



Informe Final

FIPA 2015-11

Estudio de las reacciones producidas en sedimentos y columna de agua por descargas minerar que afecten los recursos hidrobiológicos marinos



Informe Final FIPA2015-11

Estudio de las reacciones producidas en sedimentos y columna de agua por descargas mineras que afecten los recursos hidrobiológicos marinos

RESUMEN EJECUTIVO

El proyecto FIPA 2015-11 “Estudio de las reacciones producidas en sedimentos y columna de agua por descargas mineras que afecten los recursos hidrobiológicos marinos” se inició el 14 de Octubre 2015. El día 4 de Noviembre se realizó la reunión de inicio oficial del proyecto en las oficinas de SubPesca, Bellavista 168, Valparaíso, Chile.

El objetivo general de este estudio es evaluar el potencial impacto en el ambiente marino que puede tener el vertido de relaves proveniente de una mina de óxidos de hierro. En este contexto es necesario evaluar la interacción de los óxidos de hierro con el agua marina en presencia de microorganismos capaces de reducir el hierro férrico.

Para el objetivo del proyecto, 1) se adquirieron muestras sintéticas comerciales de hematita, goethita y magnetita, 2) se sintetizó ferrihidrita y 3) se obtuvieron muestras de mano de yacimientos del tipo “Iron Oxide Apatite” (IOA) de Suecia y Chile con características similares a las de Los Colorados, yacimiento que se trabaja en la planta de Pellets de CAP en Huasco. Asimismo, en Julio de 2016 se consiguió una muestra del yacimiento de Los Colorados. Adicionalmente, 4) se tomó una muestra de los relaves de CAP el 19 de noviembre 2015, material que se deposita hoy en día a 35 m de profundidad en la Ensañada Chapaco. Se realizaron en el laboratorio experimentos 1) bióticos con agua marina sintética a 10° C utilizando lactato como fuente de carbono y 2) abióticos a 10 y 20 °C utilizando agua marina sintética y agua ultrapura. Para los experimentos de disolución reductiva biótica de oxihidróxidos de hierro se adquirió el microorganismo *Shewanella loihica* (Leibniz-Institut - Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, DSMZ 17748) y se preparó su cultivo. En estos experimentos bióticos la



transformación de lactato en acetato se monitoreó como indicación directa de la actividad bacteriana.

Los resultados de los tests de disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro indican claramente que este proceso está catalizado por la actividad bacteriana de *Shewanella loihica*. Se observa la colonización preferente de *Shewanella loihica* en las superficies de los óxidos de hierro. En los experimentos con la presencia de *Shewanella loihica* y de lactato como fuente de materia orgánica se observa que: 1) se generan rápidamente condiciones reductoras (potencial redox entre -70 y 100 mV), 2) el lactato disminuye su concentración formando acetato como producto secundario de la actividad microbiana y 3) el hierro aumenta su concentración en solución. La liberación de Fe a la fase acuosa tiene lugar en todos los experimentos preparados con diferentes óxidos de hierro debido a la disolución reductiva microbiana. La cinética de disolución reductiva es mayor para la magnetita y ferrihidrita que para la goethita. Por el contrario, los controles abióticos mantienen las condiciones más oxidantes del inicio del experimento (300 - 400 mV) y en ningún experimento abiótico se observa liberación de Fe a la fase acuosa.

En las muestras naturales de las minas de IOA de Suecia y Chile se analizó la composición de elementos trazas en los óxidos de hierro. Las muestras de relaves de CAP contienen aprox. 4-7 % en peso de óxidos de hierro (principalmente magnetita y hematita). Análisis in-situ con Láser ICP-MS en los granos de magnetita de la muestra de relaves y muestra de mano de magnetita proveniente de Los Colorados indican que la magnetita de Los Colorados es rica en Co = 10663 mg/kg; V = 5245 mg/kg; Mn = 5579 mg/kg; Ni = 848 mg/kg; Zn = 518 mg/kg; Cu = 323 mg/kg; As = 213 mg/kg; Ga = 116 mg/kg. Durante el experimento de disolución reductiva microbiana en agua marina la muestra de relaves de CAP mostró liberación de Fe = 600 µg/L (10.7 µM); Mn = 200 µg/L (3.6 µM); Cu = 20-60 µg/L (0.3-0.9 µM); Ga = 10-20 µg/L (0.1-0.3 µM); As = 13 µg/L (0.2 µM) a la fase acuosa. La modelización geoquímica sugiere que Co, Ni y Zn precipitan como carbonatos en las condiciones del experimento, explicando así su baja



liberación a la solución. Sin embargo, la sorpción y co-precipitación a hidróxidos de hierro secundarios también puede ser un proceso relevante.

El estudio mineralógico ha mostrado también que las muestras de relaves de CAP, así como la muestra MF6C (Distrito Vallenar, Chile), contienen calcopirita y pirita como minerales trazas. Los controles abióticos en agua marina de estas muestras mantienen condiciones oxidantes ($Eh = 300-400$ mV) y muestran una importante liberación de cobre a la solución ($1-3 \mu\text{M}$ Cu en CAP y $20-55 \mu\text{M}$ Cu en MF6C). Esto se ha interpretado como resultado de una oxidación de los sulfuros en estas condiciones, sugiriendo una fuerte sensibilidad de la mineralogía a cambios de condiciones redox en el ambiente marino.

Para evaluar el impacto de los relaves en el fondo marino se realizó una modelización geoquímica de transporte reactivo para diferentes escenarios: 1) vertido de relaves en un ambiente anóxico sin presencia de sulfato reducción (representa la situación durante el vertido de relaves en el fondo marino con poca presencia de materia orgánica), 2) ambiente anóxico sin presencia de sulfato reducción pero con precipitación de siderita, 3) ambiente reductor con sulfato reducción (representa la situación post-cierre de la operación con acumulación de materia orgánica marina en la zona de mínimo oxígeno; “oxygen minimum zone”, OMZ) y 4) se modeló también una mezcla de magnetita/crisocola (5:1) como principales minerales reactivos sin sulfato reducción.

Los resultados de la modelización de la estabilidad química de los relaves indican que, en ausencia de sulfato reducción en el fondo marino, los cationes divalentes como Cu, Fe, Mn y otros elementos asociados a los minerales reactivos pueden ser liberados por disolución reductiva u oxidación y se mantienen en solución como complejos principalmente con cloruro y/o carbonatos, es decir, tienen alta biodisponibilidad. Los datos de los tests bióticos de los relaves de CAP sugieren para Co, Ni, Zn un proceso de retención durante el experimento, posiblemente asociado a una coprecipitación en



carbonatos secundarios de acuerdo con los resultados del modelo y/o por procesos de sorpción o coprecipitación a hidróxidos de hierro.

El As es liberado como oxianion y se mantiene móvil en la columna de agua, mientras V y Ga forman complejos con hidróxidos $V(OH)_3$ y $Ga(OH)_3^-$. En caso que haya sulfato reducción y precipitación de siderita en el sedimento antropogénico formado por los relaves, los elementos como Cu y Fe liberados por disolución reductiva precipitan como sulfuros secundarios (calcosina y piritita, respectivamente) y como carbonato de hierro (siderita) en el sedimento. En caso de exposición de estos sulfuros secundarios a aguas marinas oxidantes (p.ej. por “upwelling”), puede ocurrir una oxidación y liberación de Cu y Fe a la columna de agua.

Queda a destacar que, aunque los experimentos y la modelización confirman que los diferentes óxidos de hierro son sujetos a disolución reductiva en ambientes reductores marinos, las cinéticas observadas en el laboratorio son relativamente bajas. Esto puede tener su origen en que los experimentos se realizaron utilizando una única cepa bacteriana capaz de reducir el hierro. Sin embargo, en la naturaleza se observan siempre consorcios microbianos complejos, bien adaptados a las condiciones ambientales, que en general son más eficientes. También el diseño y los resultados del experimento indican que el sistema llega a una estancación que limita la reducción, posiblemente por auto-inhibición por la producción Fe(II). Por ende, es de absoluta necesidad evaluar estos procesos biogeoquímicos con muestras naturales del fondo marino del lugar de vertido y de relaves acumulados para obtener así cinéticas reales de la disolución reductiva por la comunidad bacteriana autóctona.

EXECUTIVE SUMMARY

The project FIPA 2015-11 “Study of the reactions produced in sediments and water column affecting the marine hydrobiological resources due to submarine tailings



disposal” started on October 14, 2015. On November 4th the official start-up meeting was held in the office of SubPesca, Bellavista 168, Valparaíso, Chile.

The objective of this study is to evaluate the potential impact of submarine tailings disposal from an iron oxide mine. Within this context, it is necessary to evaluate the interaction between the iron oxides and the seawater in the presence of microbes capable to reduce the ferric iron.

For the objective of the project, synthetic hematite, goethite, and magnetite were acquired and ferrihydrite was synthesized in the laboratory. Several hand specimens from “Iron Oxide Apatite” (IOA) ore deposits from Sweden and Chile with similar characteristics to those of Los Colorados mine, which is processed in the CAP’s pellet plant in Huasco, Chile, were acquired. In July 2016 a magnetite sample from the ore of Los Colorados was also obtained. Additionally, a sample from the tailings of CAP’s pellet plant was taken in November 19, 2015. This material is nowadays deposited in the Ensañada Chapaco at 35 m depth.

Laboratory biotic experiments were performed at 10°C using synthetic seawater and lactate as carbon source. The microorganism *Shewanella loihica* (Leibniz-Institut - Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, DSMZ 17748) was acquired to perform the microbial reductive dissolution of Fe(III) in these experiments. The transformation of lactate to acetate during Fe(III) reduction was tracked as direct indication of microbiological activity. Abiotic experiments were performed at 10 and 20°C using seawater and ultrapure water.

The results of the reductive dissolution experiments clearly show that this process is catalyzed by the metabolic activity of *Shewanella loihica*. Preferential colonization of *Shewanella loihica* on the surfaces of iron oxides was observed. It is observed that in the experiments with the presence of *Shewanella loihica* and lactate as carbon source: 1) the redox potential decreases rapidly to reducing conditions (-70 - 100 mV), 2) the concentration of lactate decreases, while acetate increases as a secondary product of the



microbial activity and 3) triggers the increase of iron in solution. Fe release to the aqueous phase was observed in all biotic experiments regardless the type of iron oxides due to reductive dissolution. In contrast, abiotic controls maintained the more oxidizing conditions from the beginning of the experiment (300 - 400 mV) and no iron release to the solution was observed in any experiment. The kinetics of reductive dissolution is greater for magnetite and ferrihydrite than for goethite.

Concentration of trace elements contained in the iron oxides of the field samples of the IOA deposits from Sweden and Chile were analyzed. The tailings samples from CAP contain approx. 4-7 wt. % iron oxides (mainly magnetite and hematite). In-situ Laser ICP-MS analyses on magnetite grains of the tailings samples and the field sample from Los Colorados showed that the magnetite of Los Colorados is rich in Co = 10663 mg/kg; V = 5245 mg/kg; Mn = 5579 mg/kg; Ni = 848 mg/kg; Zn = 518 mg/kg; Cu = 323 mg/kg; As = 213 mg/kg; Ga = 116 mg/kg. During the reductive dissolution experiment, the CAP tailings sample showed release of Fe = 600 µg/L (10.7 µM); Mn = 200 µg/L (3.6 µM); Cu = 20-60 µg/L (0.3-0.9 µM); Ga = 10-20 µg/L (0.1-0.3 µM); As = 13 µg/L (0.2 µM) to the aqueous phase. Geochemical modeling suggests that Co, Ni and Zn precipitate as carbonates in the experiment and/or might be adsorbed or coprecipitated to secondary iron hydroxides, explaining their low concentration in solution.

The mineralogical study has shown that the CAP tailings sample, as well as the sample MF6C (Distrito Vallenar, Chile), contain chalcopyrite and pyrite as trace minerals. The abiotic controls of these samples in the seawater experiments maintained oxidizing conditions (Eh = 300-400 mV) and showed an important release of copper into the solution (1-3 µM Cu in CAP and 20-55 µM Cu in MF6C). This is interpreted as a result of sulfide oxidation, suggesting a high sensibility of the mineralogy to geochemical changes in the marine environment.

In order to evaluate the geochemical impact of the tailings disposal on the seafloor, reactive transport modeling was executed to simulate different geochemical conditions:



1) disposal of the tailings in an anoxic environment and without sulfate reduction (this represents the situation during tailings disposal on the seafloor with low presence of organic matter), 2) anoxic environment without sulfate reduction, but with siderite precipitation, 3) reducing environment with sulfate reduction (representing the situation of post-closure operation with accumulation of organic matter in the “oxygen minimum zone”, OMZ). Additionally, 4) the behavior of a mixture of magnetite/crysocollo (5:1) was modeled to represent main reactive minerals with no sulfate reduction.

The results obtained from the geochemical model suggest that if no sulfate reduction occurs on the seafloor, divalent cations like Cu, Fe, Mn and other elements associated to the reactive mineral assemblage are released by reductive dissolution or oxidation. Released cations mainly form complexes with chlorine and/or carbonates in solution, yielding a high bioavailability. The data from the biotic tests with the CAP tailings sample indicate the occurrence of a retention process for Co, Ni and Zn during the experiment, possibly caused by coprecipitation of secondary carbonates according to the geochemical modelling. Arsenic is released as oxyanion being mobile in the water column, and V and Ga form hydroxide complexes ($V(OH)_3$ and $Ga(OH)_3^-$, respectively). In the case that sulfate reduction and siderite precipitation are taking place in the anthropogenic sediment formed by the tailings, the element formerly released by reductive dissolution (e.g. Cu and Fe) will precipitate as secondary sulfides (chalcocite and pyrite, respectively) as well as iron carbonate (siderite). In the case that these secondary sulfides are exposed to oxidizing seawater (e.g. by “upwelling”), a fast oxidation and release of Cu and Fe to the water column can be expected.

It remains to indicate that, although the experiments have clearly shown that all iron oxides will be affected by reductive dissolution under reducing marine conditions, the kinetics obtained in these experiments was relatively slow. This may have its origin in the fact that for these experiments only one pure iron-reducing bacterial strain was used. However, in natural aquatic environments, complex microbial communities are always



present. Microbial consortia are well adapted to the specific environment and, therefore, are more efficient than a single strain. Moreover, the design of the experiment and the results obtained suggest that the system reaches a stagnation phase that limits the bioreduction kinetics, possibly due to an auto-inhibition by the Fe(II) production. Thus, in order to properly evaluate the kinetics of these biogeochemical processes, it is crucial to perform laboratory experiments using natural samples that contain autochthone microbial communities from the seafloor, where disposal is planned.

Indice General

1. PERSONAL PARTICIPANTE POR ACTIVIDAD:	13
2. INTRODUCCIÓN	14
2.1 Objetivo General	15
2.2 Objetivos Específicos:	15
2.3 Antecedentes.....	16
2.3.1 Los concentrados de la planta de Pellets CAP	17
2.3.2 El relave	18
3. METODOLOGÍA	19
3.1 Muestras	19
3.1.1 Muestras monomineral.....	19
3.1.2 Muestras de campo (fragmentos centimétricos; Figura 6):.....	20
3.1.3 Muestreo de relaves de la planta de Pellets de CAP en Huasco, III Región.....	21
3.2 Caracterización de los sólidos	24
3.2.1 Medida del área específica	24
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	25
3.2.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	26
3.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	29
3.2.5 Digestiones totales	30
3.2.6 Análisis de microsonda	31
3.2.7. Análisis de láser-ICP-MS.....	31
3.3 Cultivo bacteriano (<i>Shewanella loihica</i>)	32
3.4 Experimentos de disolución reductiva de los sólidos.....	35
3.4.1 Experimentos abióticos en condiciones anóxicas	35
3.4.1.1 Preparación, muestreo y análisis experimentos “batch” abióticos.....	35
3.4.2 Experimentos bióticos en condiciones anóxicas	38
3.4.2.1 Preparación experimentos “batch” y condiciones de incubación	38

Prof. Dr. Bernhard Dold, President and Director

9

Sustainable Mining Research & Consultancy EIRL, San Pedro de la Paz, Chile.

fone: (56) 9-77626394, email: bdold@sumirco.com



SUMIRCO EIRL

3.4.2.2 Muestreo y análisis.....	39
3.4.3 Preparación tests de cultivos sin aceptor final de electrones	40
3.4.4 Observación de bacterias mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).....	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1 Revisión de la Literatura sobre disolución reductiva de óxidos de hierro	42
4.2 Listado de expertos nacionales e internacionales en relaves marinos, oceanografía y ecotoxicología marina.	47
4.3 Experimentos abióticos	50
4.4 Experimentos bióticos	51
4.4.1 Tests de cultivos sin aceptor final de electrones	51
4.4.2 Experimentos bióticos con muestras sólidas en lámina delgada.....	52
4.4.3 Disolución reductiva de los óxidos de hierro	54
4.4.4 Liberación de cobre asociada a la oxidación de sulfuros	65
4.5 Modelización geoquímica con transporte reactivo.....	66
4.5.1 Condiciones de contorno y condiciones iniciales	67
4.5.2. Reacciones y leyes cinéticas	68
4.5.3. Resultados	70
4.5.3.1 Escenario 1: magnetita sin sulfato reducción.....	71
4.5.3.2 Escenario 2: magnetita con siderita sin sulfato-reducción.....	72
4.5.3.3 Escenario 3: magnetita con siderita y sulfato-reducción.....	74
4.5.3.4 Escenario 4: magnetita y crisocola sin sulfato-reducción.....	75
4.5.4. Conclusiones de la modelización geoquímica	76
4.6 Especiación y evaluación biodisponibilidad.....	77
5 CONCLUSIONES.....	83
6. RECOMENDACIONES.....	85
7. REFERENCIAS.....	88
8. ANEXOS	

Índice de Figuras

Figura 1. Molino	17
Figura 2. Concentración por gravedad.....	17
Figura 3. Concentración magnética	18
Figura 4. Recuperación del agua del relave (por densidad).....	18
Figura 5. Torre donde se mezcla el relave con agua de mar a la izquierda y trayecto del relave hacia el mar	19
Figura 6. Muestras de mano de los yacimientos suecos Kiruna (K1), Malmberget (M1) y del cinturón de óxidos de hierro de Chile (Tbl 01, V10, V6, mf-6-c y COL).	21

Prof. Dr. Bernhard Dold. President and Director

10

Sustainable Mining Research & Consultancy EIRL. San Pedro de la Paz. Chile.

fone: (56) 9-77626394. email: bdold@sumirco.com



Figura 7. Imagen satelital de la planta de Pellets CAP en Huasco	22
Figura 8. Detalle imagen satelital. Punto de muestreo oficial y zona de salida al mar. ..	23
Figura 9. Punto oficial de muestreo	23
Figura 10. Muestreo con pala cilíndrica	23
Figura 11. Muestras	24
Figura 12. La muestra compósito final	24
Figura 13. Imágenes SEM y espectros EDS de las muestras V06, V10, K1, M1, MF-6-C, TBL01 y relaves CAP. Los análisis EDS de la muestra “relaves CAP” son de calcopirita y óxidos de Fe.	27
Figura 14. Mapas de elementos obtenidos mediante FRX en la muestra V10. El color rojo denota concentración más alta y el color azul la más baja.	30
Figura 15. Fotografías del sistema experimental: a) caja de guantes en atmósfera de N ₂ ; b) sensor de oxígeno; c) agua marina desoxigenada previamente, balanza y filtros; d) preparación de muestras para ensayos “batch” abióticos; e) ensayos “batch” bióticos sumergidos en baño de agua a 10 °C.	37
Figura 16. Curva de recuento de viables	52
Figura 17. Imagen realizada en microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural M1	53
Figura 18. Imagen realizada en microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural M1	53
Figura 19. Imagen realizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural K1	54
Figura 20. Concentración de Fe en solución determinada en los experimentos bióticos con distintos sólidos. Junto a la referencia de las muestras naturales se indica el óxido de hierro dominante.	56
Figura 21. Evolución de lactato, acetato (experimentos bióticos), Fe, Eh y pH (experimentos bióticos y abióticos).	58
Figura 22. Masa de Fe en solución normalizada respecto a la superficie específica de diferentes sólidos utilizados en los experimentos bióticos. (A) sólidos sintéticos y (B) sólidos naturales y sintéticos.....	62
Figura 23. Concentraciones en solución de Fe, Mn, Ga, V y As durante los experimentos bióticos de disolución reductiva de óxidos de hierro de la muestra CAP. Círculos rellenos con línea continua: experimento con <i>Shewanella</i> ; círculos vacíos con línea discontinua: controles sin inóculo microbiano.	64
Figura 24. Concentraciones de Fe y Cu en solución para los experimentos bióticos con las muestras MF6C y CAP. En los gráficos con las concentraciones de Cu se indica también los valores de Eh (mV). Círculos marrón: Fe en el experimento con <i>Shewanella</i> ; círculos marrón vacíos: Fe en los controles abióticos (sin inóculo microbiano); círculos azules: Cu en el experimento con <i>Shewanella</i> ; círculos azules vacíos: Cu en los controles	



abióticos; cuadrados rojos: Eh experimento con <i>Shewanella</i> ; cuadrados rojos vacíos: Eh controles abióticos.	65
Figura 25. Zonas del modelo en el dominio 1D. Se describen las condiciones de contorno, el número de elementos finitos usados en cada zona, la porosidad, el agua y los minerales considerados.	67
Figura 26. Escenario 1 (magnetita). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.	72
Figura 27. Escenario 2 (magnetita + siderita). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.	73
Figura 28. Escenario 3 (magnetita + siderita +sulfuros). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.	74
Figura 29. Escenario 4 (magnetita + crisocola). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu y Zn (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.	75

Índice de Tablas

Tabla 1. Medidas de área específica.	24
Tabla 2. Determinación mineralógica semi-cuantitativa de las muestras de campo mediante análisis <i>Rietveld</i> . Como la intensidad de los picos de DRX está en función de la cristalinidad del mineral y de su granulometría, la cuantificación mediante el método de <i>Rietveld</i> se considera semi-cuantitativa.	25
Tabla 3. Componentes del medio MD1.	33



Tabla 4. Especies primarias, secundarias, reacciones y formulación cinética del modelo.	69
Tabla 5. Parámetros usados en la formulación cinética.	70
Tabla 6. Especies dominantes en los diferentes escenarios de la modelización geoquímica.	79

Índice de Anexos

- Anexo 8.1:** Difractogramas de rayos X
- Anexo 8.2:** Digestiones totales
- Anexo 8.3:** Análisis de microsonda
- Anexo 8.4:** Análisis de LS-ICP-MS y condiciones analíticas
- Anexo 8.5:** Concentraciones en experimentos abióticos anóxicos
- Anexo 8.6:** Condiciones analíticas del HPLC

1. PERSONAL PARTICIPANTE POR ACTIVIDAD:

Las tareas realizadas en este estudio han consistido en:

- i) Coordinación y toma de muestra de relaves (Melisse Henry y Bernhard Dold, SUMIRCO) y organización de las muestras mineralógicas (Dold, Jordi Cama, Jordi Palau)
- ii) Caracterización de los sólidos sintéticos y de las muestras de campo (Cama y Palau, IDAEA-CSIC; Barcelona)
- iii) Realización de ensayos preliminares de disolución reductiva abióticas (Cama y Palau, IDAEA-CSIC; Barcelona)
- iv) Preparación del cultivo de *Shewanella loihica* (DSMZ 17748; Jordi Urmeneta y Robert Benaiges; UB; Barcelona)
- v) Experimentos de disolución reductiva (Palau y Benaiges).
- vi) Modelo numérico (transporte reactivo; Ester Torres y Carlos Ayora, IDAEA-CSIC; Barcelona)
- vii) Revisión de la literatura científica, Curso SubPesca, Presentaciones, Dirección y gestión del proyecto (Dold, SUMIRCO y todo el grupo)



2. INTRODUCCIÓN

A continuación se entrega el Pre-Informe Final del proyecto FIPA2015-11 “*Estudio de las reacciones producidas en sedimentos y columna de agua por descargas mineras que afecten los recursos hidrobiológicos marinos*”.

El objetivo para este estudio es evaluar el potencial impacto que pueden tener en el ambiente marino el vertido de relaves proveniente de una mina de óxidos de hierro.

Históricamente se depositaron en Chile relaves mineros en el mar en la localidad de Chañaral (Bea et al., 2010; Castilla, 1983; Dold, 2006; Korehi et al., 2013), y más al norte en la Mina Michilla. Esta última retiró sus relaves del mar para su depósito final en tierra. Actualmente existe solamente un depósito de relaves marinos activo en Chile que se encuentra en la Ensenada Chapaco y esta operado por la minera CAP. Su plan de “Actualización del Sistema de Depósito de Relaves de Planta de Pellets”, presentado a las autoridades, incluye un proyecto de almacenamiento marino profundo de los relaves. Los datos presentados en el EIA de dicho proyecto indican que el depósito de los relaves de la planta de pellets de óxidos de hierro (principalmente hematita y magnetita) de Chapaco ha producido la liberación de diferentes elementos al medio marino, los cuales están asociados a estos minerales (EIA). Esta liberación está probablemente causada por la disolución de estos óxidos de hierro en el ambiente reductor del fondo marino en interacción con los sedimentos y la materia orgánica, siendo un proceso biogeoquímico denominado “disolución reductiva”. Para evaluar esta posibilidad se inició el proyecto FIPA2015-11 “*Estudio de las reacciones producidas en sedimentos y columna de agua por descargas mineras que afecten los recursos hidrobiológicos marinos*”.

Los objetivos de este estudio son:



2.1 Objetivo General

Evaluar las reacciones que ocurren en sedimentos y columna de agua, por descarga de relaves mineros de distinto origen y que afecten la biota acuática marina, especialmente a los recursos hidrobiológicos y pesqueros.

2.2 Objetivos Específicos:

2.2.1) Realizar una recopilación bibliográfica de determinadas descargas de relaves mineros que afectan al medio marino.

2.2.2) Proponer un diseño experimental en laboratorio que considere ensayos de determinados tipos de descargas de relaves mineros y bajo diferentes condiciones de los sedimentos del medio marino (como %MOT, potencial redox (Eh), granulometría).

2.2.3) Aplicar el diseño experimental propuesto, analizando los componentes que son liberados a la columna de agua y sedimentos marinos, desde las descargas analizadas.

2.2.4) Evaluar la especiación y biodisponibilidad de los componentes liberados al medio, tanto en agua como en sedimentos.

A continuación se presenta:

1. Antecedentes
2. Las muestras utilizadas y su caracterización mineralógica y geoquímica
3. La metodología experimental aplicada
4. La revisión de literatura sobre disolución reductiva de óxidos de hierro en general y en ambientes marinos
5. Los resultados de los experimentos cinéticos bióticos y abióticos
6. Modelización geoquímica de transporte reactivo
7. Evaluación de la especiación de los elementos liberados



2.3 Antecedentes

El vertido submarino de relaves mineros se ha revisado recientemente a nivel mundial (Dold, 2014b; Edinger, 2012; Reichelt-Brushett, 2012). El proceso de la disolución reductiva y la liberación de elementos asociados al medio ambiente es bien conocido en el ámbito de desechos mineros (Dold, 2014a; Larsen and Postma, 2001; Ribet et al., 1995; Stone and Morgan, 1987). También se utiliza la disolución reductiva catalizada por la actividad bacteriana como proceso metalúrgico para la extracción de Ni de lateritas (Du Plessis et al., 2011; Hallberg et al., 2011). Asimismo, la disolución reductiva de magnetita en ambientes marinos genera un gran interés para el registro paleo-magnético en sedimentos (Bouilloux et al., 2013; Mohamed et al., 2011; Rowan et al., 2009).

Estudios recientes sobre la geoquímica de magnetitas han mostrado que, especialmente en yacimientos de tipo pórfidos cupríferos (PC) y óxidos de hierro – apatita (IOA), estos minerales pueden contener importantes concentraciones de elementos trazas (Nadoll et al., 2014; Nadoll et al., 2015; Nyström and Henriquez, 1994). Aunque se sabe que los óxidos de hierro como magnetita y hematita son susceptibles a su disolución en ambiente reductor (Dold, 2014b; Florindo et al., 2003; Lovley, 1991; Rowan et al., 2009), no se han encontrado estudios sistemáticos sobre la cinética y mecanismos de estos procesos en ambiente marino reductor. Sin embargo, hay muchos estudios que indican la disolución reductiva en sedimentos marinos como un proceso importante en la diagénesis (Bouilloux et al., 2013; Mohamed et al., 2011; Rowan et al., 2009). En la primera adenda del EIA se presentó un nuevo estudio de la interfase de relaves y columna de agua en la Ensenada de Chapaco ejecutado por la Dra. Práxedes Muñoz, UCN. Este estudio claramente indica la liberación de elementos como Fe, Mn y Cu de los relaves al agua de los poros del sedimento y un flujo neto positivo de Fe y Mn a la columna de agua (GestionAmbientalConsultores, 2016), sugiriendo que la disolución reductiva libera



elementos de los relaves depositados en la Ensenada Chapaco en las últimas décadas por la empresa minera CAP.

2.3.1 Los concentrados de la planta de Pellets CAP

El concentrado que recibe la planta de Pellets CAP proviene de la mina Los Colorados. El concentrado es un pre-concentrado con 58-60% de Fe (se pre-concentra magnéticamente en la mina). Llega a la planta con un P95 6,3 mm. Este material contiene principalmente magnetita y puede contener hasta 8% de hematita como minerales de mena.

Además, llega desde la misma mina un pre-concentrado de alta ley (63% de Fe) que va directamente al barco para exportación, sin procesar. También llega material de las minas El Algarrobo y Los Cristales que embarcan sin procesar. Este material ferroso se llama Granzas.

El concentrado de Los Colorados (pre-concentrado) se muele (Figura 1) a un P80 44 μm , se concentra por gravedad (Figura 2) y magnéticamente (Figura 3) generando un relave. Se recupera el agua del relave (Figura 4). El concentrado pasa por un proceso térmico que transforma la magnetita a pellets de hematita.



Figura 1. Molino



Figura 2. Concentración por gravedad



Figura 3. Concentración magnética



Figura 4. Recuperación del agua del relave (por densidad)

Las mayores impurezas que contiene el material son de Si, P y S. Por ejemplo, el material entra con 7% de Si y sale con 2% de Si. El material concentrado pasa distintos procesos para producir distintos tipos de material (pellets con 68% de Fe).

2.3.2 El relave

La planta genera 4000 toneladas diarias de relave que se depositan en el mar. El permiso es de un máximo de 5000 toneladas al día. El relave contiene 45% de material sólido, sale a 36 °C y se mezcla (a una proporción 1:1) con agua de mar (120 L/s) para ser enfriado y para que no se obture el colector (Figura 5).

Hasta el año 1994, el relave se descargaba directamente en el mar, generando la turbidez del agua en la bahía. Actualmente el relave es depositado mediante bombeo a 500 m del borde costero, a 35 m de profundidad (Figura 5). El proyecto contempla depositar el relave a 6 km del borde costero a 200 m de profundidad, correspondiente al contacto entre la placa continental y el talud (que tiene una pendiente de 12° hacia la fosa).



Figura 5. Torre donde se mezcla el relave con agua de mar a la izquierda y trayecto del relave hacia el mar

Desde el año 1994, se ha medido la variación topográfica del suelo marino a raíz del depósito de relave. Actualmente, el depósito mide 12 m de altura y 8 km².

3. METODOLOGÍA

A continuación se presentan las muestras, la metodología de caracterización, el diseño experimental y los resultados pertinentes para el cumplimiento de los objetivos específicos 2.2.2 y 2.2.3.

3.1 Muestras

3.1.1 Muestras monomineral

Las muestras utilizadas se clasifican en tres grupos teniendo en cuenta su origen:



a) muestras sintéticas comerciales, adquiridas en SIGMA-ALDRICH:

Magnetita (Fe_2O_3): 99% de la muestra presenta partículas menores de $5\mu\text{m}$.

Hematita (Fe_3O_4): 95% de la muestra presenta partículas menores de $5\mu\text{m}$.

Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$): 99% de la muestra presenta partículas menores de $5\mu\text{m}$.

b) muestra sintetizada (IDAEA-CSIC):

Ferrihidrita 2L (Fe_2O_3): 99% de la muestra presenta partículas menores de $60\mu\text{m}$. La síntesis de ferrihidrita 2L se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por (Schwertmann and Cornell, 2000). Se llevó a cabo su identificación mediante difracción de Rayos X y se obtuvo el área específica (Tabla 1 y Anexo 13.1).

3.1.2 Muestras de campo (fragmentos centimétricos; Figura 6):

Kiruna (**K1**), Suecia

Malmberget (**M1**), Suecia

Lago sur (**TBL01**), Chile

Distrito Algarrobo (**V06**), Chile

Distrito Algarrobo (**V010**), Chile

Distrito Vallenar (**mf-6-c**), Chile

Mina Los Colorados (**COL**), Chile

Las muestras de campo se trituraron hasta un tamaño de partícula de entre 60 y $100\mu\text{m}$.

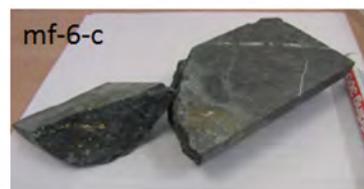


Figura 6. Muestras de mano de los yacimientos suecos Kiruna (K1), Malmberget (M1) y del cinturón de óxidos de hierro de Chile (Tbl 01, V10, V6, mf-6-c y COL).

3.1.3 Muestreo de relaves de la planta de Pellets de CAP en Huasco, III Región.

El día 19 de Noviembre de 2015 se realizó el muestreo de los relaves de la planta de Pellets de CAP en Huasco (Figura 7 y Figura 8) en presencia de las siguientes personas:

Prof. Dr. Bernhard Dold. President and Director
Sustainable Mining Research & Consultancy EIRL. San Pedro de la Paz. Chile.
fone: (56) 9-77626394. email: bdold@sumirco.com



Alarcón (Ingeniero Químico), Jorge Hernández (Responsable control de calidad), SERNAGEOMIN: Gullibert Novoa, Alex Gutiérrez, Cristóbal Jaramillo, Osvaldo Ramírez, SUBPESCA: Cristian Varas.

El punto oficial de muestreo se ubica a la salida de la planta (Figura 9), antes que el relave sea mezclado con el agua de mar. Se tomó una muestra de 20 L (un balde) con una pala cilíndrica (Figura 10), se midió la temperatura (36 °C aprox.) y se trasladó la muestra al laboratorio. Una vez allí, se midió el pH (7.8-7.9) y se sacaron 4 capachos para centrifugar, recuperándose 2 kg de muestra aprox. con un 20% de humedad. El resto de la muestra se descartó. Se repitió este proceso cada 45 minutos hasta obtener la muestra de los 24 kg requeridos para los análisis (12 incrementos). De las 12 muestras (Figura 11) se hizo un compuesto mezclándolas en una fuente (Figura 12).



Figura 7. Imagen satelital de la planta de Pellets CAP en Huasco



Figura 8. Detalle imagen satelital. Punto de muestreo oficial y zona de salida al mar.



Figura 9. Punto oficial de muestreo



Figura 10. Muestreo con pala cilíndrica



Figura 11. Muestras

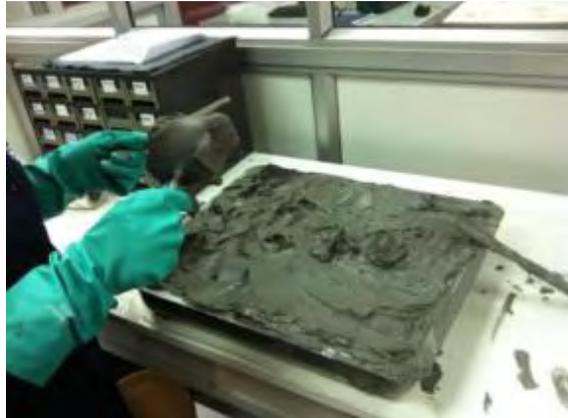


Figura 12. La muestra compuesto final

3.2 Caracterización de los sólidos

3.2.1 Medida del área específica

Se midió el área específica de las muestras trituradas con la técnica de adsorción de nitrógeno (Tabla 1), mediante isothermas de adsorción de 7 puntos con una unidad Micromeritics TriStar 3000. El área específica expresada en m^2/g se utiliza para normalizar las velocidades de disolución reductiva de los minerales.

Tabla 1. Medidas de área específica.

muestra	tamaño partícula (μm)	Área específica (m^2/g)
Goethita (goe)	5	12.3
Magnetita (mt)	5	6.9
Hematita (hm)	5	5.4
Ferrihidrita	5-60	181
V06	60 - 100	1.8
M1	60 - 100	0.3
K1	60 - 100	0.2
V10	60 - 100	0.6
MF6C	60 - 100	2.4
TBL01	60 - 100	0.8
Los Colorados (COL)	60-90	0.5
Relaves (CAP)	5-1000	5.2



3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se llevó a cabo con las muestras trituradas con la finalidad de caracterizar los principales minerales (límite de detección 2-5%) que componen las muestras (Anexo 13.1). También se realizó el análisis *Rietveld* de cada muestra con el fin de determinar el contenido de cada mineral de forma semi-cuantitativa en las muestras de campo (Tabla 2). Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D-5005 con radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA.

Tabla 2. Determinación mineralógica semi-cuantitativa de las muestras de campo mediante análisis *Rietveld*. Como la intensidad de los picos de DRX está en función de la cristalinidad del mineral y de su granulometría, la cuantificación mediante el método de *Rietveld* se considera semi-cuantitativa.

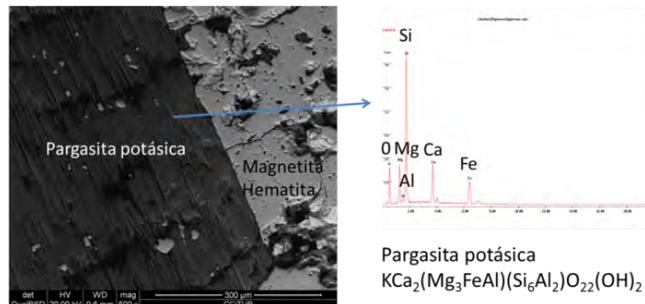
mineral	muestra							
	M1	TBL01	K1	V10	V06	MF-6-C	COL	Relaves CAP
hidroxiapatita	14%	11%	56%	48%				
illita			8%					
magnetita	79%	89%	35%	3%	19%	8%	90%	1%
clinocloro/clorita				12%		47%	5%	22%
hornblenda				33%	41%			30%
hematita					40%			
albita						24%		28%
microclina						7%		
calcopirita						13%		
hidrotalcita								3%
talco							1%	16%
jahnsita	4%			4%				
ferro-actinolita	3%							
calcita						2%	1%	
pirita							1%	
cuarzo							2%	



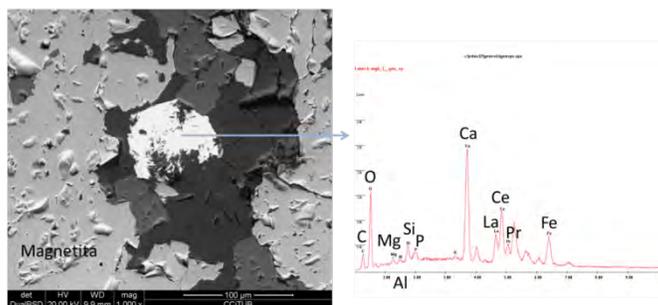
3.2.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se elaboraron láminas delgadas de las muestras de campo con el fin de ser examinadas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM). El microscopio utilizado ha sido un Hitachi H-4100FE con un potencial de entre 15 y 20 kV. Mediante análisis de espectrometría de energía dispersa (EDS) se determinó cualitativamente la presencia de elementos mayoritarios tales como Si, Al, Ca, Na, K, Fe, S, Sr, La, Ce, V, Y, Ti y Cu, que son una indicación sobre el tipo de minerales, y la presencia de otros elementos asociados a ellos. Asimismo, con las imágenes de SEM obtenidas con electrones retrodispersados (Figura 13) se han podido reconocer los minerales que se identificaron previamente mediante DRX. A parte de los óxidos de Fe mayoritarios (p. ej., magnetita, hematita), se han identificado pargasita potásica (V06), alguna fase minoritaria con Th, U y Pb (V10), presencia de La y Ce (tierras raras) (K1), hidroxiapatita y hornblenda magnésica (M1), calcopirita y pirita (MF-6-C) y clinocloro (TBL-1).

V06



K1



V10

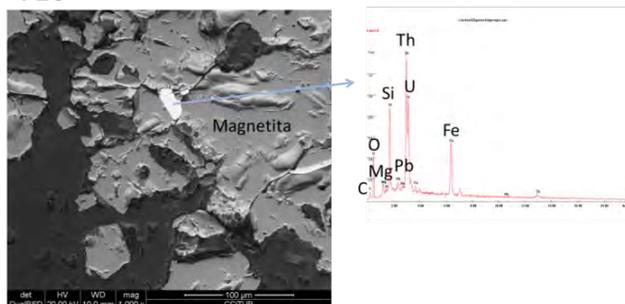


Figura 13. Imágenes SEM y espectros EDS de las muestras V06, V10, K1, M1, MF-6-C, TBL01 y relaves CAP. Los análisis EDS de la muestra “relaves CAP” son de calcopirita y óxidos de Fe.

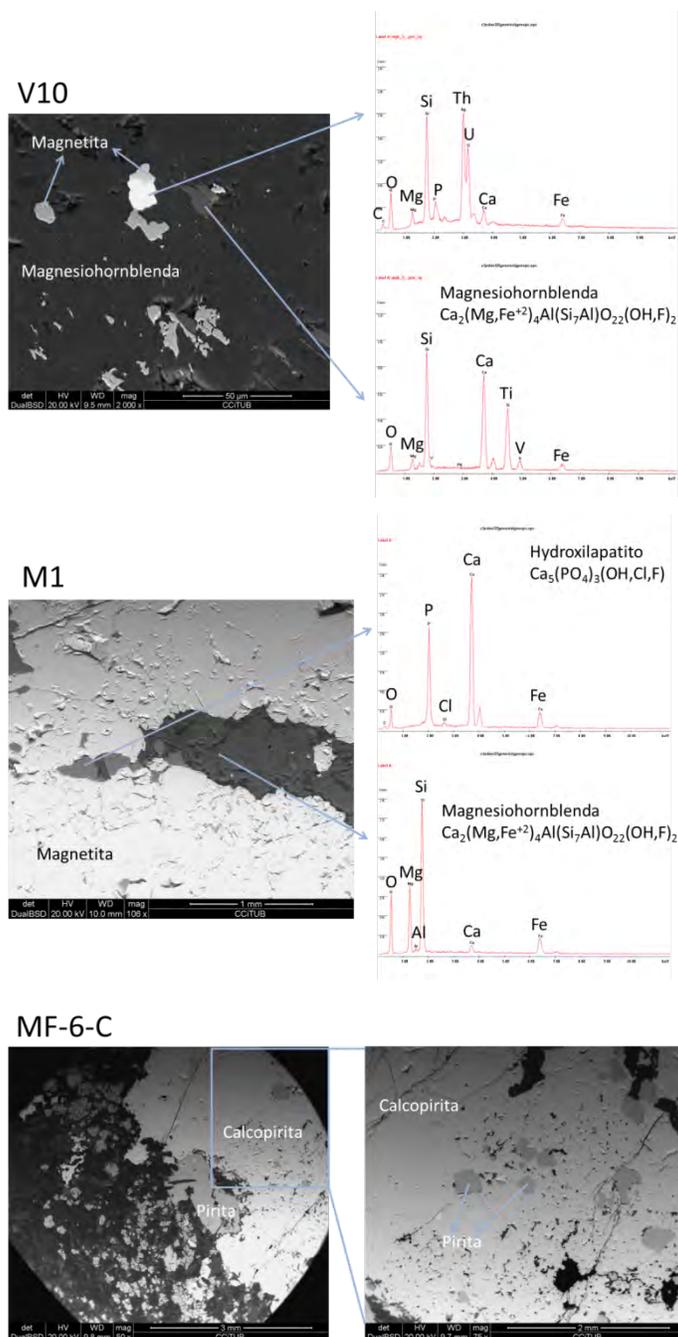
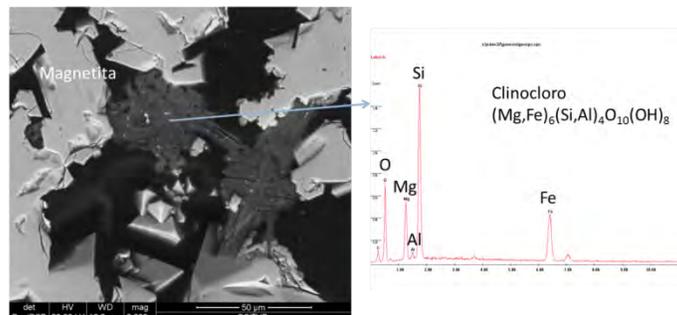


Figura 13. (continuación) Imágenes SEM y espectros EDS de las muestras V06, V10, K1, M1, MF-6-C, TBL01 y relaves CAP. Los análisis EDS de la muestra “relaves CAP” son de calcopirita y óxidos de Fe.

TBL-1



CAP

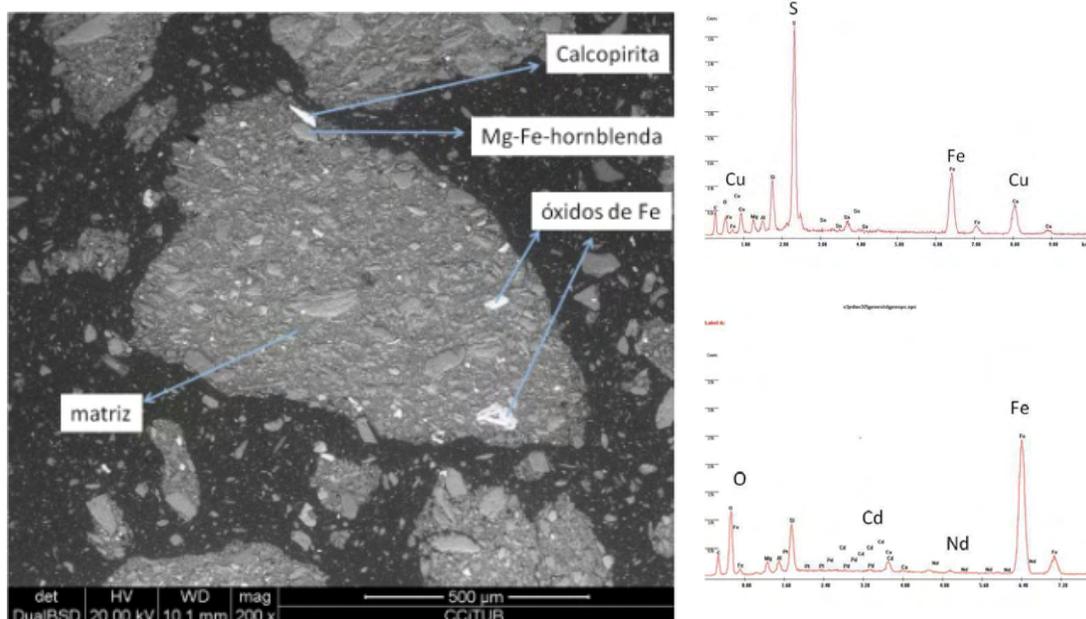


Figura 13. (Continuación) Imágenes SEM y espectros EDS de las muestras V06, V10, K1, M1, MF-6-C, TBL01 y relaves CAP. Los análisis EDS de la muestra “relaves CAP” son de calcopirita y óxidos de Fe.

3.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se realizaron mapas de elementos de las muestras V10 y V06 para determinar su presencia y distribución. Se utilizó un espectrómetro de rayos X de energía dispersa (modelo XDV-SD, Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Alemania). Cualitativamente,

se comprobó que arsénico (As), estroncio (Sr) e itrio (Y) en la muestra V10 se encuentran asociados a la fase apatítica (fosfato de calcio) (Figura 14).

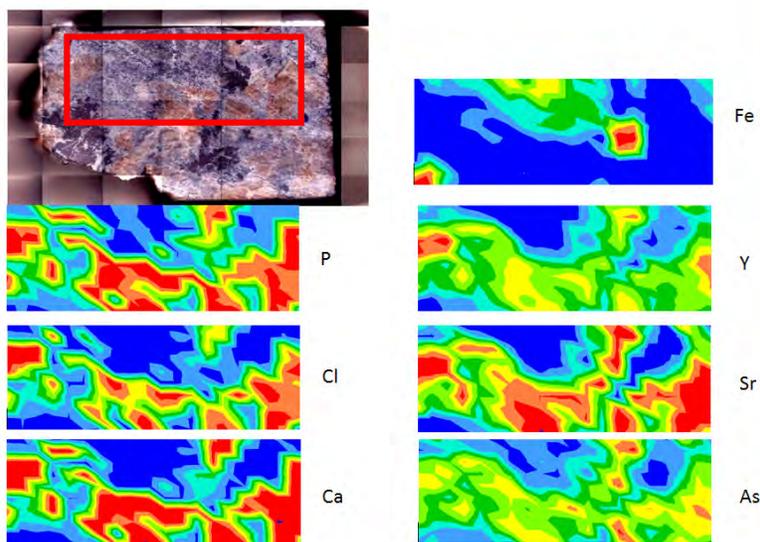


Figura 14. Mapas de elementos obtenidos mediante FRX en la muestra V10. El color rojo denota concentración más alta y el color azul la más baja.

3.2.5 Digestiones totales

Se realizaron digestiones totales de las muestras de campo. Para cada muestra se añadieron 0.1g de sólido a bombas de teflón para ser tratados con ácido nítrico HNO_3 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Se recuperaron los residuos mediante centrifugación y se trataron de nuevo con ácido fluorhídrico (HF) y ácido perclórico (HClO_4) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante un período de tiempo parecido. Se obtuvieron “perlas” sólidas, se disolvieron y se analizaron las concentraciones de Fe, Ca, S, Al, P, Mg, K, Na y Si de las soluciones mediante plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES) (g/kg de sólido) y de Mn, Ti, Zn, Pb, Ni, Cr, Cu, As, Co, W, Cd, Sb, Mo, V, Y, Sr y Th mediante plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS) (mg/kg de sólido) (Tablas A1 y A2; Anexo 13.2).



3.2.6 Análisis de microsonda

Se realizaron análisis puntuales de elementos de las muestras de campo en lámina delgada mediante microsonda electrónica (JEOL JXA-8230). Esta dispone de un cañón de electrones con filamento de tungsteno, 5 espectrómetros dispersivos en longitud de onda con un total de 12 cristales analizadores y un espectrómetro dispersivo en energía con tecnología SDD. (Tablas A3-A6; Figura A2; Anexo 13.3).

3.2.7. Análisis de láser-ICP-MS

Se realizaron análisis puntuales de elementos en las muestras de campo en lámina delgada para determinar la presencia de elementos asociados a los óxidos de hierro (p.ej., magnetita, hematita) (Tablas A8 y A9; Anexo 13.4). Los análisis se han realizado con un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) marca Thermo, modelo iCAP Qc (Tabla A7; Anexo 13.4). Para mejorar la sensibilidad del equipo se ha utilizado una segunda bomba de vacío en la interfase del sistema. El equipo empleado para la introducción de la muestra es un sistema de ablación láser de estado sólido de 213 nm (Nd:YAG 213 nm) marca New Wave, modelo UP213. Se han realizado spots de 30 y 55 μm de diámetro nominal.

Para la calibración del equipo se ha empleado el patrón de vidrio silicatado NIST 612 (Jochum et al., 2011). Para el control de los resultados obtenidos se ha analizado el apatito Durango. Las medidas realizadas han sido tratadas con el software Iolite 3.32 (Paton et al., 2011; Paul et al., 2012) para la obtención de las concentraciones, utilizando como estándar interno ^{57}Fe , ^{29}Si , ^{44}Ca y ^{140}Ce , según la mineralogía analizada.



3.3 Cultivo bacteriano (*Shewanella loihica*)

Shewanella loihica es una gammaproteobacteria de la familia *Shewanellaceae*, capaz de realizar la reducción de óxidos de hierro acoplada a la oxidación de compuestos orgánicos simples. El primer paso en la preparación del cultivo de la bacteria marina *Shewanella loihica* para los experimentos bióticos consistió en:

a) Se revivió la cepa de *Shewanella loihica* (DSMZ 17748) a partir de una muestra liofilizada, adquirida de la colección alemana de microorganismos y cultivos celulares (*Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und zellkulturen*, DSMZ), utilizando el medio de cultivo recomendado (el Luria-Bertani, LB). El medio LB se ha elaborado a partir de 10 g de triptona, 5 g de extracto de levadura, 10 g de NaCl y 1 L de agua destilada. El medio líquido se esterilizó en autoclave a 121 °C durante 20 minutos. Para la elaboración del medio sólido LB (LB agar), se añadió a la mezcla 15 g/L de Agar Bacteriológico Europeo y se siguió el mismo protocolo. El pH de ambos medios se ajustó a 7 mediante la adición de NaOH (1N). Una vez preparados los medios LB líquido y sólido, se realizó una resuspensión de la muestra liofilizada del microorganismo en el medio LB líquido. Esta resuspensión fue utilizada para inocular botellas de 100 mL que contenían 20 mL del medio LB líquido. También se utilizaron alícuotas de 100 µL de la suspensión para inocular placas de LB-agar.

b) El segundo paso fue el estudio de la capacidad de reducir hierro por parte de *Shewanella loihica* en un medio controlado y en condiciones anóxicas. Para ello, se prepararon cultivos en el medio MD1 (Roh et al., 2006), incentivando el uso del Fe(III) como aceptor terminal de electrones de la cadena respiratoria. La Tabla 3 muestra los componentes que forman el medio MD1.

Las distintas soluciones forman el medio MD1 se esterilizaron en autoclave por separado (121 °C durante 20 minutos). La adición de la solución de minerales y la solución de vitaminas a la solución base se hizo posteriormente en condiciones asépticas. Además, a



este medio se le añadió lactato como fuente de carbono y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como aceptor final de electrones, ambos a una concentración final de 10 mM. Los dos compuestos (lactato y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se prepararon en una solución “stock” 1M. La solución de lactato se esterilizó en el autoclave y la solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue esterilizada por filtración, utilizando filtros de $0.22\mu\text{m}$ de diámetro de poro. Para conseguir la concentración final deseada se añadió 1ml de cada solución “stock” al medio base MD1.

A continuación, se inoculó una colonia de *Shewanella loihica* procedente de un cultivo en placa en tubos de vidrio de unos 25 mL de capacidad llenos con el medio MD1. Estos se cerraron herméticamente y para evitar sobrepresiones se dejó pequeña burbuja de aire en el interior de los tubos. Estos cultivos se incubaron durante 7 días a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Se tomaron muestras de cultivo (10 mL) para detectar la presencia de Fe(II), al inicio y pasados los 7 días de incubación. Las muestras se centrifugaron (4000 rpm, 10 min) y el sobrenadante obtenido se filtró mediante filtros ($0.22\ \mu\text{m}$) para eliminar cualquier resto de microorganismos o partículas. Finalmente, el filtrado se depositó en tubos que contenían $100\ \mu\text{L}$ de HNO_3 al 10 % para el posterior análisis del Fe(II).

Tabla 3. Componentes del medio MD1.

solución basal	
NaHCO ₃	2,5g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0,08g
NH ₄ Cl	1g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,2g
NaCl	10g
HEPES buffer	7,2g
Resazurina	0,1g
Extracto de levadura	0,5g
Solución de minerales	10 ml
Solución de vitaminas	1ml
Agua destilada	989ml



solución de minerales	
FeCl ₂ · 6 H ₂ O	0,24g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,1g
Na ₂ O ₄ W	0,02g
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	0,1g
CoCl ₂ · 6 H ₂ O	0,1g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1g
ZnCl ₂	0,05g
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	0,0025g
H ₃ BO ₄	0,005g
Na ₂ MoO ₄	0,01g
NaCl	1g
Na ₂ SeO ₃	0,017g
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0,024g
Agua destilada	1000ml

solución de vitaminas	
Biotina	0,02g
Ácido fólico	0,02g
B ₆ (Pyridoxina) HCl	0,1g
B ₁ (Thiamina) HCl	0,05g
B ₂ (Rivoflavina) HCl	0,05g
Ácido nicotínico	0,05g
Ácido pantoteico	0,05g
B ₁₂ (cianobalamina) crs.	0,001g
Ácido p-aminobenzoico	0,05g
Ácido lipoico	0,05g
Agua destilada	1000ml



3.4 Experimentos de disolución reductiva de los sólidos

3.4.1 Experimentos abióticos en condiciones anóxicas

Se realizaron varios experimentos de disolución reductiva abiótica tipo “batch” en condiciones anóxicas. Los resultados de estos experimentos pueden utilizarse como referencia para evaluar la contribución de los procesos de reducción microbiana de los óxidos e hidróxidos de hierro en los experimentos con *Shewanella*. En el informe de avance presentado en enero de 2016 se mostraron los resultados de unos primeros tests abióticos de tipo “batch”, en condiciones anóxicas, con una duración de hasta 120 h y realizados a temperatura ambiente. En el presente informe se muestran además los resultados de dos experimentos abióticos en condiciones anóxicas preparados con agua marina sintética y agua desionizada ultrapura (Milli-Q), respectivamente. Estos experimentos se realizaron a 10° C y tuvieron una duración de 48 y 47 días, respectivamente.

3.4.1.1 Preparación, muestreo y análisis experimentos “batch” abióticos

a) Experimentos abióticos en condiciones anóxicas con agua marina sintética a temperatura ambiente

Los primeros ensayos abióticos se realizaron en medio anóxico y temperatura ambiente (22 ± 3 °C) dentro de una caja de guantes (atmósfera de nitrógeno). Se utilizó las muestras sintéticas (Goethita, Hematita y Magnetita) y las muestras de campo (V06, V10, K1 y M1). En los experimentos se mezclaron 0.5 gr de muestra sólida con 50 mL de agua de mar sintética (pH 8.2) preparada siguiendo el protocolo D1141-98 establecido por la ASTM International. Previamente a la preparación de los experimentos todo el material, juntamente con las muestras sólidas y la solución de agua marina sintética, se esterilizó con un autoclave a 121 °C durante 20 min. Asimismo, el agua de mar sintética se



desgasificó mediante el burbujeo de nitrógeno para sustraer el oxígeno disuelto. Se utilizó un filtro para gases (0.22 μm) para evitar la contaminación de microbiana de la solución con bacterias presentes en el tanque de nitrógeno. Para cada mineral o muestra de campo se prepararon un total de 5 viales y se muestrearon al cabo de 1, 2.5, 5, 28 y 98 h, respectivamente (para las muestras de campo la última muestra se tomó al cabo de 120 h). Junto con las muestras, se prepararon también dos controles de proceso (blancos) con la solución de agua de mar sintética y sin la adición de muestra sólida. Los controles se muestrearon al final de los experimentos.

El muestreo se realizó dentro de una cámara de guantes en condiciones anóxicas (atmosfera de nitrógeno). Se recuperó el líquido de cada vial mediante una jeringa estéril, se filtró utilizando filtros Millipore (0.22 μm) y se tomaron muestras para análisis elemental preservadas a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 . Las muestras se mantuvieron a 4 °C hasta la realización de los análisis. Finalmente, para cada muestra se analizaron las concentraciones de los elementos mediante ICP-OES y ICP-MS.

b) Experimentos abióticos en condiciones anóxicas con agua marina sintética a 10° C.

Estos experimentos se prepararon de la misma forma que los ensayos a temperatura ambiente. No obstante, en este caso el experimento se llevó a cabo a 10 °C sumergiendo los viales de 50 mL en posición horizontal en un baño termostático. Estos experimentos se realizaron utilizando las muestras CAP, COL, M1 y ferrihidrita y alcanzaron una duración de hasta 48 días. El muestreo se realizó de forma similar a los experimentos a temperatura ambiente. Durante el muestreo se midió el pH y el potencial de oxidación reducción (Eh) de la solución.

c) Experimentos abióticos en condiciones anóxicas con agua desionizada ultrapura a 10° C.



Estos experimentos se prepararon de la misma forma que los experimentos abióticos en condiciones anóxicas con agua marina sintética. A diferencia de éstos, se utilizó como medio acuoso del experimento agua desionizada ultrapura (Milli-Q) ajustada a pH 8.2 mediante una solución de NaOH. Estos experimentos se realizaron con las mismas muestras utilizadas en los experimentos bióticos con *Shewanella* (11 en total) y alcanzaron una duración de hasta 47 días. El muestreo se realizó de forma similar a los otros experimentos abióticos.

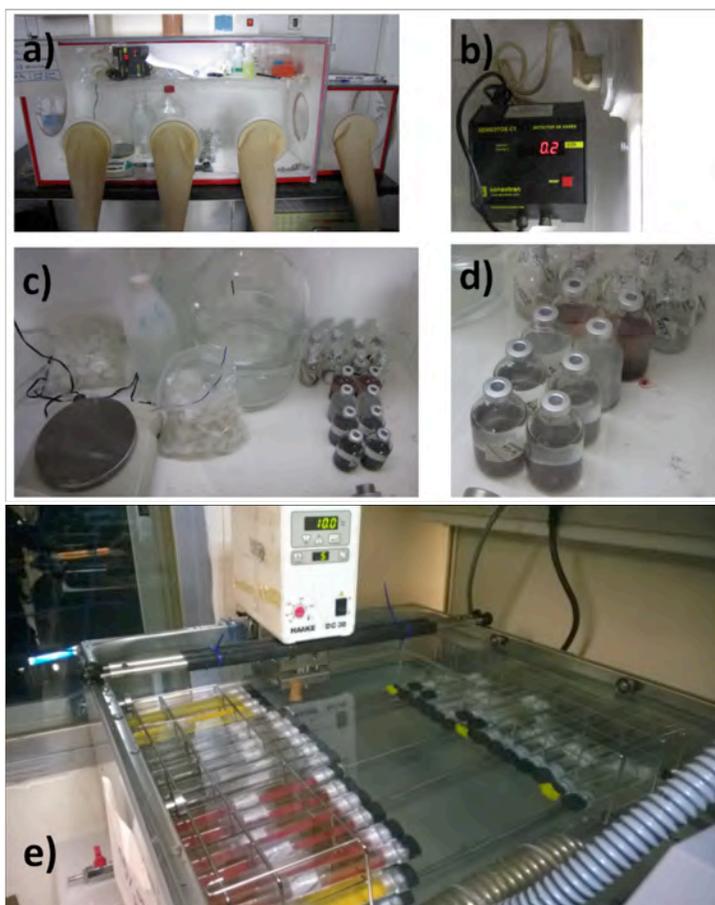


Figura 15. Fotografías del sistema experimental: a) caja de guantes en atmósfera de N₂; b) sensor de oxígeno; c) agua marina desoxigenada previamente, balanza y filtros; d) preparación de muestras para ensayos “batch” abióticos; e) ensayos “batch” bióticos sumergidos en baño de agua a 10 °C.



3.4.2 Experimentos bióticos en condiciones anóxicas

3.4.2.1 Preparación experimentos “batch” y condiciones de incubación

Para la realización del cultivo bacteriano con los óxidos de hierro se utilizaron tubos de vidrio de 25 mL de capacidad. Se realizó un tratamiento de limpieza a los tubos y tapones con ácido nítrico y un posterior lavado con agua desionizada y agua Milli-Q. El medio utilizado para la realización de los experimentos estaba formado por agua de mar sintética (preparada según la norma ATSM D1141-98), lactato de sodio (10 mM) y tampón de pH (TRIS-HCl, 10 mM). En la propuesta original del proyecto se indicaba la utilización de acetato como fuente de materia orgánica para los experimentos bióticos, no obstante, la revisión de la literatura sobre la ecofisiología de *Shewanella loihica* mostró el lactato como una fuente de materia orgánica más eficiente para la reducción de los óxidos de hierro (Gao et al., 2006; Yoon et al., 2013). Se testearon ambas fuentes con un cultivo bacteriano, comprobando una mayor eficiencia del lactato sobre el acetato. Además, el uso de lactato permite evaluar la actividad bacteriana vía la producción de acetato.

El medio se ajustó a un pH de 8.2 con NaOH (0.1N) y fue esterilizado en el autoclave (a 121 °C durante 25 min). Posteriormente, se le adicionó en condiciones asépticas el lactato de sodio a partir de una solución stock (1M) estéril.

Paralelamente, para realizar el inóculo microbiano de los experimentos, se elaboró un cultivo en LB líquido de *Shewanella loihica* que se incubó durante una noche. Después de la incubación, el cultivo fue centrifugado a 5000 rpm, se retiró el sobrenadante y se resuspendió el pellet en agua de mar sintética a pH 8.2. Este procedimiento se realizó tres veces para eliminar las trazas del medio de cultivo.

Se añadieron a los tubos 0.25 g de cada muestra sólida y se esterilizaron en autoclave (121 °C, 25 min). Para cada muestra se prepararon 5 réplicas y un mínimo de 3 controles. Los controles se prepararon de forma idéntica a las muestras experimentales pero sin inóculo microbiano. Se llenaron parcialmente con el medio los tubos que contenían los



sólidos y se inocularon con la suspensión bacteriana a una concentración final aproximada de bacterias de 10^7 ufc mL⁻¹. A continuación, los tubos se llenaron rápidamente en su totalidad, dejando una pequeña burbuja de aire para evitar sobrepresiones, se cerraron con tapones con septum de teflón y fueron recubiertos con Parafilm M[®] para evitar entradas de aire. Se agitaron vigorosamente con un agitador vórtex para homogenizar la mezcla y se depositaron de manera horizontal en un baño termostático a 10° C y en la oscuridad. La disposición horizontal de los tubos y la baja ratio sólido/líquido (aproximadamente 10 g/L) hace que se deposite una lámina delgada de sólido, dando lugar a una elevada superficie de contacto entre el líquido y el mineral. Para saber el número exacto de bacterias en el inóculo realizado, se realizó un conteo total de células mediante epifluorescencia utilizando el fluorocromo 4',6-diamino-2-fenilindol (DAPI) y un recuento de viables en cultivo en placa LB-agar de la suspensión de *Shewanella loihica*.

Es importante indicar que el medio acuoso utilizado en la preparación del experimento no fue desgasificado previamente y que, por tanto, los tubos fueron preparados en condiciones óxicas. En los tubos inoculados con el cultivo de *Shewanella*, la bacteria consumió el oxígeno durante la oxidación de lactato generando así las condiciones reductoras que permiten la reducción de los óxidos de hierro. La bacteria *Shewanella* es un microorganismo facultativo capaz de realizar un metabolismo aerobio en presencia de oxígeno y anaerobio si se encuentra en condiciones reductoras. En cambio, en los controles sin inóculo microbiano probablemente quede cierta concentración de oxígeno en solución.

3.4.2.2 Muestreo y análisis

Los tubos experimentales y los controles se muestrearon en diferentes momentos durante el experimento (hasta 113 días). El muestreo se realizó dentro de una cámara de guantes



en condiciones anóxicas (atmósfera de nitrógeno). Se recuperó el líquido de cada tubo mediante una jeringa estéril, se filtró utilizando filtros Millipore (0.22 μm), se midió el pH y el potencial de oxidación reducción (Eh), y se tomaron muestras para análisis elemental preservadas a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 Suprapuro. Las muestras se mantuvieron a 4 °C hasta la realización de los análisis mediante ICP-OES y ICP-MS. En estas muestras se analizó también las concentraciones de lactato y acetato mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, ver condiciones en el Anexo 13.6) para evaluar la actividad metabólica de la bacteria.

Paralelamente y antes de realizar la filtración del medio, se tomó una muestra de 1 mL para elaborar un recuento total y un recuento de viables de la bacteria. Con 100 μL de muestra se realizó el recuento de viables, elaborando un banco de diluciones y posterior cultivo en placa con medio LB-agar, incubadas a 30 °C durante una noche. El recuento total se realizó fijando la muestra con formaldehído al 4%. La muestra fijada se colocó en un tubo de ensayo que contenía 10 mL de Ringer $\frac{1}{4}$. Para la tinción de las células se añadieron 3 μL de DAPI a una concentración de 100 mg mL^{-1} . Posteriormente, se filtró todo el líquido utilizando filtros Millipore (0,22 μm) de poro teñidos de negro. El filtró se montó en un portaobjetos y se realizó su visualización a 1000 aumentos con luz UV en un microscopio d'epifluorescencia OLYMPUS BX40.

3.4.3 Preparación tests de cultivos sin aceptor final de electrones

Los experimentos de viabilidad de *Shewanella loihica* se realizaron mediante la elaboración de un cultivo bacteriano. El medio de cultivo utilizado se elaboró de forma similar a los experimentos bióticos tipo “batch”: agua de mar sintética (ATSM D1141), lactato de sodio (10 mM) y tampón TRIS-HCl ajustado a pH 8.2. El medio se esterilizó en la autoclave (121 °C, 25 min). El cultivo se realizó en tubos de 25 mL de capacidad llenados con el medio de cultivo. En estos se realizó un inóculo inicial de 1.44×10^7 ufc



mL⁻¹ proveniente de un cultivo de *Shewanella loihica* en LB incubado durante una noche a 30 °C. Los tubos se incubaron sin agitación y en oscuridad, a una temperatura de 20 °C. Se tomaron 6 muestras a lo largo del experimento. Para realizar el recuento de viables se agitaron los tubos y se tomó 1 mL de medio de cultivo con el que se realizó un banco de diluciones y un posterior cultivo en placa en medio LB-agar, incubadas durante una noche a 30 °C.

3.4.4 Observación de bacterias mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para observar la adhesión de la bacteria sobre el mineral se prepararon suspensiones de *Shewanella loihica* que se pusieron en contacto con láminas delgadas de muestras de minerales naturales. Para la confección de estos experimentos se utilizó el mismo medio utilizado en los experimentos “batch” bióticos: agua marina sintética (ATSM D1141), lactato de sodio (10 mM) y tampón TRIS-HCl ajustado a pH 8.2. El medio se esterilizó en autoclave a 121 °C durante 20 min. Las láminas delgadas de las muestras de mano se depositaron en botellas de 250 mL de capacidad y fueron esterilizadas en autoclave (121 °C, 25 min). Las botellas se llenaron con el medio y se realizó un inóculo de la bacteria similar la de los experimentos “batch” bióticos (aproximadamente 10⁷ ufc mL⁻¹). Las botellas se cerraron utilizando tapones con septum de teflón y se sellaron con Parafilm M[®] para evitar la entrada de oxígeno. Las botellas con los microorganismos se incubaron en la cámara de guantes (atmósfera de nitrógeno) a una temperatura de 22±3°C, en la oscuridad y sin agitación durante 110 días.

Después de la incubación, para poder observar las bacterias adheridas a la superficie del mineral en el SEM, se llevó a cabo un proceso de fijación sumergiendo las láminas delgadas en una solución fijadora, formada por glutaraldehído al 2.5% en tampón fosfato (0.1M). Después de la fijación, se lavaron las muestras con tampón fosfato (0.1M) a 4 °C



durante 10 minutos, repitiendo este proceso 4 veces. Se realizó una post-fijación con una solución de tetraóxido de osmio al 1% y ferrocianuro de potasio al 0.8% en tampón fosfato (0.1M), dejándola actuar durante 2 h a 4 °C en la oscuridad. Finalmente, se eliminó el agua de las muestras fijadas mediante un proceso de deshidratación, que consistía en sustituir el agua de las muestras por etanol. Este proceso se realizó sumergiendo las muestras en diferentes soluciones de etanol (con una concentración creciente del 50% al 100%) a 4 °C y en agitación durante 10 min, repitiendo el proceso tres veces por concentración.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Revisión de la Literatura sobre disolución reductiva de óxidos de hierro

Para el cumplimiento del primer objetivo específico (2.2.1), se entrega una revisión de la literatura sobre la disolución reductiva de los diferentes óxidos de hierro posiblemente presentes en los relaves de un yacimiento de óxidos de hierro (IOA), representando el grupo de minerales potencialmente reactivos en ambientes reductores. La disolución de la mayoría de los minerales, como por ejemplo óxidos de Fe(III) (hematita y magnetita) e hidróxidos como goethita y ferrihidrita, está controlada por reacciones químicas en la superficie de los minerales (Banwart et al., 1989; Cornell and Schwertmann, 2003; Stone and Morgan, 1987; Suter et al., 1991). El proceso puede ocurrir inorgánicamente (Bruyere and Blesa, 1985; Larsen and Postma, 2001; Stone and Morgan, 1987) o catalizado por bacterias en ambientes con presencia de materia orgánica (Benner et al., 2002; Bridge and Johnson, 2000; Li et al., 2006; Stichbury et al., 2000; Stone, 1987). Agentes orgánicos como el ligando bidentado oxalato pueden acelerar la cinética de la disolución reductiva (Banwart et al., 1989). Parámetros como temperatura, pH, luz



(Sulzberger and Laubscher, 1995) y presencia de Fe(II) como catalizador también influyen la cinética de la reacción (Dold, 2003). La disolución de minerales de Fe(III) vía procesos de reducción (Suter et al., 1991) se observa en aguas subterráneas (Banwart et al., 1999), con la liberación de arsénico al acuífero en el caso de Bangladesh (Anawar et al., 2003). En sedimentos marinos se puede observar que la disolución reductiva, combinada con el proceso de sulfato reducción, provoca en muchos casos la precipitación de los elementos liberados en el primer proceso como sulfuros secundarios en el sedimento (Bouilloux et al., 2013; Rowan et al., 2009).

A continuación se evalúa la disolución reductiva de los principales óxidos-hidróxidos de Fe(III) como ferrihidrita, goethita, hematita y magnetita.

Ferrihidrita

La ferrihidrita es el primer producto de la hidrólisis del ión férrico en condiciones oxidantes a $\text{pH} > 4$ y se encuentra abundantemente en suelos como producto de la meteorización (Carlson and Schwertmann, 1981; Chukhrov et al., 1973; Jambor and Dutrizac, 1998; Schwertmann et al., 1982), pero también como nano-partículas en las aguas marinas (Raiswell and Canfield, 2012). La cinética de la hidrólisis define la cristalinidad (entre 2 y 6 líneas) y es un mineral meta-estable transformándose en goethita o hematita (Schwertmann et al., 1999). Este mineral se caracteriza por su poca cristalinidad, dando como resultado una rápida disolución en diferentes condiciones (Benner et al., 2002; Dold, 2003; Yu et al., 1999). Debido a su elevada superficie tiene gran relevancia como sorbente para oxianiones como el arseniato en ambientes oxidados (Raven et al., 1998) y está ampliamente utilizado en plantas de tratamiento de agua para, por ejemplo, As, Mo, o ambos oxianiones. La estabilidad de ferrihidrita como sorbente (“sink”) para estos contaminantes, y por ende su cinética de disolución, ha recibido principalmente el interés para evaluar la estabilidad de estos contaminantes en el ambiente minero (Alarcon et al., 2014; Dold, 2003), la contaminación de acuíferos



(Benner et al., 2002; Huang et al., 2015) y el ciclo de hierro global (Li et al., 2006). Aunque se asume que la ferrihidrita tiene un rol muy importante en el ciclo del hierro marino por su gran reactividad (Raiswell, 2011; Raiswell and Canfield, 2012), no se encontró en la literatura un estudio de disolución sistemática en agua marina y en condiciones reductoras. Alarcón y coautores estudiaron la estabilidad de arsénico adsorbido y co-precipitado con ferrihidrita en agua marina (Alarcon et al., 2014).

Goethita

La goethita es probablemente el hidróxido de hierro más abundante en la superficie de la tierra. Puede formarse en ambientes oxidantes en un amplio rango de pH precipitando directamente de la solución (Cornell and Schwertmann, 2003) o como producto de transformación de ferrihidrita (Benner et al., 2002) o schwertmannita, especialmente en ambientes ácidos (Childs et al., 1998). Es un mineral de elevada cristalinidad y por ende su cinética de disolución es más lenta que la de la ferrihidrita. La goethita se puede transformar vía deshidratación a hematita (Gonzalez et al., 2000). La disolución reductiva de goethita fue demostrada en desechos mineros durante procesos de remediación (Ribet et al., 1995), así como en cultivos tipo *batch* de una bacteria de aguas subterráneas (*Shewanella putrefaciens*, cepa CN32) a pH 7 con lactato como materia orgánica (Liu et al., 2001). Li y coautores mostraron que la presencia de sulfato durante la disolución reductiva de varios óxidos e hidróxidos de hierro (goethita, hematita, ferrihidrita y magnetita) por bacterias sulfato reductoras (*Desulfovibrio desulfuricans*, cepa G-20) aumentó considerablemente la tasa de liberación de Fe(II) en experimentos con agua dulce, sugiriendo que en un ambiente marino la sulfato reducción podría jugar un papel importante en la cinética de la disolución de los óxidos de Fe(III) (Li et al., 2006). La disolución reductiva de Al-goethita presente en sedimentos marinos fue comprobada con la bacteria *Shewanella putrefaciens* cepa CN32 (Kukkadapu et al., 2001). A pesar de ser menos soluble que la ferrihidrita, la goethita es igualmente susceptible a la disolución



reductiva, tanto en agua dulce como probablemente en agua marina, pero con una cinética menor que la ferrihidrita.

Hematita

Se considera la hematita como el óxido de Fe(III) más estable termodinámicamente (Cornell and Schwertmann, 2003). Resulta de la deshidratación de la mayoría de los óxidos, hidróxidos e hidróxido sulfatos de Fe(III) como magnetita, goethita, ferrihidrita y schwertmannita, jarosita, respectivamente. En un sistema acuoso, la transformación de ferrihidrita a hematita, la fase más estable, es favorecida a valores de pH cercanos a 8 y con aumento de Al en el sistema (Schwertmann et al., 1999). La hematita puede también precipitar desde la solución a pH circum-neutro y en función de la temperatura (Cornell and Schwertmann, 2003).

La disolución reductiva de hematita fue investigada a 25 °C en condiciones de presión parcial constante de H₂S (Afonso and Stumm, 1992) y valores de pH entre 3 y 7. Se observó una rápida formación de complejos superficiales de =FeS y =FeSH iniciales y una subsecuente liberación de Fe(II) a la solución después de la transferencia de un electrón. Parámetros como la presencia de agentes complejantes orgánicos como el oxalato (Banwart et al., 1989) o EDTA (Buxton et al., 1983) pueden aumentar la cinética de la disolución reductiva. La influencia del tamaño de nano-partículas de hematita, la morfología, estructura superficial y estado de agregación en la disolución reductiva fue investigada en presencia de ácido ascórbico (Echigo et al., 2012). La disolución reductiva de hematita fue acelerada en presencia de bacterias sulfato reductoras y en presencia de H₂S biogénico (Li et al., 2006). Sin embargo, la limitación de nutrientes aparentemente limita la bacteria *Shewanella putrefaciens* CN32 en su capacidad de realizar la disolución reductiva de óxidos de Fe(III) (Glasauer et al., 2003). Experimentos con *Shewanella putrefaciens* CN32 sugieren que la reducción disimilatoria de Fe(III) puede ser auto-inhibida por la producción de Fe(II), dando lugar a una disminución de la reducción de



hierro cuando el Fe(II) se acumula (Royer et al., 2004). Durante la reducción disimilatoria de hierro, la transformación de hematita a magnetita fue observada en un estudio previo (Behrends and Van Cappellen, 2007).

Magnetita

La Magnetita es un óxido de hierro que contiene hierro en ambos estados de valencia: $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. El ion ferroso puede ser remplazado por otro catión divalente como Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} y el ion férrico por otros cationes trivalentes como Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , As^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} y puede ser así el origen de la presencia de varios elementos trazas en el medio ambiente.

A parte de la disolución ácida (Bruyere and Blesa, 1985), la estabilidad de magnetita ha recibido su mayor interés por la disolución reductiva en ambientes marinos debido a su importancia en el registro paleo-magnético en los sedimentos (Bouilloux et al., 2013; Mohamed et al., 2011; Rowan et al., 2009; Yamazaki et al., 2003). Para demostrar que la magnetita no es un registro fiable se ha estudiado la cinética de disolución reductiva en experimentos en el laboratorio (Bridge and Johnson, 2000; Kostka and Nealson, 1995; Li et al., 2006) así como en estudios de diagénesis de sedimentos marinos (Bouilloux et al., 2013; Florindo et al., 2003; Mohamed et al., 2011; Rowan et al., 2009). La cinética de la reducción de magnetita es del mismo orden de magnitud que la reducción de sulfitos (Kostka and Nealson, 1995). Experimentos de meteorización electroquímicos en ambiente anóxico han sugerido por modelación tiempos de residencia de granos de magnetita de tamaño arena de 107 años a pH 7 (White et al., 1994). La cinética de disolución reductiva depende de parámetros electroquímicos como presencia de ligandos y ion ferroso como catalizador (Al-Mayouf, 2002; van Oorschot and Dekkers, 2001) o puede ser acelerada por foto-reducción (Litter and Blesa, 1992). La importancia en acelerar la disolución reductiva vía actividad bacteriana se comprobó en el laboratorio (Bridge and Johnson, 2000; Glasauer et al., 2003; Kostka and Nealson, 1995). Asociada a



la disolución reductiva de magnetita, se observa también la formación de siderita en experimentos con presencia de carbonatos disueltos (Dong et al., 2000).

Diagénesis reductiva en sedimentos en presencia de magnetita

En muchos ambientes sedimentarios anóxicos, el inicio de la sulfato reducción y piritización de minerales detríticos que contienen hierro, lleva a una disminución de las concentraciones de minerales magnéticos en la diagénesis temprana. En estas condiciones, la utilidad de registros paleo-magnéticos está cuestionada. La abundancia de materia orgánica como donante de electrones puede generar un ambiente reductor en el sedimento, lo que puede provocar la disolución reductiva de óxidos de hierro, como magnetita, y la formación de sulfuros secundarios como greigita, asociado al proceso de sulfato reducción (Rowan et al., 2009). La cinética de la disolución reductiva de magnetita se estimó en la Ría de Vigo, España, siendo ésta dependiente del aporte de materia orgánica (vida media de 50-1000 a). En la parte interior de la ría, donde hay mayor aporte de materia orgánica, se observa mayor disolución, mientras en las afueras de la ría disminuye este efecto (Mohamed et al., 2011). Adicionalmente, altas concentraciones de sílice en los sedimentos muestran correlaciones con pérdida de magnetización de los sedimentos y sugieren un efecto acelerador en la disolución de magnetita (Florindo et al., 2003). En dos testigos de sedimentos marinos obtenidos de las zonas de mínimo oxígeno del Golfo de Aden, se confirma la correlación de mayores concentraciones de materia orgánica con mayor disolución reductiva de magnetita. En los mismos horizontes, la liberación de Fe(II) a partir de la disolución reductiva de la magnetita promueve la formación de goethita (Bouilloux et al., 2013).

4.2 Listado de expertos nacionales e internacionales en relaves marinos, oceanografía y ecotoxicología marina.



En Chile existen dos depósitos de relaves en el ambiente marino: la Bahía de Chañaral y Ensenada Chapaco.

El impacto marino de los relaves originados a partir de pórfidos cupríferos (sulfuros de cobre) en la Bahía de Chañaral ha sido investigado principalmente por Juan Carlos Castilla de la Universidad de Antofagasta (pionero en esta área de investigación) y Juan Correa de la Universidad Católica en Santiago de Chile. Ambos profesores tienen una amplia experiencia en este tema y un reconocimiento mundial debido al alto impacto de su investigación en ecotoxicología y en materiales antropogénicos en la biota marina.

La mineralogía y los procesos biogeoquímicos que ocurren en los relaves de Chañaral han sido investigado por el grupo Dold, Schippers, Korehi, Bea y Ayora (Bea et al., 2010; Dold, 2006; Korehi et al., 2013).

En el caso de la Ensenada Chapaco, hay dos trabajos de los investigadores Wolfgang Stotz de CEAZA, La Serena y Domingo Lancelotti de la Universidad Católica del Norte en Antofagasta. Estos expertos han estudiado la recolonización biológica de los relaves en la Ensenada Chapaco. Los estudios fueron financiados por la empresa minera CAP (Gonzalez et al., 2014; Lancellotti and Stotz, 2004).

La profesora Práxedes Muñoz de la Universidad Católica del Norte ha investigado la interfase del sedimento y columna de agua marina en la Ensenada Chapaco para la 1era Adenda del EIA para la empresa minera CAP.

El informe del proyecto FIPA 2015-11 presentado aquí es el primer estudio de investigación independiente sobre el impacto de los relaves en la Ensenada Chapaco.

Experto en modelos oceanográficos en Chile son:

- PhD. Andrés Sepúlveda A., académico Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción.



- PhD. Aldo Tamburrino T., académico del Departamento de Ingeniería Civil - Universidad de Chile.
- PhD. Oscar Pizarro A., Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción.

Y en ecotoxicidad por metales de recursos marinos:

- PhD. María Gabriela Lobos Valenzuela, académica Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso.
- PhD. Jorge Valdés, académico Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Facultad de Recursos del Mar, Universidad de Antofagasta.
- PhD. Marco A. Salamanca, académico Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción.

A nivel mundial, los siguientes investigadores han trabajado en el tema del impacto de relaves depositados en sistemas marinos:

Ramirez-Llodra, Eva (ecología marina). *The Norwegian Institute for Water Research (NIVA)*, Oslo, Norway.

Walder, Ingar (geoquímica de relaves en sistema marino). *Kjeoy Research and Education Center*, Norway.

Josefson, A. B. (ecología marina y contaminación antropogénica por relaves mineros). *Department of Marine Ecology, National Environmental Research Institute, University of Aarhus*, Frederiksborgvej 399, DK-4000 Roskilde, Denmark.



Edinger, Evan N. (efecto del vertido submarino de relaves mineros en arrecifes de coral). *Memorial University of Newfoundland, Department of Geography, St John's, Canada.*

Burd, B.J. (efecto del vertido submarino de relaves mineros en poblaciones bentónicas) *Ecostat Research Ltd., 1040 Clayton Road, Sidney, BC V8L 5P6, Canada.*

Reichelt-Brushett, Amanda (impactos en arrecifes de coral). *Southern Cross University, Department of Engineering, Lismore, Australia*

Edraki, Mansur (depósitos de relaves en el litoral marino, Grasberg, Indonesia). *Centre for mine land rehabilitation, Sustainable Minerals Institute, The University of Queensland, Australia.*

4.3 Experimentos abióticos

Los análisis de las muestras de los experimentos con agua marina sintética (pH 8.2) a temperatura ambiente no mostraron un incremento de concentración en el tiempo para ninguno de los elementos analizados (Anexo 13.5, Tabla A10). En la Tabla A10 se muestran los rangos de concentración determinados. Las concentraciones medidas en los controles de proceso representan la concentración del agua de mar utilizada en los experimentos. Estos resultados indican una nula disolución de los óxidos de hierro en estas condiciones.

Resultados similares se han obtenido con los experimentos realizados a 10° C utilizando agua marina sintética o agua ultrapura. Estos resultados se muestran de forma gráfica y se discuten con más detalle en la discusión de los experimentos bióticos (ver sección 4.2.3, Fig. 21). Cabe indicar que el pH de estos experimentos mostró variaciones significativas, siendo éstas más acusadas en los experimentos realizados con agua ultrapura. Por

Prof. Dr. Bernhard Dold, President and Director

50

Sustainable Mining Research & Consultancy EIRL, San Pedro de la Paz, Chile.

fone: (56) 9-77626394, email: bdold@sumirco.com



ejemplo, para la ferrihidrita se alcanzaron valores de pH de 3.7 (experimentos con agua ultrapura) y 7.0 (experimentos con agua marina sintética). Este hecho hizo muy recomendable el uso de un tampón de pH en los experimentos bióticos.

4.4 Experimentos bióticos

4.4.1 Tests de cultivos sin aceptor final de electrones

En la propuesta original del proyecto se indicaba la realización de un test con la bacteria *Shewanella loihica*, junto con magnetita y sin fuente de carbono. Este experimento se modificó a raíz de la caracterización de las muestras de relave CAP, que mostraron una relativamente baja concentración de óxidos de hierro en contraposición a la concentración de materia orgánica existente en el ambiente marino. Por tanto, los tests se realizaron con fuente de carbono, pero sin aceptor de electrones, para comprobar así la supervivencia de la bacteria en el fondo marino a la espera de otro aporte de relaves.

Los resultados obtenidos mostraron una supervivencia bacteriana de hasta dos meses sin presencia de aceptor de electrones en el medio (Fig. 16). Una mayor supervivencia de un microorganismo en condiciones adversas como las de este test, indica una mayor capacidad de colonización de nuevos nichos ecológicos. Esto conlleva una mayor facilidad de adherirse a la superficie de un mineral y su posterior utilización como aceptor terminal de electrones.

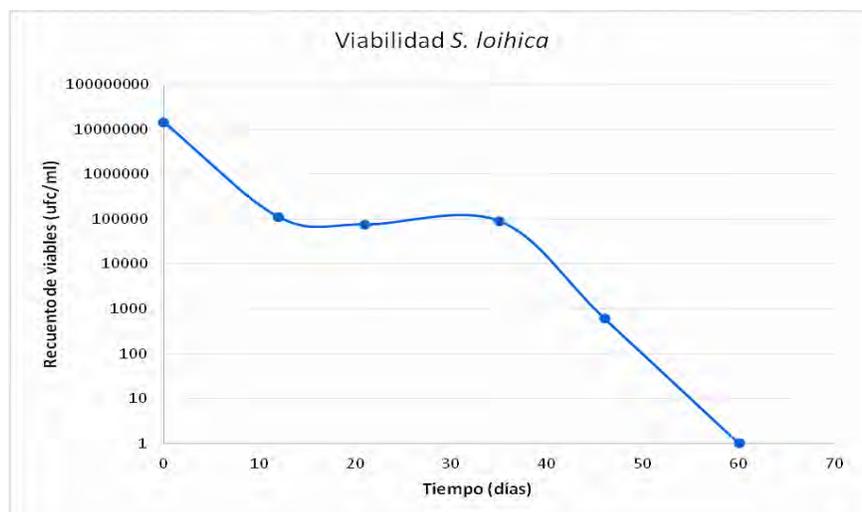


Figura 16. Curva de recuento de viables

4.4.2 Experimentos bióticos con muestras sólidas en lámina delgada.

Los experimentos con muestras naturales en lámina delgada permitieron observar la adhesión de la bacteria sobre la superficie del mineral. En la Figura 17 se observa la formación de una biopelícula asociada a la superficie del mineral (magnetita). Esta biopelícula está formada por varias células bacterianas de morfología bacilar unidas por una matriz extracelular adhesiva y protectora. En la Figura 18 se aprecia con detalle la matriz de exopolisacáridos y unas estructuras filamentosas que podrían tratarse de nanocables proteicos con los que la bacteria transferiría los electrones a la superficie del mineral. Finalmente, en la Figura 19 se observa una célula bacteriana de *Shewanella loihica* dónde se aprecia su morfología celular bacilar.

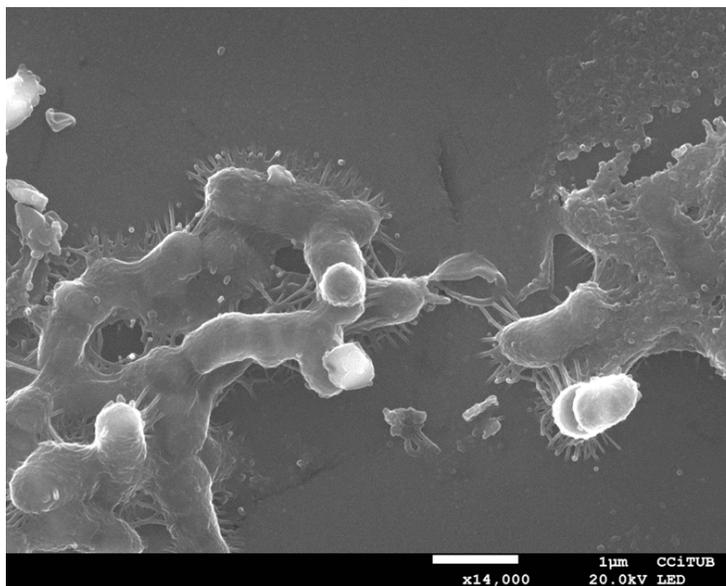


Figura 17. Imagen realizada en microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural M1.

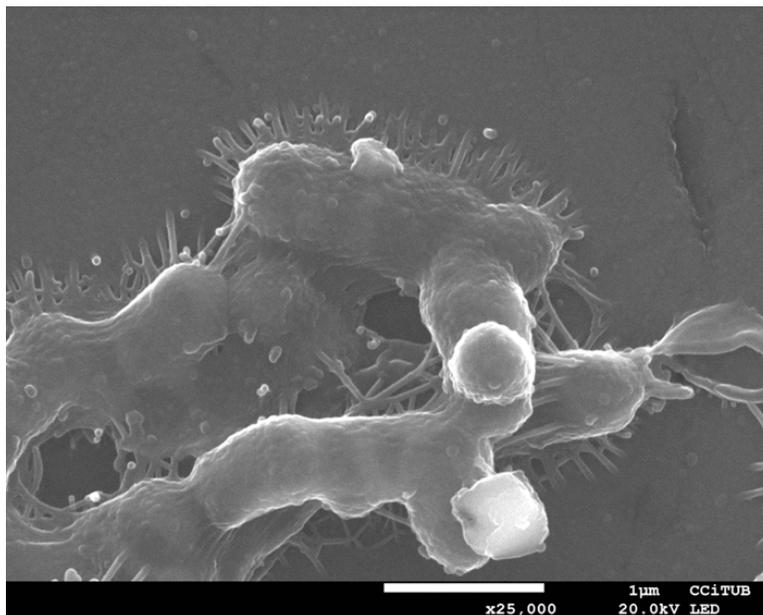


Figura 18. Imagen realizada en microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural M1.

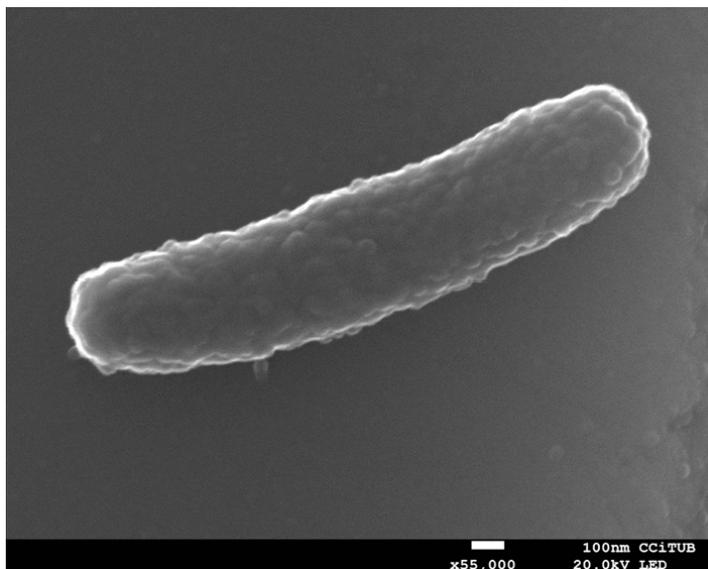


Figura 19. Imagen realizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra natural K1.

4.4.3 Disolución reductiva de los óxidos de hierro

Liberación de hierro asociada a la disolución reductiva

Los resultados del análisis elemental de las muestras acuosas de los experimentos muestran concentraciones muy elevadas de Fe para todos los sólidos investigados en comparación con los experimentos abióticos. Estas oscilan entre valores > 70 mg/L para la ferrihidrita y < 1 mg/L para las muestras CAP y TBL01 (Fig. 20). Para la ferrihidrita, estos valores altos pueden explicarse en parte por su elevada superficie específica (181 m²/g, Tabla 1) en comparación a la del resto de sólidos utilizados. Por otro lado, la inferior concentración de Fe en los tubos con la muestra CAP se debe a su relativamente baja concentración de óxidos de hierro (~ 4 -7 %, según QEMSCAN en 1^{era} Adenda EIA) en la muestra utilizada. Las concentraciones de Fe en solución para los experimentos con



muestras sintéticas presentan concentraciones superiores a las de aquellos realizados con muestras naturales. No obstante, las concentraciones alcanzadas en los experimentos con goethita y magnetita sintéticas son del mismo orden de magnitud que las observadas en la mayoría de los tubos con muestras naturales (Fig. 20).

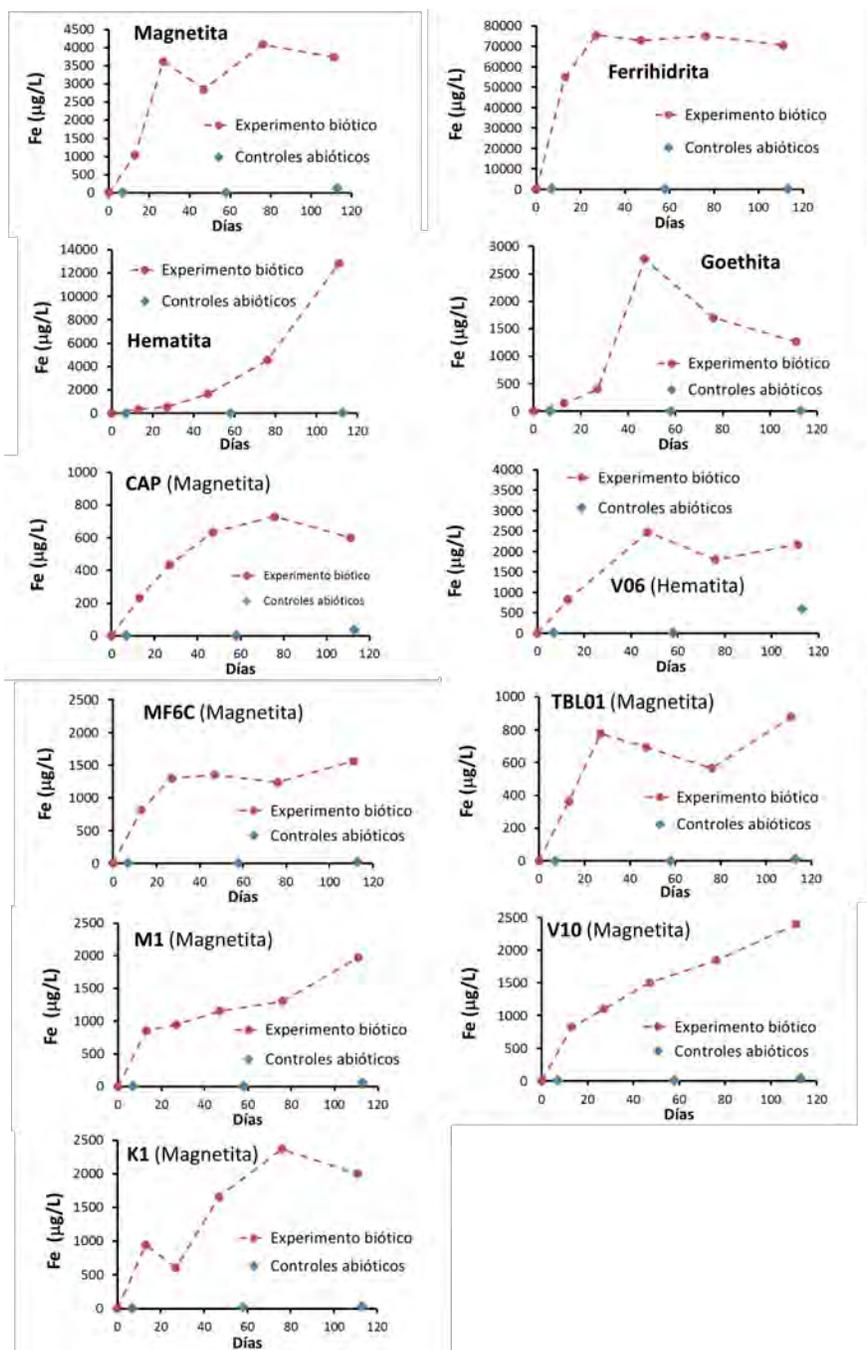


Figura 20. Concentración de Fe en solución determinada en los experimentos bióticos con distintos sólidos. Junto a la referencia de las muestras naturales se indica el óxido de hierro dominante.



Los elevados valores de Fe en solución y la tendencia a concentraciones mayores observada durante los primeros puntos de muestro indican la disolución reductiva de los óxidos e hidróxidos de hierro en todas las muestras. Para evaluar con más detalle este proceso, se han representado estequiométricamente (Fig. 21) las concentraciones de Fe, lactato y acetato según la reacción (Lovley, 1991):



Como se observa en la Figura 21, en todos los experimentos con los diferentes sólidos se observa un consumo de lactato y producción de acetato. Por el contrario, en los controles el lactato muestra generalmente valores mayores, próximos al inicial (10 mM), mientras que la concentración acetato es muy inferior (o no se detecta) en comparación con los tubos con *Shewanella*. Este resultado demuestra la actividad metabólica anaerobia de la *Shewanella* y su capacidad de utilizar para ello todos los sólidos investigados. El mayor consumo de lactato y producción de acetato se observa en los tubos con ferrihidrita, de acuerdo con la elevada concentración de Fe en solución en estas muestras. Es interesante observar que el lactato se consume totalmente y que el acetato alcanza un valor aproximadamente constante, lo que indica que no está siendo utilizado por la *Shewanella* como fuente de carbono o donador de electrones. Este es un resultado esperado de acuerdo con el escaso uso de acetato por parte de la *Shewanella* indicado en la literatura (ver sección 3.4.2.1). Por tanto, para los experimentos con ferrihidrita el lactato ha sido el factor limitante en la reacción.

Como se observa también en la Figura 21, todos los experimentos bióticos con los diferentes sólidos muestran concentraciones de Fe muy superiores a las alcanzadas en los experimentos abióticos y en los controles sin inóculo microbiano.

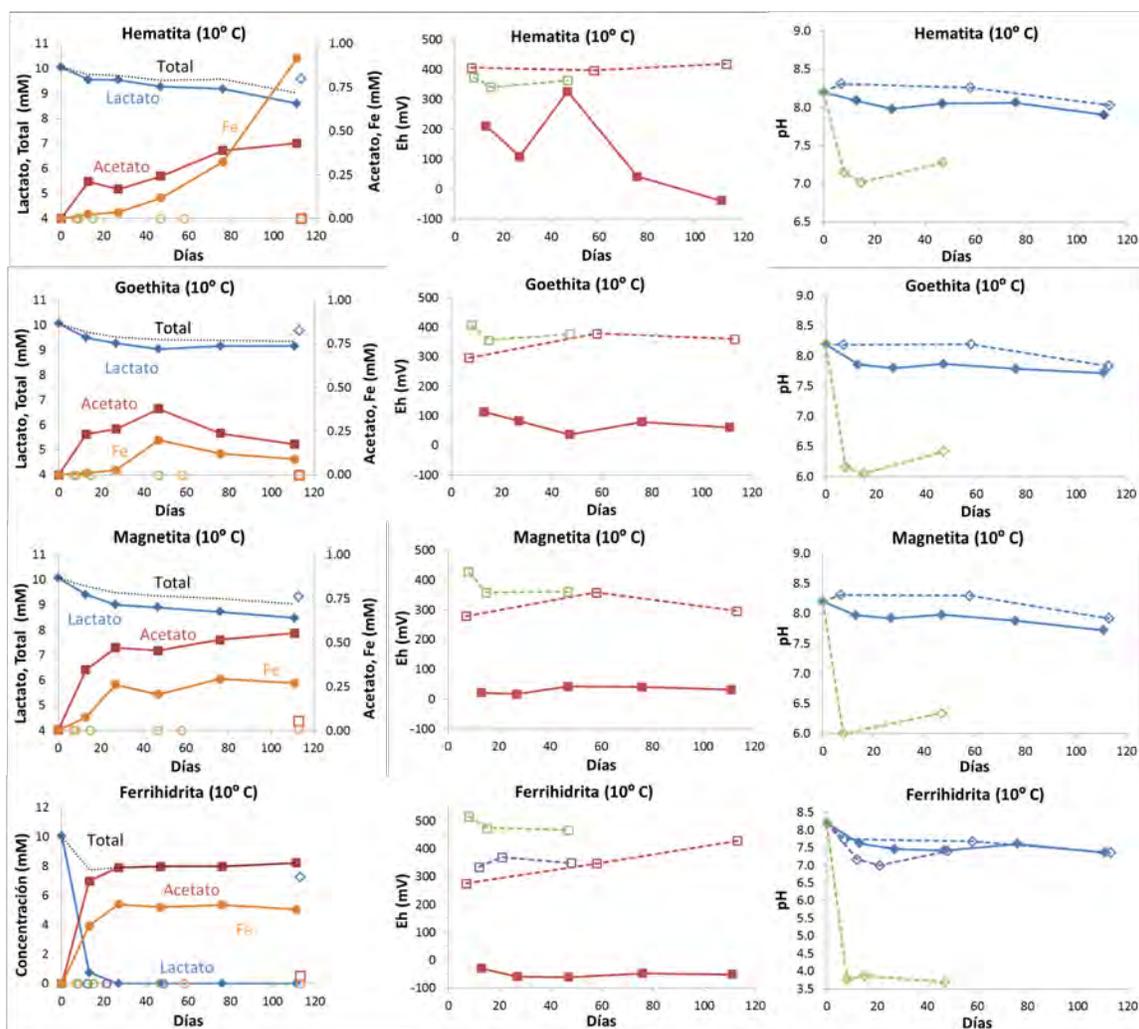


Figura 21. Evolución de lactato, acetato (experimentos bióticos), Fe, Eh y pH (experimentos bióticos y abióticos).

(Paneles izquierda) \diamond azules: lactato en experimento con *Shewanella*; \diamond azul vacío: lactato en control abiótico; \square rojos: acetato en experimento con *Shewanella*; \square rojo vacío: acetato en control abiótico; línea de puntos: Total (Lactato + Acetato); \circ naranjas: Fe (x4) en experimento con *Shewanella*; \circ naranjas vacíos: Fe (x4) en controles abióticos; \circ verdes vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua desionizada; \circ violeta vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua marina (experimentos realizados solo con algunas muestras).

(Paneles centro) \square rojos: Eh experimento con *Shewanella*; \square rojos vacíos: Eh controles abióticos; \square verdes vacíos: Eh experimentos abióticos con agua desionizada; \square violeta vacíos: Eh experimentos abióticos con agua marina.

(Paneles derecha) \diamond azules: pH experimento con *Shewanella* (contienen tampón TRIS); \diamond azules vacíos: pH controles abióticos (contienen tampón TRIS); \diamond verdes vacíos: pH experimentos abióticos con agua desionizada (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH); \diamond violeta vacíos: Eh experimentos abióticos en agua marina (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH). Experimentos realizados solo con algunas muestras.

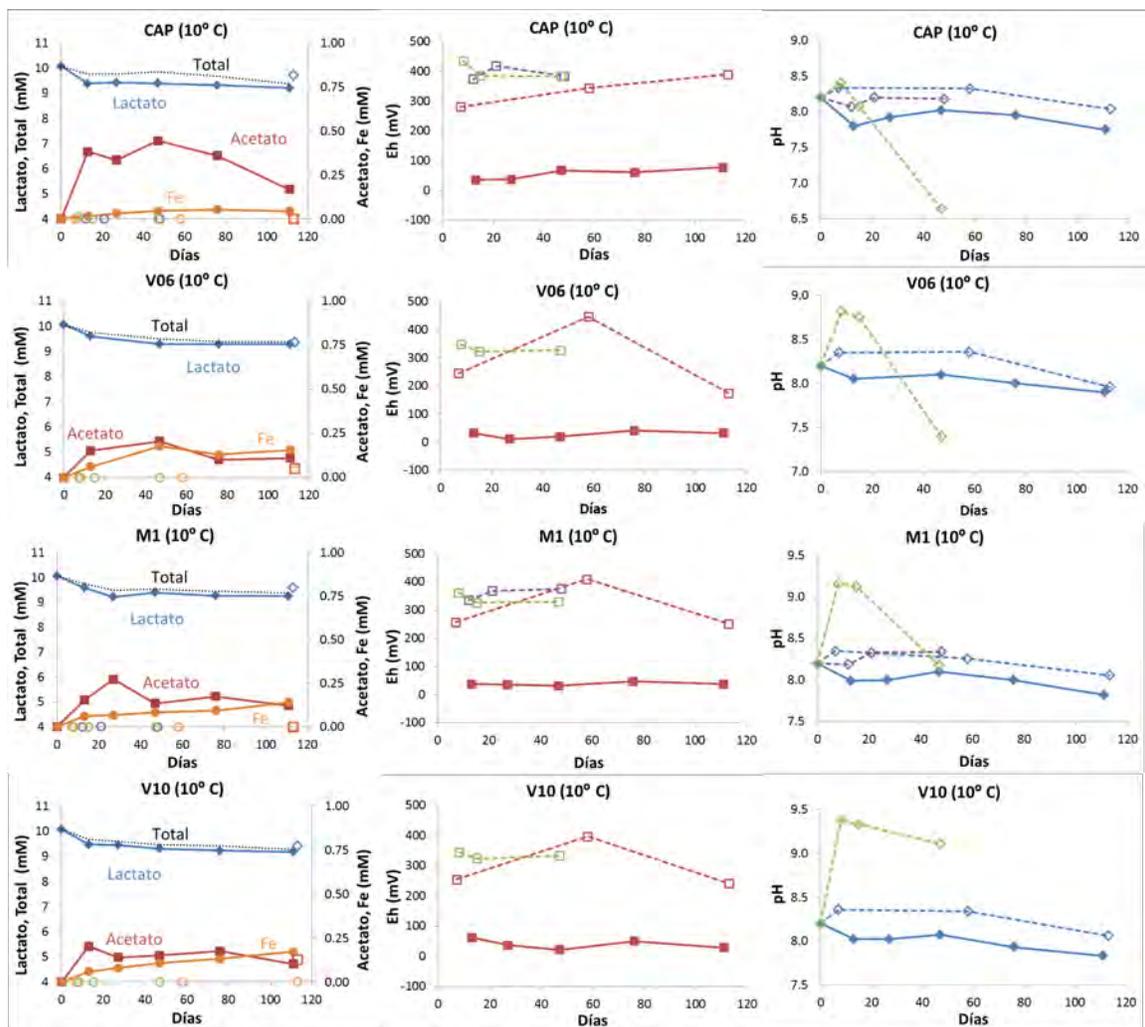


Figura 21. (continuación). Evolución de lactato, acetato (experimentos bióticos), Fe, Eh y pH (experimentos bióticos y abióticos). **(Paneles izquierda)** \diamond azules: lactato en experimento con *Shewanella*; \diamond azul vacío: lactato en control abiótico; \square rojos: acetato en experimento con *Shewanella*; \square rojo vacío: acetato en control abiótico; línea de puntos: Total (Lactato + Acetato); \circ naranjas: Fe (x4) en experimento con *Shewanella*; \circ naranjas vacíos: Fe (x4) en controles abióticos; \circ verdes vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua desionizada; \circ violeta vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua marina (experimentos realizados solo con algunas muestras).

(Paneles centro) \square rojos: Eh experimento con *Shewanella*; \square rojos vacíos: Eh controles abióticos; \square verdes vacíos: Eh experimentos abióticos con agua desionizada; \square violeta vacíos: Eh experimentos abióticos con agua marina.

(Paneles derecha) \diamond azules: pH experimento con *Shewanella* (contienen tampón TRIS); \diamond azules vacíos: pH controles abióticos (contienen tampón TRIS); \diamond verdes vacíos: pH experimentos abióticos con agua desionizada (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH); \diamond violeta vacíos: Eh experimentos abióticos en agua marina (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH. Experimentos realizados solo con algunas muestras).

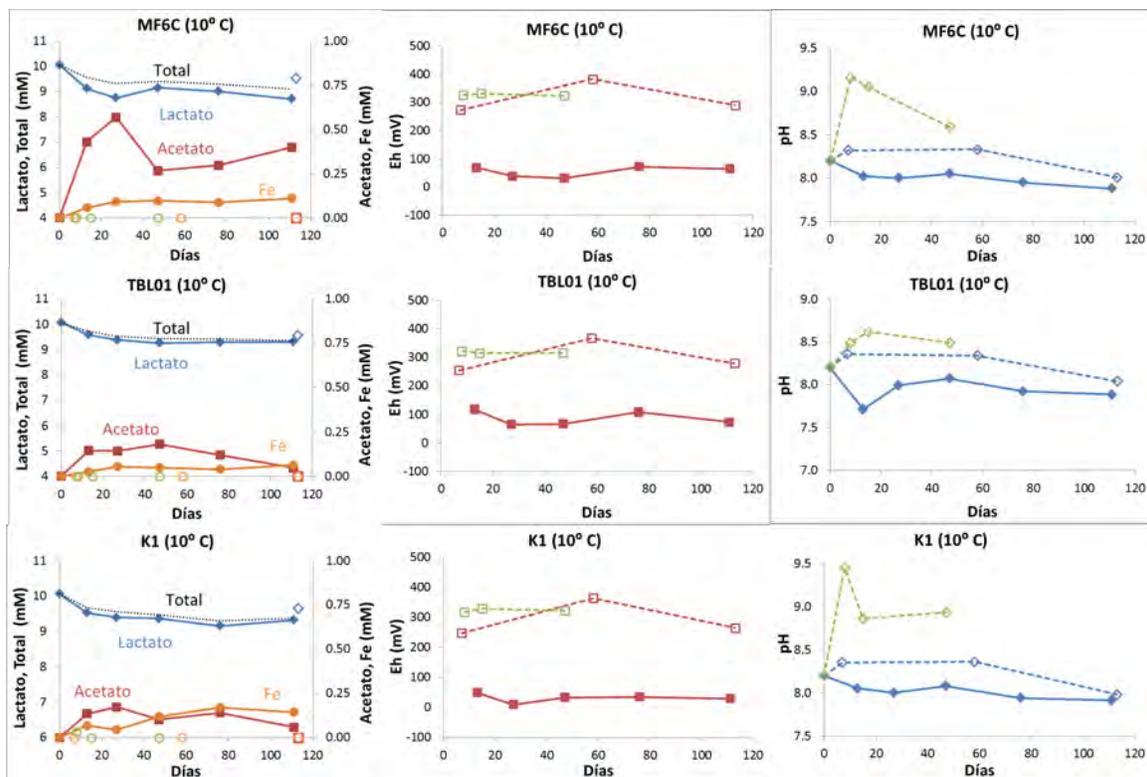


Figura. 21 (continuación). Evolución de lactato, acetato (experimentos bióticos), Fe, Eh y pH (experimentos bióticos y abióticos). **(Paneles izquierda)** \diamond azules: lactato en experimento con *Shewanella*; \diamond azul vacío: lactato en control abiótico; \square rojos: acetato en experimento con *Shewanella*; \square rojo vacío: acetato en control abiótico; línea de puntos: Total (Lactato + Acetato); \circ naranjas: Fe (x4) en experimento con *Shewanella*; \circ naranjas vacíos: Fe (x4) en controles abióticos; \circ verdes vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua desionizada; \circ violeta vacíos: Fe en experimentos abióticos con agua marina (experimentos realizados solo con algunas muestras).

(Paneles centro) \square rojos: Eh experimento con *Shewanella*; \square rojos vacíos: Eh controles abióticos; \square verdes vacíos: Eh experimentos abióticos con agua desionizada; \square violeta vacíos: Eh experimentos abióticos con agua marina.

(Paneles derecha) \diamond azules: pH experimento con *Shewanella* (contienen tampón TRIS); \diamond azules vacíos: pH controles abióticos (contienen tampón TRIS); \diamond verdes vacíos: pH experimentos abióticos con agua desionizada (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH); \diamond violeta vacíos: Eh experimentos abióticos en agua marina (sin tampón, pH ajustado al inicio con NaOH. Experimentos realizados solo con algunas muestras).

La concentración de Fe en solución muestra valores similares a los del acetato, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. No obstante, para algunas muestras (por ejemplo: CAP, ferrihidrita o magnetita) los valores de concentración de Fe son inferiores



a los del acetato. Este hecho podría explicarse por la precipitación del Fe(II) disuelto en forma de carbonatos de hierro (p. ej., siderita) y/o por procesos de sorpción o coprecipitación a hidróxidos de hierro secundarios.

Los gráficos de Eh (Fig. 21, paneles centrales) muestran para los experimentos bióticos valores claramente más reductores en comparación con los experimentos abióticos y los controles. Este resultado está de acuerdo con los valores de Fe en solución medidos en los diferentes experimentos (bióticos y abióticos) y controles respectivos. Los valores de pH para los tubos con *Shewanella* muestran valores ligeramente inferiores a 8.2 a pesar del tampón utilizado, mientras que el pH para los controles sin inóculo microbiano muestra valores ligeramente más altos a los observados en los tubos con *Shewanella*. Estos resultados podrían explicarse en parte debido a la producción de H^+ durante la reducción de Fe(III) en los tubos con *Shewanella*.

Con el propósito de comparar la capacidad de disolución reductiva microbiana de varios sólidos utilizados en los experimentos, se ha normalizado la masa de hierro en solución respecto a la superficie específica (Fig. 22). Para los sólidos sintéticos (Fig. 22A), los resultados indican que la hematita muestra la mayor capacidad de disolución, seguido por la magnetita, la ferrihidrita y la goethita. Si se compara la muestra de magnetita sintética con las muestras naturales formadas mayoritariamente por magnetita ($\geq 79\%$, Tabla 2), se observa como la magnetita sintética presenta una capacidad de disolución ligeramente inferior a la muestra natural TBL01, mientras que la muestra natural M1 presenta una capacidad de disolución muy superior a las anteriores (Fig. 22B).

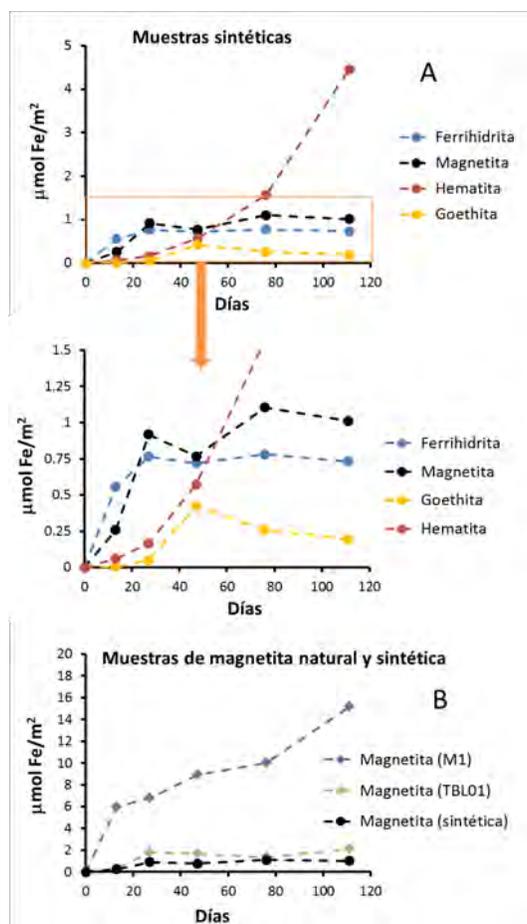


Figura 22. Masa de Fe en solución normalizada respecto a la superficie específica de diferentes sólidos utilizados en los experimentos bióticos. (A) sólidos sintéticos y (B) sólidos naturales y sintéticos

Liberación de elementos minoritarios asociada a la disolución reductiva

Se ha investigado la liberación de distintos elementos asociada a la disolución reductiva de los óxidos e hidróxidos de hierro en los experimentos con *Shewanella*. Como se observa para los experimentos con los relaves (muestra CAP, Fig. 23), las concentraciones de Mn, V, Ga y As son claramente superiores a las de los controles sin inóculo microbiano, indicando la liberación de estos elementos durante la disolución



reductiva de los óxidos de hierro presentes en esta muestra. Este resultado está de acuerdo con la presencia de estos elementos en las magnetitas de la muestra CAP, tal y como indican los resultados de la caracterización de las muestras. Los resultados promedio de las mediciones en 9 puntos mediante Láser-ICP-MS (Tabla A9, Anexo 13.4) indican concentraciones de: 5579 mg/kg para el Mn, 5245 mg/kg para el V, 116 mg/kg para el Ga y 213 mg/kg para el As. Aunque Co, Ni, y Zn tienen concentraciones muy altas en las magnetitas de los relaves de CAP (10.963, 848, 518 mg/kg, respectivamente), no se detectaron en concentraciones relevantes en solución. Esto sugiere que hay un proceso de retención para estos elementos, posiblemente una co-precipitación como carbonatos secundarios y/o co-precipitación o sorpción a hidróxidos de hierro secundarios.

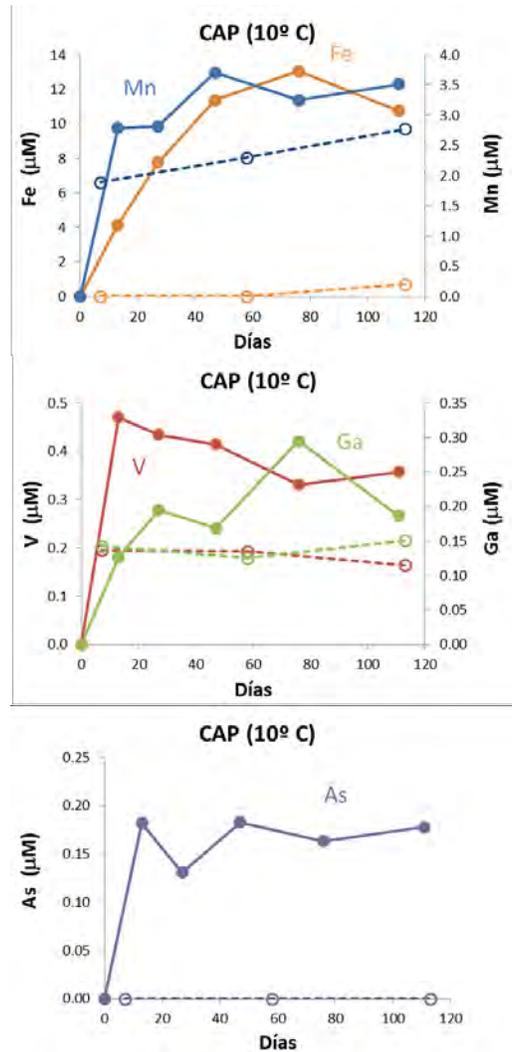


Figura 23. Concentraciones en solución de Fe, Mn, Ga, V y As durante los experimentos bióticos de disolución reductiva de óxidos de hierro de la muestra CAP. Círculos rellenos con línea continua: experimento con *Shewanella*; círculos vacíos con línea discontinua: controles sin inóculo microbiano.

4.4.4 Liberación de cobre asociada a la oxidación de sulfuros

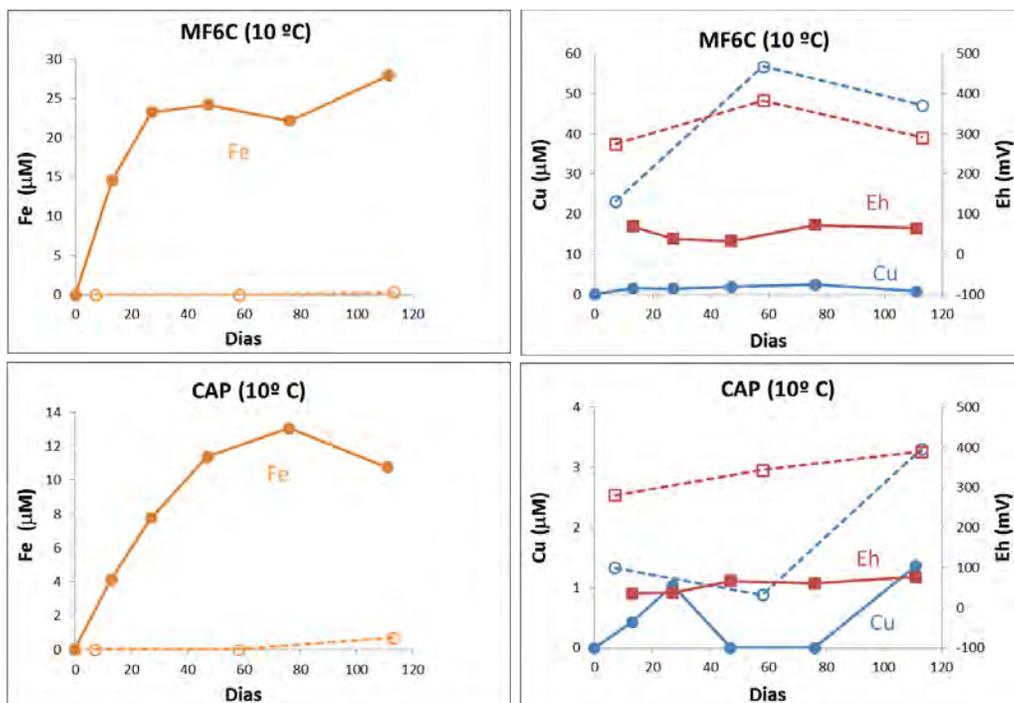


Figura 24. Concentraciones de Fe y Cu en solución para los experimentos bióticos con las muestras MF6C y CAP. En los gráficos con las concentraciones de Cu se indica también los valores de Eh (mV). Círculos marrón: Fe en el experimento con *Shewanella*; círculos marrón vacíos: Fe en los controles abióticos (sin inóculo microbiano); círculos azules: Cu en el experimento con *Shewanella*; círculos azules vacíos: Cu en los controles abióticos; cuadrados rojos: Eh experimento con *Shewanella*; cuadrados rojos vacíos: Eh controles abióticos.

Para el Cu en los experimentos bióticos con la muestra CAP se ha observado un comportamiento opuesto al Fe. El Cu presenta valores de concentración más altos en los controles sin inóculo microbiano en comparación con las concentraciones observadas en los tubos con *Shewanella* (Fig. 24). Este hecho puede ser debido a que, tal y como se ha descrito en la sección 3.4.2.1, en los controles exista cierta cantidad de oxígeno disuelto que pueda dar lugar a procesos de oxidación de sulfuros (calcopirita) y a la liberación de Cu asociada a este proceso. En la caracterización de la muestra de relaves CAP mediante el SEM se observaron partículas de calcopirita (Fig. 13). Este proceso de liberación de Cu



en los controles sin inóculo microbiano se observa de forma aún más clara en la muestra MF6C (Fig. 24). Esta muestra presenta hasta un 13% de calcopirita (Tabla 2). Los valores de Eh en los tubos con las muestras CAP y MF6C (Fig. 24) muestran condiciones mucho más oxidantes en los controles sin inóculo microbiano en comparación con los tubos con *Shewanella*, apoyando así la existencia de procesos de oxidación de sulfuros en los controles.

4.5 Modelización geoquímica con transporte reactivo

Se ha usado el código de transporte reactivo RETRASO (Saaltink et al., 1998) para predecir la estabilidad química de los relaves dispuestos en el fondo del mar, a una profundidad entre 200 y 800 m. Para la calibración del modelo se han usado las leyes cinéticas obtenidas en los experimentos bióticos de laboratorio.

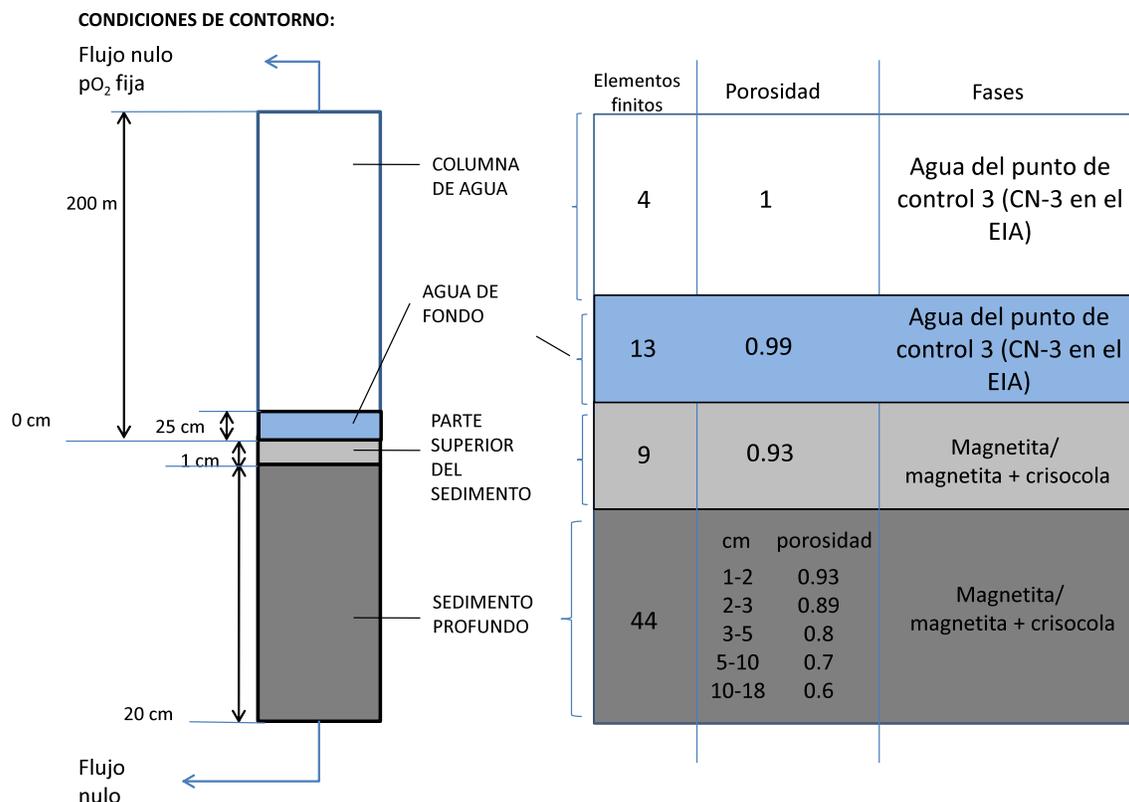


Figura 25. Zonas del modelo en el dominio 1D. Se describen las condiciones de contorno, el número de elementos finitos usados en cada zona, la porosidad, el agua y los minerales considerados.

Se ha configurado un dominio unidimensional que se divide en cuatro zonas: 1) columna de agua (agua de fondo; según nomenclatura del EIA), 2) capa de agua de fondo (25cm), 3) parte superior del sedimento (1cm) y, 4) sedimento profundo (Figura 25).

4.5.1 Condiciones de contorno y condiciones iniciales

El modelo se resuelve numéricamente con elementos finitos. Como condición de contorno se fija la presión de oxígeno en el límite superior para tener una concentración de oxígeno fija e igual a la descrita en el punto de control 3 (CN-3 en el EIA) en el agua



del fondo. Se fijan condiciones de flujo nulo en los límites superior e inferior. La porosidad se define con una función exponencial decreciente en profundidad descrita previamente en la literatura para sedimentos lacustres (Torres et al., 2014), extrapolable a sedimentos marinos.

En la columna de agua se utilizan como valores iniciales la media de los valores del agua de fondo del punto de control 3 (CN-3 en el EIA). Esta misma agua equilibrada con magnetita es la que se ha usado como agua de poro inicial del sedimento (somero y profundo). Se usa magnetita como única fase mineral del sedimento con la composición química de las muestras de CAP analizadas con Láser-ICP-MS. Se estudia también la posibilidad de tener un 1% de crisocola con el propósito de evaluar la posible liberación de Cu al agua. La concentración de los elementos traza de la magnetita analizada se pueden ver en la Tabla A9 (Anexo 13.4).

4.5.2. Reacciones y leyes cinéticas

En el modelo se han considerado las reacciones de respiración aeróbica, sulfato reducción, disolución reductiva de la magnetita y de la crisocola como reacciones primarias (Tabla 4). Como reacciones secundarias se han considerado la oxidación de Fe(II) por O₂, la oxidación de H₂S por O₂, la oxidación de H₂S por Fe(III), la precipitación de la siderita, la precipitación del sulfuro de Fe (mackinawita), la precipitación del sulfuro de Cu (covelina) y la precipitación del sulfuro de Zn (esfalerita) (Tabla 4). Las especies acuosas primarias y secundarias usadas fueron identificadas con PHREEQC y la base de datos termodinámica wateq4f (Parkhurst and Appelo, 2011) al equilibrar el agua de mar con la magnetita e introducidas en el modelo.

Para el cálculo de la superficie reactiva de la magnetita se ha tenido en cuenta la superficie específica de 5.2 m²/g medida en los relaves de CAP (Tabla 1) y un porcentaje de 5% en peso de magnetita en dichos relave. También se ha tenido en cuenta una reducción de superficie debida al contacto entre los granos en el sedimento. Un



razonamiento semejante se ha realizado para la crisocola, con un porcentaje de 1% en peso en los relaves. La superficie reactiva final empleada en los cálculos ha sido de $2.5 \times 10^4 \text{ m}^2$ de magnetita y $0.5 \times 10^4 \text{ m}^2$ de crisocola por 1 m^3 de sedimento (densidad media 2.5 kg/L).

Tabla 4. Especies primarias, secundarias, reacciones y formulación cinética del modelo.

Modelo geoquímico		
Especies primarias: HCO_3^- , CH_2O , O_2 , H^+ , SO_4^{2-} , H_2S , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cl^- , CuCl_2 , Zn^{2+} , H_2O , H_3AsO_3		
Especies secundarias: OH^- , CO_3^{2-} , CO_2 , HS^- , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{HS})_2$, FeCl^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeHCO_3^+ , CuCl_2 , Cu^+ , ZnCl^+ , ZnSO_4 , ZnOHCl , ZnCO_3 , ZnHCO_3		
Reacciones primarias	Reacción	Formulación cinética
R1: Respiración aeróbica:	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$r_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot \frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{O}_2} + [\text{O}_2]}$
R2: Sulfato reducción	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	$r_{\text{O}_2 \text{ SO}_4} = k_{\text{O}_2 \text{ SO}_4} \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{SO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]} \cdot \frac{K_{\text{O}_2}^m}{K_{\text{O}_2}^m + [\text{O}_2]}$
R3: Magnetita reducción	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 11\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{O}_2 \text{ Fe}_2\text{O}_3} = k_{\text{O}_2 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \cdot \sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot [\text{CH}_2\text{O}]$
R4: Crisocola reducción	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	$r_{\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = k_{\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot \sigma_{\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$
Reacciones secundarias		
R5: Fe^{2+} oxidación por O_2	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{Fe}^{2+}} = k_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}(\text{II})][\text{O}_2][\text{H}^+]^{-2}$
R6: H_2S oxidación por O_2	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$r_{\text{H}_2\text{S} \text{ O}_2} = k_{\text{H}_2\text{S} \text{ O}_2} [\text{S}(\text{II})][\text{O}_2]$
R7: H_2S oxidación por $\text{Fe}(\text{III})$	$\frac{1}{8}\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{4}\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{H}_2\text{S} \text{ Fe}^{3+}} = k_{\text{H}_2\text{S} \text{ Fe}^{3+}} [\text{S}(\text{II})][\text{Fe}(\text{III})]$
R8: $\text{FeCO}_3(\text{s})$	$\text{FeCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	EQUILIBRIUM : K_{FeCO_3}
R9: $\text{FeS}(\text{s})$	$\text{FeS}(\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	EQUILIBRIUM : K_{FeS}
R10: $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{HS}^-$	EQUILIBRIUM : $K_{\text{Cu}_2\text{S}}$
R11: $\text{ZnS}(\text{s})$	$\text{ZnS}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	EQUILIBRIUM : K_{ZnS}

En la Tabla 5 se describen los valores utilizados para los distintos parámetros usados en la formulación cinética.



Tabla 5. Parámetros usados en la formulación cinética.

Parámetro	Valor	Unidades	Referencia	Descripción
$k_{OM_O_2}$	3.14E-08	s^{-1}	1	Constante de oxidación de la materia orgánica por O ₂ .
$k_{OM_SO_4}$	1.24E-08	s^{-1}	1	Constante de oxidación de la materia orgánica por SO ₄ .
$K_{OM_Fe_3O_4}$	1.16E-12	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	E	Constante de oxidación de la materia orgánica por magnetita.
$K_{CuSiO_4 \cdot H_2O}$	3.62E-11	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	E	Velocidad de disolución de la crisocola.
$\sigma_{Fe_3O_4}$	1.00E+02	$m^2 \cdot m^{-3}$	E	Area reactiva de la magnetita.
K_{O_2}	1.00E-05	$mol \cdot dm^{-3}$	3	Saturación media por respiración aeróbica.
K_{SO_4}	5.00E-04	$mol \cdot dm^{-3}$	1	Saturación media por SO ₄ reducción.
$K_{O_2}^{in}$	1.00E-06	$mol \cdot dm^{-3}$	3	Inhibición para la respiración aeróbica
k_{FeOx}	5.00E-10	$mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$	4	Constante de oxidación del Fe(II) por O ₂ .
k_{tSOx}	1.00E+00	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3	Constante de oxidación del H ₂ S por O ₂ .
k_{tSOxFe}	1.00E-05	s^{-1}	4	Constante de oxidación del H ₂ S por Fe(II).
$\log K_{FeCO_3}$	-10.45	-	P	Constante de equilibrio de FeCO ₃ .
$\log K_{FeS}$	-4.65	-	P	Constante de equilibrio de FeS.
$\log K_{Cu_2S}$	-34.62	-	P	Constante de equilibrio de Cu ₂ S.
$\log K_{ZnS}$	-11.62	-	P	Constante de equilibrio de ZnS.

¹ (Canavan et al., 2006); ² (White et al., 1994); ³ (Van Cappellen and Wang, 1995); ⁴ (Torres et al., 2014); ^E (experimental); ^P (las constantes de equilibrio se han obtenido de la base de datos WATEQ4F del código PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2011)).

4.5.3. Resultados

Se han calculado distintos escenarios para poder predecir los flujos liberados al agua bajo distintas situaciones. Se plantean 4 escenarios en función del mineral de la fase sólida y de la presencia o no de sulfato reducción:

- Escenario 1: se presenta como único mineral la **magnetita** y **no** se llega a condiciones de **sulfato reducción**.
- Escenario 2: se presenta como único mineral la **magnetita** y **no** se llega a condiciones de **sulfato reducción**, pero se permite la precipitación de siderita una vez que el agua de poro de los sedimentos alcanzan la saturación en este mineral.



- Escenario 3: se presenta como único mineral la **magnetita** y se alcanzan condiciones de **sulfato reducción**, por lo que además de siderita se permite la precipitación de sulfuros metálicos una vez que el agua de poro de los sedimentos alcanzan la saturación en estos minerales.
- Escenario 4: el sólido está formado por **magnetita y crisocola** con una relación de 5:1 (siguiendo la relación de composición que presentan las muestras de relaves con un promedio de magnetita de un 5% y de crisocola de un 1%). **No** se alcanzan condiciones de **sulfato reducción**.

4.5.3.1 Escenario 1: magnetita sin sulfato reducción

En este escenario no se alcanzan condiciones de sulfato reducción con lo cual no se genera $H_2S(aq)$. En este caso los metales divalentes quedan como complejos acuosos disponibles en el agua de poro del sedimento para ser liberados por difusión al agua marina sobrenadante. Este comportamiento se puede ver en la Figura 26 donde se observa que el Fe, Cu, Zn y As son liberados por el sedimento hacia el agua sobrenadante, incrementando así la concentración de estos metales y metaloides en la capa de agua de fondo y en la columna de agua en algunos casos. En la zona superior del sedimento es donde se encuentran mayoritariamente los organismos bentónicos.

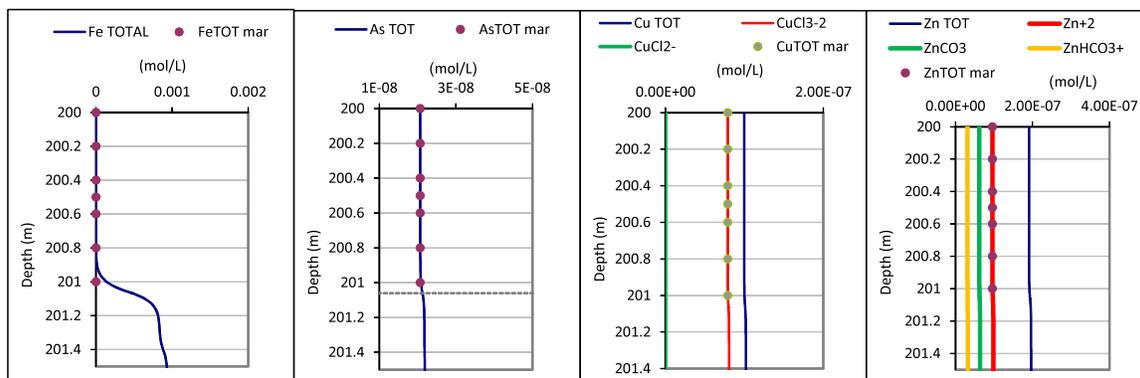


Figura 26. Escenario 1 (magnetita). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.

Como se puede observar las concentraciones de estos elementos aumentan respecto a los valores considerados línea base en el EIA. En el caso del Fe, el aumento en la zona de agua de fondo es significativo. El incremento de concentración de Fe en la columna de agua es inapreciable debido a la escala del eje de concentraciones. Respecto a la distribución de las especies acuosas del Cu y del Zn en la columna de agua, vemos que predominan los complejos con el Cl en el caso del Cu(I), especialmente CuCl_3^{2-} y el ion libre y los complejos con carbonato en el caso del Zn (Figura 26).

4.5.3.2 Escenario 2: magnetita con siderita sin sulfato-reducción

En este escenario no se alcanzan condiciones de sulfato reducción con lo cual no se genera $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, pero se permite la precipitación de la siderita.

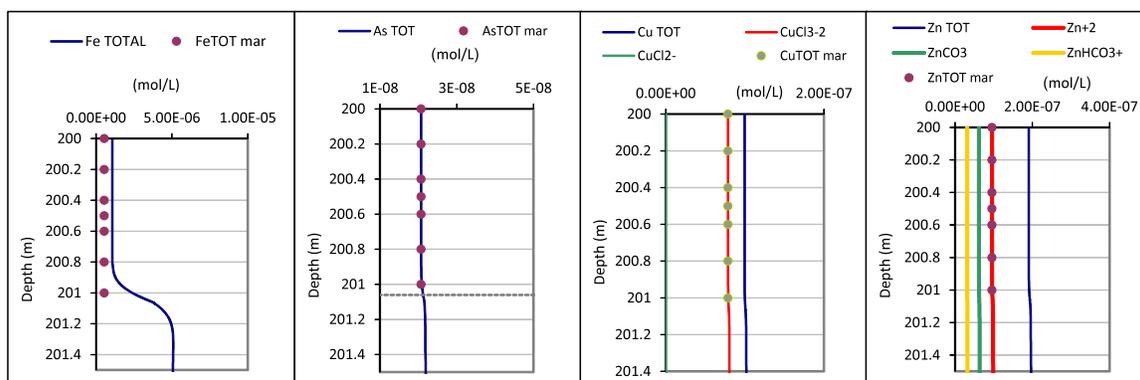


Figura 27. Escenario 2 (magnetita + siderita). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.

Debido al aporte de Fe, el consumo de protones y la generación de carbono inorgánico (de la oxidación de la materia orgánica por el Fe(II) y el SO_4), se alcanza la saturación en siderita en los poros del sedimento y este mineral precipita. La precipitación de siderita consume gran parte del Fe que proviene de la disolución de magnetita y apenas hay incremento de este soluto en la columna de agua (comparar la escala de concentración de Fe en las Figuras 26 y 27). Debido a que no se supone la precipitación de carbonatos de otros metales, el comportamiento de la concentración total y de las especies acuosas de Cu, Zn y As es semejante al del escenario 1 (Figura 27).

En este escenario la liberación de Fe al agua sería tan solo de 13 g Fe/día y de 0.24 t de Fe al cabo de 50 años. El resto de elementos se comportarían como en el escenario 1, ya que no se han supuesto involucrados en la precipitación de siderita u otros carbonatos. Esta suposición conduce probablemente a una sobrevaloración de Mn disuelto en los poros.

4.5.3.3 Escenario 3: magnetita con siderita y sulfato-reducción

La reducción del SO_4 marino por materia orgánica acumulada en los sedimentos produciría un incremento de la concentración de H_2S en el agua de poro. Esto produciría la saturación en sulfuros de metales y su precipitación. Sin embargo, la precipitación de mackinawita (FeS) tiene lugar en dos órdenes de magnitud inferior a la de siderita. Esto hace que apenas varíe la concentración de Fe disuelto respecto al escenario 2 (Figura 28). Sin embargo, la precipitación de covelina (CuS) y esfalerita (ZnS), minerales muy insolubles, hace que la concentración de Cu y Zn en el agua de poro sea muy baja, menor que en la columna de agua, estableciéndose un flujo difusivo desde la columna de agua al sedimento (Figura 28). En el caso de Ni y Co también se ha supuesto la co-precipitación de Ni y Co en pequeñas proporciones en la mackinawita (Torres et al., 2014), por lo que la concentración de estos elementos también disminuye en el agua de poro (no representado).

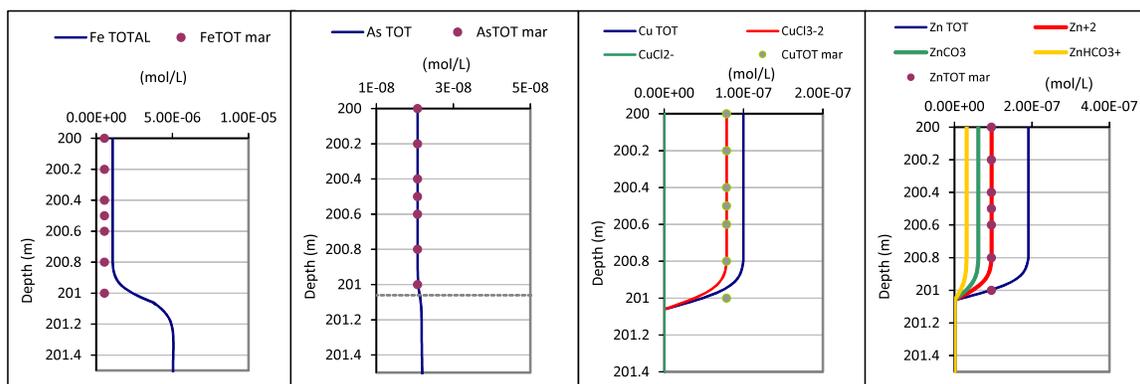


Figura 28. Escenario 3 (magnetita + siderita +sulfuros). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu, Zn y As (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes.



Para el resto de elementos (Mn, V, As) no se ha supuesto la precipitación de sulfuros o carbonatos, quedando su concentración similar a los escenarios anteriores. En el caso del Fe se liberarían 12.8 g Fe/día que supondrían 0.23 t Fe al cabo de 50 años, mientras que para el resto de metales apenas hay variación.

4.5.3.4 Escenario 4: magnetita y crisocola sin sulfato-reducción

En este escenario se añade la crisocola en un porcentaje de un 1% respecto al relave. Por lo tanto, el relave considerado contiene un 5% de magnetita y un 1% de crisocola. Al no permitir la precipitación de sulfuros metálicos, todo el Cu liberado en la disolución de crisocola queda libre en el agua de poro. Por lo tanto, desde el punto de vista medioambiental, es el peor escenario de los cuatro supuestos.

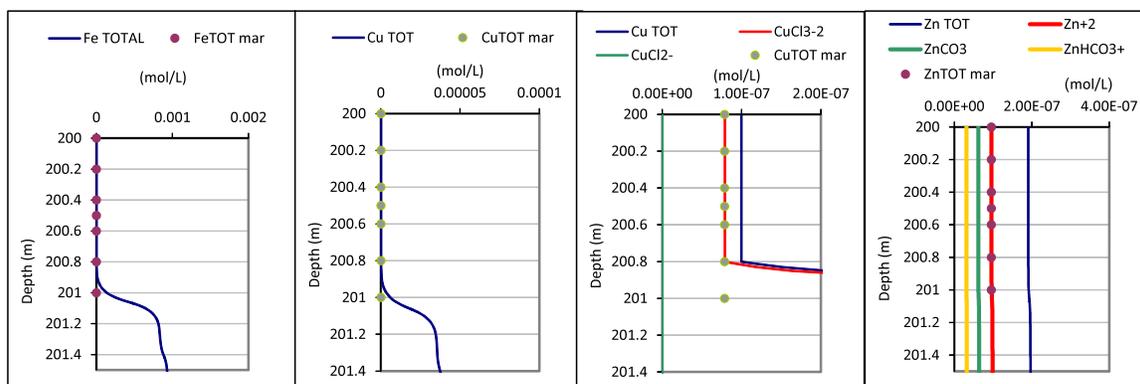


Figura 29. Escenario 4 (magnetita + crisocola). La línea sólida azul representa la concentración total de Fe, Cu y Zn (la suma de todas las especies acuosas de cada uno de estos elementos) versus profundidad al cabo de 50 días de vertido, comparado con los valores medidos en el fondo del mar (en el punto de control CN-3 del EIA) representados por puntos. En los casos de Cu y Zn se representan además las concentraciones de las especies acuosas más relevantes

El resultado de los cálculos es semejante al escenario 1, excepto en el caso del Cu, cuya concentración en el agua de poro de los sedimentos es muy superior (Figura 29). Las



especies acuosas de Cu y Zn son semejantes a las descritas en el escenario 1: complejos clorurados en el caso del Cu(I), especialmente CuCl_3^{2-} y el ion libre y los complejos con carbonato en el caso del Zn.

Además de los 194 g/día de Fe, el modelo predice una liberación de 38.9 g de Cu/día. El resto de elementos no presentan variación respecto al escenario 1. Considerando el vertido diario de 5000 t de relaves con un 1% de crisocola durante 50 años, el Cu liberado a la columna de agua sería de 0.71 t. Supondría un incremento de la concentración desde $7.87\text{E-}08$ mol Cu/L (línea base correspondiente al punto de control CN-e del EIA) a una concentración de $1.04\text{E-}07$ mol Cu/L en la columna de agua, de $2.26\text{E-}05$ mol Cu/L (1.5 mg/L) en la interfaz agua-sedimento y de $3.56\text{E-}05$ mol Cu/L (2.26 mg/L) en el agua de poro del sedimento superior.

4.5.4. Conclusiones de la modelización geoquímica

El modelo predice la disolución reductiva de magnetita de los relaves depositados en el fondo del mar. Se han simulado varios escenarios posibles para evaluar todas sus consecuencias. Un *primer escenario* considera magnetita como sedimento y utiliza la velocidad de disolución reductiva encontrada en los experimentos de laboratorio descritos en este mismo informe. En este escenario no se alcanzan condiciones de sulfato reducción con lo cual no hay precipitación de sulfuro de Fe. El Fe liberado en la disolución de la magnetita (194 g Fe/día) se difunde a través del sedimento hacia la columna de agua. En el *segundo y tercer escenarios*, dónde se añade la precipitación de siderita y sulfato reducción y, por lo tanto, precipitación de sulfuro de Fe, la concentración de Fe liberada al agua es menor (13 g Fe/día). En estos escenarios también se libera Cu, Zn y otros elementos, provenientes de la disolución de magnetita dónde se encuentran como trazas. El Cu y Zn liberados en los escenarios 1 y 2 (sin precipitación de



sulfuros) son tan solo de algunos mg/día, mientras que si consideramos precipitación de sulfuros no se liberaría Cu ni Zn al agua.

Se ha considerado oportuno añadir crisocola como mineral al sedimento, puesto que este mineral está presente en los relaves en una proporción de 1% y puede disolverse bajo las condiciones del fondo marino. El modelo predice una liberación de 38.9 g Cu/día en el peor escenario (sin precipitación de sulfuros de Cu), lo que significa un aumento en los poros del sedimento superficial de hasta 500 veces la concentración de base medida en estaciones de agua de mar de la región. Debido a la alta toxicidad del Cu sobre el bentos y la macrofauna del fondo marino debería tomarse en consideración el incremento de concentración de Cu en el agua que se produciría al depositar crisocola en el mar. Es necesario realizar estudios de laboratorio que permitan obtener datos experimentales de la disolución de la crisocola para poder realizar una predicción lo más realista posible de este escenario.

El As, que es un elemento altamente tóxico, se liberaría en pequeña proporción (1.5 mg/día) en todos los escenarios considerados.

4.6 Especiación y evaluación biodisponibilidad

Potencial impacto de relaves de yacimientos de óxidos de hierro (IOA) en el fondo marino. A continuación se discuten los resultados obtenidos para el cumplimiento de objetivo específico 2.2.4.

Los experimentos realizados han mostrado que todos los óxidos y hidróxidos de Fe(III) evaluados están sujetos a disolución reductiva microbiana, liberando Fe y elementos trazas asociados a la fase acuosa marina con la formación de acetato y un ambiente reductor (~100 mV). En los experimentos abióticos de control no se observó la disolución reductiva de los óxidos de hierro y ni la asociada liberación de elementos trazas.



En la primera adenda del proyecto CAP se presentó una caracterización de relaves con mineralogía cuantitativa automatizada (QEMSCAN), en la cual se muestra que los relaves contienen entre 4 y 7 % en peso de óxidos de hierro. No se puede diferenciar con esta técnica analítica entre minerales que contienen los mismos elementos en su estructura (por ejemplo entre magnetita, hematita, goethita y ferrihidrita), asumiendo que se trata principalmente de magnetita (GestionAmbientaConsultores, 2016), estando comprobado por difracción de rayos- X de una muestra de los relaves CAP tomada en Noviembre 2015. Algunas muestras que se analizaron vía QEMSCAN resaltan por su alto contenido de crisocola de ~1 % peso (GestionAmbientaConsultores, 2016). Aunque resulta altamente sorprendente la presencia de este mineral en las muestras del cinturón de hierro chileno en estas cantidades, se evaluó también su potencial impacto debido a que se trata de un silicato de cobre de poca cristalinidad y sujeto a una rápida disolución en ambientes reductores.

El análisis geoquímico de los granos de magnetita en los relaves de CAP con Láser ICP-MS mostró que contienen concentraciones relevantes de elementos trazas como Mn, V, Ni, Cu, Co, Zn, As, y Ga. En el experimento biótico con la muestra de relaves de CAP, se observa la liberación, aparte del Fe, también de Mn, Cu, V, As, y Ga a la solución. La modelización geoquímica indica que los elementos liberados son estables como diferentes grupos de complejos de cloruro en las condiciones del experimento (Tabla 6). La modelización geoquímica sugiere también la liberación de Fe, Cu, Zn y As a la columna de agua marina en el caso que no haya sulfato reducción en el sedimento, es decir, en condiciones de vertido continuo de relaves. Con sulfato reducción, es decir, cuando se finaliza el vertido de relaves y la materia orgánica se acumula en la superficie del sedimento, los metales divalentes como Fe, Cu, Zn y Ni precipitan parcialmente como sulfuros secundarios, como mackinawita (FeS) o covelina, en el sedimento, pero una parte entra en la columna de agua.



Tabla 6. Especies dominantes en los diferentes escenarios de la modelización geoquímica

Mineralogía y elementos trazas de los minerales sensibles a condiciones redox	magnetita Fe, V, Co, Mn, Ni, Zn, Cu, As	magnetita/crisocola Fe, V, Co, Mn, Ni, Zn, Cu, As/Cu, Mn, Si
Disolución reductiva <i>sin sulfato reducción</i>	Fe ²⁺ , V(OH) ₃ , Co ²⁺ , CoCl ⁺ , MnCO ₃ , MnHCO ₃ ⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , NiCl ⁺ , Zn(CO ₃) ₂ ²⁻ , ZnCO ₃ , CuCl ₃ ²⁻ , CuCl ₂ ⁻ , H ₃ AsO ₃	Fe ²⁺ , V(OH) ₃ , Co ²⁺ , CoCl ⁺ , MnCO ₃ , MnHCO ₃ ⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , NiCl ⁺ , Zn(CO ₃) ₂ ²⁻ , ZnCO ₃ , CuCl ₃ ²⁻ , CuCl ₂ ⁻ , H ₃ AsO ₃
Disolución reductiva <i>con sulfato reducción y/o precipitación de siderita</i>	mackinawita, rodocrosita, siderita, NiS, CoS, esfalerita, covelina, V(OH) ₃ , AsS(OH)(HS) ⁻	

Esta interpretación geoquímica está confirmada por los datos presentados en el estudio de la Dra. Práxedes de la interfase de los relaves con la columna de agua marina en la Ensenada Chapaco, indicados en la 1^{era} adenda del EIA (GestionAmbientaConsultores, 2016). Se confirma que hay altas concentraciones de Fe, Mn y Cu en el agua de poro del sedimento (relave) y se calculó un flujo neto de Fe y Mn hacia la columna de agua. Los datos presentado en este estudio indican que los sedimentos en la Ensenada Chapaco son poco reductores con poca presencia de materia orgánica (GestionAmbientaConsultores, 2016). Lamentablemente, en el estudio de la Dra. Práxedes así como en todos los anteriores, los datos sobre las concentraciones de cobre en el agua de poro del sedimento (relave) y en la columna de agua en contacto directo con el sedimento no se indicaron, los cuales hubieran podido utilizarse para la calibración del modelo geoquímico.

Los datos obtenidos en nuestro estudio indican que los principales contaminantes que se pueden liberar de los relaves de CAP en la Ensenada Chapaco son: Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn y As. La modelización geoquímica sugiere que los cationes como Fe, Mn, Cu, Zn y Ni forman principalmente complejos con cloro en el agua marina, representando una alta biodisponibilidad.



El Fe es considerado principalmente como nutriente limitante en algunas zonas de los océanos (Dold et al., 2013), aunque algunos autores postulan que el estrés oxidativo del Fe(II) podría representar una cierta toxicidad (Swanner et al., 2015). Sin embargo, el aporte de Fe(II) como nutriente, vía disolución reductiva, podría causar la expansión de la zona de mínimo oxígeno (hipoxia o eutrofización) por alta producción de fitoplancton (Boyd et al., 2000) y microalgas (Molot et al., 2014). Como el lugar de vertido está planificado a profundidades > 200 m, cambios en corrientes y eventos de surgencias de estas aguas profundas hacia niveles más someros en la columna de agua (por ej. por eventos de Nina/Nino), donde la productividad de fitoplancton se podría beneficiar del aporte adicional de hierro (Carstensen et al., 2014; Reed and Harrison, 2016), alterarían de forma importante el ecosistema costero Chileno. Lo anterior, son escenarios posibles dada la compleja dinámica de circulación y corrientes en la zona centro-norte de Chile, las cuales han sido documentadas en diversas publicaciones, como por ejemplo, las referidas a describir la dinámica de las surgencias (Farias & Castro, 2008), fluctuaciones de la zona de mínima oxígeno (Hormazabal et. al., 2006; Morales et.al., 1999), variaciones en la circulación bajo condiciones Niño/Niña (Shaffer et. al, 1999), variabilidad interanual de remolinos en el Paífico sudeste (Combes et al , 2015), entre otros, que dan cuenta de las variaciones de los procesos que ocurren en esta zona y que aún continúan en estudio.

Nuevos modelos integrales permiten evaluar el impacto del aporte adicional de nutrientes asociado a actividades antrópicas en sistemas marinos costeros (Reed and Harrison, 2016) y podrían ser una valiosa herramienta para evaluar mejor el potencial impacto de la disolución reductiva de óxidos de hierro en la zona de mínimo oxígeno en la costa Chilena.

El Cu es bien conocido como agente altamente tóxico para organismos marinos y en especial para algas (Adams et al., 2016; Gaetke and Chow, 2003; Lewis et al., 2016; Zohra and Habib, 2016). Hay que considerar la liberación de cobre disuelto de los relaves



como el riesgo más importante en su vertido y acumulación submarina, especialmente en Chile, dado que todos los minerales asociados a yacimientos metálicos en Chile presentan altas concentraciones de Cu como elemento traza (p. ej., la magnetita de Los Colorados contiene 323 mg/kg Cu). El impacto de la contaminación de cobre se documentó en el depósito costero de relaves en la Bahía de Chañaral (Castilla, 1983; Castilla and Nealler, 1978; Dold, 2006; Lee et al., 2001).

Respecto al impacto potencial sobre los recursos hidrobiológicos marinos de los elementos liberados a partir de los procesos de disolución reductiva y/o oxidación de la mineralogía de los relaves, se puede postular lo siguiente:

- 1.) Los datos de nuestro estudio, así como los del estudio de la interfase sedimento - columna agua del mar de la Dra. Práxedes Muñoz (presentado en 1era Adenda), han mostrado que se puede producir un flujo de elementos (principalmente Fe, Mn, Cu y elementos traza) desde el sedimento (relaves) hacia la columna de agua. Los elementos liberados serán estables principalmente como: cationes divalentes (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), complejos de cloruro (CuCl_3^{2-} , NiCl_2 , CoCl^+), carbonatos (ZnCO_3 , NiCO_3), hidróxidos ($\text{V}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$) o oxianiones (HAsO_4^{3-}), dando como resultado su alta biodisponibilidad en condiciones sin sulfato reducción.
- 2.) Los resultados de la modelización realizada en este estudio indican una mayor concentración de Fe, Mn, Cu, As y otros metales divalentes en el agua de poro del sedimento (relaves) durante la operación de vertido, es decir, con poca presencia de materia orgánica. Este aspecto está confirmado por el estudio previo del agua de poro del sedimento (relaves) en la Ensenada Chapaco a cargo de la Dra. Práxedes Muñoz (1era Adenda).

Por ende, el grado de interacción de la biota marina con los elementos disueltos es un factor crucial para evaluar la toxicidad de los elementos liberados al ecosistema. Los



organismos que colonizan y habitan en el sedimento (relaves) de forma sésil están expuestos a concentraciones de elementos disueltos muy superiores en comparación a los organismos presentes en la columna de agua, debido al elevado efecto de dilución. Sin embargo, en ambos casos hay que considerar el efecto de la bioacumulación de metales en la cadena alimentaria (cadena trófica). Contrariamente a los contaminantes orgánicos, los metales liberados por disolución de los relaves son contaminantes no biodegradables y, por tanto, remanentes en el ecosistema.

En relación a la toxicidad de los metales pesados, por lo general, en pocos casos se alcanzan en la naturaleza concentraciones de metales con un efecto letal directo (como por ejemplo la inhibición del crecimiento de algas por contaminación de cobre (Mendes et al., 2013)). Sin embargo, elevadas concentraciones de metales pueden producir importantes efectos nocivos sobre el ecosistema, por ejemplo: 1) inhibición en el crecimiento, 2) maduración sexual y/o 3) procesos de reproducción (Migliaccio et al., 2015). Estos efectos pueden tener por tanto un impacto negativo sobre los recursos hidrobiológicos marinos.

Investigaciones recientes sugieren también una relación directa entre la toxicidad de Cu en organismos bentónicos (p. ej., erizos y moluscos) y los parámetros generales que pueden afectar un ecosistema como la acidificación del agua marina (Lewis et al., 2016). Dicha relación podría tener también importancia en el caso del vertido marino de relaves debido a potenciales procesos de acidificación asociados (De Orte et al., 2014; Perez-Sirvent et al., 2010).

En el caso de la Ensenada Chapaco, hay dos estudios que muestran un cambio en la composición de la población de la biota marina que recoloniza los sedimentos (relaves) post cierre (Gonzalez et al., 2014; Lancellotti and Stotz, 2004). Sin embargo, estos estudios lamentablemente solo estudiaron los cambios en la composición de la comunidad de organismos marinos y no analizaron el potencial efecto de los diferentes elementos liberados en dichos cambios (Besser et al., 2015;



Cesar et al., 2009). Por lo tanto, para poder evaluar el potencial impacto a largo plazo de los metales liberados sobre los recursos hidrobiológicos marinos del sector afectado por el vertido de relaves, es imprescindible la realización de estudios toxicológicos de los elementos antes mencionados con 1) las especies y 2) las condiciones geoquímicas locales.

El impacto de elementos como Fe, que pueden fungir principalmente como nutriente y así producir efectos secundarios en un ecosistema (por ejemplo vía eutrofización), son conocidos. Ejemplo de ello es el caso de la fertilización con Fe y la subsecuente producción de fitoplancton (Blain and al., 2007; Boyd and al., 2000; de Jong et al., 2012). Sin embargo, en el caso de la Ensenada Chapaco, faltan datos para cuantificar 1) el flujo de Fe desde los sedimentos (relaves) hacia el ecosistema marino y 2) los procesos de distribución (corrientes, surgencias) hacia las zonas biológicamente productivas. Esta información permitiría modelar y cuantificar el impacto sobre la productividad global del sistema y realizar una predicción a largo plazo. Dado que en la Ensenada Chapaco existen ya depósitos de relaves, este es un emplazamiento idóneo para estudiar con detalle el sistema relaves - medio marino y así poder predecir mejor el comportamiento de los relaves en el nuevo lugar de vertido propuesto.

5 CONCLUSIONES

Para evaluar el potencial impacto que puede tener el vertido y acumulación de relaves proveniente de una mina de óxidos de hierro en el ambiente marino reductor, se realizaron estudios de disolución reductiva de óxidos de hierro sintéticos (magnetita, hematita, goethita y ferrihidrita) y naturales en presencia de *Shewanella loihica* y lactato en agua marina sintética a 10° C, como primera aproximación al estudio de los posibles procesos biogeoquímicos en este ambiente.



Se pudo observar la colonización selectiva de los óxidos de hierro (magnetita) por *Shewanella loihica*.

Los resultados de los test de disolución reductiva bióticos han mostrado una rápida liberación de hierro a la solución en relación a los experimentos y controles abióticos, los cuales no mostraron ninguna liberación de dicho elemento a la solución.

Elementos trazas (p. ej., Mn, Cu, As, V y Ga) presentes en muestras de magnetita de los relaves de CAP se han liberado junto con el Fe a la solución durante los test bióticos. Otros elementos trazas como Co, Ni y Zn, también con altas concentraciones en las magnetitas, no fueron detectados en concentraciones relevantes en la solución, sugiriendo un proceso de retención durante el experimento (posiblemente co-precipitación y/o procesos de sorción con carbonatos y hidróxidos de hierro secundarios).

La modelización geoquímica y de transporte reactivo de diferentes escenarios de la disolución reductiva acoplada con otros procesos geoquímicos como la sulfato reducción y precipitación de siderita sugieren lo siguiente:

- Durante los 50 años de vertido de relaves entre 200-800 m de profundidad en un ambiente anóxico con poca materia orgánica, como es el caso en el lugar de vertido y acumulación de relaves actual, el modelo predice la disolución reductiva de los óxidos de hierro (p.ej. magnetita y hematita principalmente) con la consecuente liberación de los elementos trazas a la columna de agua. Los elementos liberados serán estables principalmente como: cationes divalentes (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), complejos de cloruro (CuCl_3^{2-} , NiCl_2 , CoCl^+), carbonatos (ZnCO_3 , NiCO_3), hidróxidos ($\text{V}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$) o oxianiones (HAsO_4^{3-}), dando como resultado su alta biodisponibilidad en condiciones sin sulfato reducción. Si



se deposita material que contiene crisocola u otros óxidos solubles de cobre en estas condiciones, tendría lugar su rápida disolución y liberación de Cu a la columna de agua.

- En el caso que haya un importante aporte de materia orgánica como donante de electrones, como por ejemplo durante la etapa de post-vertido de relaves, esto daría lugar a un ambiente más reductor en el sedimento compuesto por los relaves, provocando la existencia de procesos de sulfato reducción. Asociado a este proceso está la producción de bicarbonato, promoviendo la precipitación del carbonato de hierro (siderita) y los otros metales divalentes como sulfuros secundarios (mackinawita (FeS), covelina y esfalerita). Estos sulfuros secundarios serán muy susceptibles a cambios de las condiciones de redox por cambios de los corrientes de aguas más oxidantes (p. ej. surgencias), lo que daría lugar a la rápida oxidación de estos minerales y la liberación del cobre, hierro y zinc a la columna de agua.

6. RECOMENDACIONES

Con el fin de evaluar las reacciones que ocurren en sedimentos y columna de agua por la descarga de relaves mineros de minas de óxidos de hierro (Objetivo General), el estudio aquí presentado tiene el propósito de demostrar que la mineralogía de los diferentes óxidos de hierro explotados en dicho tipo de yacimiento está sujeta a la disolución reductiva bacteriana en el ambiente marino como proceso biogeoquímico en general, lo que se confirmó claramente con todas las muestras de los diferentes óxidos de hierro utilizados en este estudio.

Como consecuencia de la disolución reductiva bacteriana de los óxidos de Fe(III), el hierro y elementos trazas pueden ser liberados a la columna de agua, especialmente en



condiciones con poca presencia de materia orgánica, como sería el caso durante los 50 años operativos de vertido de relaves.

Sin embargo, debido a que 1) sólo se pudo obtener una muestra de los relaves de la minera CAP que se depositan en el fondo marino actualmente, 2) se dispone de limitada información sobre la mineralización de los yacimientos explotados por la empresa CAP, 3) existe poca información sobre la composición y el sistema geoquímico de los sedimentos en la Ensenada Chapaco, y en el lugar propuesto para el vertido futuro de relaves, se requiere por tanto de estudios más representativos del sistema para evaluar la dimensión real del potencial impacto de un futuro vertido de relaves en el mar.

Para este fin se recomienda lo siguiente:

1. En base al plan minero para los próximos 50 años de explotación y el modelo geológico del yacimiento, se debería hacer una caracterización integral mineralógica y geoquímica del material a extraer en el futuro. Se recomienda como mínimo el análisis de 10 muestras representativas por unidad geológica. Típicamente se utilizan un mínimo entre 100 y 200 muestras para caracterizar un yacimiento, dependiendo de la homogeneidad del mismo.
2. Con estas muestras debidamente caracterizadas, se debería realizar tests de disolución reductiva y de oxidación utilizando bacterias autóctonas del lugar de vertido. Esto permitiría simular y evaluar la respuesta y cinéticas de las muestras a cambios geoquímicos en el ambiente marino del lugar. Idealmente, se realizan estudios en columnas de mayor tamaño para estudiar los procesos en la interfase sedimento/columna de agua.
3. Estudio *in-situ* de la interfase relave/columna de agua, en el lugar de vertido actual y en el lugar propuesto para el vertido futuro, mediante: i) el análisis del sedimento (mineralogía cuantitativa, geoquímica avanzada con extracciones



- secuenciales), ii) el análisis del agua de poro y iii) la realización de un perfil geoquímico de la columna de agua en alta resolución.
4. Test de disolución oxidativa en condiciones marinas con sulfuros (calcopirita, calcosina, covelina, piritita, enargita, arsenopirita, molibdenita etc.) y óxidos de cobre como crisocola, chalcantita, entre otros. Los resultados obtenidos a partir de los controles de los experimentos realizados en nuestro estudio han mostrado que hay liberación de cobre por oxidación. Asimismo, un test preliminar con crisocola ha mostrado una rápida disolución de este mineral con la liberación de altas concentraciones de Cu y otros elementos a la fase acuosa.
 5. Con estos nuevos datos se debería i) realizar un nuevo modelo de transporte reactivo para cuantificar la cantidad de los elementos liberados al sistema y ii) evaluar con el nuevo modelo numérico COOLBEANS (Reed and Harrison, 2016) el efecto del Fe(II) en el ecosistema costero (posible eutrofización).
 6. El presente estudio ha mostrado que todos los minerales de la familia de los óxidos e hidróxidos de hierro sufren disolución reductiva en un ambiente reductor y potencialmente liberan elementos trazas asociados como contaminantes al ecosistema marino. También se ha mostrado que si hay sulfuros de cobre o de hierro presente, estos minerales sufren oxidación en controles no reductores y son así también una potencial fuente de contaminación en condiciones más oxidantes. En los relaves de CAP, los óxidos de hierro representan entre 4 a 7% del peso de los relaves. Debido a la profundidad del lugar de descarga propuesto (entre 200 y 800 m), la parte superior (entre 200 y 500 m) se encuentra en la zona de mínimo oxígeno, mientras la zona inferior (entre 500 y 800 m) está en condiciones oxidantes. Esto indica que siempre van a ocurrir en este material procesos geoquímicos de disolución reductiva de óxidos de hierro y/o oxidación de sulfuros. A su vez, debido a que el sistema de corrientes, y así el sistema geoquímico, es difícil de predecir y altamente dinámico, el lugar más seguro para



la ubicación de los relaves de un yacimiento de tipo óxidos de hierro es en un ambiente oxidante sobre tierra (tranque de relaves con impermeabilización basal). En estas condiciones, los óxidos de hierro serán estables y no liberaran elementos trazas al medio ambiente. No obstante, hay que evaluar bien la concentración del contenido de sulfuros y prever y controlar la formación de posiblemente aguas ácidas. En todo caso, como las concentraciones de los sulfuros son menores en estos yacimientos, el riesgo de las aguas ácidas es fácilmente previsible y controlable.

7. REFERENCIAS

- Adams, M. S., Dillon, C. T., Vogt, S., Lai, B., Stauber, J., and Jolley, D. F., 2016, Copper Uptake, Intracellular Localization, and Speciation in Marine Microalgae Measured by Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence and Absorption Microspectroscopy: *Environmental Science & Technology*, v. 50, no. 16, p. 8827-8839.
- Afonso, M. D., and Stumm, W., 1992, REDUCTIVE DISSOLUTION OF IRON(III) (HYDR)OXIDES BY HYDROGEN-SULFIDE: *Langmuir*, v. 8, no. 6, p. 1671-1675.
- Al-Mayouf, A. M., 2002, Electrochemical investigation of magnetite reductive dissolution in aqueous solutions: *Corrosion*, v. 58, no. 6, p. 519-525.
- Alarcon, R., Gaviria, J., and Dold, B., 2014, Liberation of adsorbed and co-precipitated arsenic from jarosite, schwertmannite, ferrihydrite, and goethite in seawater: *Minerals*, v. 4(2), p. 603-620.
- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., and Kato, K., 2003, Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 77, no. 2-3, p. 109-131.
- Banwart, S., Davis, S., and Stumm, W., 1989, The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite by ascorbate: *Colloids and Surfaces*, v. 39, p. 303-309.
- Banwart, S. A., Stipp, S. L. S. e., Brady, P. V. e., Ragnarsdottir, K. V. e., and Charlet, L. e., 1999, Reduction of iron(III) minerals by natural organic matter in groundwater *Geochemistry in aqueous systems; a special issue in honor of Werner Stumm: Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 19-20, p. 2919-2928.
- Bea, S. A., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M. W., and Dold, B., 2010, Geochemical and environmental controls on the genesis of efflorescent salts on coastal mine tailings deposits: A discussion based on reactive transport modeling: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 111, p. 65-82.



- Behrends, T., and Van Cappellen, P., 2007, Transformation of hematite into magnetite during dissimilatory iron reduction - Conditions and mechanisms: *Geomicrobiology Journal*, v. 24, no. 5, p. 403-416.
- Benner, S. G., Hansel, C. M., Wielinga, B. W., Barber, T. M., and Fendorf, S., 2002, Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions: *Environmental Science & Technology*, v. 36, no. 8, p. 1705-1711.
- Besser, J. M., Brumbaugh, W. G., and Ingersoll, C. G., 2015, Characterizing toxicity of metal-contaminated sediments from mining areas: *Applied Geochemistry*, v. 57, p. 73-84.
- Blain, S., et al., 2007, Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean: *Nature*, v. 446, no. 26, p. 1070-1074.
- Bouilloux, A., Valet, J. P., Bassinot, F., Joron, J. L., Blanc-Valleron, M. M., Moreno, E., Dewilde, F., Kars, M., and Lagroix, F., 2013, Diagenetic modulation of the magnetic properties in sediments from the Northern Indian Ocean: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 14, no. 9, p. 3779-3800.
- Boyd, P. W., et al., 2000, A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization: *Nature*, v. 407, p. 695-702.
- Bridge, T. A. M., and Johnson, D. B., 2000, Reductive dissolution of ferric iron minerals by *Acidiphilium* SJH: *Geomicrobiology Journal*, v. 17, no. 3, p. 193-206.
- Bruyere, V. I. E., and Blesa, M. A., 1985, ACIDIC AND REDUCTIVE DISSOLUTION OF MAGNETITE IN AQUEOUS SULFURIC-ACID - SITE-BINDING MODEL AND EXPERIMENTAL RESULTS: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 182, no. 1, p. 141-156.
- Buxton, G. V., Rhodes, T., and Sellers, R. M., 1983, RADIATION-CHEMISTRY OF COLLOIDAL HEMATITE AND MAGNETITE IN WATER - REDUCTIVE DISSOLUTION BY (CH₃)₂COH RADICALS AND FE-II EDTA: *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 79, p. 2961-&.
- Canavan, R. W., Slomp, C. P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A. M., and van den Berg, G. A., 2006, Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 11, p. 2836-2855.
- Carlson, L., and Schwertmann, U., 1981, Natural ferrihydrites in surface deposits from Finnland and their association with silica: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 421-429.
- Carstensen, J., Conley, D. J., Bonsdorff, E., Gustafsson, B. G., Hietanen, S., Janas, U., Jilbert, T., Maximov, A., Norkko, A., Norkko, J., Reed, D. C., Slomp, C. P., Timmermann, K., and Voss, M., 2014, Hypoxia in the Baltic Sea: Biogeochemical Cycles, Benthic Fauna, and Management: *Ambio*, v. 43, no. 1, p. 26-36.
- Castilla, J. C., 1983, Environmental impact in sandy beaches of copper mine tailings at Chanaral, Chile: *Marine Pollution Bulletin*, v. 14, no. 12, p. 459-464.
- Castilla, J. C., and Nealler, E., 1978, Marine environmental impact due to mining activities of El Salvador copper mine, Chile: *Marine Pollution Bulletin*, v. 9, no. 3, p. 67-70.
- Cesar, A., Marín-Guirao, L., Vita, R., Lloret, J., and Del Valls, T. A., 2009, Integrative ecotoxicological assessment of sediment in Portman Bay (southeast Spain): *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72, no. 7, p. 1832-1841.



- Childs, C. W., Inoue, K., and Mizota, C., 1998, Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan: *Chemical Geology*, v. 144, no. 1-2, p. 81-86.
- Chukhrov, F. V., Zvyagin, B. B., Gorshkov, A. I., Ermilova, L. P., and Balashova, V. V., 1973, Ferrihydrite: *Izvest. Akad. Nauk, SSSR, Ser.Geol.*, v. 4, p. 23-33.
- Combes, V., Hormazabal, S., and Di Lorenzo, E., 2015, Interannual variability of the subsurface eddy field in the Southeast Pacific: *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 120, p. 4907-4924.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U., 2003, *The Iron oxides*, Weinheim, Wiley-VCH, 664 p.:
- de Jong, J., Schoemann, V., Lannuzel, D., Croot, P., de Baar, H., and Tison, J.-L., 2012, Natural iron fertilization of the Atlantic sector fo the Southern Ocean by continental shelf sources of the Antarctic Peninsula: *Journal of Geophysical Research*, v. 117, p. G01029.
- De Orte, M. R., Lombardi, A. T., Sarmiento, A. M., Basallote, M. D., Rodriguez-Romero, A., Riba, I., and Del Valls, A., 2014, Metal mobility and toxicity to microalgae associated with acidification of sediments: CO₂ and acid comparison: *Marine Environmental Research*, v. 96, p. 136-144.
- Dold, B., 2003, Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD): *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 1531-1540.
- Dold, B., 2006, Element flows associated with marine shore mine tailings deposits: *Environmental Science and Technology*, v. 40, p. 752-758.
- Dold, B., 2014a, Evolution of Acid Mine Drainage formation in sulphidic mine tailings: *Minerals*, v. 4(2), p. 621-641.
- Dold, B., 2014b, Submarine Tailings Disposal – A Review: *Minerals*, no. 4(2), p. 642-666.
- Dold, B., Gonzalez-Toril, E., Aguilera, A., Lopez-Pamo, E., Bucchi, F., Cisternas, M.-E., and Amils, R., 2013, Acid rock drainage and rock weathering in Antarctica – important sources for iron cycling in the Southern Ocean: *Environmental Sciences & Technology*, v. 47 no. 12, p. 6129–6136.
- Dong, H., Fredrickson, J. K., Kennedy, D. W., Zachara, J. M., Kukkadapu, R. K., and Onstott, T. C., 2000, Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite: *Chemical Geology*, v. 169, p. 299-318.
- Du Plessis, C. A., Slabbert, W., Hallberg, K. B., and Johnson, D. B., 2011, Ferredox: A biohydrometallurgical processing concept for limonitic nickel laterites: *Hydrometallurgy*, v. 109, no. 3-4, p. 221-229.
- Echigo, T., Aruguete, D. M., Murayama, M., and Hochella, M. F., 2012, Influence of size, morphology, surface structure, and aggregation state on reductive dissolution of hematite nanoparticles with ascorbic acid: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 90, p. 149-162.
- Edinger, E., 2012, Gold mining and submarine tailings disposal review and case study: *Oceanography*, v. 25, no. 2, p. 184-199.
- Farias Salvador, M., and Castro Avaria, C., 2008, Variabilidad de la temperatura superficial del mar, identificación de surgencias costeras y su relevancia en un área marina costera protegida del desierto de Atacama, Chile: *Rev. geogr. Norte Gd.*, v. 41, p. 49-61.
- Florindo, F., Roberts, A. P., and Palmer, M. R., 2003, Magnetite dissolution in siliceous sediments: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 4, no. 7.



- Gaetke, L. M., and Chow, C. K., 2003, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients: *Toxicology*, v. 189, no. 1-2, p. 147-163.
- Gao, H., Obraztova, A., Stewart, N., Popa, R., Fredrickson, J. K., Tiedje, J. M., Nealson, K. H., and Zhou, J., 2006, *Shewanella loihica* sp. nov., isolated from iron-rich microbial mats in the Pacific Ocean: *Int J Syst Evol Microbiol*, v. 56, no. Pt 8, p. 1911-1916.
- GestionAmbientalConsultores, 2016, 1. Adenda Proyecto "Actualización del Sistema de Depositación de Relaves de Planta de Pellets".
- Glasauer, S., Weidler, P. G., Langley, S., and Beveridge, T. J., 2003, Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 1277-1288.
- Gonzalez, G., Sagarzazu, A., and Villalba, R., 2000, Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD: *Materials Research Bulletin*, v. 35, no. 14-15, p. 2295-2308.
- Gonzalez, S. A., Stotz, W. B., and Lancellotti, D. A., 2014, Effects of the Discharge of Iron Ore Tailings on Subtidal Rocky-Bottom Communities in Northern Chile: *Journal of Coastal Research*, v. 30, no. 3, p. 500-514.
- Hallberg, K. B., Grail, B. M., Plessis, C. A. D., and Johnson, D. B., 2011, Reductive dissolution of ferric iron minerals: A new approach for bio-processing nickel laterites: *Minerals Engineering*, v. 24, no. 7, p. 620-624.
- Hormazabal, S., Shaffer, G., Silva, N., and Navarro, E., 2006, The Perú-Chile undercurrent and the oxygen minimum zone variability off central Chile: *Gayana (Concepc.)*, v. 70, p. 37-45.
- Huang, F. G., Jia, S. Y., Liu, Y., Wu, S. H., and Han, X., 2015, Reductive dissolution of ferrihydrite with the release of As(V) in the presence of dissolved S(-II): *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, p. 291-297.
- Jambor, J. L., and Dutrizac, J. E., 1998, Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide: *Chem. Rev.*, v. 98, p. 2549-2585.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D. E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. A., Guenther, D., and Enzweiler, J., 2011, Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35, no. 4, p. 397-429.
- Korehi, H., Blöthe, M., Sitnikova, M. A., Dold, B., and Schippers, A., 2013, Metal mobilization by iron- and sulfur-oxidizing bacteria in a multiple extreme mine tailings in the Atacama Desert, Chile: *Environmental Science and Technology*, v. 47, no. 5, p. 2189-2196.
- Kostka, J. E., and Nealson, K. H., 1995, Dissolution and reduction of magnetite by bacteria: *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 2535-2540.
- Kukkadapu, R. K., Zachara, J. M., Smith, S. C., Fredrickson, J. K., and Liu, C. X., 2001, Dissimilatory bacterial reduction of Al-substituted goethite in subsurface sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 17, p. 2913-2924.
- Lancellotti, D. A., and Stotz, W. B., 2004, Effects of shoreline discharge of iron mine tailings on a marine soft-bottom community in northern Chile: *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, no. 3-4, p. 303-312.
- Larsen, O., and Postma, D., 2001, Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 9, p. 1367-1379.



- Lee, M. R., Correa, J. A., and Castilla, J. C., 2001, An Assessment of the Potential Use of the Nematode to Copepod Ratio in the Monitoring of Metals Pollution. The Chanaral Case: *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, no. 8, p. 696-701.
- Lewis, C., Ellis, R. P., Vernon, E., Elliot, K., Newbatt, S., and Wilson, R. W., 2016, Ocean acidification increases copper toxicity differentially in two key marine invertebrates with distinct acid-base responses: *Scientific Reports*, v. 6.
- Li, Y. L., Vali, H., Yang, J., Phelps, T. J., and Zhang, C. L., 2006, Reduction of iron oxides enhanced by a sulfate-reducing bacterium and biogenic H₂S: *Geomicrobiology Journal*, v. 23, no. 2, p. 103-117.
- Litter, M. I., and Blesa, M. A., 1992, PHOTODISSOLUTION OF IRON-OXIDES .4. A COMPARATIVE-STUDY ON THE PHOTODISSOLUTION OF HEMATITE, MAGNETITE, AND MAGHEMITE IN EDTA MEDIA: *Canadian Journal of Chemistry*, v. 70, no. 9, p. 2502-2510.
- Liu, C., Kota, S., Zachara, J. M., Fredrickson, J. K., and Brinkman, C. K., 2001, Kinetic analysis of the bacterial reduction of goethite: *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 2482-2490.
- Lovley, D. R., 1991, Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) Reduction: *Microbiological Reviews*, v. 55, p. 259-287.
- Mendes, L. F., Zambotti-Villela, L., Colepicolo, P., Marinho-Soriano, E., Stevani, C. V., and Yokoya, N. S., 2013, Metal cation toxicity in the alga *Gracilaria domingensis* as evaluated by the daily growth rates in synthetic seawater: *Journal of Applied Phycology*, v. 25, no. 6, p. 1939-1947.
- Migliaccio, O., Castellano, I., Cirino, P., Romano, G., and Palumbo, A., 2015, Maternal Exposure to Cadmium and Manganese Impairs Reproduction and Progeny Fitness in the Sea Urchin *Paracentrotus lividus*: *PLoS ONE*, v. 10, no. 6.
- Mohamed, K. J., Rey, D., Rubio, B., Dekkers, M. J., Roberts, A. P., and Vilas, F., 2011, Onshore-offshore gradient in reductive early diagenesis in coastal marine sediments of the Ria de Vigo, Northwest Iberian Peninsula: *Continental Shelf Research*, v. 31, no. 5, p. 433-447.
- Molot, L. A., Watson, S. B., Creed, I. F., Trick, C. G., McCabe, S. K., Verschoor, M. J., Sorichetti, R. J., Powe, C., Venkiteswaran, J. J., and Schiff, S. L., 2014, A novel model for cyanobacteria bloom formation: the critical role of anoxia and ferrous iron: *Freshwater Biology*, v. 59, no. 6, p. 1323-1340.
- Morales, C., Hormazabal, S., and Blanco, J., 1999, Interannual variability in the mesoscale distribution of the depth of the upper boundary of the oxygen minimum layer off northern Chile (18°-24°S): implications for the pelagic system and biogeochemical cycling: *J. Mar. Res.*, v. 57, p. 909-932.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D., and Walshe, J., 2014, The chemistry of hydrothermal magnetite: A review: *Ore Geology Reviews*, v. 61, p. 1-32.
- Nadoll, P., Mauk, J. L., Leveille, R. A., and Koenig, A. E., 2015, Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States: *Mineralium Deposita*, v. 50, no. 4, p. 493-515.
- Nyström, J. O., and Henriquez, F., 1994, Magmatic Features of Iron Ores of the KirunaType in Chile and Sweden: *Ore Textures and Magnetite Geochemistry: Economic Geology*, v. 89, p. 820-839.



- Parkhurst, D. L., and Appelo, C. A. J., 2011, PHREEQC A hydrogeochemical transport model. Version 2.18.00, p. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., and Hergt, J., 2011, Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, no. 12, p. 2508-2518.
- Paul, B., Paton, C., Norris, A., Woodhead, J., Hellstrom, J., Hergt, J., and Greig, A., 2012, CellSpace: A module for creating spatially registered laser ablation images within the Iolite freeware environment: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 27, no. 4, p. 700-706.
- Perez-Sirvent, C., Martinez-Sanchez, M. J., Molina, J., and Garcia-Lorenzo, M. L., 2010, Toxicity of sediments and their leachates in samples from portman bay (SE, SPAIN): *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 19, no. 2, p. 137-146.
- Raiswell, R., 2011, Iceberg-hosted nanoparticulate Fe in the Southern Ocean: Mineralogy, origin, dissolution kinetics and source of bioavailable Fe: *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 58, no. 11-12, p. 1364-1375.
- Raiswell, R., and Canfield, D. E., 2012, The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present: *Geochemical Perspectives*, v. 1, no. 1, p. 220.
- Raven, K. P., Jain, A., and Loeppert, R. H., 1998, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes: *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 344-349.
- Reed, D. C., and Harrison, J. A., 2016, Linking nutrient loading and oxygen in the coastal ocean: A new global scale model: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 30, no. 3, p. 447-459.
- Reichelt-Brushett, A., 2012, Risk assessment and ecotoxicology limitations and recommendations for ocean disposal of mine waste in the Coral Triangle: *Oceanography*, v. 25, no. 4, p. 40-51.
- Ribet, I., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., and Jambor, J. L., 1995, The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 17, no. 3, p. 239-273.
- Roh, Y., Gao, H., Vali, H., Kennedy, D. W., Yang, Z. K., Gao, W., Dohnalkova, A. C., Stapleton, R. D., Moon, J. W., Phelps, T. J., Fredrickson, J. K., and Zhou, J., 2006, Metal reduction and iron biomineralization by a psychrotolerant Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella* sp. strain PV-4: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 72, no. 5, p. 3236-3244.
- Rowan, C. J., Roberts, A. P., and Broadbent, T., 2009, Reductive diagenesis, magnetite dissolution, greigite growth and paleomagnetic smoothing in marine sediments: A new view: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 277, no. 1-2, p. 223-235.
- Royer, R. A., Dempsey, B. A., Jeon, B. H., and Burgos, W. D., 2004, Inhibition of Biological Reductive Dissolution of Hematite by Ferrous Iron: *Environmental Science and Technology*, v. 38, p. 187-193.
- Saaltink, M. W., Ayora, C., and Carrera, J., 1998, A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations: *Water Resources Research*, v. 34, no. 7, p. 1649-1656.
- Schwertmann, U., and Cornell, R. M., 2000, *The Laboratory Synthesis of Iron Oxides*, Weinheim, Wiley-VCH, 400 p.:



- Schwertmann, U., Friedl, J., and Stanjek, H., 1999, From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 215-223.
- Schwertmann, U., Schulze, D. G., and Murad, E., 1982, Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction, and Mössbauer Spectroscopy: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 46, p. 869-875.
- Shaffer, G., Pizarro, O., Djurfeldt, L., Salinas, S., and Rutllant, J., 1997, Circulation and low frequency variability near the Chile coast: Remotely-forced fluctuations during the 1991-1992 El Niño: *J. Phys. Oceanogr.*, v. 27, p. 217-235.
- Stichbury, M. L. K., Bain, J. G., Blowes, D. W., and Gould, W. D., Microbially-mediated reductive dissolution of arsenic bearing minerals in a gold mine tailings impoundment, *in Proceedings Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, Denver, 2000, Volume 1, SME, p. 97-106.
- Stone, A. T., 1987, Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 919-925.
- Stone, A. T., and Morgan, J. J., 1987, Reductive dissolution of metal oxides, *in Stumm, W., ed., Aquatic surface chemistry*, Wiley & Sons, p. 221-254.
- Sulzberger, B., and Laubscher, H., 1995, Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution: *Marine Chemistry*, v. 50, no. 1-4, p. 103-115.
- Suter, D., Banwart, S., and Stumm, W., 1991, The dissolution of hydrous iron(III) oxides by reductive mechanisms: *Langmuir*, v. 7, p. 809-813.
- Swanner, E. D., Mloszewska, A. M., Cirpka, O. A., Schoenberg, R., Konhauser, K. O., and Kappler, A., 2015, Modulation of oxygen production in Archaean oceans by episodes of Fe(II) toxicity: *Nature Geoscience*, v. 8, no. 2, p. 126-130.
- Torres, E., Ayora, C., Jimenez-Arias, J. L., Garcia-Robledo, E., Papaspyrou, S., and Corzo, A., 2014, Benthic metal fluxes and sediment diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage: A laboratory experiment and reactive transport modeling: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 139, p. 344-361.
- Van Cappellen, P., and Wang, Y., 1995, Metal Cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction, *in Allen, H. E., ed., Metal Contaminated Sediments*, Volume 4: Chelsea, MI, Ann Arbor Press, p. 21-64.
- van Oorschot, I. H. M., and Dekkers, M. J., 2001, Selective dissolution of magnetic iron oxides in the acid-ammonium oxalate/ferrous iron extraction method - I. Synthetic samples: *Geophysical Journal International*, v. 145, no. 3, p. 740-748.
- White, A. F., Peterson, M. L., and Hochella Jr, M. F., 1994, Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, no. 8, p. 1859-1875.
- Yamazaki, T., Abdeldayem, A. L., and Ikehara, K., 2003, Rock-magnetic changes with reduction diagenesis in Japan Sea sediments and preservation of geomagnetic secular variation in inclination during the last 30,000 years: *Earth Planets and Space*, v. 55, no. 6, p. 327-340.
- Yoon, S., Sanford, R. A., and Löffler, F. E., 2013, *Shewanella* spp. Use acetate as an electron donor for denitrification but not ferric iron or fumarate reduction: *Appl Environ Microbiol*, v. 79, no. 8, p. 2818-2822.



- Yu, J.-Y., Heo, B., Choi, I. K., Cho, J. P., and Chang, H.-W., 1999, Apparant solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 19/20, p. 3407-3416.
- Zohra, B., and Habib, A., 2016, Assessment of heavy metal contamination levels and toxicity in sediments and fishes from the Mediterranean Sea (southern coast of Sfax, Tunisia): *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, no. 14, p. 13954-13963.



8. ANEXOS

Este anexo agrupa i) los resultados analíticos usados en la caracterización de las muestras sólidas, ii) las condiciones analíticas de los equipos LS-ICP-MS y HPLC y iii) las concentraciones elementales determinadas en los experimentos abióticos anóxicos a temperatura ambiente. Se compone de seis apartados:

Anexo 8.1: Difractogramas de rayos X

Anexo 8.2: Digestiones totales

Anexo 8.3: Análisis de microsonda

Anexo 8.4: Análisis de LS-ICP-MS y condiciones analíticas

Anexo 8.5: Concentraciones en experimentos abióticos anóxicos

Anexo 8.6: Condiciones analíticas del HPLC



8.1 Difractogramas de rayos X

Se realizaron los difractogramas de polvo para determinar las fases cristalinas de las muestras comerciales (hematita, magnetita y goethita), sintetizada (ferrihidrita) y de campo (K1, M1, TBL10, V06, V10, MF6C, relaves - CAP y Los Colorados - COL). Posteriormente se determinó mediante el método de *Rietveld* la composición mineralógica semicuantitativa.

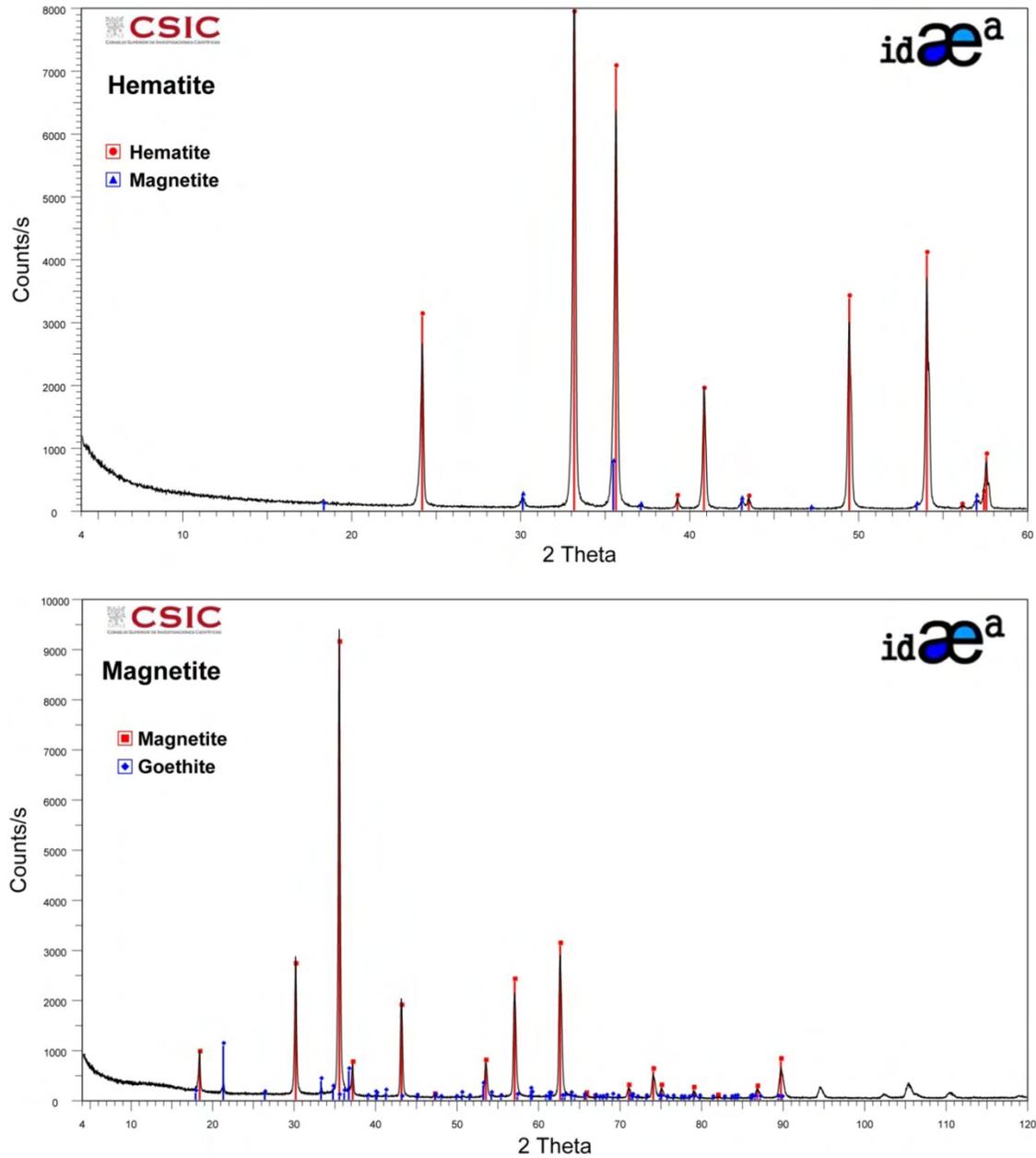


Figura 1A. Análisis de hematita (arriba) y magnetita sintéticas (abajo)

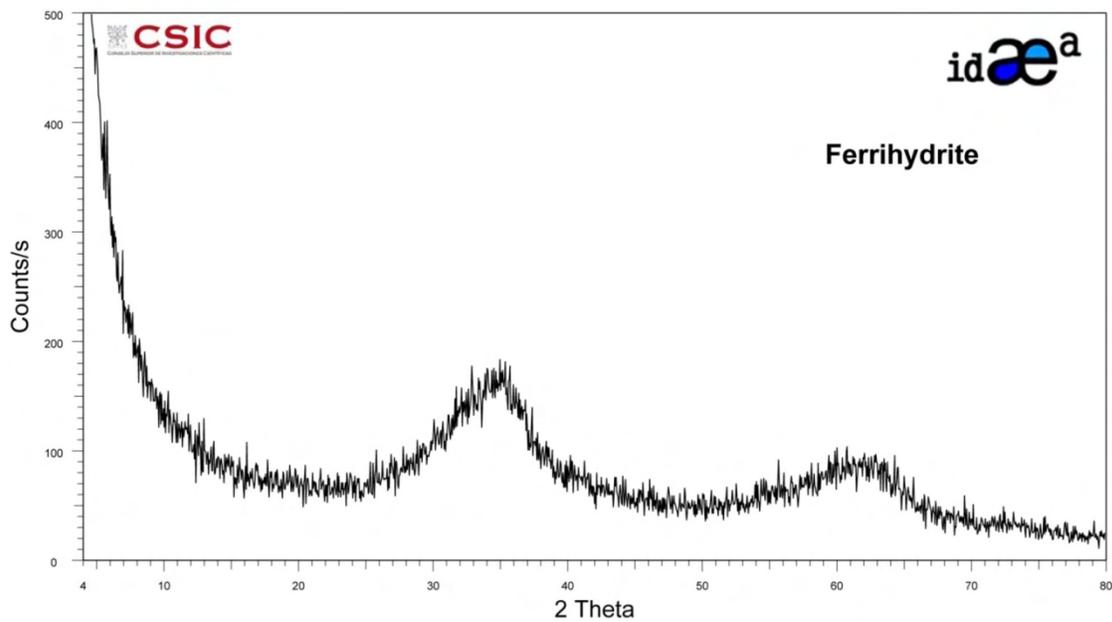
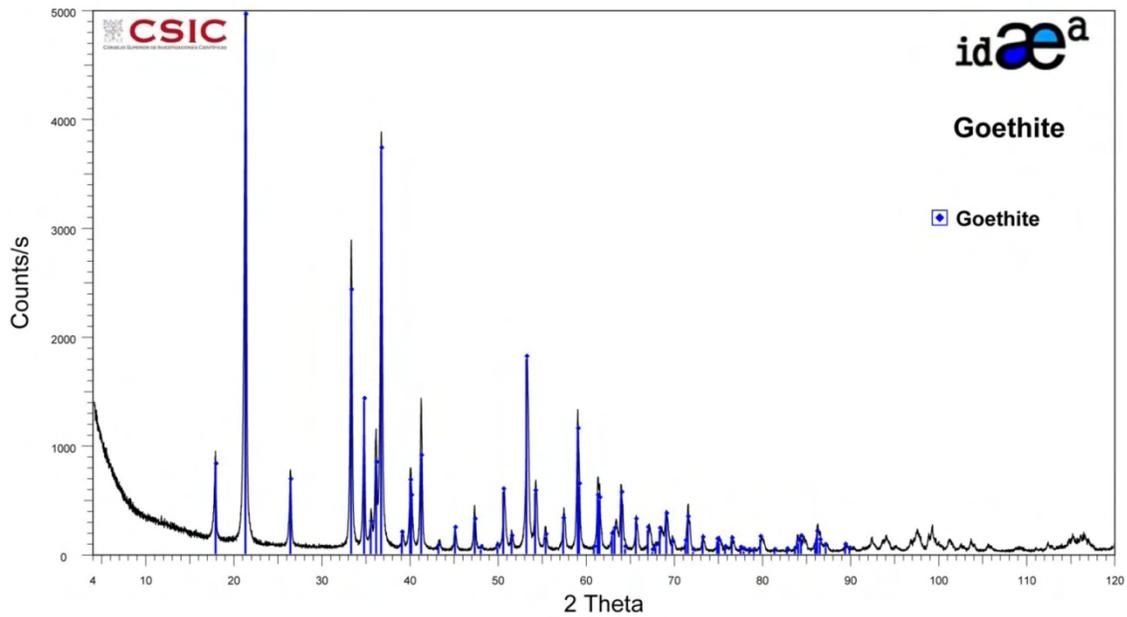


Figura 1A (Contiuación). Análisis de goethita (arriba) y ferrihidrita 2L sintéticas (abajo).

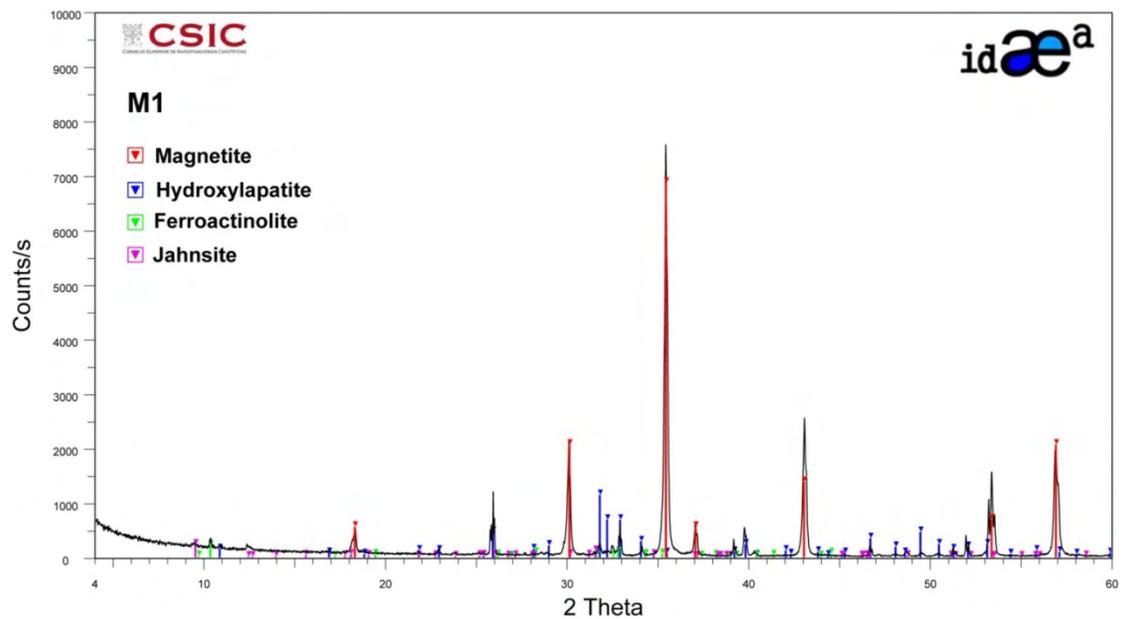
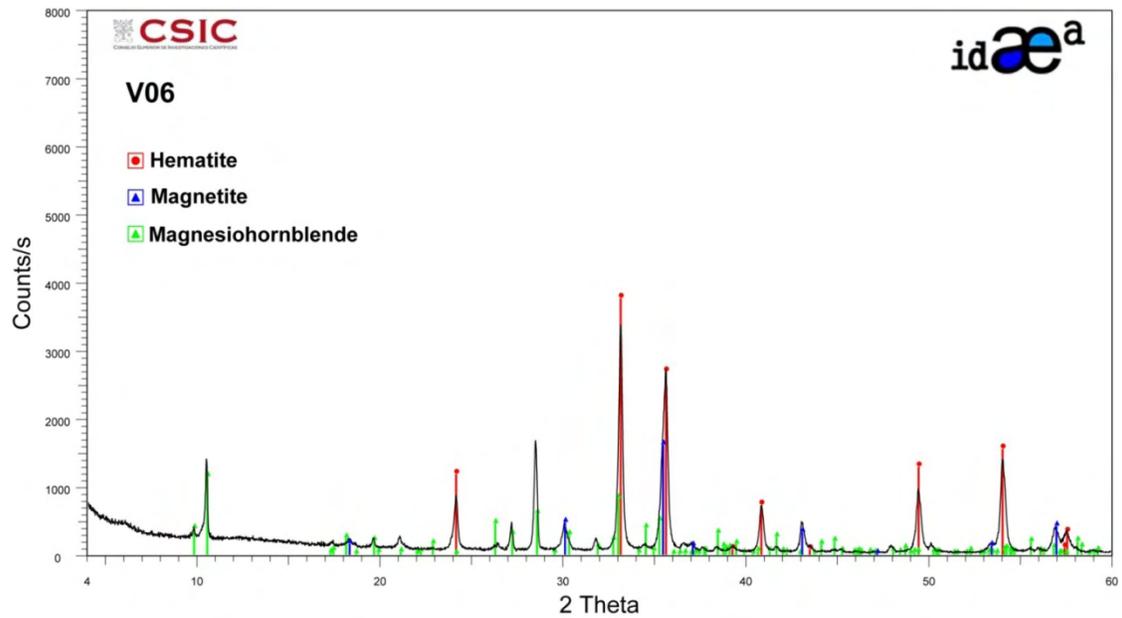


Figura 1A (Contiuación). Análisis muestra V06 (arriba) y M1 (abajo)



SUMIRCO EIRL

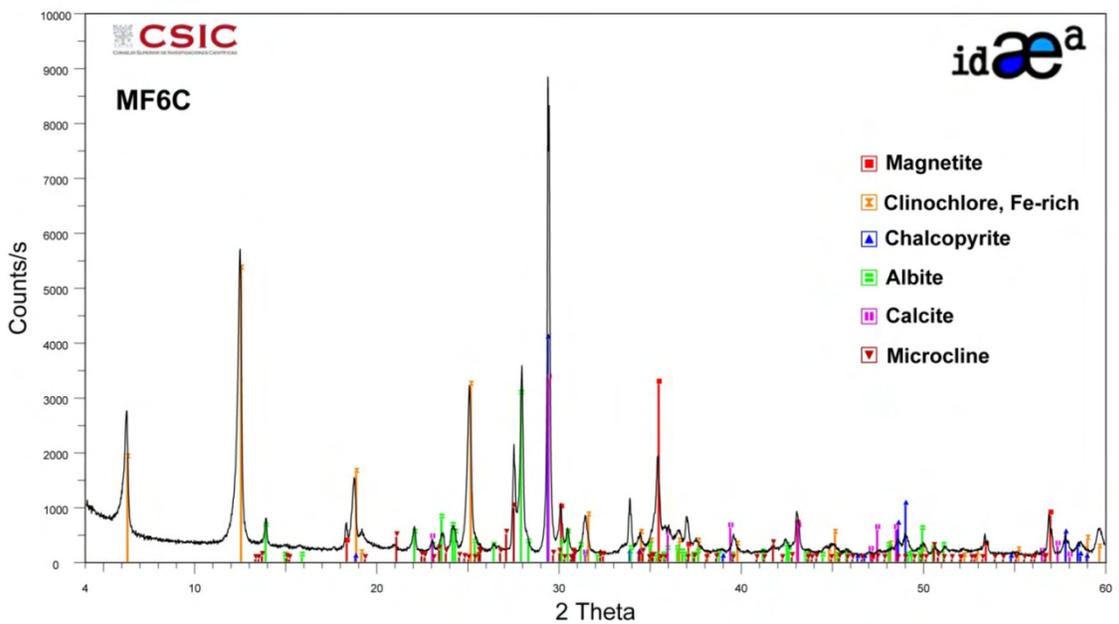
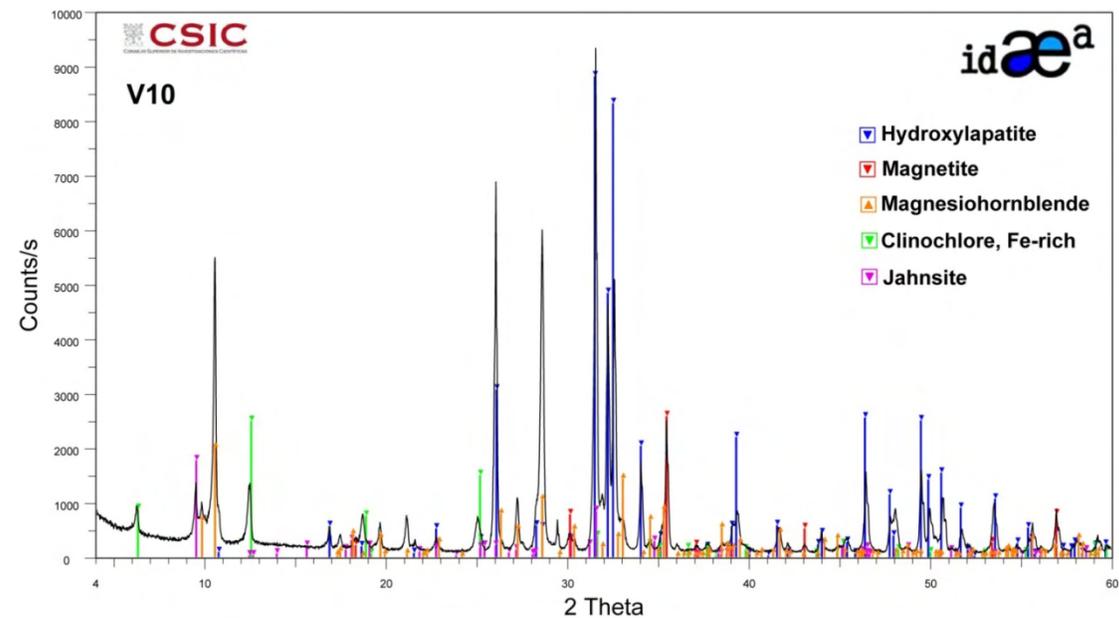


Figura 1A (Contiuación). Análisis muestra V10 (arriba) y MF6C (abajo)

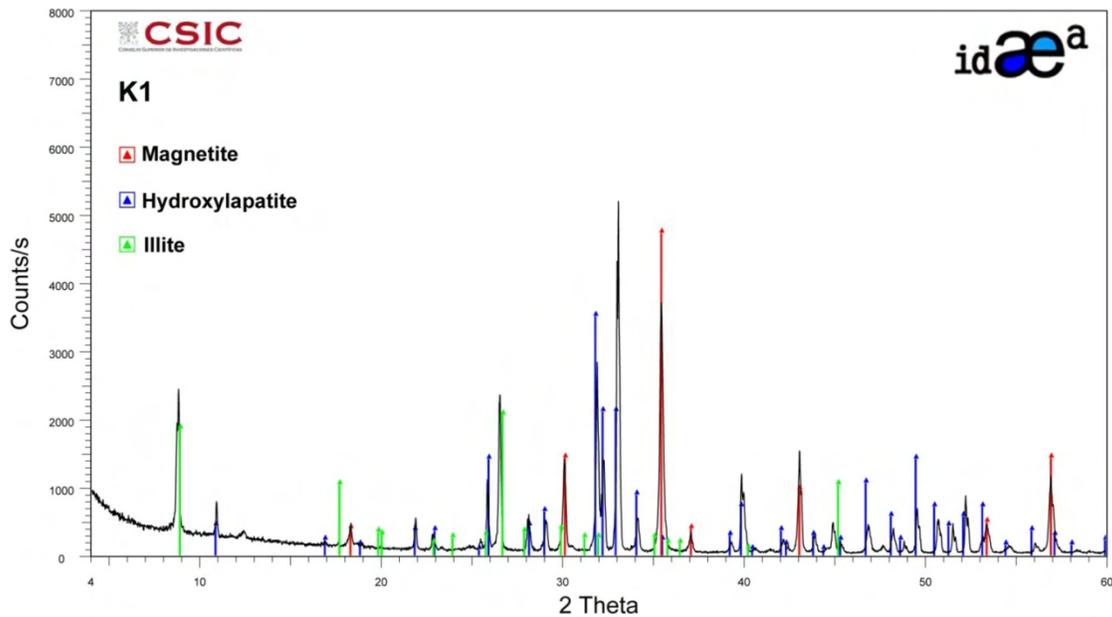
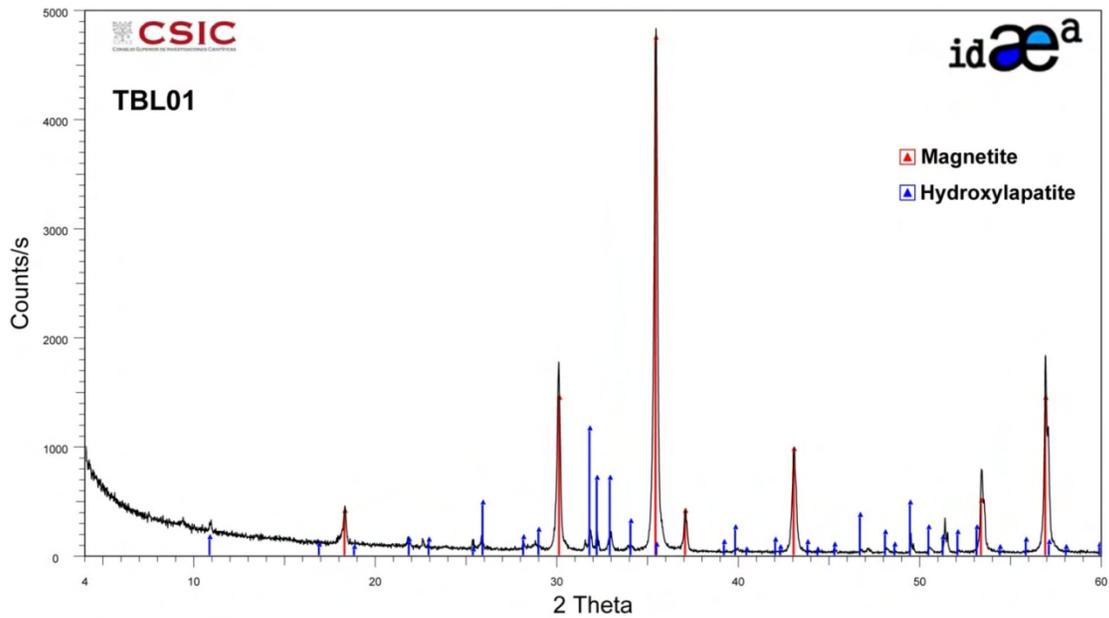


Figura 1A (Contiuación). Análisis muestra TBL01 (arriba) y K1 (abajo)

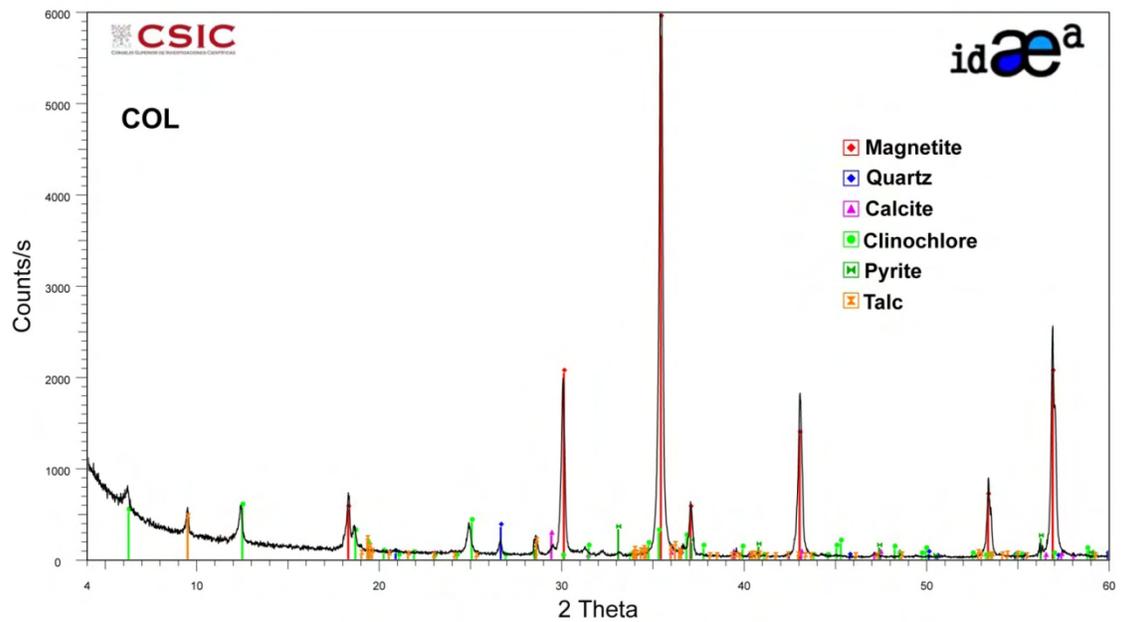
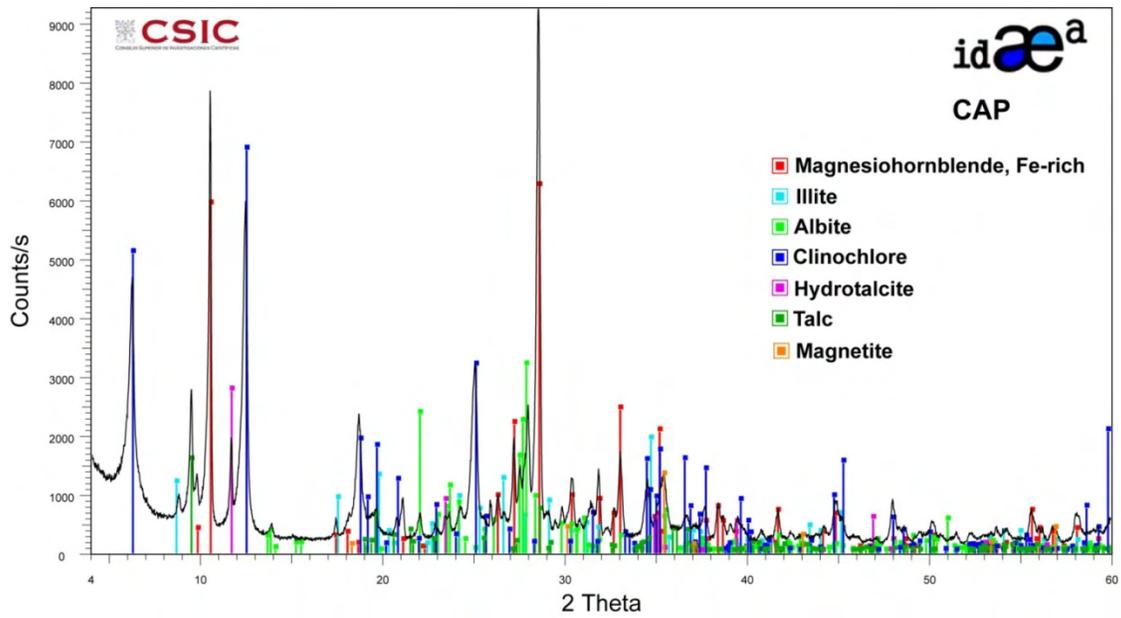


Figura 1A (Contiuación). Análisis muestra CAP (arriba) y COL (abajo)



8.2 Digestiones totales

Se realizaron digestiones totales de las muestras de campo. A continuación se analizaron las concentraciones de Fe, Ca, S, Al, P, Mg, K, Na y Si de las soluciones mediante ICP-OES (g/kg de sólido) y de Mn, Ti, Zn, Pb, Ni, Cr, Cu, As, Co, W, Cd, Sb, Mo, V, Y, Sr y Th mediante ICP-MS (mg/kg de sólido).

Tabla 1A. Concentraciones de los elementos de las muestras sólidas en g/kg de sólido para elementos mayoritarios.

[g/Kg]	Fe	Ca	S	Al	P	Mg	K	Na	Si
Sample									
V10	146.5	235.7	0.8	3.8	106	28.5	0.5	0.8	0.6
TBL-01	688.5	16.9	0.2	1.5	8	6.5	1.1	0.5	0.2
V06	651.3	5.3	<0.2	2.0	0.2	6.0	<0.5	<0.5	0.3
M1	678.0	27.1	0.3	1.7	12	3.0	<0.5	<0.5	<0.2
K1	493.6	114.9	0.4	2.9	52	4.7	2.6	0.7	0.9
MF-6-C	313.7	14.2	28.6	51.7	0.1	35.1	3.8	13.5	1.9
Blank	<0.1	0.1	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.5	<0.5	<0.2
CAP	92.1	59.1	5.0	65.6	2.5	85.5	11.4	36.3	<0.5
Blank CAP	<0.2	0.5	<0.5	1.0	<0.5	<0.2	<0.5	2.1	<0.5
Los Colorados	700.8	3.2	<5	2.3	<10	5.7	<5	<2	<1
Blank Colorados	<0.1	<0.2	<5	<0.5	<10	<0.5	<5	<2	<1

Tabla 2A. Concentraciones de los elementos de las muestras sólidas en mg/kg de sólido para elementos minoritarios.

[mg/Kg]	Mn	Ti	Zn	Pb	Ni	Cr	Cu	As	Co	W	Cd	Sb	Mo	V	Y	Sr	Th
Sample																	
V10	845	1572	69	18	68	23	59	119.7	45	2	<0.8	<0.8	1.7	1190	586.6	214.8	61.4
TBL-01	154	80	31	9	313	12	173	9.9	120	2	<0.8	<0.8	7.6	871	21.9	24.0	17.2
V06	595	1047	43	4	306	7	23	7.7	18	<1	<0.8	1.9	<0.8	3084	6.6	4.4	7.0
M1	510	3559	34	15	157	11	93	21.5	84	<1	<0.8	<0.8	1.1	1847	60.2	21.1	11.0
K1	406	197	31	16	182	14	33	34.4	79	1	<0.8	<0.8	0.9	763	269.3	82.6	18.7
MF-6-C	3116	2945	102	28	79	34	18938	13.3	96	1	<0.8	<0.8	1.1	150	19.1	24.2	4.5
Blank	<2	<5	6	<2	<1	1	<20	0.9	<1	<1	<0.2	<0.2	1.1	<10	<0.5	<2	<0.5
CAP	5972	10960	405	3	26.1	21	194	20.6	49.3	1.1	<0.8	1.8	4.2	499	85.7	180	12.0
Blank CAP	1	6	24	2	<0.2	2	6	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1	<0.2	8	<0.2
Los Colorados	591	860	213	4	57	<10	16	5	64	<1	<1	<0.5	<1	2280	4.7	4	1.4
Blank Colorados	<2	<5	65	6	<5	<10	<15	<1	<1	<1	<1	<0.5	<1	<10	<0.5	<2	<0.5



8.3 Análisis de microsonda

Las concentraciones de los elementos en las fases minerales de las muestras sólidas se realizaron con microsonda (porcentaje en peso o ppm). Las imágenes de SEM mostradas son representativas de las muestras de campo e ilustran la posición de los puntos analizados. Los números de las imágenes y los puntos analizados están indicados en las Tablas A3-A6.

Tabla 3A. Concentraciones elementales (en % en peso) de los minerales que forman las muestras de campo V06, CAP y M1.



Muestra	Mineral	No. Imagen	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	P (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	Fe (%)	
V06	Hematite?	1	0.025	0.044	0.007	0.000				70.7	
	Hematite?	2 1	0.064	0.022	0.022	0.000				69.2	
	Hematite?	3 1	0.383	0.072	0.038	0.000				68.6	
	Hematite?	4 1	0.023	0.093	0.018	0.004				70.4	
	Hematite?	5 1	0.680	0.070	0.093	0.018				69.0	
	Hematite?	6 1, 2	0.099	0.118	0.034	0.026				70.6	
	Mg-Hornblende	9 3	26.024	0.660	8.784	0.000	0.019	10.282	0.155	7.9	
	Mg-Hornblende	10 3	26.969	0.166	9.305	0.000	0.009	11.512	0.041	6.3	
	Mg-Hornblende	11 3	25.590	1.466	8.884	0.000	0.037	10.306	0.289	7.8	
	Mg-Hornblende	12 3	25.856	0.705	8.977	0.000	0.026	11.017	0.196	7.4	
	CAP	Hematite	7 4, 6	0.697	0.247	0.164	0.000				64.7
		Hematite	8 4, 6	1.173	0.304	0.162	0.033				65.3
Magnetite		9 4-6	0.444	0.243	0.139	0.019				68.7	
Magnetite		10 4-7	0.432	0.144	0.144	0.000				69.7	
Magnetite		11 4-7	0.443	0.161	0.158	0.000				66.9	
Magnetite		15 4, 5, 7	0.086	0.091	0.166	0.000				71.5	
Ilmenite		16 7	0.519	0.045	0.222	0.000				31.8	
Magnetite		17 8	0.099	0.157	0.109	0.014				69.6	
Magnetite		18 8	0.085	0.624	0.060	0.002				69.7	
Magnetite		19 8	0.029	0.059	0.086	0.056				71.7	
Magnetite		20 8	0.491	0.078	0.177	0.040				68.3	
Ilmenite		21 9	0.050	0.008	0.380	0.003				24.6	
Magnetite		22 9	0.018	0.037	0.064	0.000				70.6	
Magnetite		23 9, 10	0.000	0.081	0.044	0.140				69.9	
Magnetite		24 9, 10	0.021	0.034	0.046	0.013				71.8	
Magnetite		25 10	0.014	0.157	0.028	0.060				71.5	
Albite		13 11	26.403	14.157	6.125	0.000	0.419	0.048	4.904	0.5	
Mg-Hornblende		15 11	27.104	0.530	9.320	0.024	0.048	13.442	0.170	2.6	
Albite	16 11	31.185	10.543	0.180	0.000	0.808	0.177	7.129	0.4		
Clinochlore	17 11	22.387	3.784	6.511	0.000	0.118	10.089	0.355	10.0		
Albite	18 11	30.638	10.871	0.610	0.000	0.678	0.071	7.070	0.5		
M1	Magnetite	27 12	0.017	0.100	0.005	0.012				71.9	
	Magnetite	28 12	0.006	0.129	0.004	0.000				71.9	
	Magnetite	29 12	0.005	0.076	0.000	0.049				71.8	
	Magnetite	30 13	0.010	0.057	0.000	0.020				71.8	
	Magnetite	31 13	0.001	0.094	0.000	0.147				72.3	
	Apatite	32 13	0.056	0.002	39.087	18.901				0.1	
	Apatite	33 13	0.059	0.000	39.151	18.845				0.1	
	Apatite	34 13	0.050	0.001	38.987	18.949				0.3	
	Actinolite	19 14	25.103	0.307	13.365	0.000	0.005	8.274	1.209	7.7	
	Actinolite	20 14	25.136	1.053	7.776	0.000	0.376	11.096	1.306	7.5	
	Actinolite	21 14	27.422	0.224	0.076	0.078	0.012	17.211	0.134	4.1	
	Actinolite	22 14	25.155	0.226	15.244	0.000	0.000	7.942	1.209	7.1	
	Actinolite	23 14	25.202	0.228	15.330	0.000	0.029	7.972	1.246	7.1	

Tabla 4A. Concentraciones elementales (en ppm) de los minerales que forman las muestras de campo V06, CAP y M1.

Muestra	Mineral	No.	Imagen	Ti (ppm)	Mn (ppm)	V (ppm)	Ce (ppm)	As (ppm)	Ga (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	
V06	Hematite?	1		515	263	3069	408	0	58	25	221	
	Hematite?	2	1	539	363	3278	146	0	234	0	161	
	Hematite?	3	1	622	504	3464	293	155	379	0	0	
	Hematite?	4	1	394	521	3315	172	152	300	28	0	
	Hematite?	5	1	569	675	3315	0	30	186	0	3	
	Hematite?	6	1, 2	215	446	3219	176	306	200	0	0	
	Mg-Hornblende	9	3	719	919	816	149	340	156	216	86	
	Mg-Hornblende	10	3	11	482	124	163	165	39	0	0	
	Mg-Hornblende	11	3	595	560	1630	0	0	0	183	0	
	Mg-Hornblende	12	3	429	477	871	0	0	0	39	111	
	CAP	Hematite	7	4, 6	2077	1391	3233	0	128	118	119	250
		Hematite	8	4, 6	1344	1054	947	47	0	231	0	0
Magnetite		9	4-6	624	1252	3743	0	0	18	96	0	
Magnetite		10	4-7	1063	710	2969	0	0	153	137	0	
Magnetite		11	4-7	976	606	2527	198	287	14	87	0	
Magnetite		15	4, 5, 7	859	1056	2960	0	0	192	284	5	
Ilmenite		16	7	311897	6762	1710	135	675	33	0	0	
Magnetite		17	8	948	664	2529	125	300	234	108	268	
Magnetite		18	8	10189	7193	4035	146	458	123	504	145	
Magnetite		19	8	604	404	2271	119	0	222	6	0	
Magnetite		20	8	5231	426	1442	26	0	57	0	105	
Ilmenite		21	9	354990	48481	1435	160	117	0	0	0	
Magnetite		22	9	309	557	2158	0	345	344	0	109	
Magnetite		23	9, 10	1031	242	3331	0	244	504	11	0	
Magnetite		24	9, 10	629	365	2255	0	87	233	0	0	
Magnetite		25	10	2256	778	2637	0	0	255	84	0	
Albite		13	11	309	75	137	93	81	284	0	0	
Mg-Hornblende		15	11	2117	781	333	26	340	39	0	66	
Albite	16	11	0	705	31	52	0	0	13	0		
Clinochlore	17	11	978	8768	478	13	74	7	284	0		
Albite	18	11	0	1247	44	52	0	0	0	0		
M1	Magnetite	27	12	379	129	2151	0	179	308	0	23	
	Magnetite	28	12	132	283	1889	171	299	10	0	21	
	Magnetite	29	12	338	316	1954	0	379	324	0	53	
	Magnetite	30	13	113	192	1911	0	0	292	0	110	
	Magnetite	31	13	188	69	2037	0	314	443	108	0	
	Apatite	32	13	14	161	99	2149	179	0	0	0	
	Apatite	33	13	0	173	0	1994	1020	92	0	33	
	Apatite	34	13	0	98	0	2162	0	408	0	248	
	Actinolite	19	14	97	447	302	221	0	73	34	0	
	Actinolite	20	14	429	355	35	103	0	98	22	0	
	Actinolite	21	14	0	109	75	0	0	135	73	150	
	Actinolite	22	14	236	387	90	0	21	39	0	40	
	Actinolite	23	14	0	598	281	464	0	94	0	153	

Tabla 5A. Concentraciones elementales (en %) de los minerales que forman las muestras de campo V10, MF6C, K1, COL y TBL01. Los datos en rojo son indicativos de total < 100%.



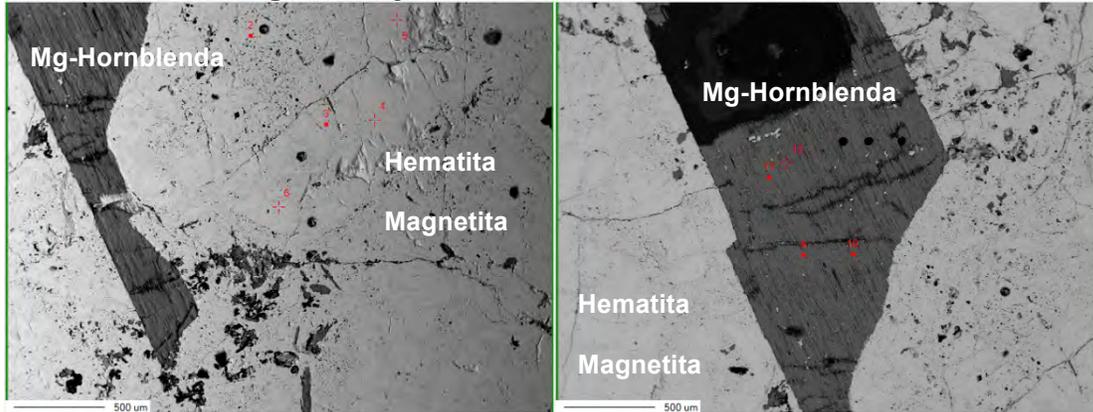
Muestra	Mineral	No. Imagen	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	P (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	Fe (%)	
V10	Magnetite	35 17, 18	0.000	0.091	0.014	0.041				71.9	
	Magnetite	36 15, 18	0.007	0.078	0.018	0.095				72.2	
	Magnetite	37 15, 18	0.000	0.095	0.000	0.020				72.4	
	Magnetite	38 15, 16	0.010	0.073	0.006	0.000				72.1	
	Magnetite	39 15, 16	0.022	0.061	0.005	0.000				70.2	
	Hydroxyapatite	40 17, 18	0.027	0.000	38.272	19.272				0.0	
	Hydroxyapatite	41 18	0.051	0.001	38.172	19.067				0.0	
	Hydroxyapatite	42 18	0.028	0.000	38.179	18.958				0.0	
	Clinochlore (Ce, La, Nd, Sm)	2 20	14.333	6.727	8.562	0.000	0.003	0.211	0.000	12.4	
Clinochlore (Ce, La, Nd, Sm)	3 20	14.038	6.018	8.069	0.126	0.001	0.159	0.000	12.5		
MF6C	Magnetite	1 22, 24	0.062	0.031	0.000	0.035	0.010	0.020	0.000	71.8	
	Magnetite	2 22, 24	0.149	0.065	0.049	0.000	0.019	0.037	0.000	71.6	
	Albite	3 22, 23	31.372	10.289	0.256	0.000	0.073	0.023	7.871	0.3	
	Albite	4 22-24	31.555	10.373	0.229	0.000	0.046	0.013	8.709	0.3	
	Titanite	5 22-24	14.052	0.329	19.819	0.002	0.017	0.000	0.011	1.0	
	Titanite	6 22, 24	13.950	0.326	19.833	0.000	0.007	0.003	0.008	0.8	
	Titanite	7 22-24	13.959	0.364	19.747	0.000	0.025	0.000	0.039	1.8	
	Microcline	10 22, 24, 25	30.232	9.669	0.029	0.040	11.514	0.058	0.194	0.3	
	Magnetite	11	0.002	0.044	0.000	0.018	0.008	0.028	0.038	70.2	
	Magnetite	12 26	0.062	0.041	0.000	0.000	0.026	0.013	0.000	70.5	
	Magnetite	13 26	0.013	0.032	0.004	0.025	0.018	0.079	0.004	70.6	
	Magnetite	14 26	0.024	0.057	0.038	0.000	0.018	0.019	0.000	70.3	
	K1	Hydroxyapatite	15	0.106	0.000	39.709	18.587	0.013	0.000	0.000	0.0
		Hydroxyapatite	16 28	0.043	0.000	38.908	18.814	0.011	0.015	0.051	0.0
Hydroxyapatite		17 27, 28	0.056	0.001	39.158	19.277	0.016	0.017	0.074	0.1	
Illite		18 27	19.868	6.160	0.031	0.000	7.314	13.846	0.010	6.0	
Illite		19 27	19.022	6.272	0.150	0.026	7.471	12.646	0.067	6.9	
Illite		20 28	19.536	6.176	0.403	0.219	7.521	13.822	0.025	5.3	
Magnetite		21 28	0.005	0.005	0.011	0.027	0.027	0.000	0.033	72.7	
Magnetite		22 28	0.095	0.130	0.028	0.043	0.015	0.043	0.000	71.4	
Magnetite		23 28	0.020	0.012	0.010	0.018	0.026	0.046	0.010	71.9	
COL	Magnetite	24 29	0.180	0.188	0.006	0.000	0.029	0.346	0.020	70.2	
	Magnetite	25 29	0.000	0.126	0.000	0.000	0.000	0.143	0.000	70.6	
	Magnetite	26	0.182	0.136	0.049	0.062	0.021	0.228	0.011	69.7	
	Clinochlore?	27 29	15.595	7.918	0.029	0.000	0.031	18.290	0.007	5.5	
TBL01	Magnetite	32 32	0.028	0.103	0.002	0.082	0.026	0.676	0.000	69.4	
	Magnetite	33	0.067	0.080	0.012	0.014	0.011	0.688	0.000	69.4	
	Magnetite	34	0.160	0.091	0.031	0.016	0.033	0.692	0.013	69.5	
	Hydroxyapatite	35 32	0.168	0.007	37.786	18.168	0.003	0.039	0.506	0.5	
	Hydroxyapatite	36 33	0.087	0.000	37.450	18.923	0.020	0.020	0.160	0.7	
	Hydroxyapatite	37 33	0.070	0.003	37.629	18.723	0.020	0.007	0.184	0.8	



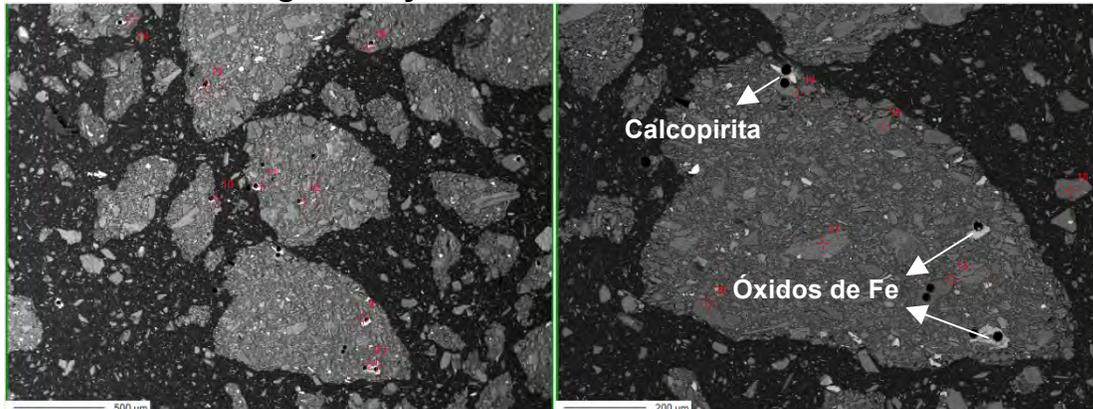
Tabla 6A. Concentraciones elementales de los minerales que forman las muestras de campo V10, MF6C, K1, COL y TBL01. Los datos en rojo son indicativos de total < 100%.

Muestra	Mineral	No. Imagen	Ti (ppm)	Mn (ppm)	V (ppm)	Ce (ppm)	As (ppm)	Ga (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	
V10	Magnetite	35 17, 18	373	232	5813	0	0	321	55	0	
	Magnetite	36 15, 18	501	240	5817	0	0	361	0	136	
	Magnetite	37 15, 18	537	0	6185	0	0	376	0	0	
	Magnetite	38 15, 16	255	195	6106	10	597	163	75	217	
	Magnetite	39 15, 16	254	338	6006	0	449	209	0	6	
	Hydroxyapatite	40 17, 18	0	547	82	1569	236	0	27	0	
	Hydroxyapatite	41 18	0	470	133	1466	618	58	229	0	
	Hydroxyapatite	42 18	50	500	31	1459	784	0	0	0	
	Clinocllore (Ce, La, Nd, Sm)	2 20	4404	1643	5544	102964	0	36	0	9	
	Clinocllore (Ce, La, Nd, Sm)	3 20	9443	2087	5618	114490	66	281	0	0	
MF6C	Magnetite	1 22, 24	650	377	419	0	269	0	0	73	
	Magnetite	2 22, 24	574	465	346	0	115	239	0	94	
	Albite	3 22, 23	24	128	29	0	125	7	0	0	
	Albite	4 22-24	0	41	0	14	191	0	0	137	
	Titanite	5 22-24	231526	262	1160	2074	92	39	0	242	
	Titanite	6 22, 24	231466	156	907	2490	113	0	2	304	
	Titanite	7 22-24	228109	286	913	1534	0	0	0	121	
	Microcline	10 22, 24, 25	8	118	0	0	253	139	0	52	
	Magnetite	11	560	246	143	48	0	237	108	89	
	Magnetite	12 26	553	447	334	0	483	0	0	0	
	Magnetite	13 26	527	314	250	0	120	0	0	22	
	Magnetite	14 26	400	386	250	0	0	7	0	170	
	K1	Hydroxyapatite	15	18	225	0	824	14	0	49	45
		Hydroxyapatite	16 28	0	115	0	2743	0	0	0	59
Hydroxyapatite		17 27, 28	198	105	76	1673	36	67	1	0	
Illite		18 27	2529	617	209	326	284	0	0	50	
Illite		19 27	2635	581	82	0	428	0	65	10	
Illite		20 28	3266	965	133	0	319	84	29	199	
Magnetite		21 28	0	376	1128	0	0	0	96	0	
Magnetite		22 28	78	391	1104	382	0	0	0	310	
Magnetite		23 28	0	492	1030	136	0	0	0	0	
COL	Magnetite	24 29	674	362	2687	195	0	20	2	62	
	Magnetite	25 29	753	578	2555	0	701	275	76	0	
	Magnetite	26	895	600	2495	400	0	55	10	14	
	Clinocllore?	27 29	231	162	307	0	0	286	31	144	
TBL01	Magnetite	32 32	82	60	868	0	0	0	0	42	
	Magnetite	33	234	35	942	83	0	75	0	0	
	Magnetite	34	142	135	895	0	0	254	14	93	
	Hydroxyapatite	35 32	0	138	42	3394	387	0	0	0	
	Hydroxyapatite	36 33	0	60	0	3475	0	0	0	0	
	Hydroxyapatite	37 33	0	0	90	3693	0	0	0	107	

Muestra V06: imágenes 1 y 3 en la Tabla A3-A4



Muestra CAP: imágenes 4 y 11 en la Tabla A3-A4



Muestra M1: imágenes 12 y 14 en la Tabla A3-A4

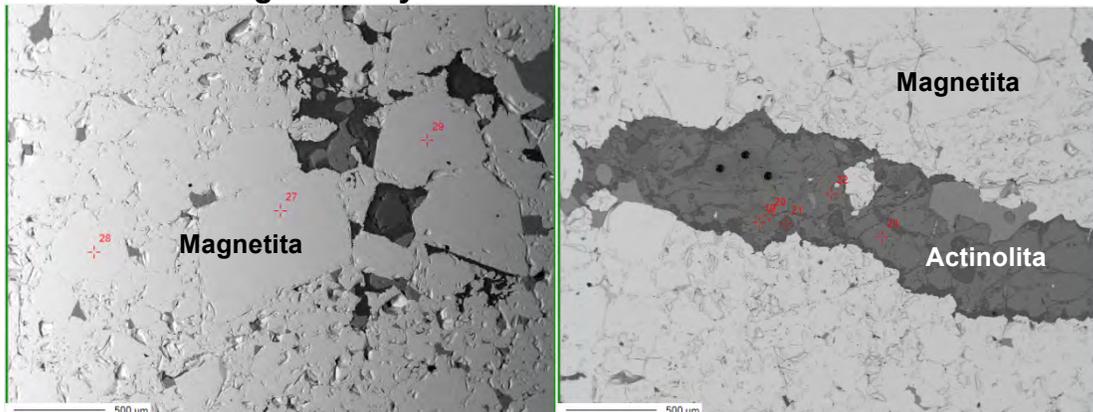
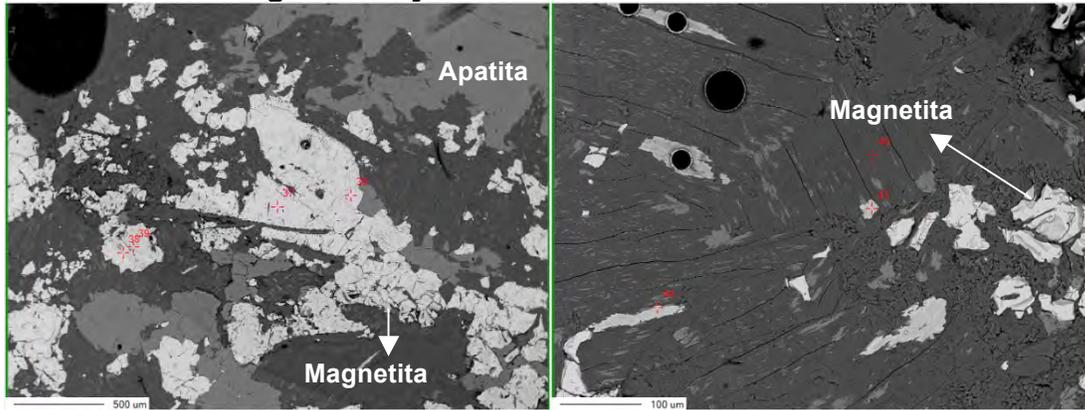
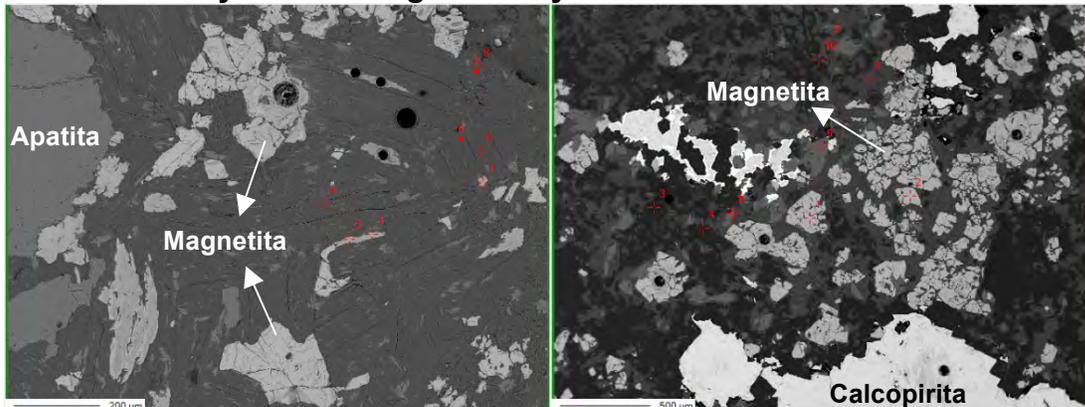


Figura 2A. Imágenes de SEM. Los puntos de muestreo en las distintas fases minerales aparecen en rojo.

Muestra V10: imágenes 15 y 19 en la Tabla A5-A6



Muestras V10 y MF6C: imágenes 20 y 22 en la Tabla A5-A6



Muestras K1 y COL: imágenes 27 y 29 en la Tabla A5-A6

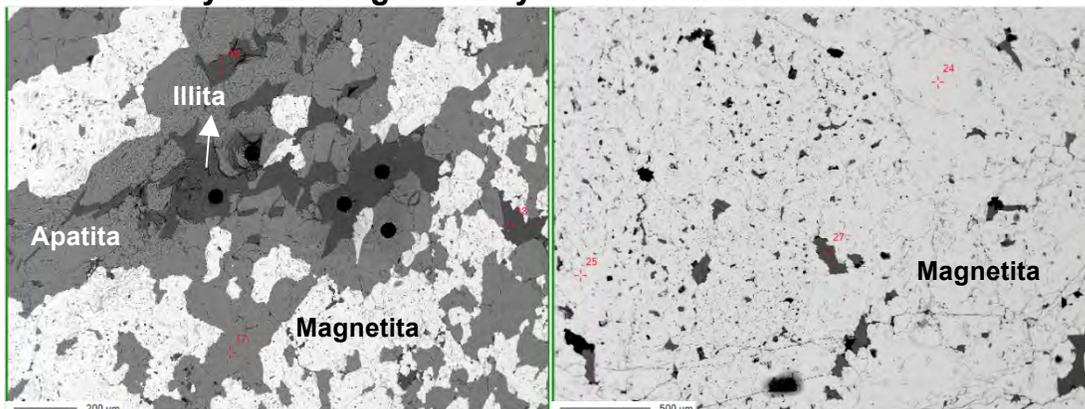


Figura 2A (Continuación). Imágenes de SEM. Los puntos de muestreo en las distintas fases minerales aparecen en rojo.

Muestras COL y TBL01: imágenes 30 y 32 en la Tabla A5-A6

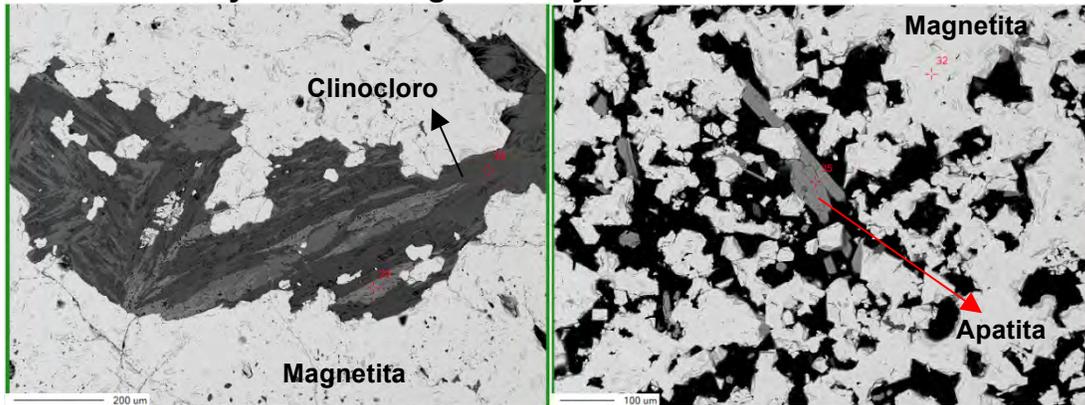


Figura 2A (Continuación). Imágenes de SEM. Los puntos de muestreo en las distintas fases minerales aparecen en rojo.



8.4. Análisis de LS-ICP-MS

Se realizaron análisis elementales en las fases minerales presentes en las muestras de campo sobre láminas delgadas. Se cuantificó la presencia de elementos asociados a los óxidos de hierro (e.g., magnetita, hematite). También se detallan las condiciones analíticas.

Tabla 7A. Condiciones analíticas durante las medidas de LS-ICP-MS.

Q-ICP-MS	
ICPMS	iCAP Qc
Forward Power	1550 W
Gas Flows	
Coolant (plasma)	Ar: 14 L/min
Auxiliary	Ar: 0.8 L/min
Carrier Gas	He: 0.6 L/min
Make up gas	Ar: 0.7 L/min
Analysis protocol	
Scanning mode	Peak hopping, 1 point per peak
Acquisition mode	TRA (Time Resolved Analysis)
Analysis duration	90 s (30 s background, 60 s signal)
Laser Ablation	
Laser	New Wave Research UP213
Wavelength	213 nm
Energy density	75 % (ca. 3.65 J/cm ²)
Repetition rate	10 Hz
Nominal spot size	35 and 50 μm

Tabla 8A. Concentraciones elementales (%). Debajo del nombre del mineral se indica el diámetro del spot de análisis del láser (55 o 30 µm). (n) corresponde al número de puntos analizados, (RSD %) a la desviación estándar relativa y (<LOD) indica inferior al límite de detección.

Fe (%)	Sample		Mg %	Al %	Si %	P %	K %	Σ (Mg, Al, Si, P, K) %
72.4	V6	Promedio	0.7	0.3	1.4	0.01	0.03	2.4
Magnetita	55 µm	RSD(%)	99	35	71	81	128	75
		n	3	3	3	3	3	3
72.4	M1	Promedio	0.35	0.31	0.3	<LOD	<LOD	0.7
Magnetita	55 µm	RSD(%)	4	5				18
		n	5	5	1	5	5	5
72.4	V10	Promedio	0.8	0.6	1.8	0.001	0.002	2.3
Magnetita	55 µm	RSD(%)	161	121	112		74	156
		n	4	4	2	1	3	4
72.4	K1	Promedio	0.1	0.06	0.2	0.003	0.08	0.4
Magnetita	55 µm	RSD(%)	99	35	71	81	128	75
		n	5	5	5	5	5	5
72.4	CAP	Promedio	5.5	4.7	7.8	0.22	0.7	14.8
Magnetita	30 µm	RSD(%)	74	59	61	148	171	50
		n	9	8	5	5	9	9
46.5	MF6C	Promedio	9.7E-06	<LOD	0.04	8.9E-04	0.01	0.01
Pirita	55 µm	RSD(%)				41		183
		n	1	4	1	4	1	4
30.4	MF6C	Promedio	0.0002	<LOD	0.1	0.0016	0.001	0.04
Calcopirita	55 µm	RSD(%)				21		167
		n	1	3	1	3	1	3
72.4	MF6C	Promedio	0.9	0.8	1.1	0.0013	0.1	2.4
Magnetita	55 µm	RSD(%)	44	40	38	9	178	47
		n	3	3	4	2	4	4
72.4	TBL01	Promedio	1.8	0.2	0.4	0.03	0.01	2.5
Magnetita	55 µm	RSD(%)	3	26	31	103	103	7
		n	5	5	5	5	5	5



Tabla 9A. Concentraciones elementales en ppm. La concentración de Cu de calcopirita en la muestra MF6C (letra cursiva) está expresada en %. Debajo del nombre del mineral se indica el diámetro del spot de análisis del láser (55 o 30 µm). (n) corresponde al número de puntos analizados, (RSD %) a la desviación estándar relativa y (<LOD) indica inferior al límite de detección.

Fe (%)	Sample		Ti_ppm	V_ppm	Cr_ppm	Mn_ppm	Co_ppm	Ni_ppm	Cu_ppm	Zn_ppm	Ga_ppm	As_ppm
72.4	V6	Promedio	207	7583	2.2	1337	27.3	699	2.9	45	66	14
Magnetita	55 µm	RSD(%)	18	4	96	20	2	1	97	38	6	117
		n	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3
72.4	M1	Promedio	84	3897	2.5	344	150	280	0.3	7.5	81	<LOD
Magnetita	55 µm	RSD(%)	19	1	5	11	2	1		31	3	
		n	5	5	5	5	5	5	1	5	5	5
72.4	V10	Promedio	2114	11188	40	2060	89	303	1.6	132	126	1.0
Magnetita	55 µm	RSD(%)	65	2	48	46	28	11	50	102	10	73
		n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
72.4	K1	Promedio	31	2078	1.9	887	175	407	25	41	9.4	1.3
Magnetita	55 µm	RSD(%)	18	4	96	20	2	1	97	38	6	117
		n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
72.4	CAP	Promedio	889	5245	31	5579	10963	848	323	518	116	213
Magnetita	30 µm	RSD(%)	87	58	52	57	205	213	231	62	43	162
		n	9	9	9	9	9	9	9	9	9	8
46.5	MF6C	Promedio	5.2	<LOD	0.5	17	8043	5959	1320	2.3	<LOD	532
Pirita	55 µm	RSD(%)	6		39	140	70	133	181	167		155
		n	4	4	3	2	4	4	4	4	4	4
30.4	MF6C	Promedio	5.0	<LOD	0.7	3.8	0.74	<LOD	<i>62.0</i>	293	0.482	<LOD
Calcopirita	55 µm	RSD(%)	3		18	15	7		1	17	0.8	
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
72.4	MF6C	Promedio	116	658	363	1281	28	69	407	75	39	1.8
Magnetita	55 µm	RSD(%)	29	12	118	23	9	18	99	25	8	76
		n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
72.4	TBL01	Promedio	16	1844	2.2	147	186	522	31	48	2.2	1.4
Magnetita	55 µm	RSD(%)	87	8	111	46	10	5	205	34	6	55
		n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5



Tabla 9A (Continuación). Concentraciones elementales en ppm. Debajo del nombre del mineral se indica el diámetro del spot de análisis del láser (55 o 30 mm). (n) corresponde al número de puntos analizados, (RSD %) a la desviación estándar relativa y (<LOD) indica inferior al límite de detección.

Fe (%)	Sample		Rb_ppm	Y_ppm	La_ppm	Ce_ppm	Pr_ppm	Nd_ppm	Sm_ppm	Eu_ppm	Gd_ppm	Tb_ppm	Dy_ppm	Ho_ppm	Er_ppm	Tm_ppm	Yb_ppm	Lu_ppm	Pb_ppm	Th_ppm	U_ppm
72.4	V6	Promedio	0.9	6.5	3.8	10	1.2	5.5	1.1	0.1	1.2	0.2	1.1	0.2	0.8	0.1	1.2	0.3	0.4	7.9	1.1
	Magnetita	RSD(%)	131	121	136	131	128	122	120	126	121	122	119	120	124	125	126	85	158	134	
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
72.4	M1	Promedio	<LOD	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	<LOD	<LOD	<LOD	0.002	0.002	0.0015	0.001	<LOD	0.0008	0.01	0.002	0.001
	Magnetita	RSD(%)		38	168	158									9	140				54	60
		n	5	5	5	5	1	1	1	5	5	5	1	1	2	2	5	1	1	3	5
72.4	V10	Promedio	0.2	24	3.5	10	1.2	9	4.4	0.5	4.8	0.7	3.8	0.7	1.9	0.3	1.7	0.2	1.9	1.3	1.0
	Magnetita	RSD(%)	88	168	172	132	134	150	175	160	177	175	176	173	172	173	174	174	127	179	129
		n	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
72.4	K1	Promedio	3.8	1.3	18	20	1.2	3.8	0.5	0.1	0.4	0.05	0.2	0.05	0.2	0.03	0.2	0.03	2.5	1.7	0.6
	Magnetita	RSD(%)	131	121	136	131	128	122	120	126	121	122	119	120	124	125	126	85	158	134	
		n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
72.4	CAP	Promedio	26	25	5.0	14	2.3	10.1	3.8	0.7	4.2	0.7	5.3	1.0	3.3	0.6	3.8	0.6	31.7	3.8	1.4
	Magnetita	RSD(%)	152	70	102	102	103	94	69	124	78	88	78	85	89	67	68	72	190	130	100
		n	9	9	9	9	9	8	8	8	9	8	9	8	8	8	8	9	9	9	8
46.5	MF6C	Promedio	0.4	0.009	<LOD	0.002	0.002	<LOD	<LOD	0.002	<LOD	<LOD	<LOD	0.0009	0.003	0.001	0.001	<LOD	1.8	<LOD	0.0001
	Pirita	RSD(%)	14	50															42		77
		n	1	2	4	3	1	4	4	1	4	4	4	1	1	1	1	4	2	4	2
30.4	MF6C	Promedio	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.001	4.9	<LOD	<LOD
	Calcopirita	RSD(%)																57	124		
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3
72.4	MF6C	Promedio	2.5	0.6	0.2	0.4	0.1	0.4	0.3	0.1	0.3	0.03	0.1	0.03	0.1	0.01	0.1	0.02	0.7	0.5	0.4
	Magnetita	RSD(%)	166	167	136	170	151	158	156	126	144	172	165	129	158	115	75	195	166		
		n	3	4	3	4	3	3	1	3	1	2	3	4	4	3	4	3	4	4	4
72.4	TBL01	Promedio	0.3	4.2	8.8	21	2.0	6.9	1.1	0.2	0.9	0.1	0.7	0.1	0.5	0.07	0.5	0.08	0.7	12.0	2.5
	Magnetita	RSD(%)	90	55	58	60	61	64	65	63	63	60	57	56	53	54	49	50	179	49	40
		n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5



8.5 Concentraciones medidas en los experimentos abióticos en condiciones anóxicas a temperatura ambiente

Tabla 10A. Variación de las concentraciones de elementos traza (ppb) y de elementos mayoritarios (ppm) en las soluciones control (agua de mar) y en las obtenidas durante los experimentos “batch”. A los valores medidos en los experimentos se ha sustraído el valor determinado en los controles.

Muestras	Al (ppb)	Fe (ppb)	Cu (ppb)	Ti (ppb)	V (ppb)
V06	0 - 153	Apr-95	0 - 64	< 7.5 - 54.2	17.8 - 62.5
V10	0 - 40	5 - 181	0	< 7.5 - 15.1	4.5 - 6.5
K1	0 - 251	Aug-64	0 - 151	< 7.5 - 14.4	< 3.7 - 5.0
M1	2 - 268	30 - 179	41 - 105	< 7.5 - 17.3	< 3.7
Goe	0 - 56	0 - 54	0	< 7.5 - 17.2	< 3.7
Hm	0 - 174	0 - 398	0 - 53	< 7.5 - 7.7	< 3.7
Mt	0 - 76	0 - 62	0 - 18	< 7.5 - 14.4	< 3.7
Controles	57	49	7	< 7.5	< 3.7

Muestras	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	Si (ppm)	S (ppm)
V06	0	0	0	< 37	< 15	0
V10	0	0	0	< 37	< 15	0
K1	0	0	0	< 37	< 15	0
M1	0 - 19.2	0 - 32	0 - 267	< 37	< 15	0 - 12
Goe	0	0	0	< 37	< 15	0 - 27
Hm	0	0 - 2	0	< 37	< 15	0
Mt	0	0 - 12	0	< 37	< 15	0
Controles	414	1407	12749	< 37	< 15	966



8.6 Condiciones analíticas del HPLC

Tabla 11A. Condiciones cromatográficas y preparación de patrones.

Condiciones cromatográficas:

- Columna: Aminex HPX-87H (300 x7.8 mm), BioRad.
- Detector1: UV-Vis, Jasco UV-1570, 210 nm.
- Detector2: RI, Waters, 2414, 35°C, Sensitivity=128.
- Flujo: 0.8 mL/min
- Inyección: 100 microlitros
- Eluente: H₂SO₄ 0.01 M
- Temperatura horno: 60 °C
- Cromatógrafo: Bomba Waters 600 controller amb Autoinjector Waters 717plus.

Preparación de patrones:

Se preparan disoluciones acuosas tanto de las disoluciones madre como de los patrones de trabajo.