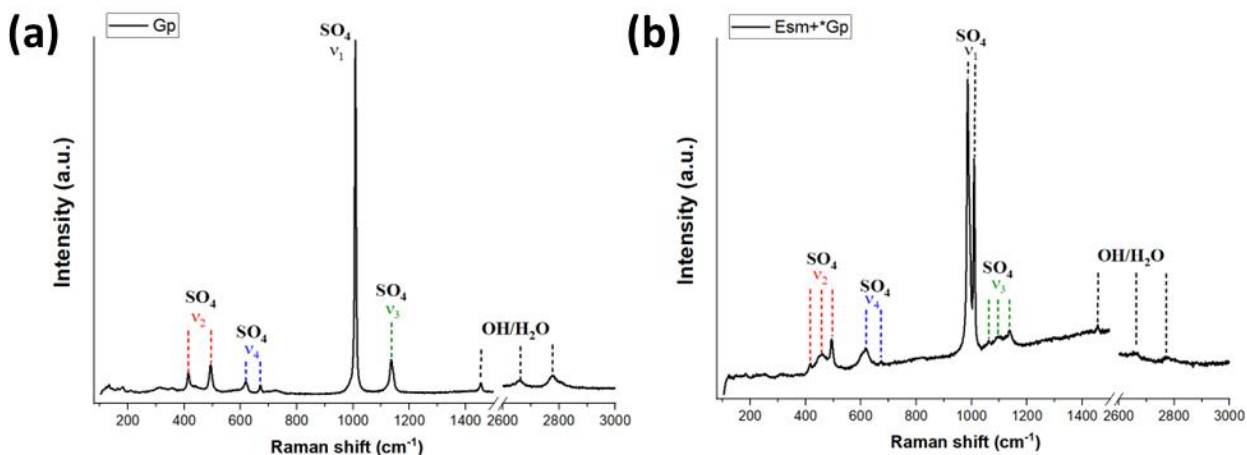


Figura 4.4 Espectro Raman de muestras provenientes del BRS. (a) M5: fase blanca con tonalidades anaranjadas (Gp). (b) M6: fase blanca y café claro (Esm+ Gp).



4.1.1. Serie Aubertita-Magnesio-aubertita

Los análisis Raman realizados en las muestras M1, M2, M3 y M4 indican que, para los cristales de color verde y azul, la mayoría de las frecuencias detectadas coinciden con los espectros de referencia de los minerales aubertita y magnesio-aubertita [53], [90]. Es importante destacar que, hasta el momento, la disponibilidad de espectros reportados en la literatura es limitada, y la comparación solo pudo realizarse con la información disponible en la base de datos RRUFF [91].

Las diferencias espectrales se explican por la variación en la proporción de Cu/Mg y el grado de hidratación del mineral, como se confirmó posteriormente mediante los resultados del análisis químico EDS. En este sentido, no es posible afirmar que algunos de estos espectros correspondan a una aubertita pura o una magnesio-aubertita libre de Cu. En consecuencia se ha designado a cada muestra analizada como magnesio-aubertita por defecto.

A partir de los patrones obtenidos en esta investigación y considerando los datos de referencia, se ha desarrollado un patrón espectral general para el mineral secundario del grupo Aubertita, con variaciones hacia la magnesio-aubertita. La asignación de los modos vibracionales se basa en el conocimiento general sobre los minerales secundarios de sulfato [92].

El patrón espectral se caracteriza por presentar los siguientes modos de vibración de SO_4 : (1) modo de estiramiento simétrico $\tilde{\nu}_1(SO_4)$ en el rango $987-990\text{ cm}^{-1}$, que se destaca como el pico de mayor intensidad en todo el espectro; (2) modo de estiramiento antisimétrico $\tilde{\nu}_3(SO_4)$, compuesto por tres picos en la región $1050-1130\text{ cm}^{-1}$ de diferentes intensidades, siendo el del medio el de mayor intensidad o en algunos casos todos similares; (3) modo de flexión simétrica $\tilde{\nu}_2(SO_4)$, representado por dos bandas en la región $422-471\text{ cm}^{-1}$, ya sea de intensidades similares o una como hombro de otra, además de un pico débil en las cercanías de 530 cm^{-1} ; (4) por último, el modo de flexión antisimétrica $\tilde{\nu}_4(SO_4)$, compuesto por dos bandas en el rango de $603-633\text{ cm}^{-1}$, siendo el pico de menor frecuencia el más intenso.

Los modos vibracionales de baja frecuencia se presentan como bandas anchas y picos débiles entre $220\text{ y }330\text{ cm}^{-1}$. Al comparar los espectros obtenidos con los de minerales de cloruro de cobre [93], se observa que, en estos últimos, las bandas entre $200-400\text{ cm}^{-1}$ son más intensas y representan el modo de flexión Cl-Cu-Cl, que es característico de los compuestos donde el cloruro coordina con iones de cobre. Sin embargo, en la estructura atómica de la aubertita y magnesio-aubertita, el cloruro no coordina con ningún catión [90]. Por lo tanto, la intensidad en esta región no se puede atribuir al modo de enlace Cl-Cu. En su lugar, es plausible que estos modos de baja frecuencia correspondan a vibraciones de enlace M-O, vibraciones de red o modos de liberación de agua, características comunes en algunos sulfatos simples y dobles [92].

Por otro lado, en la mayoría de los espectros, se observan bandas dobles y débiles en la región de alta frecuencia, cerca de $2800\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas pueden atribuirse a los modos de vibración de las moléculas del agua. En sales orgánicas de sulfato y



cloruro, los modos de estiramiento OH y flexión H-O-H se encuentran típicamente en los rangos de 3800-3000 y 1700-1400 cm^{-1} , respectivamente [92]–[95]. Por lo tanto, es posible inferir que la presencia de iones Cl^- intersticiales en la red cristalina de este mineral sulfato-cloruro afecta los modos de vibración de las moléculas de agua, resultando en frecuencias ligeramente más bajas que las observadas en las sales de sulfato y cloruro.

Al observar las imágenes SEM (véase Figuras Figura 4.5 a Figura 4.8), se aprecia que la magnesio-aubertita precipita como cristales tabulares formados por láminas apiladas paralelamente con diversas formas irregulares, que van desde pseudos cuadrados, hasta rectángulos y triángulos. En general, las dimensiones de los cristales varían en un rango de 10 a 40 μm de largo y de 5 a 20 μm de ancho. Finalmente, estos cristales se superponen en diferentes direcciones, creando una estructura más grande con más de 50 μm de largo.

Según los análisis químicos realizados, estos cristales, están compuestos principalmente por Cu, Mg, Al, Cl, S y O. Sus fórmulas químicas se asemejan a las del grupo de Aubertita ($\text{A}^{+2}\text{B}^{+3}(\text{SO}_4)_2\text{Cl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), con una relación A:B de aproximadamente 1:1 y una proporción cercana a 1 de cloruro, manteniendo los dos átomos de S como se indica en la estructura.

A través de los análisis químicos realizados en la capa de color blanco con tonalidades amarillo pálido de la muestra M1 (ver Figura 4.5), fue posible identificar la presencia de magnesio-aubertita libre de Cu, cuya composición corresponde a $\text{Mg}_{1.06}\text{Al}_{1.08}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.85} \cdot 10.76\text{H}_2\text{O}$. Este resultado coincide con investigaciones previas que habían observado que la magnesioaubertita sintética libre de Cu exhibe un color blanco característico [53]. En el caso de los cristales verdeazulados de la muestra M1, no se lograron mediciones exitosas debido a la alta energía del láser que causaba la vibración de las partículas y fusión de esta.

Las mediciones en la muestra M2 (ver Figura 4.6) indican que el contenido en peso de Cu es mayor que el de Mg en gran parte de su volumen. El cristal principal de la muestra de prueba tiene fórmula química aproximada a $(\text{Cu}_{0.69}\text{Mg}_{0.28})\text{Al}_{1.01}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.94} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En los sitios o puntos de nucleación sobre la superficie, los cristales poseen una mineralogía más cercana a una aubertita con impurezas de magnesio $((\text{Cu}_{0.98}\text{Mg}_{0.28})\text{Al}_{1.13}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.85} \cdot 6.74 \text{H}_2\text{O})$. Aunque, en otras zonas más extremas del agregado hay cristales con menor predominancia de Cu $((\text{Cu}_{0.28}\text{Mg}_{0.48})\text{Al}_{0.83}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.93} \cdot 2.42 \text{H}_2\text{O})$.

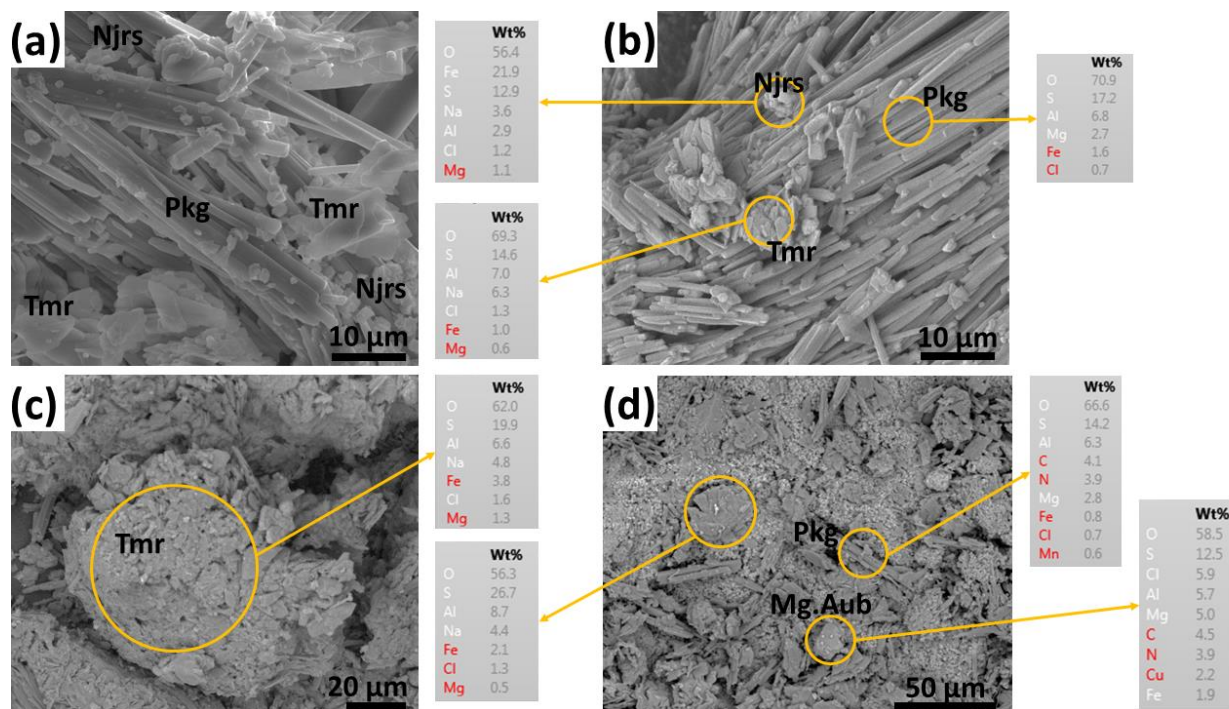


Figura 4.5 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS de la muestra M1 (capa de color blanco con tonalidades amarilla).

El análisis químico realizado a un cristal tabular de la muestra M3 (ver Figura 4.7.a), con una composición igual a $(\text{Mg}_{1.08}\text{Cu}_{0.32})\text{Al}_{1.16}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.85} \cdot 12.98 \text{H}_2\text{O}$, indica un incremento en el contenido de Mg en comparación con la eflorescencia de la muestra M2. Este cambio podría estar relacionado con el tiempo de precipitación de este agregado de sales, que permitió una sustitución más significativa de Cu por Mg. Por lo tanto, se puede inferir que la secuencia de precipitación comenzó con aubertita pura y con impurezas de Mg; luego la coprecipitación de cristales con mayor contenido de Mg; finalmente, debido al agotamiento de Cu en la solución de drenaje, precipita magnesio-aubertita libre de Cu.

Por último, en los análisis SEM-EDS de la muestra M4 (ver Figura 4.8), se identificó un cristal de magnesio-aubertita con geometría triangular que muestra una mayor proporción en peso de Cu que Mg, cuya fórmula química calculada corresponde a $(\text{Cu}_{0.88}\text{Mg}_{0.54})\text{Al}_{1.17}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_{0.81} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Esta observación coincide con la presencia de la capa polvorienta blanca azulada sobre la superficie del mineral, como se aprecia en la Figura 4.1.g. Sin embargo, no se puede descartar que la capa de sal de la muestra M4 contenga cristales de magnesio-aubertita con mayor contenido de Mg que de Cu, debido a las tonalidades verdes observadas en algunos cristales (Figura 4.1.h).

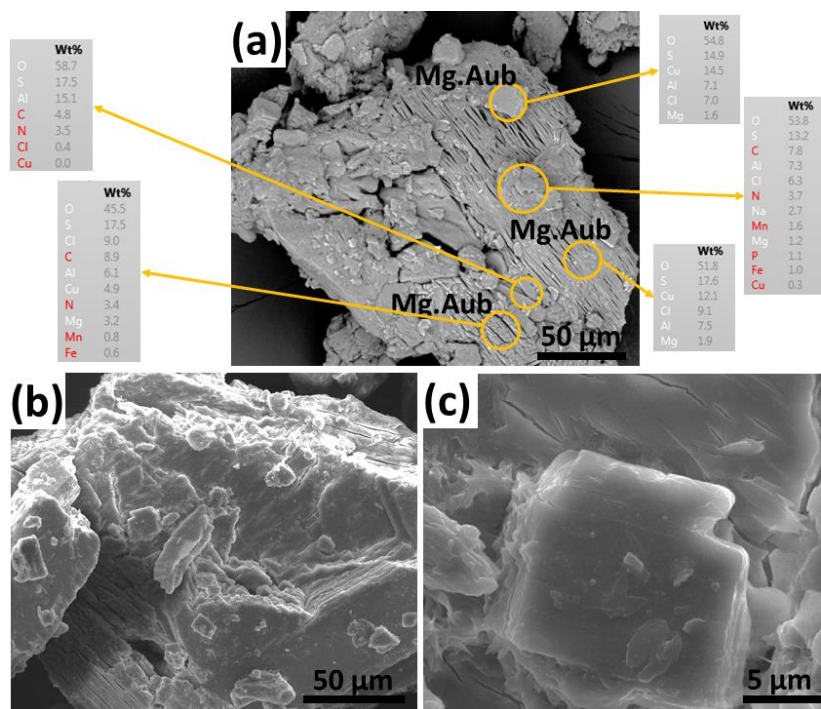


Figura 4.6 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 2 (cristales azules con matices verdes)

4.1.2. Tamarugita

El espectro Raman obtenido del agregado M1 (ver Figura 4.3.a) indica que la fase blanca corresponde al mineral de tamarugita. Esto se debe a su similitud con los espectros presentados en investigaciones previas de Coleyshaw et al. en 1994 y Košek et al. en 2022 [92], [96], así como con el espectro de la base de datos RRUFF [91]. Un aspecto destacado de este espectro es la presencia de 4 picos en la banda $\tilde{\nu}_3$ (SO_4), mientras que los anteriores solo presentan 3.

El modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4) se caracteriza por presentar las bandas más débiles, con múltiples picos centrados en frecuencias de 1065, 1096, 1108 y 1144 cm^{-1} . Košek et al. reporta una banda central ancha en torno a 1110 cm^{-1} , en contraste, los espectros de la base de datos RRUFF y del estudio de Coleyshaw et al. tienen la banda central alrededor de 1095 cm^{-1} . El modo $\tilde{\nu}_1$ (SO_4) se manifiesta como una banda intensa en 992 cm^{-1} , mientras que la banda $\tilde{\nu}_2$ (SO_4) muestra un pico intenso en 458 cm^{-1} , un hombro en 483 cm^{-1} y un pico más débil en 526 cm^{-1} . Por último, el modo $\tilde{\nu}_4$ (SO_4) se encuentra en la frecuencia 606 cm^{-1} y con mayor intensidad en 625 cm^{-1} .

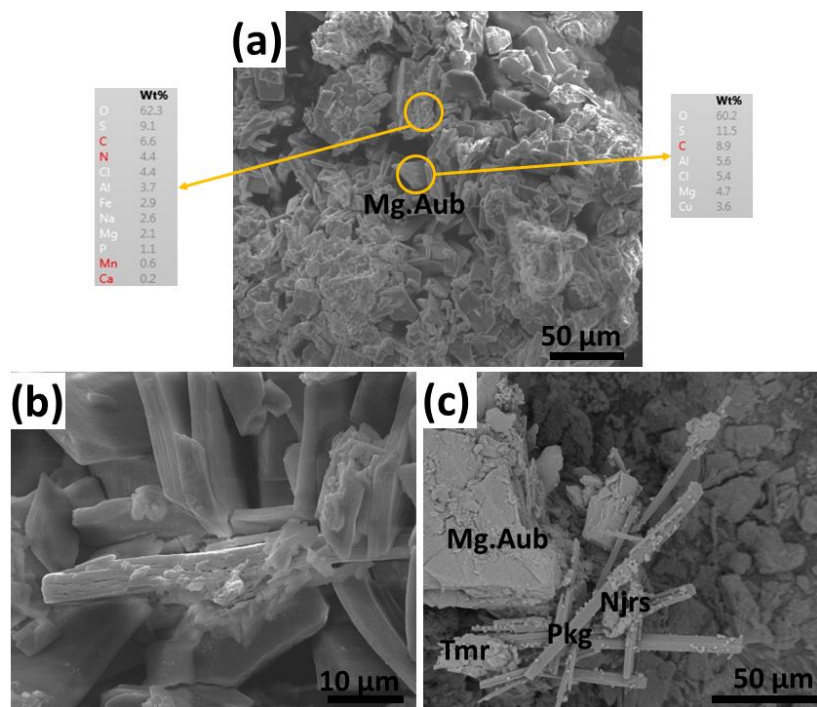


Figura 4.7 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 3 (cristal verdeazulado)

Se han identificado bandas adicionales en 315 y 342 cm^{-1} , asociadas a modos vibracionales del agua, y otras bandas de menor intensidad (débiles) en 224, 298, 361 y 443 cm^{-1} , atribuidas a modos vibracionales de la natrojarosita.

A partir de las imágenes SEM (ver Figura 4.5), se observa que la tamarugita experimenta una serie de transformaciones morfológicas durante su precipitación. Inicialmente, se forma como una delgada lámina pseudo-hexagonal, que posteriormente se apila en capas tabulares. Estos cristales tabulares se superponen paralelamente en varias direcciones, dando lugar a la formación de rosetas aplanadas con diámetros de hasta 15 μm . Finalmente, estas rosetas se agrupan, resultando en estructuras globulares de casi 100 μm de diámetro.

Los análisis químicos revelan que este mineral está compuesto principalmente por Na, Al, S y O, aunque algunos agregados muestran trazas de Cl⁻. Su fórmula química se aproxima a $\text{AB}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y cumple con la regla de dos sulfatos, con una relación A:B cercana a 1:1. La tamarugita más pura identificada que cumple con estos criterios tiene la siguiente formula calculada: $\text{Na}_{1.20}\text{Al}_{1.14}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11.02 \text{H}_2\text{O}$.

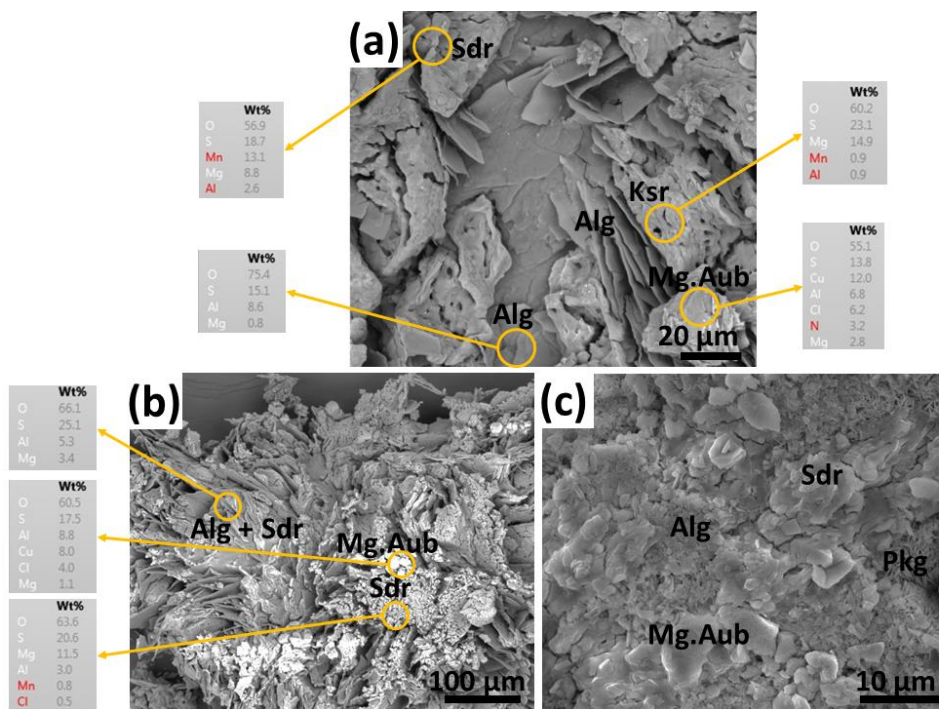


Figura 4.8 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra 4

4.1.3. Natrojarosita

Los espectros Raman obtenidos de la fase amarilla de las muestras M1 (Figura 4.3 .a) y M3 (Figura 4.3 .c) corresponden a una combinación de señales de natrojarosita y tamarugita. Ambos espectros presentan modos vibracionales en frecuencias similares; a pesar de que, en el espectro de la muestra M1, la señal de natrojarosita sobrepasa las bandas más débiles de la tamarugita, mientras que en el espectro de la muestra M3, la predominancia espectral es de la tamarugita.

Los resultados obtenidos se compararon con peaks detectados en muestras de natrojarosita disponibles en la base de datos RRUFF. Si bien, hay otros espectros reportados [97]–[99], estos no coinciden con la longitud de onda del láser utilizada en esta investigación (532 nm). No obstante, esta información sigue siendo útil para comparar las frecuencias y asignar los modos de vibración particulares.

Las frecuencias asignadas a los modos de vibración Fe – O se ubican en 228, 298, 363 y 443 cm^{-1} . El modo $\tilde{\nu}_2$ (SO_4) se presenta en ambos espectros a 451 cm^{-1} . Sin embargo, en la muestra M2, se combina con el modo $\tilde{\nu}_2$ (SO_4) de la tamarugita en 456 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los modos $\tilde{\nu}_4$ (SO_4) y $\tilde{\nu}_1$ (SO_4) son picos únicos, ubicados entre 626-624 y 1012-1011 cm^{-1} , respectivamente. El modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4) presenta dos bandas características: una en 1112 cm^{-1} y otra en 1153 cm^{-1} , aunque ésta última de menor intensidad. Por último, el modo vibracional del grupo hidroxilo γ_{OH} se encuentra en una frecuencia de 566 cm^{-1} , siendo menos intenso en la muestra M2.



Por otro lado, las señales recibidas de la tamarugita se representan en ambos espectros mediante un pico intenso en 992 cm^{-1} atribuido al modo $\tilde{\nu}_1$ (SO_4), y un leve hombro a 1064 cm^{-1} , correspondiente al modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4). En el espectro de la muestra M3, las bandas de la tamarugita son más notorias, como los modos de libración del agua a 314 y 344 cm^{-1} , picos a 482 (hombro) y 528 cm^{-1} del modo $\tilde{\nu}_2$ (SO_4), y cuatro picos en 1066 , 1096 , 1111 y 1150 cm^{-1} del modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4), que han sido desplazados e influenciados por el modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4) de natrojarosita.

Según las imágenes SEM de la Figura 4.5, se puede observar que la natrojarosita precipita en forma de pequeñas laminas irregulares que se superponen a diferentes ángulos hasta adquirir la forma de una rosa. Estos cristales tienen un diámetro que oscila entre desde los 2.5 a $5\text{ }\mu\text{m}$. Su precipitación continua da como resultado un característico recubrimiento botroidal [49].

Su fórmula química se asemeja la del grupo de Alunita ($\text{A}^+\text{B}_3^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), basada en la conservación de dos átomos de azufre, seis de hidroxilo y una relación A:B aproximada a 1:3. El análisis elemental puntual de esta fase en la muestra M1 indica que es rica en Fe(III), con una composición química cercana a la serie natrojarosita-natroalunita ($\text{Na}_{0.78}^+(\text{Fe}_{1.95}\text{Al}_{0.53})^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\text{Cl}_{0.17}$), y proporción de Fe(III)/Al(III) de aproximadamente 3,5:1. Estudios previos han destacado la importancia de la proporción molar de Fe y Al en la distinción de minerales similares [49], [51], [100].

En las imágenes SEM de la Figura 4.7, se puede observar capas polvorientas y rugosas que cubren los cristales de magnesio-aubertita. El análisis elemental en esta capa indica la presencia de Na y Fe, además de otros componentes principales de la magnesioaubertita. En consecuencia, se puede inferir que la capa de sales está compuesta por natrojarosita, ya que coinciden los colores de este mineral y además se ha identificado previamente en la muestra M1.

4.1.4. Pickeringita

Se ha identificado mediante espectroscopía Raman la presencia de pickeringita en las fases blancas de las muestras M3 y M4 (ver Figuras Figura 4.3.c y Figura 4.3.d), cuyos espectros son notoriamente similares y se caracterizan por un pico (*peak*) intenso en 996 cm^{-1} asignado al modo vibracional $\tilde{\nu}_1$ (SO_4). Además, se observa una segunda banda de menor intensidad en las cercanías de 976 cm^{-1} , que también podría relacionarse con otro modo $\tilde{\nu}_1$ (SO_4) [24], [101] o con un modo de liberación de agua [92], [102].

Por otro lado, el modo $\tilde{\nu}_3$ (SO_4) presenta una banda ancha en 1100 cm^{-1} , con tres picos de similar intensidad entre 1075 - 1086 cm^{-1} , 1108 - 1112 cm^{-1} y 1143 cm^{-1} . El modo $\tilde{\nu}_2$ (SO_4) se manifiesta como una doble banda entre 424 - 427 cm^{-1} y 462 - 466 cm^{-1} , además de un pico débil a 530 cm^{-1} . En contraste, el modo $\tilde{\nu}_4$ (SO_4) solo presenta una banda a 617 cm^{-1} . Las bandas de menor intensidad en la región 200 - 400 cm^{-1} se atribuyen a los modos de red, vibraciones M-O, o incluso al modo de liberación de agua [24], [92], [101].

Aun cuando, las muestras de mineral no estaban completamente puras, las características espectrales concuerdan con espectros informados para especies naturales y sintéticas [24], [92], [101], [102]. Cabe destacar que, si bien no se encontró pickeringita en la muestra M1 por medio de espectroscopia Raman, al menos las mediciones SEM-EDS indican que la pickeringita también forma parte de la capa de sal pastosa.

Las imágenes SEM de la Figura 4.5 y Figura 4.7.c muestran agregados aciculares que presentan una morfología característica de la pickeringita, en concordancia con lo informado en otros artículos [12], [27], [103]. Estos cristales son extremadamente finos y adoptan una forma de aguja (acicular), con longitudes que no superan los 100 μm y espesores de aproximadamente 3.5 μm . Según lo observado, las agujas tienden a agruparse y sobresalen como puntas más gruesas.

A partir de los análisis químicos de la Figura 4.5, se aproxima la fórmula química de este mineral al grupo de Halotriquitas ($\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+3}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). En este caso, el cálculo se basa en mantener los cuatro átomos de S y lograr una relación A:B de aproximadamente 1:2. La composición química de la pickeringita detectada en la muestra M1 se describe como $(\text{Mg}_{1.04})\text{Al}_{2.11}(\text{SO}_4)_4 \cdot 21.59\text{H}_2\text{O}$.

En una de las imágenes SEM de la muestra M4 (ver Figura 4.8.c), se observaron cristales de pickeringita de aproximadamente 2 μm de largo, los cuales son más pequeños en comparación con los presentes en otras muestras (agregados). A pesar de que los análisis elementales de la muestra M4 no abarcaron la medición en esta fase, se deduce que, de acuerdo con su geometría y espectroscopia Raman, las agujas corresponden a pickeringita. En contraste con los agregados eflorescentes de las muestras M1 y M3, el crecimiento de los cristales aciculares de pickeringita se reduce cuando precipita como costra superficial del mineral.

4.1.5. Yeso

El yeso se pudo identificar en la costra de sales de la muestra M4 (Figura 4.3.d) y, principalmente, en las muestras de eflorescencias del BRS, M5 y M6 (Figura 4.4). El espectro Raman de esta fase pura, representado en las Figuras Figura 4.3.d y Figura 4.4.a, muestra un modo vibracional $\tilde{\nu}_1(\text{SO}_4)$ intenso a 1008 cm^{-1} , dos bandas del modo $\tilde{\nu}_2(\text{SO}_4)$ en las proximidades de 414 y 495 cm^{-1} y una doble banda del modo $\tilde{\nu}_3(\text{SO}_4)$ en 1117 y 1134 cm^{-1} . No obstante, en el caso de la muestra M5, solo se observa el primer pico del modo $\tilde{\nu}_3(\text{SO}_4)$. En cuanto al modo $\tilde{\nu}_4(\text{SO}_4)$, se encuentra cerca de 620 y 671 cm^{-1} .

Los modos vibracionales del agua se pueden detectar en la región espectral que abarca desde 1600 hasta 3500 cm^{-1} . En el caso de la muestra M5, estas vibraciones son claramente visibles en 1546, 2661 y 2777 cm^{-1} , mientras que en la muestra M4, solo se aprecia en las cercanías de 1680 cm^{-1} debido a los problemas de fluorescencia en la medición. Por otra parte, las bandas de baja frecuencia (144, 180, 222 y 295 cm^{-1}) corresponden a modos de vibración externos. Finalmente, es relevante señalar que los

espectros medidos no presentan diferencias significativas en comparación con lo ampliamente reportado en la literatura hasta la fecha [24], [25], [104]–[106].

En las imágenes SEM de la muestra M6 (ver Figura 4.9.b) se puede observar que el yeso se presenta en forma de estructuras alargadas y tabulares, conformadas por planos delgados y laminas con caras paralelas. Estas estructuras tienen una longitud aproximada de hasta 25 μm . Los análisis químicos de esta fase sugieren que la fórmula química se aproxime a $\text{A}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lo que implica mantener dos átomos de S y un átomo de A idealmente. Los resultados en este punto de medición indican una composición química de aproximadamente $\text{Ca}_{0.84}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.34\text{H}_2\text{O}$.

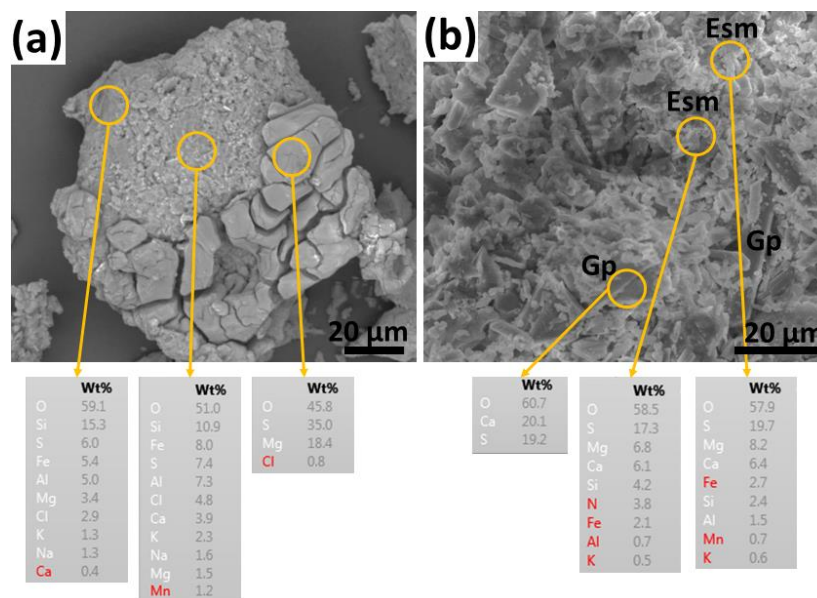


Figura 4.9 Imágenes SEM y análisis químico puntual EDS Muestra M5 (a) y Muestra M6 (b)

En cuanto a los análisis químicos del agregado de la muestra M5 (ver Figura 4.9.a), se determinó de manera concluyente que consiste en una capa gruesa de yeso que envuelve partículas de mineral primario. Este descubrimiento se basó en los análisis químicos realizados en dos superficies distintas. En la superficie no rugosa, se encontraron elementos como Si, S, O, Fe, Al, Mg, Cl, K y Na, que podrían estar algunos presentes en minerales como aluminosilicatos, filosilicatos, pirita y otros. No obstante, al medir la capa que recubre la partícula de este mineral, se detectó, además de estos compuestos, una significativa presencia de Ca, por lo que se sugiere que esta capa está compuesta por yeso.

4.1.6. Sulfatos simples de Al y Mg

A partir de los análisis SEM-EDS, se logró identificar en la muestra M4 la presencia de otras sales que no pudieron ser identificadas mediante espectroscopía Raman (ver Figura 4.8). Una de las fases se presenta como láminas delgadas superpuestas en diversas direcciones, con apariencia similar a escamas o cristales planos. Estas láminas

son pequeñas, de forma irregulares, y tienen una longitud aproximada de 30 μm . Según el análisis químico puntual, esta fase se ha identificado como alunógeno con impurezas de Mg ($(\text{Al}_{1.97}\text{Mg}_{0.20})(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.76 \text{H}_2\text{O}$).

Asimismo, sobre este mineral secundario, se forma una capa de sal rugosa con orificios, compuesta por cristales superpuestos e irregulares que tienen una longitud de aproximadamente 4 μm . Los análisis químicos realizados en varios puntos de esta fase indican que corresponde a un sulfato de magnesio con diferentes grados de hidratación, como kieserita y sanderita. Las fórmulas químicas aproximadas para estas fases son $\text{Mg}_{0.85}(\text{SO}_4)_1 \cdot 1.22 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}_{0.92}(\text{SO}_4)_1 \cdot 2.10 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Además, se ha identificado una capa similar en la muestra M5 (ver Figura 4.9.a), donde el análisis puntual indica que esta fase está compuesta principalmente de O, S y Mg. Aunque no se ha podido calcular una fórmula química exacta, es evidente que se trata de un sulfato de magnesio.

Por otro lado, mediante espectroscopía Raman, se identificó en la muestra M6 la presencia de epsomita, otro sulfato de magnesio (Figura 4.4.b). La coexistencia de los espectros de esta sal y del yeso sugiere que estos minerales co-precipitan en la costra de eflorescencias. El espectro medido se comparó con los espectros reportados para una serie de sulfatos de Mg hidratados [107], y con los de la base de datos RRUFF. Las coincidencias se basan en un modo vibracional $\tilde{\nu}_1 (\text{SO}_4)$ intenso a 986 cm^{-1} , un modo $\tilde{\nu}_2 (\text{SO}_4)$ representado por un pico en las proximidades de 463 cm^{-1} , múltiples picos en el modo $\tilde{\nu}_3 (\text{SO}_4)$ a 1062, 1094 y 1137 cm^{-1} , además de una banda ancha a 608 cm^{-1} correspondiente al modo $\tilde{\nu}_4 (\text{SO}_4)$.

De acuerdo con las imágenes de microscopía SEM (Figura 4.9.b), se pudo observar que esta fase se deposita sobre la capa de yeso en forma de una capa polvorienta compuesta por laminas pequeñas irregulares, con longitudes de no más 3 μm de largo. Estas láminas se acumulan gradualmente hasta formar pequeños glóbulos. A pesar de no haber sido posible determinar su fórmula química de manera exacta, la presencia de Mg en esta capa polvorienta confirma la presencia de epsomita sobre la capa de yeso.

4.1.7. Secuencias de precipitación de eflorescencias

Este estudio ha revelado una secuencia principal en la precipitación de agregados eflorescencias en áreas húmedas del talud y en puntos de drenaje, donde se produce la concentración de la solución empape del ripio. Un hallazgo significativo fue la identificación de la eflorescencia en la muestra M2, que indica que la serie aubertita-magnesioaubertita corresponde a la primera eflorescencia que se forma por evaporación en puntos de drenaje.

A medida que el proceso de precipitación avanzó en la muestra M3, se hizo evidente que sobre los cristales verdes-azulados se formó una capa pastosa de tonalidades amarillas con matices anaranjados, identificada como natrojarosita. Esta capa estaba adicionalmente recubierta por otra capa pastosa de color blanco, correspondiente a tamarugita y a los extremos de la capa de pickeringita. La misma secuencia de colores se logró identificar en la muestra M1, pero en este caso la capa pastosa era



predominantemente blanca con tonalidades amarillas. Esta variación de color sugiere una proporción más significativa de tamarugita en la muestra M1 en contraste con la muestra M3.

En este sentido, se puede considerar a la tamarugita como una eflorescencia que envuelve a otros agregados, particularmente la natrojarosita y la magnesioaubertita. Es relevante señalar que esta secuencia de colores y precipitación, que inicia con natrojarosita y continúa con tamarugita, ha sido previamente documentada en otros sitios mineros [48], [49], lo cual respalda y valida los resultados obtenidos.

La secuencia de precipitación de la serie aubertita-magnesioaubertita se refleja en las distintas tonalidades de color de los cristales. Los cristales en la muestra M2 tienen tonalidades más azulada, asociadas al Cu de la aubertita [90]. Por otro lado, en la muestra M3, los cristales de magnesio-aubertita presentan tonalidades más verdosas, lo que podría atribuirse a un mayor contenido de Mg en esta etapa de precipitación. En la etapa final de la secuencia, los cristales muestran un color blanco, indicando la ausencia de Cu.

En lo que respecta a la secuencia de precipitación de costras de sales sobre la superficie del mineral, esta fue investigada través de las pruebas de humectación. La humedad que poseen las muestras desempeña un papel fundamental en la formación del espesor de estas costras de sales, y, por consiguiente, en la secuencia de precipitación de sales.

A medida que variaba el grado de humectación de las muestras (véase FigurasFigura 3.5 y Figura 3.6), se observaron cambios en los colores de las costras. En las muestras con menor contenido de humedad, la capa de sales que se formaba al secarse era prácticamente imperceptible en cuanto a su color, delgada y abarcaba una extensión reducida. Sin embargo, a medida que aumentaba el contenido de humedad en las muestras y estas luego se secaban, la capa de sales experimentaba modificaciones en su grosor, se extendía en mayor superficie y adquiría colores más notorios.

En ambos tipos de minerales procedentes del BRS y BRCI-2, se pudo distinguir que la primera capa de sal en formarse correspondía al yeso. Al inicio de las pruebas, se notó la formación de una capa de sales hidratadas, que exhibían matices de color café, blanco y anaranjado. Con el transcurso de los días y la pérdida de humedad en las muestras, la costra de yeso se hacía cada vez más visible.

En el caso de las muestras del BRCI-2 con un mayor contenido de humedad, al comenzar el proceso de secado, surgieron los primeros cristales de color verde intenso y celestes, vinculados a la precipitación de cristales de la serie aubertita-magnesioaubertita sobre la capa de yeso que se estaba formando. Con el transcurso del tiempo de secado, sobre estos cristales se formaba una capa polvorienta de tonalidades blancas, asociada a sales de sulfato de Al y Mg, como previamente se identificó. Esta secuencia se confirma al observar los colores finales de las costras (ver Figura 4.3.g), que muestran tonalidades azuladas y blancas, especialmente en las muestras con mayor contenido de humedad.

En cuanto a las muestras del BRS, se observó que, después de la capa inicial de yeso, aparecía otra capa con textura globular que presentaba tonalidades blancas, amarillas y



anaranjadas. Estas características también estaban vinculadas a la presencia de sales de sulfato simple de Mg, como se había identificado anteriormente. Es importante destacar que el yeso no se identificó en puntos de drenajes ni en los grandes agregados de sales. En cambio, su precipitación se manifestó en forma de costras que abarcaban amplias áreas, principalmente en la parte superior del botadero y en las zonas más elevadas del talud.

4.1.8. Variabilidad estacional y estabilidad química de sales eflorescentes de un botadero de rípios.

Las altas temperaturas y sequía prolongada del sitio en estudio, favoreció la ocurrencia de sales eflorescentes. Esto se debe a la evaporación del empape del botadero y las piscinas ácidas estancadas. Por acción capilar, la solución empape se transporta hacia la superficie del botadero, se sobresatura y precipitan diferentes minerales secundarios de sulfato y cloruro ricos en Al, Cu, Fe, Mg, Mn y Na. Mientras tanto, la percolación disminuye, provocando una reducción del flujo de drenaje ácido, llegando incluso a estancarse y formar pequeñas pozas o piscinas.

Durante el muestreo se observaron costras salinas de tonalidades café, cubriendo extensas áreas de la cara superior y las partes más altas del talud (Figura 3.2.d). También, se detectaron eflorescencias coloridas que sobresalían de la superficie del talud y precipitaban como grandes agregados complejos (Figura 3.2.a y Figura 3.2.e). A los pies del talud se encontraron eflorescencias de tonalidades amarillas, cuyo origen se atribuye principalmente a la evaporación de drenajes ácidos provenientes del botadero desde hace algún tiempo (Figura 3.2c), ya que los drenajes durante el muestreo eran mínimos (Figura 3.2.b).

Las fluctuaciones estacionales provocan cambios en la composición de los drenajes ácidos, resultando en una fuerte variación anual del pH, conductividad y concentraciones de metales [2], [6], [34]. Las eflorescencias solubles desempeñan un papel crucial en la química del agua circulante del botadero, ya que su estabilidad está controlada por los ciclos de secado/humectación. De acuerdo con la clasificación propuesta por Nördstrom *et al.* (2015) [26] sobre los tipos de drenaje minero, las aguas de lavado de los minerales lixiviados se clasifican como drenajes ácidos y salinos, debido a su bajo pH y a los elevados niveles de sólidos disueltos totales (TDS). El agua de lavado del mineral BRCI-2 presenta un pH de 3.69 y un TDS de 11472 mg/L, mientras que el agua de lavado BRS tiene un pH de 3.92 y un TDS de 8495 mg/L.

La composición química del agua de lavado proporciona información valiosa acerca de la mineralogía de las sales que precipitan en el botadero durante la estación seca. Los principales componentes del agua de lavado BRCI-2 incluyen Mg (746 mg/L), Cu (589 mg/L), Al (568 mg/L), Ca (554 mg/L) y Na (203 mg/L). Esta composición coincide con la mineralogía de las sales identificadas por Raman y SEM-EDS, como la pickeringita, aubertita-magnesio-aubertita, tamarugita, yeso y sales simples sulfatadas de Al y Mg. Además, la baja concentración de Fe en solución (73 mg/L), en comparación con otras especies, se atribuye su preferente precipitación como sales menos solubles en agua, como la natrojarosita. De manera similar, las aguas de lavado BRS se caracterizan por



su concentración de Ca (549 mg/L), Al (486 mg/L) y Mg (634 mg/L), asociada a la disolución de sales como yeso, alunógeno y epsomita.

4.2. Desarrollo del modelo hidrogeoquímico

4.2.1. Caracterización física de las columnas de ripios

Para desarrollar el modelo hidrogeoquímico y realizar las simulaciones de las pruebas de riego, resultó esencial caracterizar el mineral presente en cada columna. Esto se debe a que las propiedades físicas son determinantes en la estimación de diversos parámetros hidráulicos del modelo. A continuación, se resumen las principales características de los minerales utilizados:

- Para el mineral BRS, se observó que su granulometría es más fina en comparación con el mineral del BRCI-2, con valores de d_{50} de 1,7 y 3,0 mm, respectivamente.
- Asimismo, la distribución de partículas del mineral BRS es amplia abarcando una mayor fracción de fino, no así el mineral BRCI-2, que presentan una fracción de finos inferior con una distribución estrecha en la zona más gruesa.
- La humedad natural del mineral BRS, determinada como el contenido de humedad en base al peso húmedo, promedia un 5,8% p/p, mientras que el mineral del BRCI-2 promedia un 8,0% p/p.

Para obtener más detalles se recomienda consultar las secciones 8.2 y 8.3 de los Anexos.

En las secciones 8.4 y 8.5 de los anexos, se llevaron a cabo las estimaciones de la humedad volumétrica inicial (θ_i) y de saturación (θ_s) de ambas columnas de mineral. Los valores correspondientes se presentan en la

Tabla 4.2. Al comparar la humedad inicial medida con el sensor y la estimada, no se encontraron diferencias significativas.

Tabla 4.2 Caracterización del mineral cargado en la columna.

Características Físicas	Columna 1 Mineral BRCI-2	Columna 2 Mineral BRS
Diámetro medio d_{50} (mm)	3	1,7
Humedad de saturación θ_s (-)	0,5050	0,4900
Humedad inicial θ_i (-) *Estimada	0,1259	0,0903
Humedad inicial θ_i (-) *Sensor Pasco	0,1350	0,0860

4.2.2. Calibración del modelo hidráulico

En la Tabla 4.3, se presentan los resultados de la calibración del modelo hidráulico a partir del módulo de modelación inversa en HYDRUS. Tras ajustar los parámetros θ_r , α , n y K_s , se logró un coeficiente de determinación (R^2) igual a 0.98081 para la Col.1 y 0.96945 para la Col.2 en la regresión de las predicciones del modelo con respecto a lo observado experimentalmente.

Tabla 4.3 Parámetros hidráulicos del modelo de Van Genuchten calibrado mediante modelación inversa en HYDRUS.

Columna	K_s (cm/min)	θ_r (-)	θ_s (-)	θ_i (-)	l (-)	α (cm ⁻¹)	n (-)	$\theta_{t \rightarrow E,E}$ (-)
Col.1	*13,14	*0,128	0,50	0,13	0,5	*3,836E-4	*4,963	0,3345
Col.2	*7,93	*0,085	0,49	0,09	0,5	*2,560E-4	*3,120	0,3928

**parámetro ajustado*

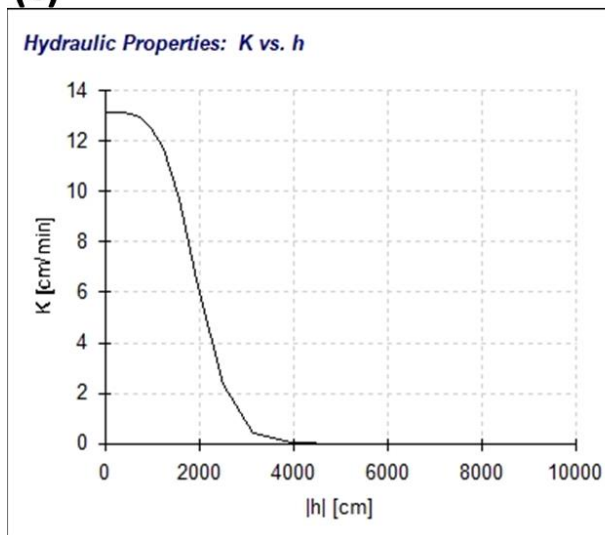
Los resultados de las simulaciones para la densidad de flujo de salida de ambas columnas se presentan en la Figura 4.10. Estos resultados demuestran una notable concordancia con las observaciones experimentales, validando así la calidad de la calibración del modelo hidráulico.

Las diferencias entre los tiempos registrados de inicio de drenaje, 25 y 30 segundos para la Col.1 y Col.2, respectivamente, sugieren respuestas específicas que podrían estar relacionadas con sus características granulométricas. En cuanto al de estado estacionario, ambas columnas alcanzan esta condición rápidamente, indicando la posibilidad de simplificar las pruebas a un modelo de flujo estacionario. En el caso de la Col.1 la densidad de flujo de salida comienza a estabilizarse alrededor antes de los 5 minutos y la Col.2 ligeramente posterior a este tiempo.

Por otra parte, el comportamiento hidráulico de las columnas durante el riego se puede describir en función de los resultados de las propiedades hidráulicas: las curvas de retención de agua y conductividad hidráulica, obtenidas de las simulaciones y

presentadas en la

(c)



(d)

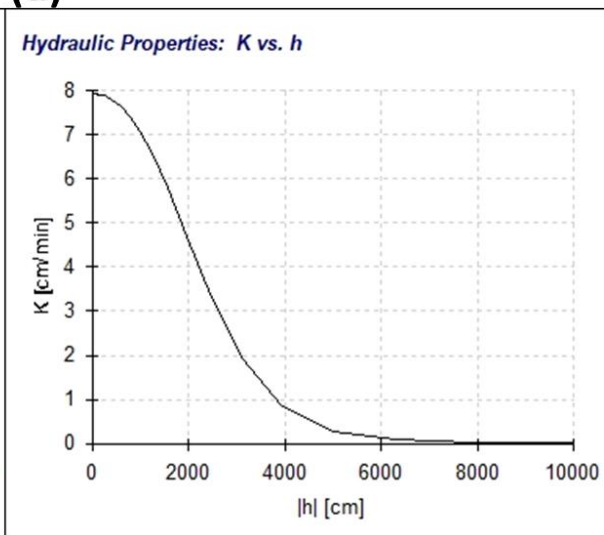
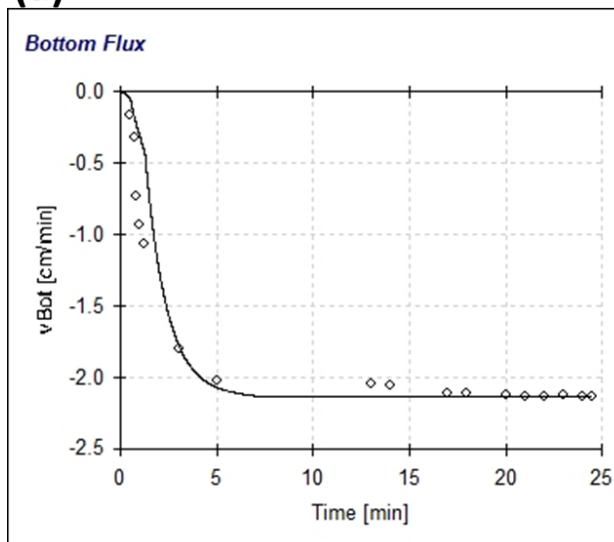


Figura 4.11. Estas curvas describen diferencias significativas entre ambas columnas en cuanto a su capacidad de retención y velocidad de movimiento del agua.

Al analizar las curvas de retención de agua durante la humectación de ambas columnas se destaca que la Col.1 exhibe una curva más pronunciada en comparación con la Col.2. Esto sugiere que la Col.2 retiene más agua y libera más lentamente durante el riego, lo que resulta en un inicio de drenaje más tardío. Por otro lado, la Col.1 presenta una respuesta rápida al riego y una capacidad de drenaje eficiente, reteniendo menos agua y siendo lo suficientemente permeable para permitir un movimiento rápido del agua a través de su perfil.

En lo que respecta a las curvas de conductividad hidráulica, se observa que la Col.1 presenta una pendiente pronunciada, indicando una alta conductividad y sensibilidad a las variaciones de la presión de cabeza y, por ende, a los cambios de humedad. Por otro lado, la Col.2 muestra una conductividad que responde de manera más gradual a las variaciones de la presión de cabeza.

(a)



(b)

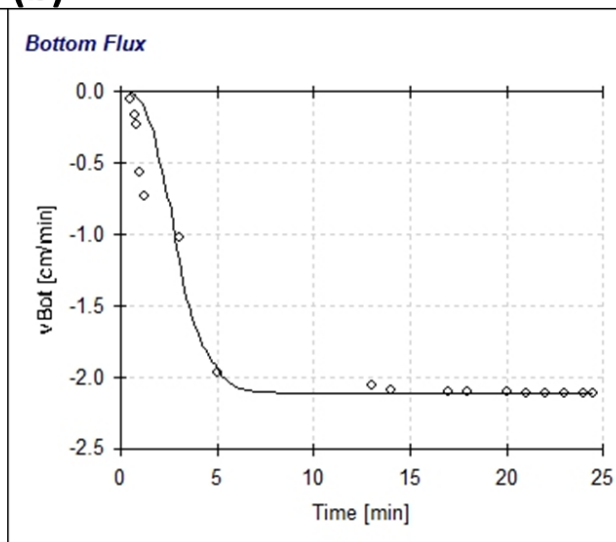
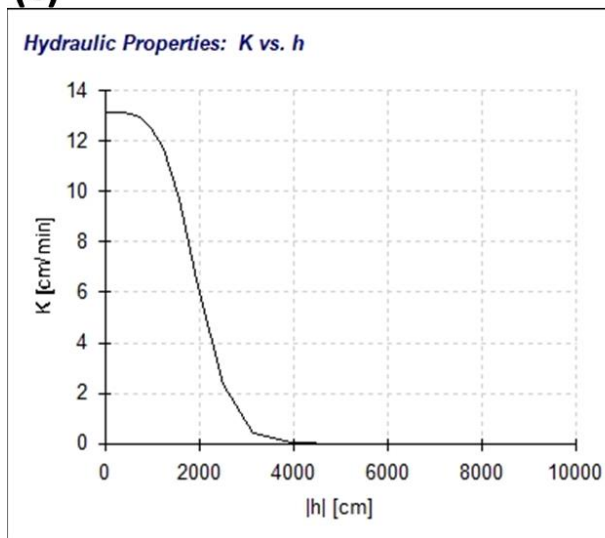


Figura 4.10 Resultados de la calibración del modelo hidráulico correspondientes al drenaje simulado de las pruebas de riego. (a) Densidad de Flujo de Salida Col.1 (b) Densidad de Flujo de Salida Col.2. Datos puntuales corresponden a los valores experimentales, curvas continuas densidad de flujo de salida simulado.

El proceso de calibración del modelo hidráulico reveló que la Col.1 presenta un valor de α levemente superior al de la Col.2, lo que se tradujo en un valor de entrada de aire (AEV) similar para ambas columnas, cercano a los 1800 cm de agua (ver Figuras

(c)



(d)

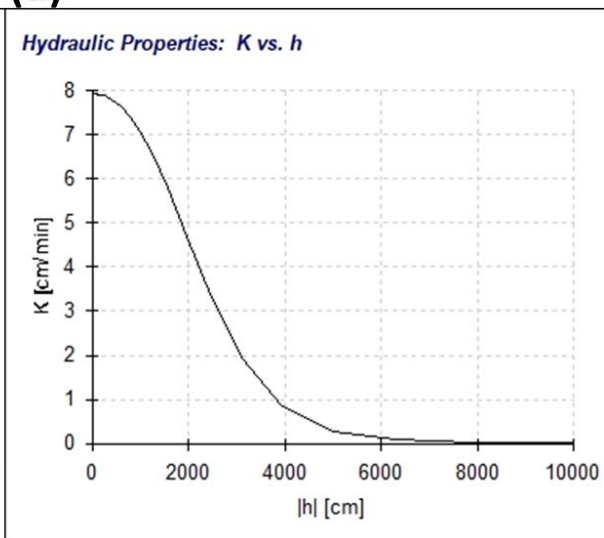
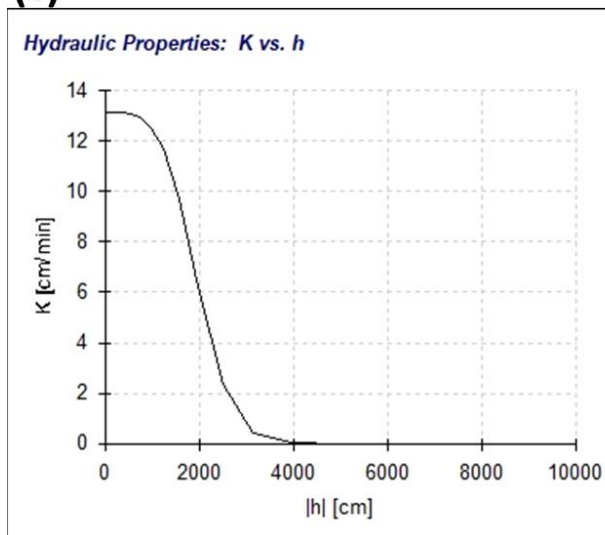


Figura 4.11.a y

(c)



(d)

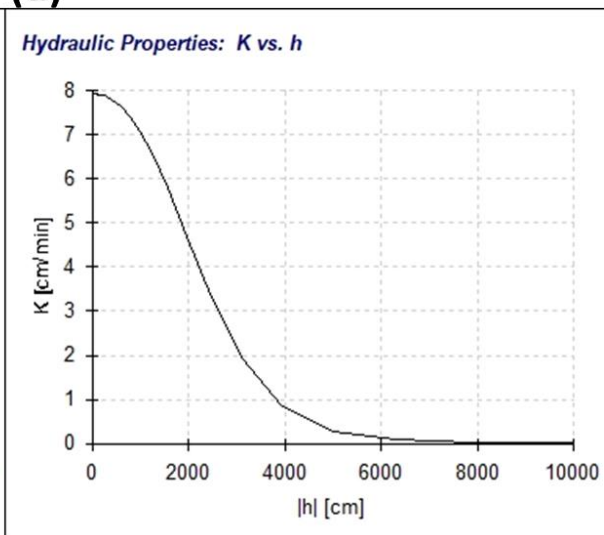


Figura 4.11.b). Por otro lado, durante la calibración, también se observó el efecto del parámetro n , el cual controla la pendiente de la curva de retención de agua. De acuerdo con la teoría, un aumento unitario en la succión en o cerca de la parte más pronunciada de la curva provoca una mayor extracción de agua en suelos de textura gruesa (alto n) en comparación con suelos de textura fina (bajo n) [58]. Nuevamente, esta observación concuerda con los resultados de la calibración y las características granulométricas de las columnas simuladas, confirmando que la Col.1, con valor de n mayor, tiene una textura más gruesa que la Col.2.

De lo discutido anteriormente, se puede inferir que la amplia distribución de finos en la columna de mineral BRS, redujo la permeabilidad del medio, lo que provocó una mayor retención de agua, una menor conductividad hidráulica y una liberación más lenta del agua.

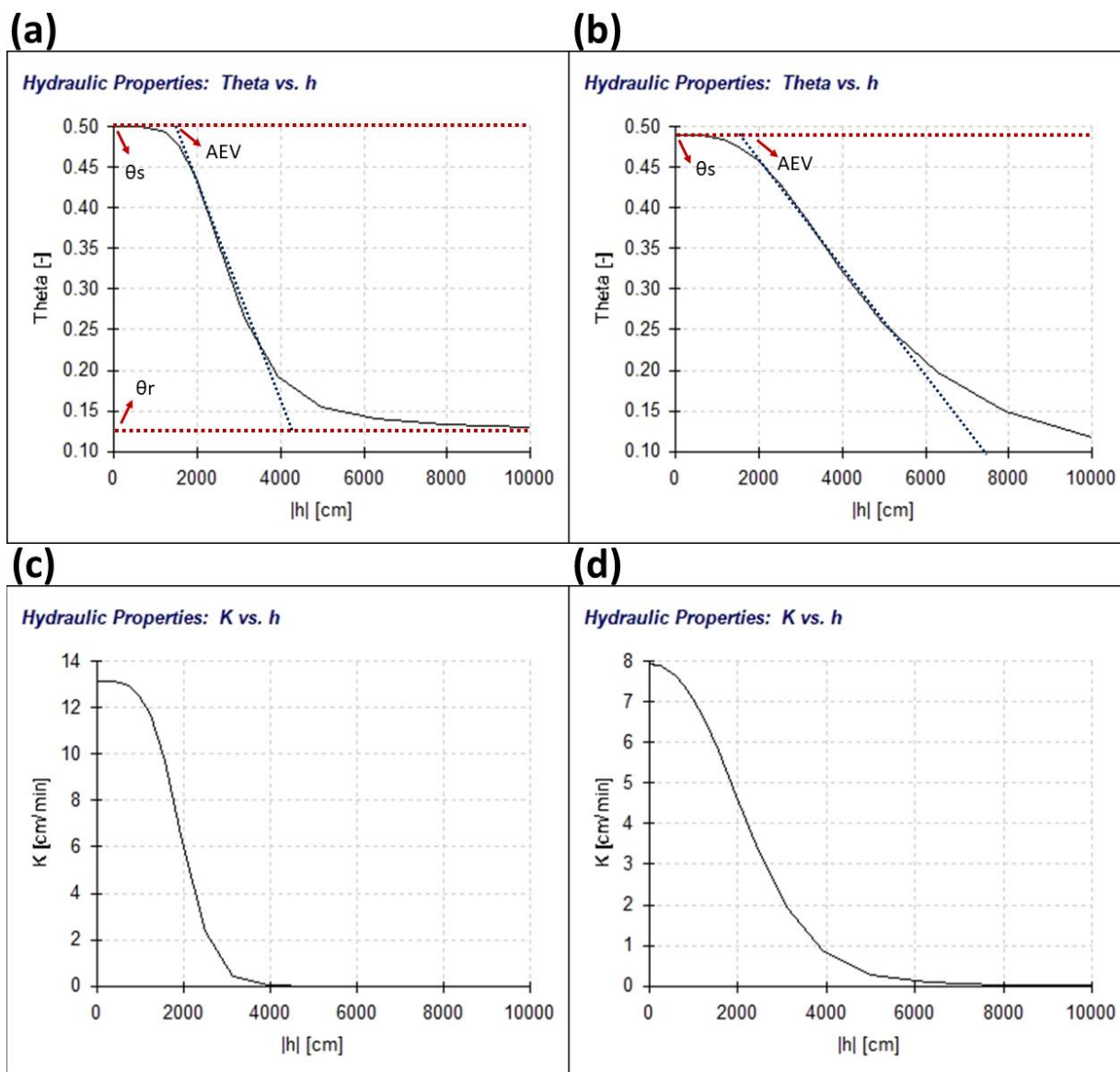


Figura 4.11 Resultados de simulación de pruebas de riego: Propiedades hidráulicas. (a) Curva de retención de humedad de la Col.1. (b) Curva de retención de humedad de la Col.2. (c) Curva de conductividad hidráulica de la Col.1 (d) Curva de conductividad hidráulica de la Col.2.

4.2.3. Calibración del modelo geoquímico

En las Figura 4.12 y Figura 4.13 se presentan los datos experimentalmente medidos de la conductividad iónica y pH del drenaje de las columnas de mineral BRCI-2 y BRS, respectivamente. En ambos casos, se observa que la conductividad comienza a disminuir gradualmente a partir de los 3 minutos y se estabiliza aproximadamente a los 50 minutos de riego. Además, la solución de salida se mantiene en un rango ácido durante la prueba, experimentando un aumento gradual desde pH 3.5 a 4.0.

Este comportamiento de la conductividad iónica y el pH sugiere que está principalmente influenciado por la disolución y dilución rápida de las sales, la cual contribuye con la concentración de iones y acidez del drenaje. En caso de que la dilución del empape fuera el factor determinante, se esperaría que el tiempo en el que se comienza a estabilizar la conductividad coincidiera con el inicio del flujo estacionario de agua, y el pH tendería al valor que posee la solución de riego.

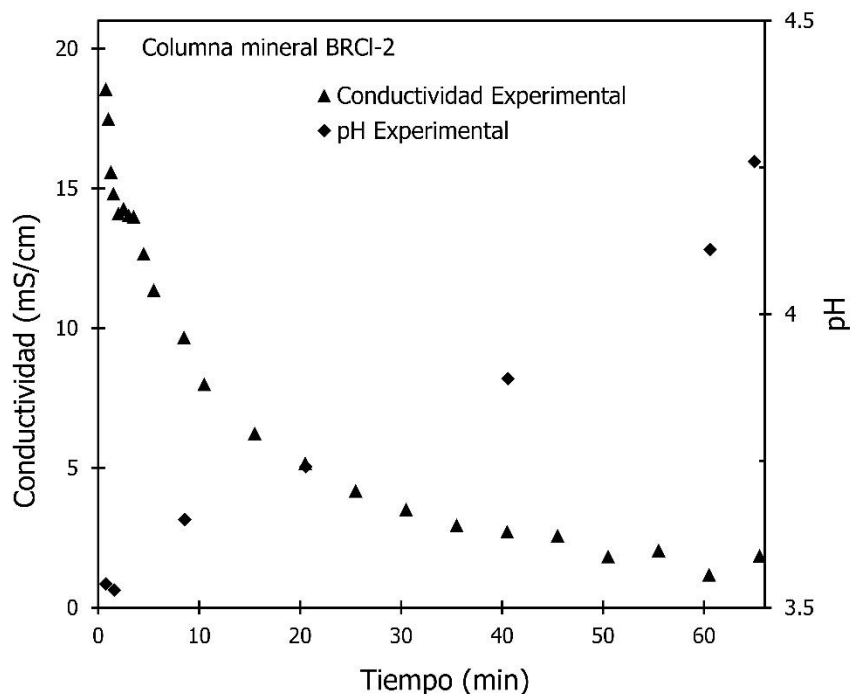


Figura 4.12 Mediciones de conductividad iónica y pH en el drenaje durante la prueba de riego de la columna de mineral de BRCI-2.

Para simular los fenómenos de transporte de solutos al interior de cada columna y, a su vez, calibrar el modelo geoquímico, se consideró que la elevada conductividad inicial del drenaje se debe al rápido inicio de la disolución de sales al comenzar el riego de la columna. Es importante señalar que la calibración del modelo implicó ajustar los resultados de la simulación para que se aproximaran a las mediciones. Sin embargo, se reconoce que estos resultados no reflejan con total exactitud la complejidad real del sistema debido a las simplificaciones y supuestos inherentes a la modelación geoquímica.

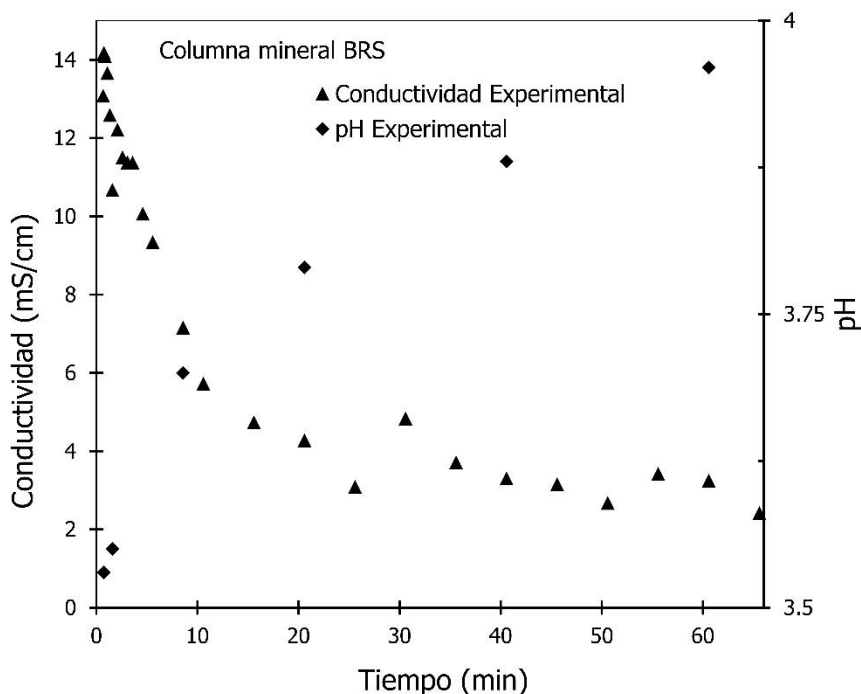


Figura 4.13 Mediciones de conductividad iónica y pH en el drenaje durante la prueba de riego de la columna de mineral del BRS.

4.2.3.1 Definición solución inicial (1001) y solución de riego (3001)

Los códigos de simulación utilizados para definir la solución inicial y de riego en el modelo de cada columna se presentan en la Figura 4.14. La composición de la humedad inicial se caracteriza por una elevada concentración de solutos en comparación con las aguas de lavado, reproduciéndose así el estado de la solución que impregna los rípios después de la estación seca. Se utiliza una composición de la solución inicial basada en la composición medida de las aguas de lavado, pero más concentrada, de modo que el TDS de los primeros segundos del drenaje simulado sea similar al estimado de la solución inicial. El ajuste de la concentración de la solución inicial se llevó a cabo simultáneamente con la definición de la cantidad de moles iniciales de cada sal en el modelo.

4.2.3.2 Definición de fases minerales y modelos cinéticos

La definición de fases minerales en la simulación se centró en los minerales secundarios solubles en agua que experimentan una rápida disolución durante los eventos de lluvia, según lo identificado en la sección 4.1. Los minerales primarios no se consideraron en estas simulaciones debido a que su proceso de disolución implica un tiempo prolongado en comparación con las eflorescencias, que pueden disolverse en cuestión de horas.

En la columna 1 de simulación (Col.1), se incluyeron sales procedentes de los botaderos BRCI-1 y BRCI-2, como magnesioaubertita, aubertita, tamarugita, natrojarosita, pickeringita, yeso, alunógeno, sanderita y kieserita. En contraste, la columna 2 de

simulación (Col.2) presentó un conjunto más sencillo de eflorescencias basado en lo identificado en el botadero BRS, que incluyó únicamente yeso, epsomita y alunógeno.

(a)

```

SOLUTION 1001 #Empape del ripio
units      mol/kgw
temp       18
pH          3.69 charge
Al          3.13E-02
Ca          2.06E-02
Cl          4.40E-02
Cu          1.38E-02
Fe          1.94E-03
K           1.18E-05
Mn          3.17E-03
Mg          4.57E-02
Na          1.31E-02
S(6)       8.60E-02
SOLUTION 3001 #Solución de riego agua potable
units      mol/kgw
temp       18
pH          7.7 charge
C(4)        1.313E-03 CO2(g) -3.5
Al          1.00E-08
Ca          1.25E-05
Cl          2.54E-03
Cu          3.15E-05
Fe(2)       3.37E-06
Fe(3)       2.00E-06
K           1.00E-04
Mg          3.29E-03
Na          8.71E-04
S(6)       1.70E-03
O(0)       1.00E-03 O2(g) -0.678
END
  
```

(b)

```

SOLUTION 1001 #Empape del ripio
units      mol/kgw
temp       18
pH          3.695 charge
Al          1.81E-02
Ca          1.37E-02
Cl          2.49E-03
Cu          2.19E-03
Fe          2.78E-03
K           8.80E-06
Mg          2.61E-02
Mn          2.11E-03
Na          2.46E-04
S(6)       7.05E-02
SOLUTION 3001 #Solución de riego agua potable
units      mol/kgw
temp       18
pH          7.7 charge
C(4)        1.313E-03 CO2(g) -3.5
Al          1.00E-08
Ca          1.25E-05
Cl          2.54E-03
Cu          3.15E-05
Fe(2)       3.37E-06
Fe(3)       2.00E-06
K           1.00E-04
Mg          3.29E-03
Na          8.71E-04
S(6)       1.70E-03
O(0)       1.00E-03 O2(g) -0.678
END
  
```

Figura 4.14 Código PHREEQC utilizado para definir la solución inicial y de riego de la (a) Col.1 y (b) Col.2.

Una vez definidos los minerales, se recopiló la información termodinámica necesaria para el comando PHASES de PHREEQC. En algunos casos, se obtuvo únicamente la constante de equilibrio a 25°C, mientras que en otros casos se contó con expresiones analíticas para calcularla en función de la temperatura. Para las sales sin esta última opción, se realizó el cálculo utilizando la constante definida a 25 °C.

La Figura 4.15 muestra el código de PHREEQC utilizado para definir las fases minerales, detallando las reacciones químicas de cada sal, sus constantes de equilibrio a 25°C y sus regresiones analíticas. En cuanto a la tamarugita y la serie Aubertita-Magnesio-aubertita, la información termodinámica es limitada. Hasta la fecha, no se ha reportado la medición de las constantes de equilibrio, excepto una estimación para la tamarugita [108]. Para la serie Aubertita-Magnesio-aubertita, se recurrió a un valor aproximado basado en una sal de aluminio-sulfato-magnesio; en este caso se utilizó la pickeringita como referencia debido a su mineralogía compleja.

Posteriormente, se definieron las expresiones matemáticas de velocidad para las reacciones cinéticas de disolución de cada sal mediante el uso del comando RATES. La Figura 4.16 presenta un ejemplo de cómo se construyó el código en el módulo, utilizando la condición de la razón de saturación de la fase en la solución.



```

PHASES
Magnesio-aubertite
MgAl(SO4)2Cl:14H2O = 1.000Mg+2 + 1.000Al+3 + 2.000SO4-2 + 1.000Cl- + 14H2O
-log_k -8.06
Aubertite
CuAl(SO4)2Cl:14H2O = 1.000Cu+2 + 1.000Al+3 + 2.000SO4-2 + 1.000Cl- + 14H2O
-log_k -8.06
Tamarugite
NaAl(SO4)2:6H2O = 1.000Na+ + 1.000Al+3 + 2.000SO4-2 + 6.000H2O
-log_k -8.921
Jarosite-Na
NaFe3(SO4)2(OH)6 = 3.000Fe+3 + 1.000Na+ + 2.000SO4-2 + 6.000H2O - 6.000H+
-log_k -11.2
Pickeringite
MgAl2(SO4)4:22H2O = 2.000Al+3 + 1.000Mg+2 + 4.000SO4-2 + 22H2O
-log_k -8.06
Gypsum
CaSO4:2H2O = + 1.0000 Ca+2 + 1.0000 SO4-2 + 2.0000 H2O
#-log_k -4.58
-analytical_expression 82.381 0 -3804.5 -29.9952
Alunogen
Al2(SO4)3:17H2O = 2.0000 Al+3 + 3.0000 SO4-2 + 17.0000 H2O
log_k -6.1279
Kieserite
MgSO4:H2O = 1.0000 Mg+2 + 1.0000 SO4-2 + 1.0000 H2O
#-log_k -0.119
-analytic -3.49669727E+01 1.76920651E-02 2.64049686E+03 1.08857869E+01 -6.34864920E+04 -6.11799971E-05
Sanderite
MgSO4:2H2O = 1.0000 Mg+2 + 1.0000 SO4-2 + 2.0000 H2O
#-log_k 1.443
-analytic 11.61114883 -0.042350517 2.266854391 0.275198996 0.100004157 1.98613E-05
Epsomite
MgSO4:7H2O = 1.0000 Mg+2 + 1.0000 SO4-2 + 7.0000 H2O
#-log_k -1.881
-analytic -1.10425078E+02 4.08263248E-02 3.95268946E+03 3.71600191E+01 -1.07994396E+05 -8.54183412E-05

```

Figura 4.15 Código PHREEQC para comando PHASES. Definición de fases minerales e ingreso de data termodinámica.

```

RATES
Magnesio-aubertite
-mybasic
-start
mole = 0
if SR("Magnesio-aubertite") < 1 then
  k_red = (m()/m0())^(2/3)
  k = m()*k_red*parm(1)/conv_t("s") # kinetics constant, (mol/s)
  rate = k*(1 - SR("Magnesio-aubertite"))
  mole = rate*time()
  if (mole > m()) then mole = m()
endif
save(mole)
-end

```

Figura 4.16 Código PHREEQC para comando Rates.

4.2.3.3 Definición de reacciones cinéticas y equilibrios de fases

Para calibrar el modelo geoquímico, se estableció un equilibrio de fases entre los gases presentes en los poros y los minerales de la columna. Asimismo, se llevó a cabo un proceso iterativo para ajustar la constante cinética y la cantidad de moles iniciales de cada fase mineral. El objetivo era lograr una similitud entre los resultados de la simulación, que abarcan tanto el total de sólidos disueltos (TDS) como el pH, y los datos experimentales, en cuanto a orden de magnitud y evolución temporal. Los resultados de



la calibración se presentan en los códigos PHREEQC para cada columna en la Figura 4.17.

```
(a)
EQUILIBRIUM_PHASES 1001
material 1
O2(g) -0.69
CO2(g) -3.6

KINETICS
material 1
#Sales solubles
Magnesio-aubertite
-parms 5E-4
-m0 2.09e-3
Aubertite
-parms 5E-4
-m0 2.94e-2
Tamarugite
-parms 5E-4
-m0 1.93E-2
Pickeringite
-parms 5E-4
-m0 9.74E-3
Sanderite
-parms 5E-4
-m0 3.89E-2
Kieserite
-parms 5E-4
-m0 4.28E-2
Alunogen
-parms 5E-4
-m0 2.12E-3
#Sales menos solubles
Gypsum
-parms 1.5E-4
-m0 4.38E-2
Jarosite-Na
-parms 1.5E-4
-m0 1.65E-4
END

(b)
EQUILIBRIUM_PHASES 1001
material 1
O2(g) -0.69
CO2(g) -3.6

KINETICS
material 1
#Sales solubles
Epsomite
-parms 5E-4
-m0 5.7E-2
Alunogen
-parms 5E-4
-m0 1.97E-2
#Sales menos solubles
Gypsum
-parms 1.5E-4
-m0 3.00E-2
END
```

Figura 4.17 Código PHREEQC calibrado para comando EQUILIBRIUM_PHASES y KINETICS de la (a) Col.1 y (b) Col.2.

La estimación de la proporción de sales eflorescentes presentes en el mineral de cada columna se realizó basándose en la composición química de las aguas de lavado. Dichas aguas representan no solo la dilución del empape del mineral, sino también la disolución de las sales solubles, o al menos una fracción de ellas. Para este análisis, se adoptó como unidad de medida 1 litro de la solución de lavado, con el fin de calcular la cantidad de cada sal disuelta en solución.

En el caso de la Col.1 se estableció que las concentraciones de Cu, Ca y Fe en la solución corresponden exclusivamente a las sales de aubertita, yeso y natrojarosita, respectivamente. Posteriormente, se realizó un cálculo para distribuir el porcentaje en peso del Mg. Así, el total de Mg se dividió asignando un 10% correspondiente a la pickeringita, 40% a la sanderita, 44% a la kieserita y un 3% a la magnesioaubertita, reservando el porcentaje restante en solución. En cuanto al alunógeno, se asoció su porcentaje en peso a un 6% del total de Al. Para la tamarugita, se empleó una proporción del 67% del total de Na disuelto para su estimación.

En cuanto a la Col.2, se estableció que las concentraciones de Ca, Al y Mg en la solución de lavado corresponden íntegramente a las sales de yeso, alunógeno y epsomita, respectivamente. Los detalles de estas estimaciones se presentan en Anexos 8.10. A continuación, se presentan las proporciones en peso estimadas de cada fase en relación con el total de eflorescencias en cada columna.



Tabla 4.4 Proporción en peso de fases minerales solubles en cada columna de simulación.

Fase Mineral	Col. 1 % p/p	Col.2 %p/p
Aubertita	30.8	-
Magnesioaubertita	2.2	-
Tamarugita	12.0	-
Natrojarosita	1.2	-
Pickeringita	15.4	-
Yeso	14	16
Alunógeno	2.5	39.9
Epsomita		43.9
Sanderita	11.2	-
Kieserita	10.9	-

Durante el proceso de calibración, se determinó la cantidad inicial de moles de cada eflorescencia en cada celda (m_0) de manera que el valor máximo alcanzado de TDS se situara dentro del rango esperado. Se estimó que el porcentaje de sales presentes en la carga de mineral en cada columna, Col.1 y Col.2, corresponde a un 3.48 % y 2.06 %, respectivamente. Además, se estableció un parámetro constante cinética (*parms*) general para las sales más solubles ($5E-4$), es decir, todas las del listado excepto yeso y natrojarosita, que presentan menor solubilidad en agua y, por tanto, una constante cinética inferior ($1.5E-4$)

4.2.3.4 Resultados simulación transporte de solutos en columnas de riego

En la Figuras Figura 4.18 y Figura 4.19, se presentan en línea continua los resultados del TDS y pH del drenaje simulado de cada prueba de riego. Estos valores son comparados con los datos puntuales del pH medido y TDS estimado. Este último se calculó a partir de la conductividad iónica medida experimentalmente y el factor de conversión, los cuales corresponden a 0.85 y 0.83 para las aguas de lavado provenientes del mineral BRCl-2 y BRS, respectivamente. En general, el modelo hidrogeoquímico muestra un buen ajuste y permite reproducir fenomenológicamente la disolución de eflorescencias y dilución del empape de las columnas de ripios.

Se observa que la curva de TDS simulada, tanto para la Col.1 como la Col.2, presenta similitudes con los resultados experimentales, tanto en el rango de medición (entre 20 y 1 gpl para la Col.1 y entre 12 y 1 gpl en la Col.2) como en el comportamiento de disminución gradual en el tiempo. Las principales diferencias se observan en el tiempo en que alcanza el máximo de TDS; este se presenta de forma retardada en las simulaciones en aproximadamente 30 segundos. Por otro lado, respecto al pH simulado, es el que presenta mayores diferencias, sin embargo, mantiene el mismo comportamiento en el tiempo, con la diferencia de que el pH es menor (solución más ácida).

Es importante tener en cuenta que las simulaciones consideran condiciones ideales, tales como un riego uniforme en la parte superior de la columna, una distribución homogénea de sales y humedad a lo largo del perfil. Estas condiciones son difíciles de replicar en la realidad, lo que explica las ligeras discrepancias entre los resultados experimentales y las simulaciones. Asimismo, es importante tener en cuenta que se utilizaron supuestos termodinámicos, los cuales también influyen en estos resultados. Las constantes de equilibrio empleadas para la serie aubertita-magnesio-aubertita y tamarugita, así como las simplificaciones de esta constante a 25°C en lugar de 18°C debido a la falta de propiedades termodinámicas de algunas fases, podrían haber ocasionado una mayor acidez en el sistema. Por último, las diferencias también se podrían atribuir a los supuestos utilizados tanto para la composición de la humedad inicial como para la proporción y cantidad estimada de cada sal.

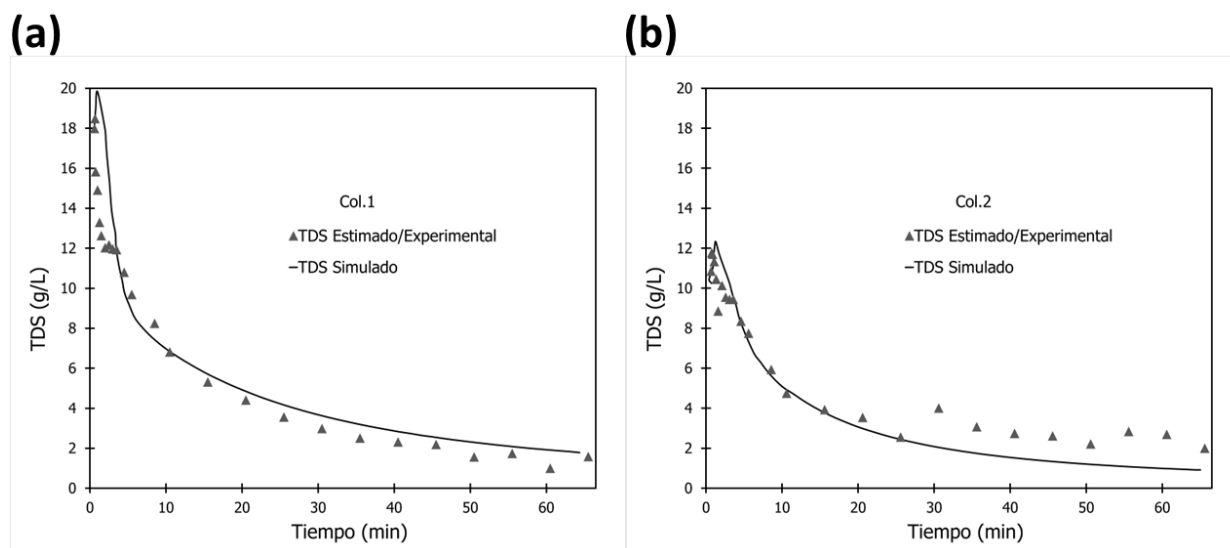


Figura 4.18 Resultados de simulación de pruebas de riego: TDS en función del tiempo para (a) Col.1 y (b) Col.2.

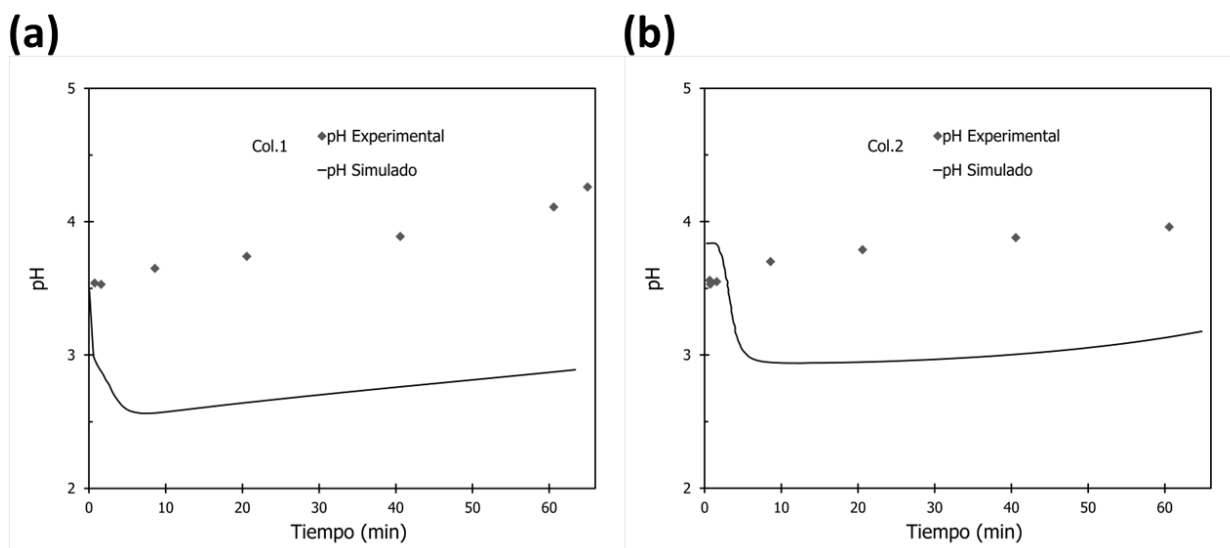


Figura 4.19 Resultados de simulación de pruebas de riego: pH en función del tiempo para (a) Col.1 y (b) Col.2.

4.3. Simulación del drenaje ácido-salino 1D en botaderos de rípios de lixiviación

En la siguiente sección se presentarán y discutirán los resultados principales obtenidos en las simulaciones para los dos casos de estudio, considerando 12, 24 y 48 h de lluvia *muy fuerte*, y 24 h de lluvia *fuerte* y *torrencial*. Los resultados analizados abarcaran aspectos como la densidad de flujo de salida o drenaje, el total de sólidos disueltos, la conductividad iónica, el pH y la concentración de algunas especies. La discusión se centrará en analizar como varía el potencial de drenaje ácido-salino del talud conforme al periodo e intensidad de lluvia. Esto a su vez analizado desde la perspectiva si el mineral depositado en el botadero fue lixiviado en medio convencional o en sulfato-cloruro.

4.3.1. Potencial del drenaje ácido salino

En la Figura 4.20, se muestra la evolución del TDS del drenaje de cada talud simulado en relación con la densidad de flujo de salida durante 24 horas de lluvia de 30 mm/h. Antes de iniciar el drenaje, alrededor de las 10 y 13 horas de lluvia para el Caso 1 y Caso 2, respectivamente, se observa en el fondo del talud una concentración significativa de solutos, superando los 150 g/L en comparación a la humedad inicial establecida. Esto fenómeno se atribuye a la disolución rápida de sales debido al avance del frente de humedad durante las primeras horas de lluvia, movilizandolos hacia el fondo del perfil y concentrándolos antes de que comience el drenaje.

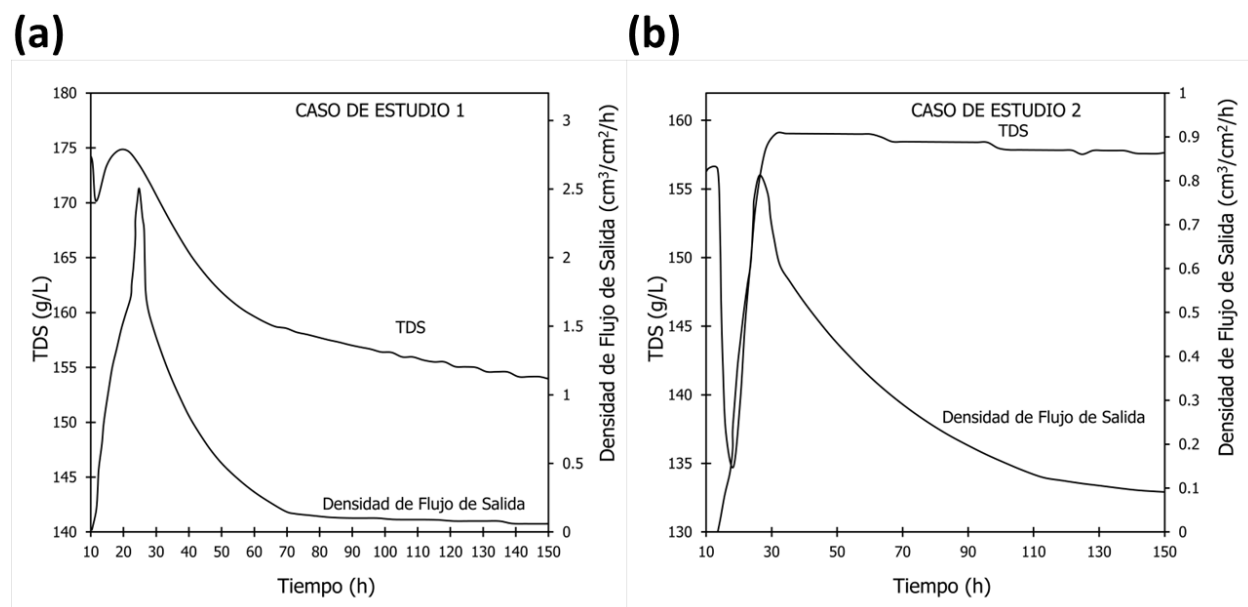


Figura 4.20 TDS y Densidad de Flujo de Salida del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.



Una vez iniciado el drenaje, ambos casos experimentan una disminución del TDS, siendo más pronunciada en el Caso 2. Este descenso se atribuye al aumento rápido del flujo de agua en el fondo del talud, provocando la dilución del drenaje durante un periodo breve: 1 hora para el Caso 1 y 5 horas para el Caso 2. La concentración de solutos vuelve a aumentar a medida que el flujo de agua se desplaza a lo largo del talud, generando una mayor disolución de sales y movimiento de solutos. La subida en el Caso 1 se produce antes, dado que hay una mayor cantidad de sales solubles que en el Caso 2. Se registra un máximo de 175 g/L a las 21 horas en el Caso 1 y 159 g/L a las 34 horas en el Caso 2.

En la simulación del Caso 1, posterior a las 21 horas, se observa un drenaje cada vez más diluido. Esto se puede atribuir al rápido aumento del flujo de agua de salida y a que las sales del sistema se están agotando. En contraste, en el Caso 2 no se observa este efecto de dilución del drenaje posterior a la lluvia, principalmente porque la densidad de flujo de salida es aproximadamente un orden inferior que el del Caso 1, lo que provoca que este sea más concentrado. Además, es posible que persista una cantidad significativa de sales en el talud sin disolver, por lo que la humedad retenida continuará disolviéndolas.

Por otra parte, se evidencia una diferencia clara respecto al máximo flujo que puede permitir cada botadero. El Caso 1, que representa un mineral apilado previamente aglomerado, exhibe una mejor capacidad para el flujo de agua en comparación con el Caso 2, que representa minerales sin dicho tratamiento y con un mayor porcentaje de finos. La mayor conductividad hidráulica del botadero del Caso 1 permite alcanzar un flujo de drenaje más elevado, llegando a $2.5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$, mientras que el botadero del Caso 2 alcanza un máximo de $0.77 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$ debido a una mayor retención de humedad.

El botadero del Caso 1, al permitir un mayor flujo de agua, tiende a diluir en mayor grado la concentración del drenaje, debido a un movimiento más rápido de los solutos, y en consecuencia una mayor disolución de sales. Los fenómenos de transporte de solutos que predominan en ambas simulaciones se representan por el transporte advectivo y las reacciones químicas de disolución de sales. Este contraste en la capacidad de flujo entre ambos botaderos tiene implicancias directas en la dinámica del drenaje y en la dilución de solutos a lo largo del perfil del talud.

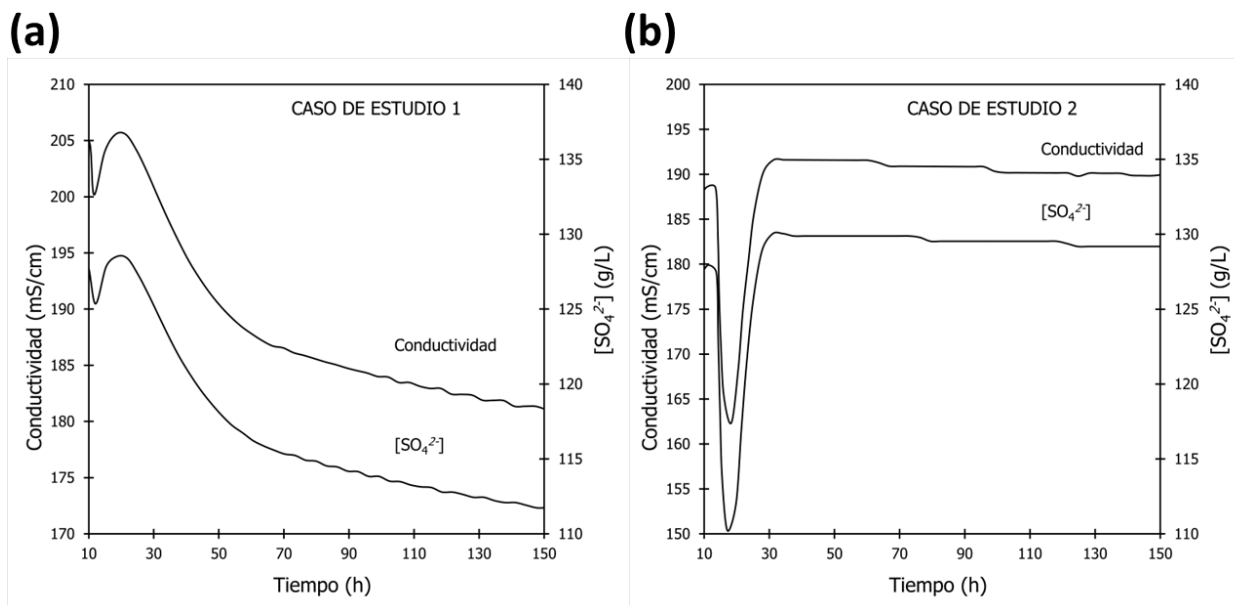


Figura 4.21 Conductividad iónica y concentración de sulfato del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.

En la Figura 4.21, se presentan las curvas de conductividad iónica y concentración de sulfato en el flujo de salida, ambas siguiendo un comportamiento proporcional al TDS. La conductividad alcanza su máximo valor de aproximadamente 206 mS/cm en el Caso 1 y 192 mS/cm en el Caso 2. Este comportamiento está influenciado principalmente por la concentración de los iones sulfato, que se encuentra en mayor proporción que las otras especies en solución (ver Figura 4.22). La elevada concentración de sulfato se debe tanto a la dilución de la humedad inicial contenida en el botadero como a la disolución de sales compuestas por sulfato. La relación proporcional entre la conductividad y la concentración de sulfato destaca la importancia de este ion como un indicador clave de la calidad del agua en términos de contenido de sales disueltas y su impacto ambiental asociado.

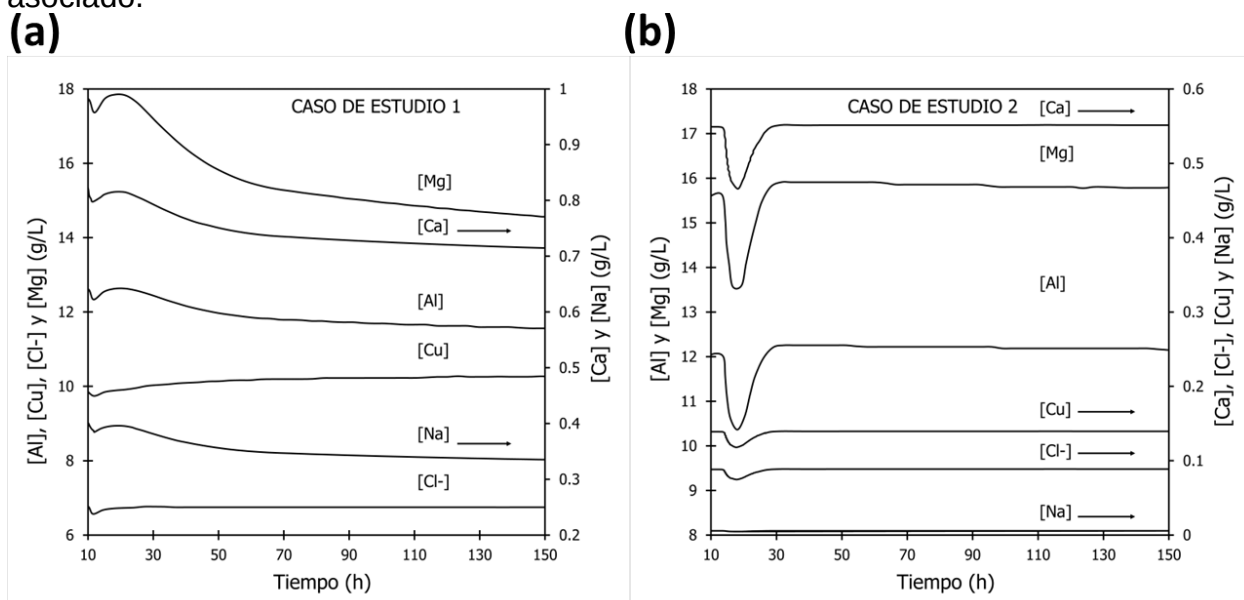




Figura 4.22 Concentración de Al, Ca, Cl, Cu, Mg y Na del drenaje para 24 h de lluvia de 30 mm/h. (a) Caso de estudio 1. (b) Caso de estudio 2.

En la Figura 4.22, la concentración de magnesio, calcio, aluminio y sodio en el drenaje del Caso 1 tienden a disminuir posterior a las 21 horas de lluvia, sugiriendo la posible disolución completa de sales como pickeringita, tamarugita, yeso, alunógeno, natrojarosita y sulfatos de magnesio. Posterior a este tiempo, únicamente persistiría el movimiento de solutos a lo largo del perfil del talud. Sin embargo, tanto el cobre como el cloruro muestran una tendencia a aumentar su concentración en el tiempo. Esto se debe a que la totalidad de las sales que componen inicialmente el botadero del Caso 1 presenta una mayor proporción en peso de aubertita, permitiendo una continua disolución en la humedad retenida.

En el Caso 2, la concentración de calcio, magnesio y aluminio sigue el mismo comportamiento que el TDS, lo cual indica una disolución más lenta del yeso, alunógeno y epsomita debido al flujo de agua reducido en este caso. El comportamiento del cobre, cloruro y sodio es diferente, ya que el aporte de estos solutos en el drenaje proviene de la humedad inicial del talud y no de la disolución de sales de estas especies. Estos últimos alcanzan su punto máximo de concentración posterior al cese de lluvia, aproximadamente a las 27 horas.

Finalmente, además de la elevada concentración salina presente en el drenaje de ambos casos, se destaca su marcada acidez, siendo el drenaje del Caso 1 el que exhibe un rango de pH inferior (ver Figura 4.23). Esta diferencia se atribuye a una mayor disolución de sales durante el periodo de lluvia, que contribuyen a la acidez del sistema. Como resultado, el potencial de drenaje ácido salino es superior en el botadero del Caso 1 durante las primeras horas de lluvia ya que alcanza un TDS superior al Caso 2. Esto se debe a la mayor cantidad de sales disueltas de metales pesados y cloruro, así como una humedad inicial más concentrada en solutos. Este potencial se intensifica aún más, ya que el botadero clorurado del Caso 1 puede comenzar a drenar antes y alcanzar flujos de drenajes ácidos-salinos superiores. Asimismo, en el Caso 1 se logra una mayor disolución de sales y descarga de solutos al ambiente. Una vez alcanzado un flujo estacionario, el efecto de ambos drenajes es igualmente significativo.

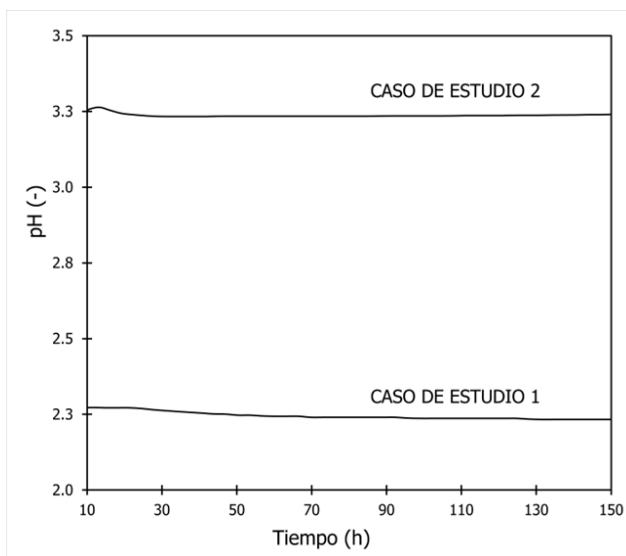


Figura 4.23 Variaci3n del pH en funci3n del tiempo para el drenaje del Caso de estudio 1 y 2.

4.3.2. Efecto del periodo de lluvia en el potencial de drenaje ácidu-salino

A continuaci3n, se analizará el impacto que genera la variaci3n de la duraci3n de un evento de lluvia de intensidad 30 mm/h en el potencial de drenaje ácidu salino para botadero del Caso 1. En la

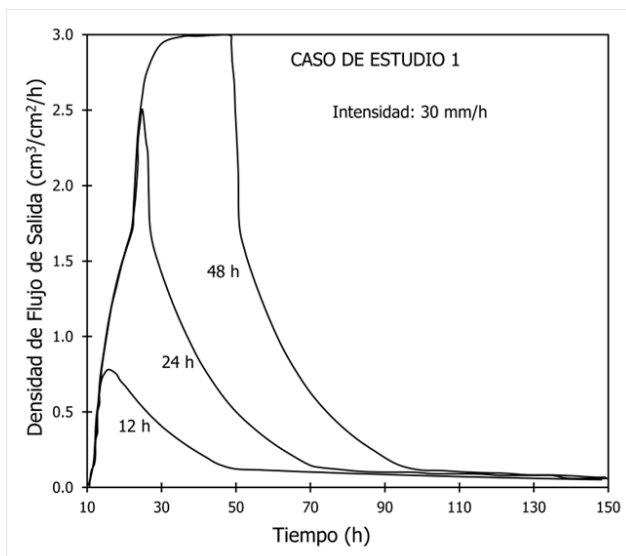


Figura 4.24, se recopilan las densidades de flujo de salida para las tres simulaciones de periodo de lluvia. La simulaci3n de 48 horas de lluvia revela que, despu3s de las 35 horas, el drenaje alcanza un flujo estacionario, mientras que, para solo 12 horas de lluvia, el drenaje logra alcanzar como máximu una densidad de flujo de 0.78 cm³/cm²/h. Al considerar los tres periodos de lluvia, se observa que, para la duraci3n de 48 horas, se requiere un tiempo adicional para alcanzar el estado estacionario posterior al término de

la lluvia, debido al mayor volumen de agua que debe evacuar para estabilizar la densidad de flujo de salida a $0.06 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$.

En cuanto al comportamiento del TDS en los drenajes generados, según se muestra en la Figura 4.25, se observa que, para los tres periodos, se alcanza un máximo cercano a los 175 g/L . Sin embargo, existe una diferencia sustancial: en el periodo de 12 horas, se percibe una leve tendencia al aumento del TDS después de la lluvia, y luego este se mantiene relativamente constante en el tiempo; en contraste, con un periodo de 48 horas, el drenaje tiende a ser más diluido después de las 21 horas de precipitación. Esta mayor dilución se debe al tiempo de lluvia suficiente para movilizar los solutos a lo largo del perfil y descargarlos del talud, resultando en un drenaje cada vez más diluido, que alcanza aproximadamente los 85 g/L . La duración de 12 horas de lluvia no es suficiente para movilizar considerablemente los solutos, lo que explica por qué el drenaje resulta más concentrado en este caso.

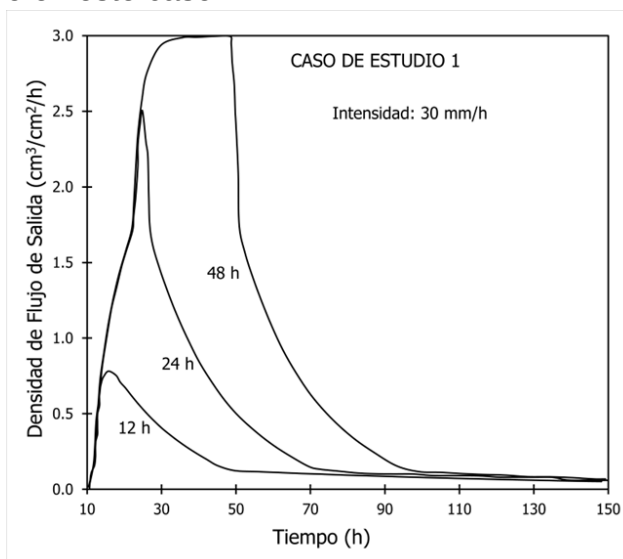


Figura 4.24 Densidad de Flujo de salida del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.

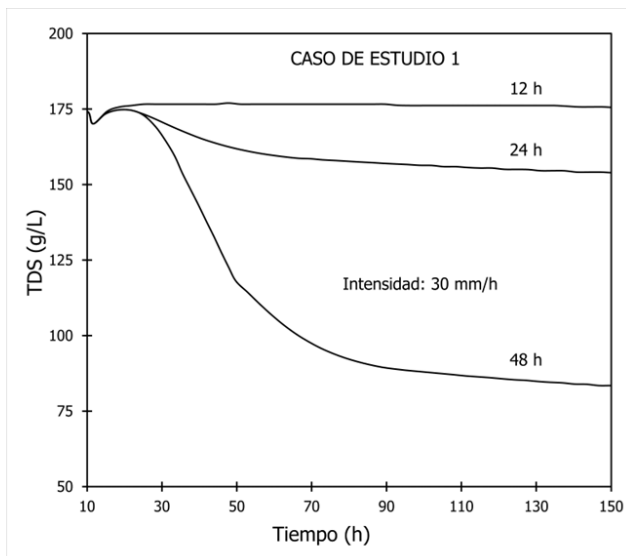


Figura 4.25 TDS del drenaje del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.

El rango de pH para los tres casos, como se muestra en la Figura 4.26, no presentan diferencias significativas, ya que se mantienen en un nivel ácido. No obstante, es posible relacionar el cambio de pH con la disolución de sales. La simulación de 12 horas de lluvia indica que el pH permanece relativamente constante en el tiempo, lo que sugiere una disolución mínima de sales. En cambio, en la simulación de 48 horas de lluvia, se observa que el drenaje se vuelve más ácido entre las 21 y 48 horas, a pesar de que el drenaje se diluye cada vez más. Este fenómeno se puede explicar por un movimiento más lento de la acidez a lo largo del talud después de la disolución de sales. Además, durante este periodo continúa la disolución de la aubertita, que es la sal de mayor proporción, contribuyendo significativamente a la acidez en el drenaje.

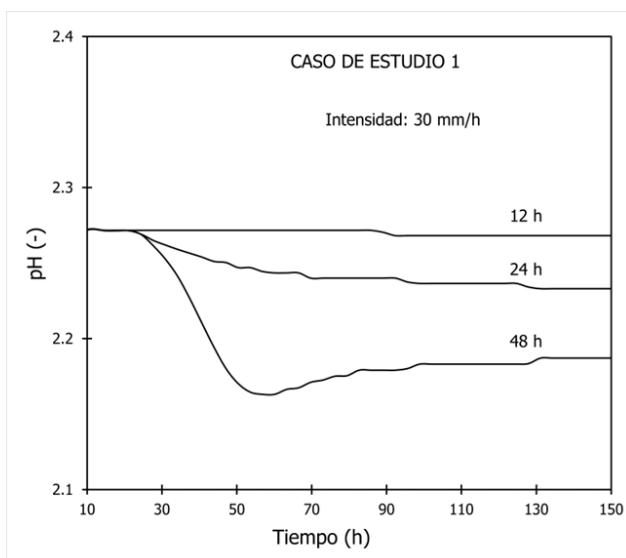


Figura 4.26 pH del drenaje del Caso de estudio 1 para simulación de lluvia de intensidad 30 mm/h durante 12, 24 y 48 horas.

Un aumento en el periodo de tiempo de lluvia tiene un impacto significativo en el potencial de drenaje ácido salino en el talud de un botadero de mineral lixiviado en medio cloruro-sulfato. Este incremento se atribuye no solo al aumento de la densidad de flujo de salida, sino principalmente a la posibilidad de una mayor descarga de solutos a lo largo del tiempo, manteniendo condiciones ácidas y elevados niveles de sólidos disueltos. No obstante, resulta notable que después de las 100 horas, el drenaje generado por un periodo de 12 horas de lluvia destaca en términos de TDS, superando en aproximadamente 100 g/L al producido por un periodo de 48 horas.

4.3.3. Efecto de la intensidad de lluvia en el potencial de drenaje ácido-salino

Por último, se analizará el impacto que genera la variación de la intensidad de una lluvia durante 24 horas en el potencial de drenaje ácido salino para el botadero del Caso 2. La Figura 4.27 presenta los flujos de salida correspondientes a las tres simulaciones de intensidad de lluvia: 15, 30 y 60 mm/h. Se aprecia que un cambio en la intensidad de lluvia afecta el inicio del drenaje, siendo este más temprano con una intensidad de 60 mm/h, manifestándose aproximadamente a las 8 horas, en contraste con la intensidad de 15 mm/h, que retrasa el inicio del drenaje hasta las 21 horas. Además, se observa como la densidad de flujo de drenaje aumenta proporcionalmente a la intensidad de la lluvia, alcanzando un flujo máximo de $4.5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$ cuando la intensidad es de 60 mm/h, a diferencia de la intensidad de 15 mm/h, donde la densidad de flujo de drenaje es mínimo en comparación con las otras dos intensidades, llegando como máximo a $0.08 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$.

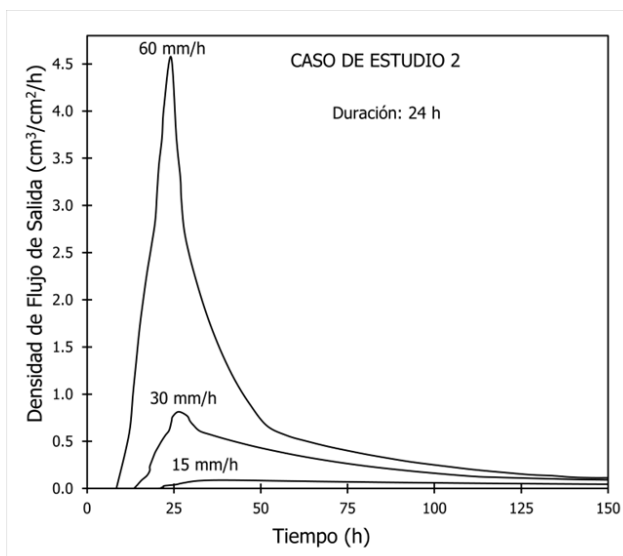


Figura 4.27 Densidad de Flujo de salida del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.

En la Figura 4.28, se observa que el descenso del TDS al inicio del drenaje se desplaza hacia la derecha conforme disminuye la intensidad de la lluvia. En condiciones de baja intensidad de lluvia, el drenaje muestra un TDS más elevado en el tiempo, principalmente debido a su bajo flujo, lo que resulta en una mayor concentración de solutos. Por otro lado, con una intensidad superior de 60 mm/h, se observa una dilución progresiva del drenaje con el tiempo, estabilizándose alrededor de las 100 horas en aproximadamente 7.5 g/L. Este comportamiento sugiere que un aumento en la intensidad de lluvia favorece una mayor dilución del drenaje, ya que un flujo más elevado posibilita un transporte más rápido de solutos a lo largo del perfil, una mayor disolución de sales y una descarga más eficiente de solutos. En cuanto a los niveles de contaminantes, el efecto de una lluvia de baja intensidad se vuelve más significativo una vez que se alcanza un flujo estacionario después del evento de lluvia, ya que mantiene un TDS superior en comparación con las otras dos intensidades.

Finalmente, en la Figura 4.29, se observa que, bajo una intensidad de lluvia de 15 mm/h, el pH disminuye después de las 26 horas debido a la disolución de sales durante la lluvia y luego se mantiene relativamente constante en el tiempo. Sin embargo, esta disminución no es muy significativa, lo que se traduce en una baja proporción de sales disueltas. El pH obtenido en la simulación con una lluvia de 60 mm/h es particularmente interesante, ya que muestra cómo el ácido del drenaje puede comenzar a neutralizarse. A pesar de la mayor cantidad esperada de sales disueltas durante el evento de lluvia, el pH del drenaje no tiende a disminuir posterior a la lluvia, lo cual está relacionado con la magnitud del flujo de drenaje y su proceso de dilución, el cual parece no involucrar la disolución adicional de sales.

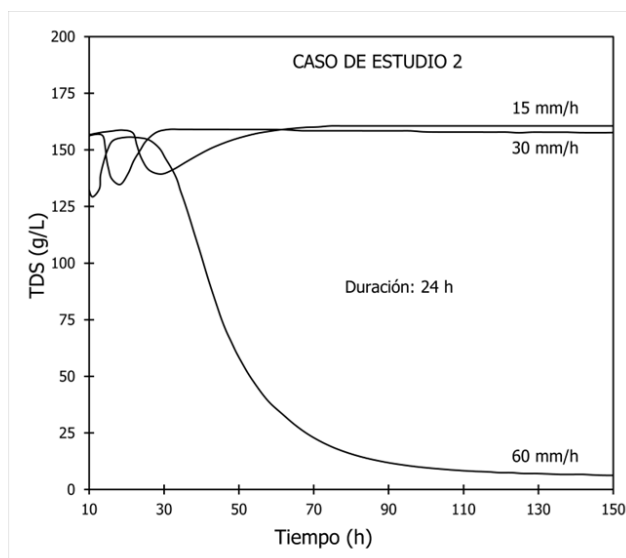


Figura 4.28 TDS del drenaje del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.

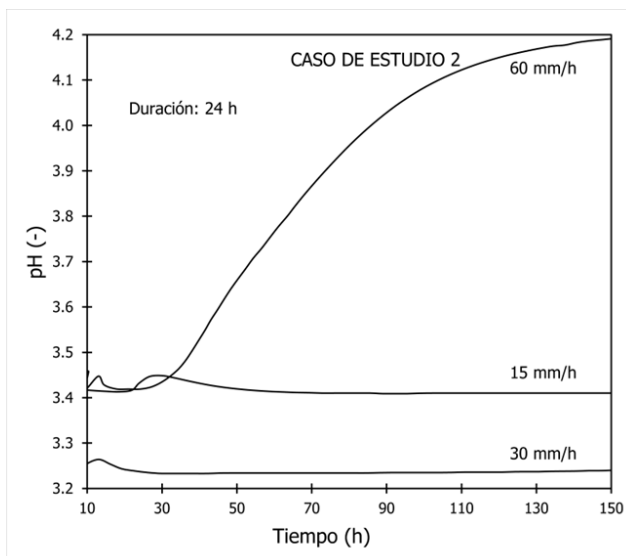


Figura 4.29 pH del drenaje del Caso de estudio 2 para simulación de 24 h de lluvia de intensidad 15, 30 y 60 mm/h.

El incremento en la intensidad de la lluvia tiene un impacto notorio en el potencial de drenaje ácido salino en el talud del botadero de mineral lixiviado en medio sulfato, especialmente durante las primeras 21 horas de lluvia. Este impacto se refleja en el tiempo de inicio próximo del drenaje, el flujo de salida y el TDS alcanzado. Sin embargo, en el largo plazo, el efecto de una lluvia de baja intensidad presenta un mayor impacto debido a la elevada concentración de solutos.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Los depósitos de ripios de lixiviación estudiados presentan condiciones favorables para la precipitación de minerales secundarios, influenciados principalmente por su ubicación en un clima templado, con periodos largos de sequías, así como la impregnación de una solución ácida rica en metales, sulfato y cloruro. La abundancia y variedad mineralógica de las eflorescencias están intrínsecamente relacionadas con la composición química de la humedad del mineral depositado en el botadero. La formación y disolución de las sales altamente solubles juegan un papel importante en el almacenamiento temporal de acidez y metales. Las características del agua de lavado, con un pH bajo y alta concentración de sólidos disueltos, reflejan la composición química potencial de la escorrentía superficial en las zonas de acumulación de estas sales, característicos de los drenajes ácidos salinos asociados a la disolución de eflorescencias que precipitan en estas instalaciones mineras.

En esta investigación se identificó una variedad de minerales secundarios de sulfato y cloruro hidratados de Cu, Mg, Na, Fe y Al en las muestras de eflorescencias recolectadas de los botaderos. Estos resultados subrayan la riqueza y diversidad de minerales secundarios presentes en el botadero, marcando así un avance fundamental en la comprensión de la mineralogía compleja en estos entornos, que anteriormente no habían sido objeto de investigación. Paralelamente, se han logrado avances significativos en la identificación y caracterización de minerales secundarios a través de la espectroscopia Raman, estableciendo patrones espectrales para la serie aubertita-magnesioaubertita, escasamente descritos en la literatura y que varían según la proporción de Cu/Mg y el grado de hidratación de la sal eflorescente.

Asimismo, se observó una secuencia paragenética de precipitación de eflorescencias en áreas húmedas del talud y en puntos de drenaje, la cual refleja la química de las soluciones evaporadas en los botaderos. Esta secuencia incluye la precipitación inicial de cristales verdes y azulados de la serie aubertita-magnesioaubertita, seguidos por una capa pastosa de natrojarosita en tonos amarillos, y finalmente, otra capa blanca compuesta de tamarugita y pickeringita. También, se ha explorado la secuencia de formación de costras de sales en la superficie del talud, que comienza con yeso, seguido de cristales de la serie aubertita-magnesioaubertita cubiertos por una capa polvorienta de sulfatos de Al y Mg.

Por otro lado, la modelación y simulación hidrogeoquímica permiten la incorporación y cuantificación de diferentes fenómenos relacionados con el comportamiento ambiental de los botaderos de ripios lixiviación: infiltración de agua (lluvia), drenaje, interacciones agua-roca/sales/empape y movilización de solutos. El desarrollo de un modelo hidrogeoquímico fue factible gracias a la simulación de las pruebas de riego de columnas de ripios, que proporcionaron información valiosa sobre la zona de alta permeabilidad que constituyen los taludes de los botaderos, cuyas conductividades hidráulicas saturadas estimadas superan incluso en un orden de magnitud a las medidas en instalaciones mineras (ver Tabla 2.2).



Los resultados obtenidos, tanto en los experimentos como en las simulaciones, corroboran la hipótesis inicial: un mayor contenido de cloruro en los botaderos de rípios incrementa el potencial de generación de drenaje ácido-salino. Este fenómeno se relaciona con la precipitación de sales de la serie aubertita-magnesio-aubertita y su rápida disolución durante eventos de lluvia. Se ha detectado que el drenaje de estos botaderos presenta un nivel de acidez notablemente mayor, con un pH de 2.3, comparado con 3.3 en los botaderos sin cloruro, además de una conductividad iónica más alta, alcanzando 206 mS/cm frente a los 192 mS/cm del segundo tipo. Otras propiedades fisicoquímicas predichas de estos drenajes indican que pueden alcanzar máximos de TDS cercanos a 175 gpl y concentraciones de SO_4^{2-} de 195 g/L, Mg 18 g/L, Al 13 g/L, Cu 10 g/L y Cl^- 7 g/L. Estas diferencias pueden atribuirse a la mayor concentración y diversidad de sales eflorescentes solubles presentes, así como al elevado contenido de cloruro.

Se identificaron diferencias significativas en las características granulométricas entre los dos tipos de minerales: el mineral curado y aglomerado en medio cloruro presentó un P80 de 4.5 mm, en contraste con el mineral lixiviado en medio convencional de sulfato, que tuvo un P80 de 3.6 mm. La columna de mineral aglomerado, caracterizada por una granulometría más gruesa y estrecha, exhibió una mayor conductividad hidráulica, alcanzando 13.14 cm/min en las pruebas de riego. En cambio, el mineral lixiviado de manera convencional, con una distribución granulométrica más amplia y fina, mostró una permeabilidad reducida, lo que condujo a una mayor retención de agua y una conductividad hidráulica más baja, de solo 7.93 cm/min. Estas diferencias revelan el papel fundamental que desempeñan las características granulométricas en la determinación del comportamiento hidráulico y en el potencial de drenaje ácido salino, especialmente en botaderos de mineral aglomerado, donde el drenaje tiende a ser más rápido.

Los drenajes que se originan en la zona de alta permeabilidad de botaderos de rípios de lixiviación pueden tener un impacto ambiental inmediato, en cuestión de horas, debido a la rápida disolución de eflorescencias salinas y la dilución del empape con elevadas concentraciones de metales, sulfato y cloruro. La calidad química de estos drenajes supera hasta tres órdenes de magnitud los valores máximos permisibles para algunos elementos químicos en agua destinada a riego, lo que resulta en aguas altamente contaminantes para las áreas circundantes del botadero, así como para las aguas superficiales y subterráneas. Además, un incremento en el periodo e intensidad del evento de lluvia aumenta el potencial de drenaje ácido-salino del botadero, especialmente durante las primeras horas de lluvia. Esto se debe a una mayor proporción de sales disueltas en el drenaje, un movimiento más rápido de solutos a lo largo del talud y una descarga más eficiente de los solutos al ambiente, llegando incluso a diluirse con el paso del tiempo.

En resumen, esta investigación ha alcanzado con éxito el objetivo general de predecir las propiedades fisicoquímicas de los drenajes ácidos-salinos (DASM) en los botaderos de rípios lixiviados en diversos escenarios afectados por precipitaciones, mediante la simulación fenomenológica en los programas HYDRUS-1D y PHREEQC. Los resultados y las conclusiones presentadas en este estudio resaltan la importancia de comprender y



gestionar eficazmente los procesos geoquímicos en estos entornos para afrontar los desafíos ambientales asociados a la industria minera y la gestión de residuos mineros masivos como son los ripios de lixiviación, al mismo tiempo este trabajo proporciona perspectivas valiosas para futuras investigaciones y estrategias de remediación.



CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

Es esencial enfocar la atención en la gestión ambiental de los depósitos de ripios de lixiviación, ya que muestran una rápida respuesta a los procesos geoquímicos y reúnen las condiciones propicias para la formación de sales eflorescentes y la generación de drenajes ácidos salinos. El conocimiento de la variabilidad química de los efluentes es crucial para el desarrollo de estrategias de remediación en los botaderos de ripios de lixiviación y sus percolados, así como en otros residuos mineros masivos, como los depósitos de relaves y los botaderos de estériles de minas. Por lo anterior, este trabajo de investigación presenta un modelo hidrogeoquímico capaz de predecir las propiedades fisicoquímicas de los drenajes ácidos salinos que podrían generarse durante y después de eventos de lluvia.

Para mitigar la problemática del escurrimiento y la infiltración de aguas ácidas salinas desde los botaderos de ripios de lixiviación, se proponen diversas medidas y acciones. Entre estas, la impermeabilización del área del botadero, que se puede lograr instalando una geomembrana entre la superficie del suelo y la base de los ripios, lo cual previene la filtración de contaminantes al subsuelo. Adicionalmente, colocar una cubierta sobre la superficie del botadero para minimizar la interacción con precipitaciones, como lluvia y nieve. Es imprescindible también contar con un sistema eficaz para la captación de drenajes. En áreas de alta pluviosidad, se aconseja construir una canal perimetral alrededor del botadero y piscinas de emergencia, para recolectar y contener los drenajes durante episodios de lluvia intensa.

En la gestión de drenajes, especialmente para la recuperación de metales valiosos, se considera la posibilidad de lavar los ripios frescos y eliminar así la solución ácida remanente tras su depósito en el botadero. No obstante, esta práctica resulta inviable debido al elevado volumen de agua fresca requerido, lo que la convierte en una vía no sustentable. Como alternativa factible, se propone la extracción del mineral del talud que contiene capas y agregados de sales durante periodos de sequía, seguido del lavado de este mineral para recuperar dichos metales. Un monitoreo constante de los taludes de los botaderos es esencial para supervisar la precipitación de sales y entender su mineralogía. En este ámbito, se recomienda el uso de la espectroscopía Raman portátil para identificar con precisión la composición mineralógica de las eflorescencias, correlacionándola con el tiempo de secado de los botaderos.

Como sugerencias para futuras investigaciones, se recomienda realizar los cálculos de las constantes de equilibrio de sales aún no estudiadas, como la tamarugita y la serie aubertita-magnesioaubertita, cuyas aproximaciones en este estudio presentan limitaciones. Comprender estas constantes facilitaría una mejor interpretación de la evolución temporal en los botaderos de ripios, en términos de precipitación y disolución de sales. Además, sería valioso investigar las causas de las distintas secuencias de precipitación observadas en los botaderos, tanto en superficies expuestas como en zonas más húmedas, y los mecanismos subyacentes a estos fenómenos.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

- [1] R. Gascon *et al.*, “Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras,” 2015.
- [2] D. K. Nördstrom and R. F. Rubio, “Efflorescent Salts and Their Effects on Water Quality and Mine Plugging,” *Mine Water Environ.*, pp. 543–546, 1999.
- [3] Ministerio de Minería-Consejo Minero, “Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido de Mina en la Industria Minera: Chile,” Santiago, 2002.
- [4] F. Galván, J. Murray, A. Chiodi, and R. Pereyra, “Drenaje ácido natural en la caldera Negra Muerta y su influencia en las nacientes del río Calchaquí , provincia de Salta , NO Argentina,” *Rev. la Asoc. Geológica Argentina*, vol. 75, no. 1, pp. 80–94, 2018.
- [5] Alianza Mundial de Derecho Ambiental E.L.A.W., “Guía Para Evaluar EIAs de Proyectos Mineros,” 2010.
- [6] T. M. Valente and C. Leal Gomes, “Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage,” *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 3, pp. 1135–1152, 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.050.
- [7] D. K. Nördstrom and C. N. Alpers, “Geochemistry of Acid Mine Waters,” in *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, 1999, pp. 133–160.
- [8] R. Rodríguez-Pacheco *et al.*, “Experimental study of efflorescence salt crusts formation in tailings dams: Possibility of metal recovery,” *Miner. Eng.*, vol. 185, no. May, p. 107673, 2022, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107673.
- [9] B. Dold, “Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings,” *Minerals*, vol. 4, pp. 621–641, 2014, doi: 10.3390/min4030621.
- [10] J. L. Jambor, D. K. Nördstrom, and C. N. Alpers, “Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation,” in *Mineralogy and Geochemistry*, 2000, pp. 47–51.
- [11] J. M. Hammarstrom, R. R. S. Li, A. L. Meier, and J. M. Kornfeld, “Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US : recycling of metals and acidity in surficial environments,” *Chem. Geol.*, vol. 215, no. 1–4, pp. 407–431, 2005, doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.053.
- [12] C. Carbone, E. Dinelli, P. Marescotti, G. Gasparotto, and G. Lucchetti, “The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution : Indications from bulk leaching tests,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 132, pp. 188–200, 2013, doi: 10.1016/j.gexplo.2013.07.001.
- [13] E. Santofimia, J. Sánchez, E. López, D. Barettino, and O. Aduvire, “Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed , Huelva , SW Spain) : Geochemistry , mineralogy and environmental implications,” *Appl. Geochemistry*, vol. 20, pp. 1320–1356, 2005, doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.01.011.
- [14] S. A. Bea, C. Ayora, J. Carrera, M. W. Saaltink, and B. Dold, “Geochemical and environmental controls on the genesis of soluble efflorescent salts in Coastal Mine Tailings Deposits: A discussion based on reactive transport modeling,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 111, no. 1–4, pp. 65–82, 2010, doi: 10.1016/j.jconhyd.2009.12.005.
- [15] B. Lottermoser, “Sulfidic Mine Wastes,” in *Mine Waste*, 3rd ed., 2010, pp. 43–117.
- [16] D. K. Nördstrom and C. N. Alpers, “Negative pH , efflorescent mineralogy , and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 96, no. March, pp. 3455–3462,

- 1999.
- [17] J. Malec and J. Jehlic, "Applied Geochemistry Geochemistry , mineralogy and environmental impact of precipitated efflorescent salts at the Kabwe Cu – Co chemical leaching plant in Zambia," *Appl. Geochemistry*, vol. 25, pp. 1815–1824, 2010, doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.09.008.
 - [18] J. M. Casas, P. González, and L. Romero, "Solutes drainage simulations from spent ore (ripios) generated by leaching of copper ores," 2020.
 - [19] J. He, L. DuPlessis, and I. Barton, "Heap leach pad mapping with drone-based hyperspectral remote sensing at the Safford Copper Mine, Arizona," *Hydrometallurgy*, vol. 211, no. September 2021, p. 105872, 2022, doi: 10.1016/j.hydromet.2022.105872.
 - [20] M. M. Grantcharova and J. C. Fernández-Caliani, "Soil acidification, mineral neoformation and heavy metal contamination driven by weathering of sulphide wastes in a Ramsar wetland," *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/app12010249.
 - [21] R. Moreno-González, F. Macías, M. Olías, and C. Ruiz Cánovas, "Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain)," *Environ. Pollut.*, vol. 295, 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118697.
 - [22] A. Romero, I. González, and E. Galán, "The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: The case of Peña del Hierro, Southwestern Spain," *Can. Mineral.*, vol. 44, no. 6, pp. 1431–1446, 2006, doi: 10.2113/gscanmin.44.6.1431.
 - [23] M. D'Orazio, D. Mauro, M. Valerio, and C. Biagioni, "Secondary Sulfates from the Monte Arsiccio Mine (Apuan Alps , Tuscany , Italy): Trace-Element Budget and Role in the Formation of Acid Mine Drainage," *Minerals*, vol. 11, no. 2, p. 206, 2021.
 - [24] F. Košek *et al.*, "Application of a handheld Raman spectrometer for the screening of colored secondary sulfates in abandoned mining areas—The case of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt)," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 51, no. 7, pp. 1186–1199, 2020, doi: 10.1002/jrs.5873.
 - [25] F. Rull, J. Guerrero, G. Venegas, F. Gázquez, and J. Medina, "Spectroscopic Raman study of sulphate precipitation sequence in Rio Tinto mining district (SW Spain)," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 11, pp. 6783–6792, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-1927-z.
 - [26] D. K. Nördstrom, D. W. Blowes, and C. J. Ptacek, "Hydrogeochemistry and Microbiology of Mine Drainage: An Update," *Appl. Geochemistry*, vol. 57, pp. 3–16, 2015, doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.008.
 - [27] T. P. Silva *et al.*, "Mineral inventory of the algares 30-level adit, aljustrel mine, iberian pyrite belt, portugal," *Minerals*, vol. 10, no. 10, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/min10100853.
 - [28] T. Buckby, S. Black, M. L. Coleman, and M. E. Hodson, "Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain," *Mineral. Mag.*, vol. 67, no. 2, pp. 263–278, 2003, doi: 10.1180/0026461036720104.
 - [29] T. Valente *et al.*, "Mineralogical Attenuation Processes Associated With The Evolution Of Acid Mine Drainage In Sulfide-Rich Mine Wastes," in *Proceedings of*

- the IMWA 2019 "Mine Water: Technological and Ecological Challenges,"* 2019, pp. 146–152.
- [30] B. Dold, "Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste," *J. Geochemical Explor.*, vol. 80, pp. 55–68, 2003, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00182-1.
 - [31] J. Ipinza, "Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar," in *El agua de mar en la minería: Fundamentos y Aplicaciones*, L. Cisternas and L. Moreno, Eds. Santiago, Chile: RIL editores, 2014, pp. 199–221.
 - [32] R. Kleinmann, "Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation," *Min. Eng.*, vol. 33, no. 3, pp. 300–305, 1981.
 - [33] B. Dold, "Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management," in *Waste Management*, no. 24, 2010, pp. 173–198.
 - [34] J. Murray, D. K. Nördstrom, B. Dold, and A. Kirschbaum, "Seasonal fluctuations and geochemical modeling of acid mine drainage in the semi-arid Puna region: The Pan de Azúcar Pb–Ag–Zn mine, Argentina," *J. South Am. Earth Sci.*, vol. 109, p. 103197, 2021, doi: 10.1016/j.jsames.2021.103197.
 - [35] A. U. Loredó-Jasso *et al.*, "Characterization and pH neutralization products of efflorescent salts from mine tailings of (semi-)arid zones," *Chem. Geol.*, vol. 580, p. 120370, 2021, doi: 10.1016/j.chemgeo.2021.120370.
 - [36] R. J. Flatt and M. Steiger, "Predicting salt damage in practice : A theoretical insight into laboratory tests," *RILEM Tech. Lett.*, vol. 2, pp. 108–118, 2017, doi: 10.21809/rilemtechlett.2017.41.
 - [37] D. Benavente, P. Brimblecombe, and C. M. Grossi, "Thermodynamic calculations for the salt crystallisation damage in porous built heritage using PHREEQC," *Environ. Earth Sci.*, vol. 74, no. 3, pp. 2297–2313, 2015, doi: 10.1007/s12665-015-4221-1.
 - [38] M. P. Bracciale, S. Sammut, J. Cassar, and M. L. Santarelli, "Molecular Crystallization Inhibitors for Salt Damage Control in Porous Materials : An Overview," *Molecules*, vol. 25, no. 1, 2020, doi: 10.3390/molecules25081873.
 - [39] B. Dold, "Element Flows Associated with Marine Shore Mine Tailings Deposits," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 752–758, 2006.
 - [40] T. Pi-Puig, J. Solé, and A. Gómez Cruz, "Mineralogical study and genetic model of efflorescent salts and crusts from two abandoned tailings in the taxco mining district, guerrero (Mexico)," *Minerals*, vol. 10, no. 10, pp. 1–24, 2020, doi: 10.3390/min10100871.
 - [41] N. Diaby, B. Dold, E. Buselli, and R. Vicetti, "Effects on element mobility by the construction of a wetland on the marine shore porphyry copper tailings, deposit, Bahia de Ite, Peru.," in *7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, 2006, pp. 26–30.
 - [42] J. Smuda, B. Dold, J. E. Spangenberg, and H.-R. Pfeifer, "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," *Chem. Geol.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 62–76, 2008, doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.001.
 - [43] B. Dold and L. Fontbote, "Element cycling and secondary mineralogy in porphyry

- copper tailings as a function of climate , primary mineralogy , and mineral processing,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 74, no. 1–3, pp. 3–55, 2001.
- [44] J. Smuda *et al.*, “Element cycling during the transition from alkaline to acidic environment in an active porphyry copper tailings impoundment , Chuquicamata , Chile,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 140, pp. 23–40, 2014, doi: 10.1016/j.gexplo.2014.01.013.
- [45] L. Velásquez-Yévenes and V. Quezada-Reyes, “Influence of seawater and discard brine on the dissolution of copper ore and copper concentrate,” *Hydrometallurgy*, vol. 180, pp. 88–95, 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.07.009.
- [46] L. Velásquez-Yévenes, H. Miki, and M. Nicol, “The dissolution of chalcopryrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 80–85, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.03.004.
- [47] L. Velásquez-Yévenes, “The kinetics of the dissolution of chalcopryrite in chloride media,” Murdoch University, 2009.
- [48] Ł. Kruszewski, “Secondary sulphate minerals from Bhanine Valley coals (South Lebanon) – a crystallochemical and geochemical study,” *Geol. Q.*, vol. 63, no. 1, pp. 65–87, 2019, doi: 10.7306/gq.1450.
- [49] D. Matýšek, J. Jirásek, M. Osovský, and P. Skupien, “Minerals formed by the weathering of sulfides in mines of the Czech part of the Upper Silesian Basin,” *Mineral. Mag.*, vol. 78, no. 5, pp. 1265–1286, 2014, doi: 10.1180/minmag.2014.078.5.12.
- [50] N. V. Chukanov *et al.*, “Vendidaite, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from La Vendita Copper Mine, Antofagasta Region, Chile,” *Can. Mineral.*, vol. 51, no. 4, pp. 559–568, 2013, doi: 10.1180/minmag.1982.046.338.09.
- [51] E. S. Zhitova *et al.*, “Efflorescent Sulphates with M^+ and M^{2+} Cations from Fumarole and Active Geothermal Fields of Mutnovsky Volcano (Kamchatka, Russia),” *Minerals*, vol. 12, no. 5, 2022, doi: 10.3390/min12050600.
- [52] J. . Anthony, R. . Bideaux, K. . Bladh, and M. . Nichols, *Handbook of Mineralogy*, vol. 1, no. 2. 2005.
- [53] J. L. Jambor and E. A. J. Burke, “New mineral names,” *Am. Mineral.*, vol. 75, pp. 1431–1437, 1990, doi: 10.2138/am.2013.627.
- [54] C. M. Pușcaș, B. P. Onac, H. S. Effenberger, and I. Povară, “Tamarugite-bearing paragenesis formed by sulphate acid alteration in Diana Cave, Romania,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 25, no. 3, pp. 479–486, 2013, doi: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2294.
- [55] G. Lazaridis, V. Melfos, and L. Papadopoulou, “The first cave occurrence of orpiment (As_2S_3) from the sulfuric acid caves of Aghia Paraskevi (Kassandra Peninsula, N. Greece),” *Int. J. Speleol.*, vol. 40, no. 2, pp. 133–139, 2011, doi: 10.5038/1827-806X.40.2.6.
- [56] A. Mejías and J. M. Casas, “Modelación y Estimación de Parámetros para el Flujo de Fluidos a través de Pilas de Lixiviación de Minerales,” 2000.
- [57] D. Jacques and J. Simunek, *User Manual of the Multicomponent Variably-Saturated Flow and Transport Model HP1*. SCK-CEN, 2005.
- [58] D. Rassam, J. Šimůnek, D. Mallants, and M. T. van Genuchten, *The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple*



- solutes in variably-saturated media: Tutorial, version 1.00.* 2018.
- [59] K. M. Hiscock, *Hydrogeology Principles and Practice*. John Wiley & Sons, 2005.
- [60] J. Simunek, M. T. Van Genuchten, and M. Sejna, "The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media," 2009.
- [61] M. T. Van Genuchten, "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44, no. 5, pp. 892–898, 1980.
- [62] R. A. Freeze and J. A. Cherry, *Groundwater*. 1979.
- [63] S. Zhang, "Relationship between Particle Size Distribution and Porosity in Dump Leaching," University of British Columbia, 2017.
- [64] O. Fala, J. Molson, M. Aubertin, I. Dawood, R. P. Chapuis, and G. Engineering, "A numerical modelling approach to assess long-term unsaturated flow and geochemical transport in a waste rock pile," *Int. J. Mining, Reclam. Environ.*, vol. 271, pp. 38–55, 2013, doi: 10.1080/17480930.2011.644473.
- [65] H. Hajizadeh, N. Sheng, and L. Ligu, "Numerical simulation of water flow in a large waste rock pile, Haizhou coal mine, China," *Model. Earth Syst. Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1007/s40808-015-0007-4.
- [66] E. Cariaga, R. Martínez, and M. Sepúlveda, "Estimation of hydraulic parameters under unsaturated flow conditions in heap leaching," *Math. Comput. Simul.*, vol. 109, pp. 20–31, 2014, doi: 10.1016/j.matcom.2014.07.006.
- [67] D. McBride, I. M. S. K. Ilankoon, S. J. Neethling, J. E. Gebhardt, and M. Cross, "Preferential flow behaviour in unsaturated packed beds and heaps: Incorporating into a CFD model," *Hydrometallurgy*, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.06.008.
- [68] D. F. Rucker, M. Milczarek, G. Analysis, and B. Cubbage, "Investigating Leaching Alternatives for Heterogeneous Heap Leach Pads," 2015.
- [69] J. Keller, M. Milczarek, G. Analysis, S. Peng, and D. Van Zyl, "Characterization and Modeling of Macro-pore Flow in Heap Leach and Waste Rock Material," in *8th International Conference on Acid Rock Drainage*, 2009, pp. 1–10.
- [70] D. L. Decker and S. W. Tyler, "Evaluation of Flow and Solute Transport Parameters for Heap Leach Recovery Materials," *Am. Soc. Agron. Crop Sci. Soc. Am. Soil Sci. Soc. Am.*, vol. 28, no. 2, pp. 543–555, 1999.
- [71] S. Ojeda, "Simulación del proceso de lixiviación para aglomerados de cobre en medio sulfato-cloruro," Universidad Técnica Federico Santa María, 2021.
- [72] C. . Fetter, *Applied Hydrogeology*. Waveland Press, 2018.
- [73] L. J. Thibodeaux and D. Mackay, *Chemical Mass Transport in the Environment*. 2011.
- [74] A. C. Lasaga, "Transition State theory," in *Kinetics of Geochemical Processes*, no. 4, 1981, pp. 135–170.
- [75] Y. Zhang, B. Hu, Y. Teng, K. Tu, and C. Zhu, "A library of BASIC scripts of reaction rates for geochemical modeling using PHREEQC," *Comput. Geosci.*, vol. 133, p. 104316, 2019, doi: 10.1016/j.cageo.2019.104316.
- [76] D. . Parkhurst and C. A. J. Appelo, "User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations," 1999.
- [77] Dirección Meteorológica de Chile, "Informe Anual de Agua Caída Diaria, Mensual

- y anual mm Estación Catemu (320055) Año de 2020,” *Dirección de Aguas de Chile*, 2023.
<https://climatologia.meteochile.gob.cl/application/anual/aguaCaidaAnual/320055/2020>.
- [78] Dirección Meteorológica de Chile, “Anuario Climatológico 2020 Promedios y Totales Anuales para la Estación Estación Catemu (320055) Año de 2020,” *Dirección de Aguas de Chile*, 2023.
<https://climatologia.meteochile.gob.cl/application/anual/anuarioClimatologico/320055/2020>.
- [79] L. Sage, “Raman microscopes,” *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 9, pp. 3222–3226, 2009, doi: 10.1021/ac900366y.
- [80] ASTM International (n.d.), “ASTM C136/C136M Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates,” *ASTM Standard Book*.
<https://www.astm.org/c0136-06.html> (accessed Oct. 12, 2023).
- [81] PASCO, “PASPORT pH Sensor Manual,” 2016.
https://cdn.pasco.com/product_document/pH-Sensor-Manual-PS-2102.pdf (accessed Oct. 04, 2023).
- [82] PASCO, “PASPORT Salinity Sensor Manual,” 2016.
https://cdn.pasco.com/product_document/PASPORT-Salinity-Sensor-Manual-PS-2195.pdf (accessed Oct. 04, 2023).
- [83] A. N. Fuentes *et al.*, “Thermochemical Database and copper mineral solubilities in process waters using PHREEQC,” in *International Conference, Copper 2022*, 2022, vol. 4, pp. 404–416.
- [84] Superintendencia de Servicios Sanitarios (n.d), “Calidad del agua potable. Detalle por servicios Mayo 2023,” 2023. <https://www.siss.gob.cl/586/w3-propertyvalue-6405.html> (accessed Jul. 28, 2023).
- [85] C. A. J. Appelo, “Solute transport solved with the Nernst-Planck equation for concrete pores with ‘free’ water and a double layer,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 101, pp. 102–113, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.030.
- [86] C. Ortega *et al.*, “Extreme ENSO-driven torrential rainfalls at the southern edge of the Atacama Desert during the Late Holocene and their projection into the 21th century,” *Glob. Planet. Change*, vol. 175, pp. 226–237, 2019, doi: 10.1016/j.gloplacha.2019.02.011.
- [87] F. Roldán, I. Salazar, G. González, W. Roldán, and N. Toro, “Flow-Type Landslides Analysis in Arid Zones: Application in La Chimba Basin in Antofagasta, Atacama Desert (Chile).,” *Water*, vol. 14, no. 14, p. 2225, 2022.
- [88] S. A. Haq, “Rain and Rainwater,” 2017, pp. 23–43.
- [89] D. Mora-Melià, P. López-Aburto, C. S. Ballesteros-Pérez, and P. Muñoz-Velasco, “Viability of Green Roofs as a Flood Mitigation Element in the Central Region of Chile,” *Sustainability*, vol. 10, no. 4, p. 1130, 2018, doi: 10.3390/su10041130.
- [90] F. Cesbron, D. Ginderow, M. C. Sichére, and H. Vachey, “L’aubertite, un nouveau chlorosulfate hydraté de cuivre et d’aluminium,” *Bull. Minéralogie*, vol. 102, no. 4, pp. 348–350, 1979, doi: 10.3406/bulmi.1979.7329.
- [91] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang, and N. Stone, “The power of databases: The RRUFF project,” in *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 2016, pp. 1–30.
- [92] F. Košek, A. Culka, A. Rousaki, P. Vandenabeele, and J. Jehlička, “Raman

- spectroscopy of anhydrous and hydrated aluminum sulfates: Experience from burning coal heaps,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 53, no. 11, pp. 1959–1973, 2022, doi: 10.1002/jrs.6420.
- [93] R. L. Frost, “Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, no. 6, pp. 1195–1204, 2003, doi: 10.1016/S1386-1425(02)00315-3.
- [94] H. Cao, J. Chen, and Z. Ling, “Laboratory synthesis and spectroscopic studies of hydrated Al-sulfates relevant to Mars,” *Icarus*, vol. 333, pp. 283–293, 2019, doi: 10.1016/j.icarus.2019.05.039.
- [95] D. Talla and M. Wildner, “Investigation of the kieserite-szomolnokite solid-solution series, (Mg,Fe)SO₄·HO, with relevance to Mars: Crystal chemistry, FTIR, and Raman spectroscopy under ambient and martian temperature conditions,” *Am. Mineral.*, vol. 104, no. 12, pp. 1732–1749, 2019, doi: 10.2138/am-2019-6983.
- [96] E. E. Coleyshaw, W. P. Griffith, and R. J. Bowell, “Fourier-transform raman spectroscopy of minerals,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 50, no. 11, pp. 1909–1918, 1994, doi: 10.1016/0584-8539(94)80203-3.
- [97] C. J. Serna, C. P. Cortina, and J. V. G. Ramos, “Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 42, no. 6, pp. 729–734, 1986.
- [98] J. M. Casas, C. Paipa, I. Godoy, and T. Vargas, “Solubility of sodium-jarosite and solution speciation in the system Fe(III) – Na – H₂SO₄ -H₂O at 70 ° C,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 92, no. 2–3, pp. 111–119, 2007, doi: 10.1016/j.gexplo.2006.08.009.
- [99] K. Sasakii, O. Tanaike, and H. Konno, “Distinction of Jarosite-Group Compounds by Raman Spectroscopy,” *Can. Mineral.*, vol. 36, pp. 1225–1235, 1998.
- [100] P. F. Cogram, “Capacity and mechanisms of uptake of silver by jarosite family minerals,” (Doctoral dissertation, Birkbeck, University of London), 2017.
- [101] M. Marszałek, A. Gaweł, and A. Włodek, “Pickeringite from the stone town nature reserve in ciężkowice (The outer carpathians, Poland),” *Minerals*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/min10020187.
- [102] A. J. Locke, W. N. Martens, and R. L. Frost, “Natural halotrichites – an EDX and Raman spectroscopic study,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, pp. 1429–1435, 2007, doi: 10.1002/jrs.
- [103] J. Parafiniuk, R. Siuda, and A. Borkowski, “Sulphate and arsenate minerals as environmental indicators in the weathering zones of selected ore deposits, Western Sudetes, Poland,” *Acta Geol. Pol.*, vol. 66, no. 3, pp. 493–508, 2016, doi: 10.1515/agp-2016-0022.
- [104] B. J. Berenblut, P. Dawson, and G. R. Wilkinson, “The Raman spectrum of gypsum,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 27, no. 9, pp. 1849–1863, 1971.
- [105] S. Martínez-Ramírez and L. Fernández-Carrasco, “Raman spectroscopy: application to cementitious systems,” in *Construction and Building: Design, Materials, and Techniques*, 2010, pp. 233–244.
- [106] Q. Song, J. Zha, Y. Bai, L. Chen, Y. Zhang, and H. Guo, “Type and Sources of Salt Efflorescence in Painted Stone Carvings from Pujiang Museum, Sichuan, China,” *Crystals*, vol. 13, no. 2, 2023, doi: 10.3390/cryst13020273.



- [107] A. Wang, J. J. Freeman, B. L. Jolliff, and I. M. Chou, "Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, no. 24, pp. 6118–6135, 2006, doi: 10.1016/j.gca.2006.05.022.
- [108] M. A. Makyzadeh, B. Taghipur, M. Salafzoon, and H. Rezazadeh, "Mineralogy and geochemistry of the hydrate sulfate minerals in relation to the black shales, Qroqchy, Mymeh, Isfahan," *Iran. J. Crystallogr. Mineral.*, vol. 24, no. 3, pp. 595–604, 2016.

CAPÍTULO 8. ANEXOS

8.1. Resultados de Espectroscopía Raman

Tabla 8.1 Resumen de análisis por espectroscopía Raman. Identificaciones de modos vibracionales a partir de [24], [25], [104]–[107], [91], [92], [96]–[99], [101], [102].

Muestra	Fase mineral	Modos vibracionales SO_4				Modos M-O, vibraciones de red y liberación de agua	Modos OH/ H_2O (estiramiento/flexión)	Modo γ_{OH}
		ν_1 Est. sim.	ν_2 Fle. sim.	ν_3 Est. asim.	ν_4 Fle. asim.			
1	Tmr	992	458	1065	606	315		
			483	1096	625	342		
			526	1108				
				1144				
	Njrs + *Tmr	992* 1012	451	1064	626	228		566
				*		298		
				1112		363		
				1153		443		
	Mg.Au b	987	429	1062	610	249	2849	
			460	1101	631	320	2885	
			529	1130				
2	Mg.Au b 1	987	426	1061	612	223	1294	
			459	1099	633	251	1440	
			533	1129		322	1678	
							2848	
	Auberti te	990	425	1056	603	238	2848	
			471	1100	629	273	2883	
			533	1129		324		
	Aub o Mg.Au b 3	990	435	1050	605	237	2849	
			456	1100	629	274	2885	
			471	1130		323		
3	Pkg	996 976	424	1075	617	216		
			462	1108		311		
			530	1143				
	Tmr + *Njrs	992 1011*	451	1066	604	228*		566
			*	1096	624	298*		
			456	1111		314		
			482	1150		344		
			528			363*		
	Mg.Au b	991				443*		
			440	1052	603	224		
			466	1097	627	317		



Simulación del drenaje ácido-salino en botaderos de ripios de lixiviación

1127						
4	Pkg	996	427	1086	617	218
		975	466	1112		315
			530	1143		
	Aub o	991	428	1061	614	242
	Mg.Au		456	1101	631	326
	b		533	1128		
	Gp	1008	414	1117	622	1680
		496	1134	671		
5	Gp	1008	414	1135	619	1456
			494		671	2661
						2777
6	Esm+ *Gp	986	417	1062	608	1459
		1008*	*	1094	616*	2650
			463	1137	673*	2774
			494			
			*			

* fases menores en la muestra.

8.2. Análisis granulométricos

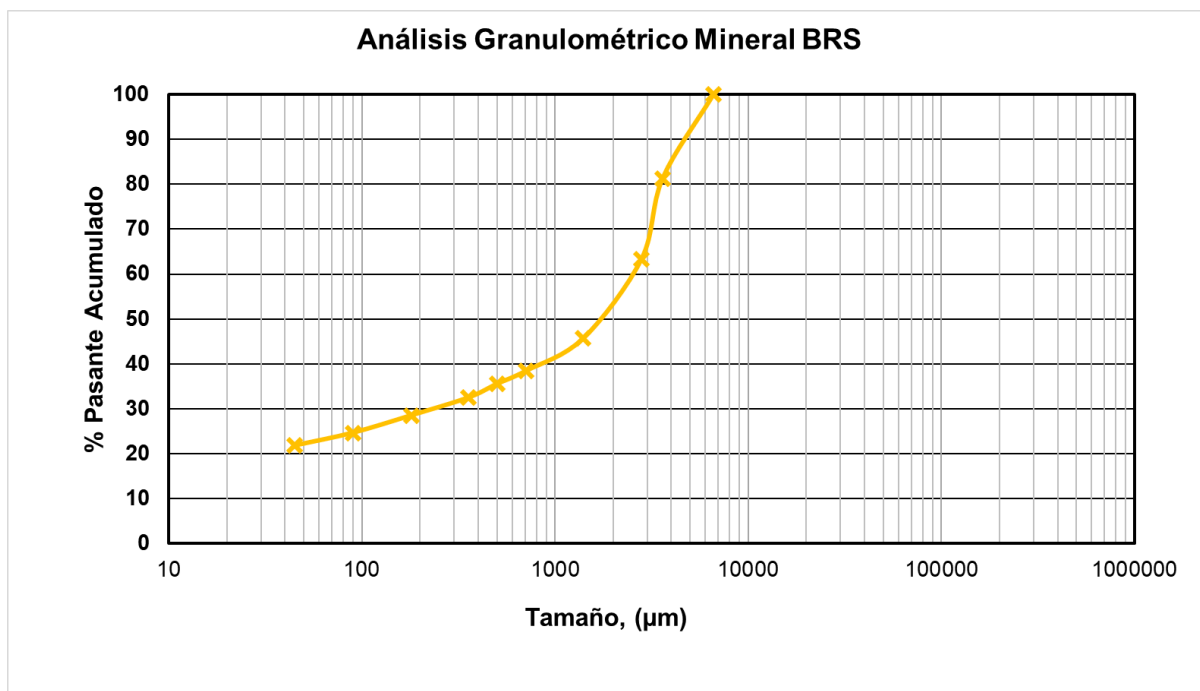


Figura 8.1 Curva granulométrica (% *pasante acumulado*) del mineral proveniente del BRS.

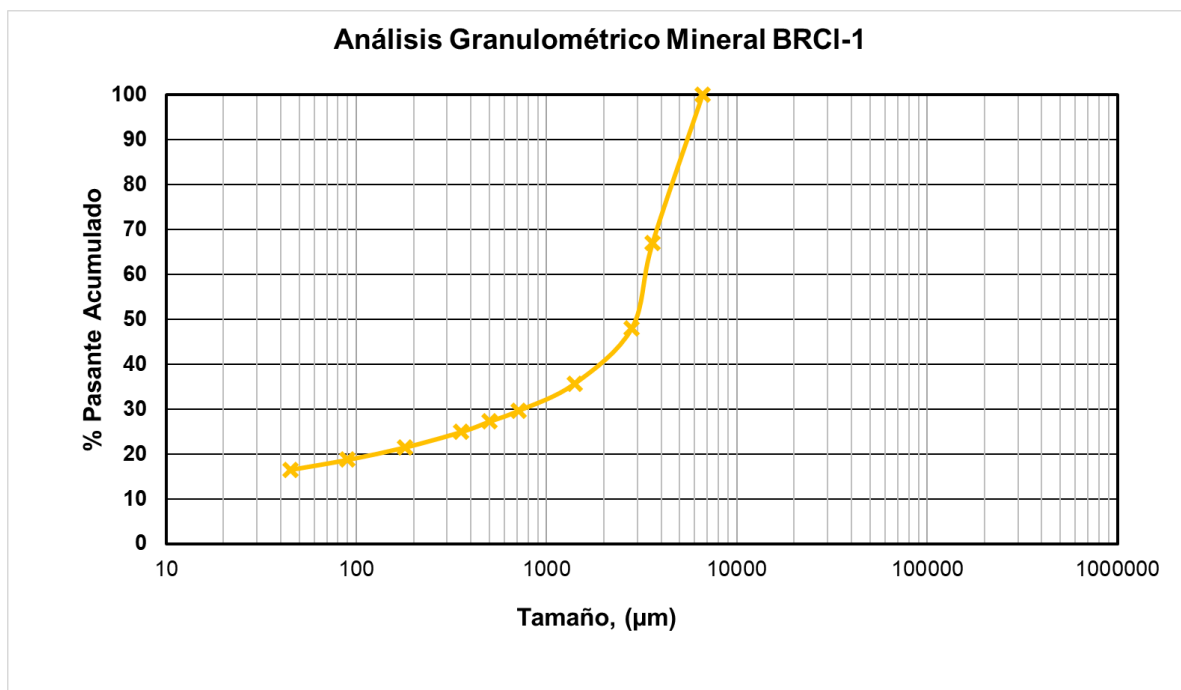


Figura 8.2 Curva granulométrica (% *pasante acumulado*) del mineral proveniente del BRCI-1.

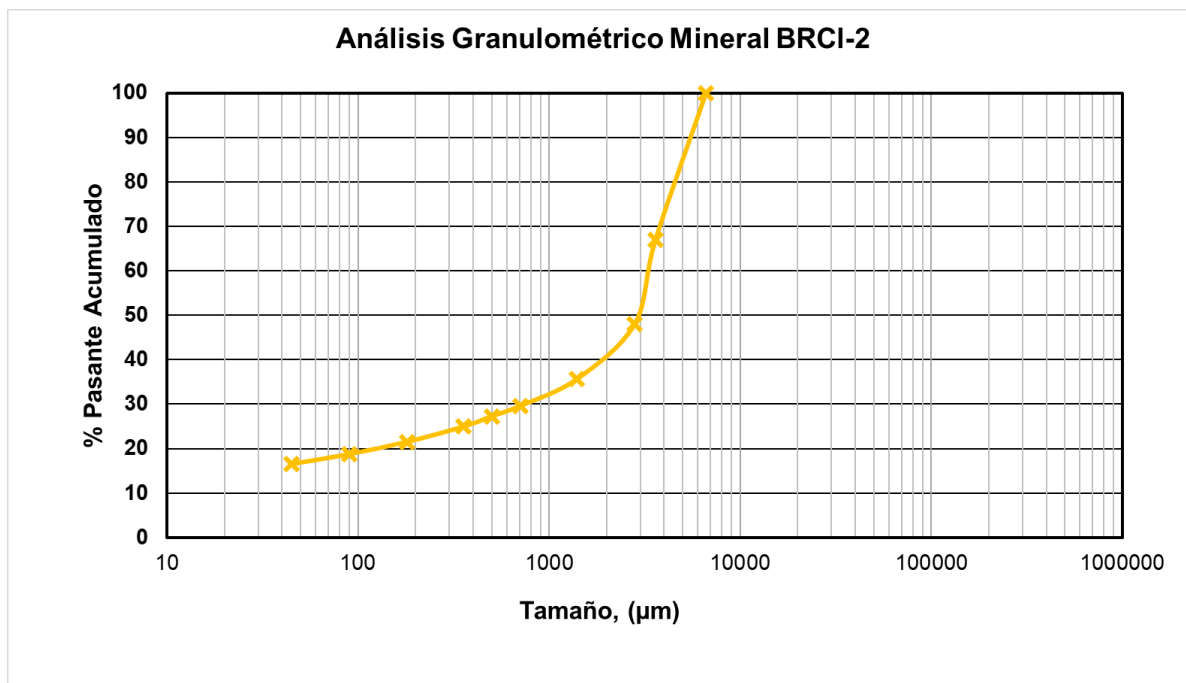


Figura 8.3 Curva granulométrica (% *pasante acumulado*) del mineral proveniente del BRCI-2.

8.3. Medición de la humedad natural del mineral

Tabla 8.2 Mediciones de humedad natural en % p/p realizadas en triplicado para cada muestra del BRS, BRCI-1 y BRCI-2

Mineral	Muestra	Mineral Húmedo (g)	Mineral Seco (g)	Humedad % p/p
BRS	1	4,757	4,462	6,20
	2	6,871	6,479	5,71
	3	9,112	8,618	5,42
BRCI-1	1	10,682	9,828	7,99
	2	10,059	9,262	7,92
	3	10,455	9,678	7,43
BRCI-2	1	9,085	8,350	8,09
	2	13,141	12,081	8,07
	3	15,932	14,653	8,03

8.4. Estimación de la humedad volumétrica inicial

Para estimar la humedad inicial volumétrica del mineral utilizado en las pruebas de riego, se llevaron a cabo los siguientes cálculos:



- a) Volumen del medio poroso: se calculó a partir de la altura de mineral cargado (H_{mineral}) y el diámetro del permeámetro (d_{permea}) mediante la fórmula:

$$V_{\text{medio poroso}} = H_{\text{mineral}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{\text{permea}}^2}{4} \quad (8.1)$$

- b) Masa de humedad del mineral: se obtiene a partir de la masa de carga de mineral en el permeámetro ($\text{Carga}_{\text{mineral}}$) y el porcentaje de humedad natural (% HN) calculado en la sección 8.3:

$$\text{Carga}_{\text{humedad}} = \text{Carga}_{\text{mineral}} \cdot \% \text{ HN} \quad (8.2)$$

- c) Humedad inicial: se utilizó una aproximación de la densidad del empape a la densidad del agua a 18°C (998.86 kg/cm³):

$$\text{Humedad}_{\text{ini}} = \frac{\frac{\text{Carga}_{\text{humedad}}}{\rho_{\text{agua}}}}{V_{\text{medio poroso}}} \quad (8.3)$$

La Tabla 8.3 muestra un resumen de los datos correspondientes a cada muestra de mineral utilizada en las pruebas de riego, así como las estimaciones realizadas para el cálculo de la humedad inicial.

Tabla 8.3 Datos y cálculos de humedad para muestras de mineral en pruebas de riego.

Datos	Mineral BRCI-2	Mineral BRS
Altura mineral (cm)	20,5	20,5
Diámetro permeámetro (cm)	15,5	15,5
Volumen medio poroso (cm ³)	3868	3868
Carga mineral húmedo (kg)	6,041	6,045
Humedad natural (% p/p)	8,061	5,776
Humedad inicial (kg)	0,487	0,349
Carga mineral seco (kg)	5,554	5,696
Humedad inicial estimada (% v/v)	12,59	9,03

8.5. Medición porosidad del lecho mineral

Tabla 8.4 Datos registrados en las pruebas de medición de porosidad y contenido volumétrico de agua de cada lecho mineral.

Datos	BRCI-2	BRS
Masa Agua Inicial del Balde (kg)	10,0516	13,7268
Masa Agua Final del Balde (kg)	8,5835	12,1798
Tiempo de Llenado (s)	104	110

Volumen Agua de Llenado (cm ³)	1468	1547
Humedad Sensor (% v/v)	13,5	8,6
Porosidad (% v/v)	50,5 - 51,5	48,6 - 49

8.6. Mediciones pruebas de riego de columnas de rípios

Tabla 8.5 Registro de masa acumulada de agua, balance hídrico y parámetros relacionados en la prueba de riego de columna BRCI-2.

Tiempo (min)	Entrada Agua Acum. (g)	Salida Agua Acum. (g)	Agua Retenida (g)	Flujo Salida (cm/min)	Humedad promedio (% v/v)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,130
0,5	201,9	5,0	196,9	0,159	0,181
0,7	269,2	15,0	254,2	0,317	0,196
0,8	336,5	38,0	298,5	0,730	0,207
1,0	403,8	67,5	336,3	0,937	0,217
1,2	471,1	101,0	370,1	1,063	0,226
3,0	1211,4	817,8	393,6	1,806	0,232
5,0	2019,0	1616,2	402,8	2,025	0,234
13,0	5249,4	4599,4	650,0	2,044	0,298
14,0	5653,2	4988,8	664,4	2,063	0,302
17,0	6864,6	6197,7	666,9	2,117	0,302
18,0	7268,4	6563,1	705,3	2,117	0,312
20,0	8076,0	7368,3	707,7	2,130	0,313
21,0	8479,8	7771,6	708,2	2,137	0,313
22,0	8883,6	8175,3	708,3	2,137	0,313
23,0	9287,4	8578,9	708,5	2,130	0,313
24,0	9691,2	8982,4	708,8	2,133	0,313
24,5	9893,1	9184,3	708,8	2,137	0,313

Tabla 8.6 Registro de masa acumulada de agua, balance hídrico y parámetros relacionados en la prueba de riego de columna BRS.

Tiempo (min)	Entrada Agua Acum. (g)	Salida Agua Acum. (g)	Agua Retenida (g)	Flujo Salida (cm/min)	Humedad promedio (% v/v)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,130
0,5	199,5	4,5	195,0	0,047	0,140
0,7	279,3	10,7	268,6	0,164	0,159
0,8	319,2	15,1	297,2	0,227	0,169
1,0	399,0	54,2	345,0	0,57	0,179
1,2	478,8	78,6	400,4	0,73	0,193
3,0	1196,9	565,7	632,9	1,02	0,253
5,0	1994,9	1131,4	866,9	1,97	0,313
13,0	5186,7	4114,3	1084,7	2,058	0,367



14,0	5585,7	4456,3	1142,7	2,097	0,382
17,0	6782,6	5629,8	1169,6	2,102	0,388
18,0	7181,6	6009,0	1190,6	2,109	0,393
20,0	7979,6	6793,3	1206,6	2,109	0,397
21,0	8378,6	7199,5	1200,6	2,111	0,395
22,0	8777,5	7600,7	1199,5	2,111	0,394
23,0	9176,5	7935,7	1264,5	2,111	0,411
24,0	9575,5	8331,9	1268,5	2,111	0,412
24,5	9775,0	8523,5	1277,0	2,111	0,414

8.7. Definición solución inicial 1001

Tabla 8.7 Análisis químico de aguas de lavado de mineral proveniente del BRCI-2 y BRS.

Especie	Agua BRCI-2	Agua BRS
	mg/L	mg/L
Cu	589 ± 3	125 ± 0.4
Fe	73 ± 0.3	140 ± 0.2
Al	568 ± 25	439 ± 14
Ca	554 ± 17	496 ± 20
Na	203 ± 6	5.1 ± 0.04
Mn	117 ± 0.5	104.5 ± 0.2
Mg	746 ± 20	572 ± 2
K	< 0.31	< 0.31
Cl-	1048 ± 14	79.5
SO ₄ ²⁻	7637 ± 519	6657 ± 407
TDS	11471	8495

Tabla 8.8 Propiedades fisicoquímicas medidas experimentalmente de las aguas de lavado de mineral proveniente del BRS y BRCI-2.

Muestra de agua	pH	C.E	TDS	Densidad	Densidad	Densidad
		(18°C)	(balanceado)	15°C g/cm ³	20°C g/cm ³	25°C g/cm ³
		µS/cm	mg/L			



Simulación del drenaje ácido-salino en botaderos de rípios de lixiviación

BRCI-2	3,69	11196	9549	1,01024	1,00924	1,00780
BRS	3,92	9480	7583	1,00703	1,00610	1,0049

(a)

```
SOLUTION 1 # Empape Mineral BRCI-2
temp      18
pH         3.69
pe         4
redox      pe
units      mg/l
Al 568
Ca 554
Cl 1048
Cu 589
Fe 73
K 0.31
Mg 746
Mn 117
Na 203
S(6) 7637 charge

REACTION
H2O 1; 0 10 20 30 40 50 60 70 80
INCREMENTAL_REACTIONS true
```

(b)

```
SOLUTION 1 # Empape Mineral BRS
temp      18
pH         3.92
pe         4
redox      pe
units      mg/l
Al 439
Ca 496
Cl 79.5
Cu 125.4
Fe 140
K 0.31
Mg 572
Mn 104.5
Na 5.1
S(6) 6657 charge

REACTION
H2O 1; 0 10 20 30 40 50 60 70 80
INCREMENTAL_REACTIONS true
```

Figura 8.4 Interfaz de entrada de simulación de aguas de lavado en PHREEQC. (a) Agua de lavado de mineral proveniente del BRCI-2. (b) Agua de lavado de mineral proveniente del BRS.

(a)

```
-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
Al            2.130e-02    2.130e-02
Ca            1.398e-02    1.398e-02
Cl            2.991e-02    2.991e-02
Cu            9.377e-03    9.377e-03
Fe            1.322e-03    1.322e-03
K             8.021e-06    8.021e-06
Mg            3.105e-02    3.105e-02
Mn            2.155e-03    2.155e-03
Na            8.933e-03    8.933e-03
S(6)          5.852e-02    5.852e-02  Charge balance

-----Description of solution-----
pH = 3.690
pe = 4.000
Specific Conductance (uS/cm, 18°C) = 6015
Density (g/cm³) = 1.00832
Volume (L) = 1.00157
Activity of water = 0.998
Ionic strength (mol/kgw) = 1.476e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 4.158e-02
Temperature (°C) = 18.00
Electrical balance (eq) = -1.248e-14
Percent error, 100*(Cat-[An])/(Cat+[An]) = -0.00
Iterations = 30
Gamma iterations = 10
Osmotic coefficient = 0.83922
Density of water = 0.99859
Total H = 1.110512e+02
Total O = 5.578043e+01
```

(b)

```
-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
Al            1.641e-02    1.641e-02
Ca            1.248e-02    1.248e-02
Cl            2.262e-03    2.262e-03
Cu            1.991e-03    1.991e-03
Fe            2.529e-03    2.529e-03
K             7.998e-06    7.998e-06
Mg            2.374e-02    2.374e-02
Mn            1.919e-03    1.919e-03
Na            2.238e-04    2.238e-04
S(6)          6.410e-02    6.410e-02  Charge balance

-----Description of solution-----
pH = 3.920
pe = 4.000
Specific Conductance (uS/cm, 18°C) = 5055
Density (g/cm³) = 1.00678
Volume (L) = 1.00139
Activity of water = 0.999
Ionic strength (mol/kgw) = 1.474e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 4.300e-03
Temperature (°C) = 18.00
Electrical balance (eq) = -2.154e-14
Percent error, 100*(Cat-[An])/(Cat+[An]) = -0.00
Iterations = 29
Gamma iterations = 9
Osmotic coefficient = 0.77473
Density of water = 0.99859
Total H = 1.110510e+02
Total O = 5.578408e+01
```

Figura 8.5 Interfaz de salida en PHREEQC luego del balance de cargas de aguas de lavado. (a) Agua de lavado de mineral proveniente del BRCI-2. (b) Agua de lavado de mineral proveniente del BRS.

(a)-----Solution composition-----			(b)-----Solution composition-----		
Elements	Molality	Moles	Elements	Molality	Moles
Al	3.130e-02	3.130e-02	Al	1.810e-02	1.810e-02
Ca	2.060e-02	2.060e-02	Ca	1.370e-02	1.370e-02
Cl	4.400e-02	4.400e-02	Cl	2.490e-03	2.490e-03
Cu	1.380e-02	1.380e-02	Cu	2.190e-03	2.190e-03
Fe	1.940e-03	1.940e-03	Fe	2.780e-03	2.780e-03
K	1.180e-05	1.180e-05	K	8.800e-06	8.800e-06
Mg	4.570e-02	4.570e-02	Mg	2.610e-02	2.610e-02
Mn	3.170e-03	3.170e-03	Mn	2.110e-03	2.110e-03
Na	1.310e-02	1.310e-02	Na	2.460e-04	2.460e-04
S(6)	8.600e-02	8.600e-02	S(6)	7.050e-02	7.050e-02
-----Description of solution-----			-----Description of solution-----		
pH = 3.690			pH = 3.965		
pe = 4.000			pe = 4.000		
Specific Conductance (µS/cm, 18°C) = 8168			Specific Conductance (µS/cm, 18°C) = 5436		
Density (g/cm³) = 1.01283			Density (g/cm³) = 1.00759		
Volume (L) = 1.00170			Volume (L) = 1.00139		
Activity of water = 0.997			Activity of water = 0.999		
Ionic strength (mol/kgw) = 2.084e-01			Ionic strength (mol/kgw) = 1.607e-01		
Mass of water (kg) = 1.000e+00			Mass of water (kg) = 1.000e+00		
Total alkalinity (eq/kg) = 6.131e-02			Total alkalinity (eq/kg) = 4.804e-03		
Temperature (°C) = 18.00			Temperature (°C) = 18.00		
Electrical balance (eq) = -1.825e-14			Electrical balance (eq) = -1.048e-13		
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -0.00			Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -0.00		
Iterations = 34			Iterations = 32 (66 overa		
Gamma iterations = 10			Gamma iterations = 10		
Osmotic coefficient = 0.83447			Osmotic coefficient = 0.77200		
Density of water = 0.99859			Density of water = 0.99859		
Total H = 1.110512e+02			Total H = 1.110510e+02		
Total O = 5.590027e+01			Total O = 5.580992e+01		

Figura 8.6 Interfaz de salida de simulación de evaporación de agua de lavado en PHREEQC, utilizando el comando REACTION. (a) Solución o empaque inicial del BRCI-2. (b) Solución o empaque inicial del BRS.

8.8. Definición Solución de Riego

Tabla 8.9 Resultados de la calidad del agua potable (mayo 2023) distribuida por ESVAL en Valparaíso, Chile [84].

Parámetros de calidad del agua	
pH	6,5-8,5
TDS mg/L	1500
Cu mg/L	2
Fe mg/L	0,3
Mn mg/L	0,1
Mg mg/L	125
Zn mg/L	2
NO ₃ ⁻ mg/L	50
Cl ⁻ mg/L	Máx. 400



SO₄²⁻ mg/L

Máx. 500

Tabla 8.10 Propiedades fisicoquímicas estimadas en PHREEQC a 18°C de la solución de riego (agua potable) pH 7.7.

Especie	Solución de riego (agua potable) mmol/kgw
pH	7,8
Densidad (g/cm ³)	0,9991
TDS (ppm)	282,4
C.E (μS/cm)	635
Ca	0,013
Cl ⁻	2,542
Mg	3,290
Na	0,871
Fe	0,005
Cu	0,032
Zn	0,046
HCO ₃ ⁻	1,313
NO ₃ ⁻	0,485
SO ₄ ²⁻	1,481

(a)

```

SOLUTION 1 # Agua potable
  temp 18
  pH 8
  pe 4
  redox pe
  units mol/kgw
C(4) 1.313e-03
N(+5) 4.85e-4
Ca 1.25e-05
Cl 2.542e-03
Mg 3.29e-03
Na 8.712e-04
S(6) 1.743e-03 charge
Fe 5.37e-6
Cu 3.15e-5
Zn 4.59e-5
END
  
```

(b)

```

-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
C(4)          1.313e-03  1.313e-03
Ca            1.250e-05  1.250e-05
Cl            2.542e-03  2.542e-03
Cu            3.150e-05  3.150e-05
Fe            5.370e-06  5.370e-06
Mg            3.290e-03  3.290e-03
N(5)          4.850e-04  4.850e-04
Na            8.712e-04  8.712e-04
S(6)          1.626e-03  1.626e-03  Charge balance
Zn            4.590e-05  4.590e-05

-----Description of solution-----
pH = 8.000
pe = 4.000
Specific Conductance (μS/cm, 18°C) = 629
Density (g/cm³) = 0.99901
Volume (L) = 1.00145
Activity of water = 1.000
Ionic strength (mol/kgw) = 1.130e-02
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 1.364e-03
Total CO2 (mol/kg) = 1.313e-03
Temperature (°C) = 18.00
Electrical balance (eq) = -9.537e-15
Percent error, 100*(Cat-(An))/(Cat+(An)) = -0.00
Iterations = 14
Gamma iterations = 4
Osmotic coefficient = 0.92535
Density of water = 0.99859
Total H = 1.110519e+02
Total O = 5.553721e+01
  
```

Figura 8.7 Simulación agua de lavado en PHREEQC. (a) Interfaz de entrada. (b) Interfaz de salida.



8.9. Cálculos de parámetros de transporte de solutos

Para el determinar la densidad bulk de cada columna de mineral, se empleó la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{\text{Carga}_{\text{mineral}}}{V_{\text{medio poroso}}} \quad (8.4)$$

- En la columna 1:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{6041 \text{ g}}{3868 \text{ cm}^3} = 1,562 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

- En la columna 2:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{6045 \text{ g}}{3868 \text{ cm}^3} = 1,563 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Para estimar la dispersividad longitudinal, se utilizó el modelo empírico de Lallemant-Barres:

$$D_L = \frac{H_{\text{mineral}}}{10} = \frac{20.5 \text{ cm}}{10} = 2,05 \text{ cm} \quad (8.5)$$

Finalmente, el coeficiente de difusión a dilución infinita a 25 °C se corrigió a la temperatura de mediciones experimentales ($T=18^\circ\text{C}=291,15 \text{ K}$) utilizando la relación propuesta por Smolyakoc [85]:

$$D_{i,w T=291,15} = D_{i,w T=298,15} \cdot \frac{\eta_{298,15}^0 \cdot T}{\eta_T^0 \cdot 298,15} \exp\left(\frac{d_i}{T} - \frac{d_i}{298,15}\right) \quad (8.6)$$

Donde η_T^0 corresponde a la viscosidad del agua pura en cP, T es la temperatura en Kelvin y d_i es un coeficiente del soluto i . Considerando $\eta_{298,15}^0$ y $\eta_{291,15}^0$ como 0,89 Cp y 1,0526 cP, respectivamente, se presentan en la siguiente tabla los valores corregidos para cada soluto:

Tabla 8.11 Coeficientes de difusión de iones a dilución infinita a 25°C y corrección a 18 °C [85].

Soluto	$D_{i,w T=298,15}$ ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	d_i (K)	$D_{i,w T=291,15}$ ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	$D_{i,w T=291,15}$ ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$)
H ⁺	9,310	97	8,333	5,000
O ²⁻	2,000		1,651	0,991
Al ³⁺	0,559		0,462	0,277
HCO ₃ ⁻	1,180		0,974	0,585
Ca ⁺	0,793		0,660	0,396

Cl ⁻	2,030	194	1,703	1,022
Cu ²⁺	0,733	207,635	0,615	0,369
Fe ²⁺	0,719		0,594	0,356
Fe ³⁺	0,604		0,499	0,299
K ⁺	1,960	395	1,671	1,002
Mg ²⁺	0,705	111	0,587	0,352
Mn ²⁺	0,688		0,568	0,341
NO ₃ ⁻	1,900	184	1,592	0,955
Na ⁺	1,330	122	1,109	0,665
HS ⁻	1,731		1,429	0,858
SO ₃ ²⁻	0,959		0,792	0,475
SO ₄ ²⁻	1,070	34	0,886	0,532
Zn ⁺²	0,715		0,590	0,354

8.10. Estimación de cantidades de sales iniciales en columna de riego

Tabla 8.12 Composición en % p/p de elementos en fases minerales

Fase Mineral	Cu	Fe	Al	Ca	Na %p/p	Mg	Cl	S	H	O
Aubertita	11.1		4.7				6.2	11.2	4.9	61.7
Yeso				23.3				18.6	2.3	55.8
Natrojarosita		34.6			4.7			13.2	1.2	46.2
Tamarugita			7.7		6.6			18.3	3.5	64.0
Pickeringita			6.3			2.8		14.9	5.2	70.8
Alunógeno			8.3					14.8	5.3	71.6
Sanderita						15.5		20.5	2.6	61.4
Kieserita						17.6		23.2	1.5	57.8
Magnesioaubertita			5.1			4.6	6.7	12.1	5.3	66.3
Epsomita						9.9		13.0	5.7	71.4

Tabla 8.13 Estimación de proporción en % p/p de sales disueltas en 1 litro agua de lavado BRCL-2

Fase Mineral	Masa mg	Proporción %p/p	Cu	Fe	Al	Ca	Na mg	Mg	Cl	S
Aubertita	5286	30.8	589	0	250	0	0	0	329	594
Yeso	2380	13.9	0	0	0	554	0	0	0	443
Natrojarosita	211	1.2	0	73	0	0	10	0	0	28
Tamarugita	2058	12.0	0	0	159	0	135	0	0	377
Pickeringita	2636	15.4	0	0	166	0	0	75	0	394
Alunógeno	433	2.5	0	0	36	0	0	0	0	64
Magnesioaubertita	372	2.2	0	0	19	0	0	17	25	45
Sanderita	1920	11.2	0	0	0	0	0	298	0	394
Kieserita	1869	10.9	0	0	0	0	0	328	0	433



Total	17165	100.0	589	73	629	554	145	718	353	2771
Agua de lavado			589	73	568	554	203	746	1048	2550

Tabla 8.14 Estimación de proporción en % p/p de sales disueltas en 1 litro agua de lavado BRS

Fase Mineral	Masa g	Proporción % p/p	Cu	Fe	Al	Ca mg	Na	Mg	Cl	S
Yeso	2135	16.1	0	0	0	497	0	0	0	398
Alunógeno	5287	39.9	0	0	440	0	0	0	0	784
Epsomita	5813	43.9	0	0	0	0	0	573	0	756
Total	13236	100	0	0	440	497	0	573	0	1938
Agua de lavado			126	140	440	497	5	573	80	1907

Tabla 8.15 Moles y masa inicial de eflorescencias en cada celda de la Col.1.

Fase Mineral	Moles iniciales mol/dm ³	Moles iniciales mol/cm ³	Masa inicial g/cm ³
Aubertita	2.94E-2	2.94E-5	1.68E-2
Magnesioaubertita	2.09E-3	2.09E-6	1.11E-3
Tamarugita	1.93E-2	1.93E-5	6.75E-3
Natrojarosita	1.65E-4	1.65E-7	7.98E-5
Pickeringita	9.74E-3	9.74E-6	8.46E-3
Yeso	4.38E-2	4.38E-5	7.55E-3
Alunógeno	2.12E-3	2.12E-6	1.37E-3
Sanderita	3.89E-2	3.89E-5	6.09E-3
Kieserita	4.28E-2	4.28E-5	5.93E-3
Total Sales en Col.1	7.29E-1 moles		209 g, 3.48 %p/p

Tabla 8.16 Moles y masa inicial de eflorescencias en cada celda de la Col.2.

Fase Mineral	Moles iniciales mol/dm ³	Moles iniciales mol/cm ³	Masa inicial g/cm ³
Yeso	3.00E-2	3.00E-5	5.16E-3
Alunógeno	1.97E-2	1.97E-5	1.28E-3
Epsomita	5.70E-2	5.70E-5	1.41E-3
Total Sales en Col.2	4.13E-1 moles		124 g



8.11. Definición solución de riego para eventos de lluvia

```
SOLUTION 3001 boundary condition #Agua lluvia
units      mol/kgw
temp       18
pH         5.6 charge
C(4)       1.277E-05      CO2(g)  -3.5
Ca         9.681E-06
Cl         6.657E-06
K          9.208E-07
Mg         1.769E-06
N(5)       3.823E-06
Na         6.133E-06
S(6)       4.054E-05

END
```

Figura 8.8 Código PHREEQC de la solución de condición de borde para simulación de eventos de lluvia [76].